

JOM 23063

Darstellung und Eigenschaften der t-Butylgalliumbromide und -iodide. Struktur von Di(t-butyl)galliumiodid

Gerhard G. Hoffmann¹, Dieter Hellert und Maria Warren

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Juni 1992)

Abstract

The syntheses of the di(t-butyl)gallium halides and t-butylgallium dihalides (Hal = Br, I) *via* ligand redistribution reactions are reported. The X-ray structure of di(t-butyl)gallium iodide has been determined; the compound is dimeric in the solid state showing a planar GaGaI four-membered ring. Spectra and some physical and chemical properties of the new compounds are reported.

Zusammenfassung

Die Synthesen der Di(t-butyl)galliumhalogenide und t-Butylgalliumdihalogenide (Hal = Br, I) über Ligandenaustauschreaktionen werden mitgeteilt. Die Röntgenstruktur von Di(t-butyl)galliumiodid wurde bestimmt. Die Verbindung ist im Festkörper dimer und zeigt einen planaren GaGaI-Vierring. Spektren sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

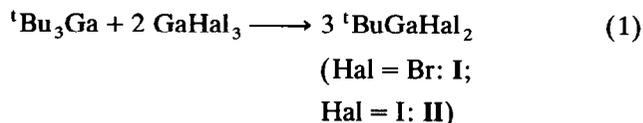
1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über metallorganische Verbindungen der III. Hauptgruppe des Periodensystems interessierten uns die t-Butylgalliumbromide und -iodide als alternative Ausgangsverbindungen für die Synthese metallorganischer Verbindungen mit III/V- und III/VI-Elementkombinationen, die als "single-source precursor" in der Elektronikindustrie Bedeutung haben könnten. Über Synthese und Eigenschaften der bisher in der Literatur nicht beschriebenen t-Butylgalliumhalogenide der Zusammensetzung ${}^t\text{BuGaHal}_2$ (Hal = Br, I) und ${}^t\text{Bu}_2\text{GaI}$ wird im folgenden berichtet.

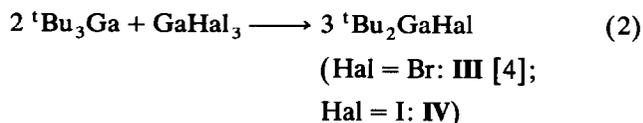
2. Darstellung und Eigenschaften

Zur Synthese von Alkylgalliumhalogeniden stehen prinzipiell verschiedene Verfahren zur Verfügung [1,2];

dabei bestimmen im Einzelfall die einzuführenden organischen Reste sowie die Halogenliganden am Metallatom die Effektivität und damit die Eignung des jeweiligen Verfahrens. Für die hier beschriebenen t-Butylgalliumhalogenide hat sich u.E. die Ligandenaustauschreaktion am besten bewährt. Setzt man Tri(t-butyl)gallan [3,4] mit den entsprechenden Galliumhalogeniden [5,6] in Benzol als Lösungsmittel um nach



und



erhält man die Verbindungen I–IV in guten Ausbeuten (91–95%) als farblose Feststoffe, die in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln gut löslich sind.

Correspondence to: Dr. G.G. Hoffmann.

¹ Neue Anschrift: Institut für Erdölforschung, Walther-Nernst-Str. 7, W-3392 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland.

TABELLE 1. Daten zu den Verbindungen I–IV

Verbin- dung	Summenformel, MG	Aus- beute (%)	DTA (°C)	Analyse (ber. (gef.))			
				C	H	Ga	Hal
I	C ₄ H ₉ Br ₂ Ga 286.6	93	62	16.76 (14.31)	3.17 (3.04)	24.33 (23.87)	55.76 (55.34)
II	C ₄ H ₉ GaI ₂ 380.6	95	50	12.62 (12.04)	2.38 (2.16)	18.32 (18.31)	66.68 (66.41)
III	C ₈ H ₁₈ BrGa 263.8	91	61	36.42 (33.27)	6.88 (6.39)	26.43 (26.27)	30.29 (29.98)
IV	C ₈ H ₁₈ GaI 310.8	94	198	30.91 (27.68)	5.84 (5.17)	22.43 (22.23)	40.83 (38.83)

