

Über fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen des Galliums

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom Chemiker Julian Anton

aus Heidelberg

Über fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen des Galliums

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom Chemiker Julian Anton

aus Heidelberg

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerald Linti
2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Tag der mündlichen Prüfung: 12.03.2015

"Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört."

Justus von Liebig "*Chemische Briefe*"

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Gerald Linti für das interessante Thema, die Anregungen und Diskussionen und die gewährten Freiräume bedanken.

Bei Karin Stelzer und Marlies von Schönbeck-Schili möchte ich mich für die Unterstützung und Hilfe bei allen Verwaltungsangelegenheiten bedanken.

Besonders danke ich Philipp Butzug der einen großen, wenn auch indirekten Anteil an meiner Arbeit hatte, der stets unermüdlich all die notwendigen kleinen Schraubchen und Rädchen am Drehen hielt, sei es durch das Präparieren und Messen meiner Einkristalle, das Bereitstellen frisch destillierter Lösungsmittel, etlicher Kubikmeter an flüssigem Stickstoff oder die Instandhaltung und Wartung sämtlicher Laborgeräte.

Weiterhin gilt mein Dank dem kleinen, aber feinen Kreis des AK Linti und „Ex-Lintis“ namentlich, Dr. Dominik Scheid, Dr. Thomas Zessin, Dr. Marc Herrmann, Philipp Butzug, Yasaman Riahi und Tanju Eligüzel, für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die außer universitären „Exkursionen“ und die Gespräche wenn die Chemie mal wieder nicht so wollte wie man das gerne hätte. Dank gilt auch den Combas für die lustige Gesellschaft in 503 und das Stete hinterfragen meiner Chemie („Du kochst doch Steine“).

Auch möchte ich hier meinen zahlreichen Forschungspraktikanten für ihre Mithilfe danken. Namentlich M. Sc. Andrea Uptmoor, M. Sc. Markus „Karl“ Bender, M. Sc. Tanju Eligüzel, M. Sc. Simon Viergutz. Ohne Euch wären einige Verbindungen und/oder Ideen in dieser Arbeit nicht zustande gekommen und mein Laboralltag wäre nicht so unterhaltsam und interessant gewesen.

Außerdem danke ich meinem Vater Dr. Klaus-Jürgen Anton und Dr. Thomas Zessin für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Kommilitonen allen voran Jan Willi Janiesch, Gerri Kannenberg und Philipp Nägele möchte ich für die Hilfe und Unterstützung im Studium und für die tolle Freundschaft danken.