Einige physikalische Eigenschaften sowie die Elementaranalysen der Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

3. Kristallstruktur von Di(*t*-butyl)galliumiodid (IV)

Überraschenderweise findet man in der Literatur kaum Angaben über Strukturen von Verbindungen der III. Hauptgruppe mit wenigstens einer Element–Iod-Bindung sowie der Oxidationsstufe +III am Metallatom [7–13]. Mit [¹Bu₂GaI]₂ direkt vergleichbar sind jedoch nur [GaI₃]₂, [InI₃]₂ [7] und [Mes₂InI]₂ [10], da nur in diesen dimeren Verbindungen Metall–Iod–Vierlingsysteme vorliegen und damit auch verbrückende Iodatome im Molekül enthalten sind.

Für Diffraktometermessungen geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus *n*-Pentan erhalten. 25 zentrierte Reflexe im Bereich von 11° ≤ θ ≤ 15° eines unter Argon montierten 0.2 × 0.2 × 0.2 mm³ großen Einkristallbruchstücks ergaben bei 293 K eine monokline Elementarzelle mit *a* = 868.06(8), *b* = 1247.5(1), *c* = 1150.8(2) pm, β = 109.02(1)°, *V* = 1178 · 10⁶ pm³ (*Z* = 2, ρ_{calc} = 1.75 g cm⁻³). Im Bereich von 2° ≤ θ ≤ 20° wurde ein Viertel der Reflexionsphäre vermessen (Enraf-Nonius-CAD4 Diffraktometer, Mo Kα-Strahlung, Graphit-Monochromator, λ = 71.073

TABELLE 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (pm × 10⁶) in der Kristallstruktur von Di(*t*-butyl)galliumiodid (IV)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
I	0.11327 (8)	0.13667 (5)	-0.00485 (5)	5.30 (2)
Ga	-0.0101 (1)	0.03627 (8)	0.15938 (8)	4.32 (2)
C (11)	0.180 (1)	-0.0134 (8)	0.3046 (8)	5.8 (3)
C (21)	-0.207 (1)	0.1177 (7)	0.1656 (8)	5.1 (2)
C (12)	0.109 (2)	-0.0871 (1)	0.3799 (9)	10.6 (4)
C (13)	0.304 (1)	-0.075 (1)	0.268 (1)	8.2 (4)
C (14)	0.251 (2)	0.080 (1)	0.378 (1)	16.1 (6)
C (22)	-0.150 (2)	0.218 (1)	0.237 (1)	12.5 (4)
C (23)	-0.291 (1)	0.050 (1)	0.236 (1)	9.7 (4)
C (24)	-0.329 (1)	0.140 (1)	0.041 (1)	9.0 (4)

TABELLE 3. Auswahl der interatomaren Abstände (pm) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von Di(*t*-butyl)galliumiodid (IV)

Ga–I	275.8 (1)	C (11)–C (13)	149 (1)
Ga–I'	275.3 (1)	C (11)–C (14)	145 (2)
Ga–C (11)	202.7 (9)	C (21)–C (22)	149 (2)
Ga–C (21)	201 (1)	C (21)–C (23)	151 (1)
C (11)–C (12)	153 (2)	C (21)–C (24)	150 (1)
I–Ga–I'	91.75 (3)	Ga–C (21)–C (22)	108.0 (8)
Ga–I–Ga'	88.25 (3)	Ga–C (21)–C (23)	107.6 (8)
I–Ga–C (11)	108.0 (3)	Ga–C (21)–C (24)	113.6 (8)
I–Ga–C (21)	108.6 (3)	C (12)–C (11)–C (13)	108 (1)
I'–Ga–C (11)	107.4 (3)	C (12)–C (11)–C (14)	109 (1)
I'–Ga–C (21)	108.5 (3)	C (13)–C (11)–C (14)	111 (1)
C (11)–Ga–C (21)	126.8 (4)	C (22)–C (21)–C (23)	108 (1)
Ga–C (11)–C (12)	106.3 (9)	C (22)–C (21)–C (24)	112 (1)
Ga–C (11)–C (13)	113.4 (8)	C (23)–C (21)–C (24)	107 (1)
Ga–C (11)–C (14)	108.1 (8)		

pm, μ = 48.68 cm⁻¹) und ergab 1399 symmetrie-unabhängige Reflexe [14*].

Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden (Programm SHELXS) in der Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 1014). Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen (C–H-Abstand 95 pm), gekoppelt an die zugehörigen C-Atome, in das Modell eingefügt und verfeinert. Least-squares-Zyklen zur Verfeinerung des Strukturmodells (Einheitsgewichte, Programmpaket MOLEN [15]) mit Optimierung von 109 Parametern und 1399 Reflexen führten zu einem R-Wert von *R*₁ = 0.036 und *R*_w = 0.040. Aufgrund stark vibrierender *t*-Butylgruppen verbleibt ein relativ hoher Parameter-shift. Die höchste Restelektronendichte lag bei 0.577 × 10⁶ e pm⁻¹. Für die Rechnungen wurden analytisch approximierten Atomfaktoren für ungeladene Atome unter Berücksichtigung anomaler Dispersion verwendet [16].

Die Atomkoordinaten sind zusammen mit den *B*_{eq}-Werten in Tab. 2 angegeben. Tab. 3 enthält eine Auswahl der resultierenden Atomabstände und -winkel.

Das Ergebnis der Analyse (Abb. 1) zeigt im Gegensatz zum vergleichbaren [Mes₂InI]₂ [10] ein zyklisches Dimeres mit kristallographischer Zentrosymmetrie, d.h. mit exakt planarem GaIGaI-Vierring und nur leicht verzerrter Rechteck-Geometrie. Ungewöhnliche Bindungswinkel und -abstände sind nicht festzustellen, allerdings unterscheiden sich die Ga–I-Bindungsabstände des Rings (275.79 bzw. 275.29 pm) sowie die GaIGa- (88.25°) bzw. IGaI- (91.75°) -Bindungswinkel merklich von den vergleichbaren in [GaI₃]₂ (267.1 pm, 85.05° und 94.95°) [7]. Die Koordinationsgeometrie des

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

TABELLE 4. ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Daten der Verbindungen I–IV ^1H -NMRI: 90 MHz, C_6D_6 ; 1.01 ppm (s), 1.00 ppm (s)II: 200 MHz, C_6D_6 ; 1.29 ppm (s), 1.15 ppm (s)III: 200 MHz, C_6D_6 ; 1.23 ppm (s)IV: 90 MHz, C_6D_6 ; 1.20 ppm (s) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMRI: 22.5 MHz, C_6D_6 ; 33.0, 31.4 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.4, 27.1 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)II: 50 MHz, C_6D_6 ; 33.8, 33.4 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.0, 28.6 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)III: 22.5 MHz, C_6D_6 ; 32.3 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.7 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)IV: 50 MHz, C_6D_6 ; 29.6 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

Temperatur- und konzentrationsabhängige Messungen von II

90 MHz, CDCl_3 ; $c = 0.2n$, $T = -50^\circ\text{C}$: 1.19, 0.82 ppm, 1.00:1.39; $c = 0.2n$, $T = +50^\circ\text{C}$: 1.24, 0.87 ppm,1.00:1.29; $c = 0.1n$, $T = -50^\circ\text{C}$: 1.19, 0.82 ppm, 1.00:2.09; $c = 0.1n$, $T = +50^\circ\text{C}$: 1.24,

0.87 ppm, 1.00:1.72.

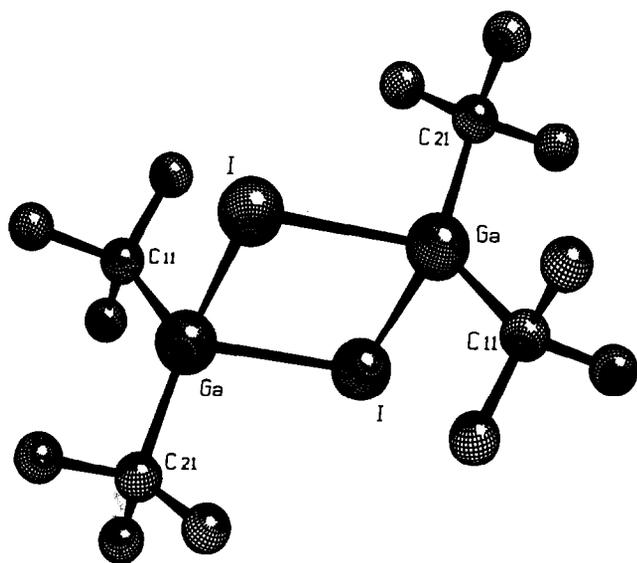
IR: Nujol, CsI , ν (cm^{-1})