Großer Dank geht auch an meine Familie die mich während meines gesamten Studiums bedingungslos unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	1
Zusammenfassung	3
1 Grundlagen	5
1.1 Motivation	5
1.2 Heterocyclen	7
1.2.1 Monocyclen mit Elementen der dritten Hauptgruppe	8
1.3 Fluoren	12
1.4 Heterofluorene	14
1.5 Heterofluorene der dritten Hauptgruppe	15
1.5.1 Borafluorene	16
1.5.2 Weitere Heterofluorene der dritten Hauptgruppe	18
1.6 Zielsetzung und Vorgehensweise	19
2 Darstellung von Gallfluorenen durch Metathese mit Heterofluorenen	21
2.1 Darstellung lithierter Biphenyle als Vorstufen	21
2.1.1 Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl über 2,2'-Dibrombiphenyl ⁶²	21
2.1.2 Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl nach <i>Schleyer et al.</i> ⁶³	21
2.1.3 Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl über Lochmann-Schlosser-base ^{64,65}	22
2.1.4 Fazit	22
2.2 Gallfluorene durch Metathese von Silafluorenen	23
2.2.1 Metathese mit 9,9-Dimethyl-9-silafluoren (5)	23
2.2.2 Kristallstrukturanalyse von (7)	25
2.2.3 Fazit	26
2.3 Transmetallierung mit Zinkverbindungen	26
2.3.1 9-Zinkafluoren (8)	27
2.3.1.1 Synthese von 9-Zinkafluoren (8)	28
2.3.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von (8)	29
2.3.1.3 Kristallstrukturanalyse von (8)	30
2.3.1.4 Quantenchemische Berechnungen zu (8)	31
2.3.2 Eine Zweikernige Zinkverbindung (10)	32
2.3.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von (10)	33
2.3.2.2 Kristallstrukturanalyse von (10)	35
2.3.2.3 Quantenchemische Berechnungen zu der Verbindung (10)	36
2.3.2.4 Fazit	37
2.3.3 Zinkafluorene über lithiertes Biphenyl nach Lochmann-Schlosser	37
2.3.3.1 Synthese von $[(Li_4Zn_3O(O^iBu)_5)(^iBuBiph)_2] Li^+(THF)_4$ (11)	37
2.3.3.2 Kristallstrukturanalyse von (11)	39
2.3.3.3 Vergleich mit anderen Li-Tetraedern	44
2.3.4 Fazit	45
2.4 Transmetallierung mit 9-Zinkafluoren (8)	45
2.4.1 Transmetallierung von 9-Zinkafluoren mit GaX_3 (X = Cl, Br, I)	45
2.4.1.1 Spektroskopische Charakterisierung von (12)	46
2.4.1.2 Kristallstrukturanalyse von (12)	48
2.4.1.3 Quantenchemische Berechnungen zu der Verbindung (12)	48
2.4.1.4 Fazit	49
2.5 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	49
3 Gallfluorene	51
3.1 Dichlorgalliumverbindungen	52

3.2	2,2'-Bis(9-gallafluoren-9-yl)-biphenyl (14)	53
3.2.1	Spektroskopische Charakterisierung von (14)	54
3.2.2	Kristallstrukturanalyse von (14)	56
3.2.3	Quantenchemische Berechnungen zu der Verbindung (14)	58
3.2.4	Vergleich mit dem Boranalogon von Verbindung (14)	59
3.2.5	Fazit	62
3.3	9-Aryl-9-gallafluorene (17)-(20)	63
3.3.1	Synthese von 9-Phenyl-9-gallafluoren (17), Bis-9-Phenyl-9-gallafluoren (18) und 9,9-Bis-mesityl-9-gallafluoren (20)	63
3.3.2	Spektroskopische Charakterisierung von (17), (18) und (20)	66
3.3.3	Kristallstrukturanalyse von (17), (18), und (20)	69
3.3.4	Quantenchemische Berechnungen zu (17), (18) und (20)	74
3.3.5	Fazit	76
3.4	9-DMBA-9-gallafluoren (22)	77
3.4.1	Spektroskopische Charakterisierung von (22)	79
3.4.2	Kristallstrukturanalyse von (22)	81
3.4.3	Quantenchemische Berechnungen zu (22)	84
3.4.4	Fazit	84
3.5	Bis-9-[1,1'-biphenyl]-2-yl-9-gallafluoren (24)	85
3.5.1	Spektroskopische Charakterisierung von Verbindung (24)	86
3.5.2	Kristallstrukturanalyse von Verbindung (24)	87
3.5.3	Quantenchemische Berechnungen zu der Verbindung (24)	89
3.5.4	Fazit	89
3.6	UV-spektroskopische Untersuchung ausgewählter Gallafluorene	90
3.6.1	UV-Vis und Fluoreszenz spektroskopische Untersuchung von (17) und (22)	90
3.6.2	Vergleich mit (23)	92
3.6.3	Fazit	93
4	Weitere Galliumheterocyclen	95
4.1	Di-(DMNA)-Galliumchlorid (27)	95
4.1.1	Synthese von (27) und (28)	95
4.1.2	Spektroskopische Charakterisierung von (27)	96
4.1.3	Kristallstrukturanalyse von (27) und (28)	99
4.1.4	Polymerisation mit kationischen Katalysatoren der dritten Hauptgruppe	102
4.1.5	Quantenchemische Berechnungen zu der Verbindung (27) und (28)	108
4.2	DMBAGa(SC₁₂H₈)₂ (35)	109
4.2.1	Synthese von (35)	110
4.2.2	Spektroskopische Charakterisierung von (35)	111
4.2.3	Kristallstrukturanalyse von (35)	113
4.2.4	Quantenchemische Berechnungen von (35)	114
4.2.5	Fazit	115
4.3	(H⁺DMBAGaCl₂)₂ O²⁻ (36)	115
4.3.1	Spektroskopische Charakterisierung von (36)	116
4.3.2	Kristallstrukturanalyse von (36)	117
4.3.3	Quantenchemische Berechnungen von (36)	118
4.3.4	Fazit	119
4.4	DMBA-Indiumdichlorid (37)	120