I: 1270 m, 1172 s, 1084 b, 1012 vs, 941 m, 825 sh, 808 s, 590 vb, 570 sh, 545sh (GaC), 381 m, 314 m, 282 sh (GaBr), 256 m, 240 s (GaBr)

II: 1266 w, 1163 s, 1065 s, 1009 s, 940 m, 807 s, 800 s, 603 m, 544 m (GaC), 437 m, 379 m, 307 m, 281 m, 256 m, 237 s, 215 b (GaI)

III: 1246 m, 1197 m, 1170 b, 1050 s, 1045 sh, 1013 s, 938 m, 892 m, 880 sh, 855 w, 810 vs, 755 w, 725 w, 703 w, 614 m, 571 b, 545 mb ($\nu_{\text{asym.}}(\text{GaC}_2)$), 530 sh ($\nu_{\text{sym.}}(\text{GaC}_2)$), 415 mb, 387 m, 307 m, 285 m (GaBr), 250 b, 240 sh (GaBr)IV: 1263 w, 1197 m, 1167 s, 1135 m, 1012 s, 942 m, 807 s, 717 m, 540 mb ($\nu_{\text{asym.}}(\text{GaC}_2)$), 520 m ($\nu_{\text{sym.}}(\text{GaC}_2)$), 415 m, 386 m, 306 m, 254 s, 245 sh (GaI), 218

Ga-Atoms ist gegenüber einem idealen Tetraeder merklich verzerrt. Die Ebene C(21)GaC(11) steht erwartungsgemäß annähernd rechtwinklig (90.16°) zur Ebene des Vierrings.

Abb. 1. SCHAKAL-Plot der Molekülstruktur von Di(*t*-butyl)galliumiodid (IV) im Kristall.

4. Spektroskopische Betrachtungen

Die ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie die IR Spektren der Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Bei den Di(*t*-butyl)galliumhalogeniden findet man in den ^1H -NMR-Spektren erwartungsgemäß jeweils nur ein Signal; auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von Di(*t*-butyl)galliumbromid zeigt die erwarteten zwei Signale für die unterschiedlichen C-Atome der *t*-Butylgruppe. Beim entsprechenden Iodidderivat konnte das Signal des tertiär substituierten C-Atoms nicht detektiert werden.

Bei den *t*-Butylgalliumdihalogeniden findet man sowohl in den ^1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren die doppelte Anzahl der erwarteten Signale. Die Signale der ^1H -NMR-Spektren zeigen darüber hinaus ein konzentrationsabhängiges und, im geringeren Maße, temperaturabhängiges Verhalten (Tab. 4). Dies deutet darauf hin, daß diese Verbindungen in Lösung Gleichgewichte zwischen unterschiedlich assoziierten Spezies (z.B. Monomeren und Dimeren) ausbilden. Eine Bestätigung dieser Annahme durch Molekulargewichtsbestimmungen steht noch aus, da dampfdruckkosmetrische Messungen wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen keine verwertbaren Ergebnisse lieferten.

In den IR-Spektren können die Gallium-Kohlenstoff-Schwingungen um 540 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym.}}(\text{GaC}_2)$) bzw.

bei 530 (III) und 520 (IV) cm^{-1} ($\nu_{\text{sym.}}(\text{GaC}_2)$) diskutiert werden; die $\nu(\text{GaC})$ -Frequenzen von I und II können um 545 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Gallium-Halogen-Schwingungen können um 290 cm^{-1} und 240 cm^{-1} ($\nu(\text{GaBr})$) sowie um 215 cm^{-1} ($\nu(\text{GaI})$) diskutiert werden.

5. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre in vorgereinigten und getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. IR-Spektren wurden als Nujolverreibung oder direkt als Film auf CsI-Platten am Gerät Perkin-Elmer 283, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren an den Geräten Jeol FX90Q und Bruker AC200 aufgenommen. Thermoanalysen: Steuergerät: DuPont 9000 Thermal Analyzer. DTA: DuPont 910 Differential Scanning Calorimeter; CH-Analysen: Carlo Erba 1106. Galliumtribromid [5], -iodid [6] und Tri(*t*-butyl)gallan [3,4] wurden nach den in der Literatur bekannten Verfahren dargestellt. Alle sonstigen analytischen Bestimmungsmethoden sind wie in [17] ausgeführt worden.

5.1. (*t*-Butyl)galliumdibromid (I)

Zu einer Suspension von 2.39 g (7.72 mmol) Galliumtribromid in 5 ml Benzol werden unter Eiskühlung 0.930 g (3.86 mmol) Tri(*t*-butyl)gallan getropft, dabei ist unter Bildung einer Lösung eine deutlich exotherme Reaktion zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h bei RT gerührt; anschließend wird das Lösungsmittel bei RT und 0.1 Torr abdestilliert. Als Rückstand verbleibt ein farbloser Feststoff. Ausbeute: 3.09 g (93%).

5.2. (*t*-Butyl)galliumdiiodid (II)

Darstellung und Aufarbeitung wie bei I aus 6.02 g (13.4 mmol) Galliumtriiodid und 1.61 g (6.68 mmol) Tri(*t*-butyl)gallan. Ausbeute: 7.27 g (95%) farbloser Feststoff.

5.3. Di(*t*-butyl)galliumbromid [3] (III)

Darstellung und Aufarbeitung wie bei I aus 0.937 g (3.03 mmol) Galliumtribromid und 1.46 g (6.06 mmol) Tri(*t*-butyl)gallan. Ausbeute: 2.19 g (91%) farbloser Feststoff.

5.4. Di(*t*-butyl)galliumiodid (IV)

Darstellung und Aufarbeitung wie bei I aus 1.47 g (3.26 mmol) Galliumtriiodid und 1.57 g (6.51 mmol)

Tri(*t*-butyl)gallan. Ausbeute: 2.88 g (94%) farbloser Feststoff.

Dank

Herrn Prof. Dr. Dr. hc. Max Schmidt danken wir für die Ermöglichung dieser Arbeiten, Herrn Prof. Dr. Ulrich Schubert für die Diskussion der Röntgenstruktur, dem Verband der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur und Bemerkungen

- 1 U. Krüerke, in *Gmelin Handbuch, Organogallium Compounds*, 2. Aufl. Bd. 1, Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 125.
- 2 D. G. Tuck, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Kap. 7. Pergamon Press, Frankfurt, 1982, S. 683.
- 3 H. U. Schwering, E. Jungk und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, **91** (1975) C4.
- 4 R. A. Kovar, G. Loaris, H. Derr und J. O. Callaway, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2809.
- 5 (a) W. Klemm und W. Tilk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **207** (1932) 161; (b) H. Schmidbaur, in *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 2, Enke Verlag, Stuttgart, 1978.
- 6 F. Kutek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **31** (1966) 1875 (*Chem. Abstr.*, **65** (1966) 10098a).
- 7 R. Kniep, P. Blees und W. Poll, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 370.
- 8 A. Boardman, S. E. Jeffs, R. W. H. Small und I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta*, **99** (1985) L39.
- 9 G. G. Hoffmann und Ch. Burschka, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 965.
- 10 J. T. Leman, J. W. Ziller und A. D. Barron, *Organometallics*, **10** (1991) 1766.
- 11 T. A. Annan, D. G. Tuck, M. A. Khan und C. Peppe, *Organometallics*, **10** (1991) 2159.
- 12 A. Boardman, S. E. Jeffs, D. W. H. Small und I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta*, **83** (1984) L39.
- 13 R. Kniep und P. Blees, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 782.
- 14 Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56723, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 15 MOLEN, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.
- 16 (a) D. T. Cromer und J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Table 2.2B; (b) D. T. Cromer und J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Table 2.3.1.
- 17 Z.B.: G. G. Hoffmann und R. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **590** (1990) 181.