4.4.1	Spektroskopische Charakterisierung von (37)	120
4.4.2	Kristallstrukturanalyse von (37)	122
4.4.3	Quantenchemische Berechnungen zu (37)	123
4.4.4	Fazit	124
5	Offenkettige Galliumverbindungen	126
5.1	Trigallane	126
5.2	N-heterocyclische Carbene (NHC) mit Galliumverbindungen	127
5.3	Subvalentes "Gal" mit NHC	128
5.4	NHC-stabilisiertes monokationisches Trigallan (38)	129
5.4.1	Spektroskopische Untersuchung von Verbindung (38)	130
5.4.2	Kristallstrukturanalyse von (38)	131
5.4.3	Quantenchemische Berechnungen zu (38)	132
5.4.4	Shared Electron Numbers und Atomladungen	135
5.4.5	Vergleich mit anderen Trigallanen	137
5.4.6	Fazit	139
6	Zusammenfassung	140
7	Experimenteller Teil	149
7.1	Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysenmethoden	149
7.2	Beschreibung der Versuche	151
7.2.1	Darstellung von 9-Zinkafluoren (8)	151
7.2.2	Darstellung von Verbindung (10)	152
7.2.3	Darstellung von Verbindung (11)	153
7.2.4	Darstellung von [1,1'-biphenyl]-2-yl-galliumdiodid (12)	154
7.2.5	Darstellung von 2.2'-Bis(9-gallafluoren-9-yl)-biphenyl (14)	155
7.2.6	Darstellung von 9-Phenyl-9-gallafluoren (17)	156
7.2.7	Darstellung von Bis-9-Phenyl-9-gallafluoren (18)	157
7.2.8	Darstellung von 9,9-Di-Mes-9-gallafluorenat (20)	158
7.2.9	Darstellung von 9-DMBA-9-gallafluoren (22)	159
7.2.9.1	Über Salzeliminierung	159
7.2.9.2	Alternative Syntheseroute über (8)	159
7.2.10	Darstellung von Bis-9-[1,1'biphenyl]-2-yl-9-gallafluoren (24)	161
7.2.11	Darstellung von Di-(DMNA)-Galliumchlorid (27)	162
7.2.12	Darstellung von (28)	163
7.2.13	Darstellung von (35)	164
7.2.14	Darstellung von (36)	166
7.2.15	Darstellung von DMBA-Indiumdichlorid (37)	167
7.2.16	Darstellung von (38)	168
8	Literaturverzeichnis	169
9	Strukturverzeichnis	173
10	Kristallographische Daten	179

Abkürzungen

Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Tage
DBT	Dibenzothiophen
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
dipp	Diisopropylphenyl
DMBA	N,N-Dimethylbenzylamin
DMNA	N,N-Dimethylnaphthylamin
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSAB	Hard Soft Acid Base
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
Mamx	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-[(dimethylamino)methyl]phenyl
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
MO	Molecular Orbital
MOVPE	Metallorganische Gasphasenepitaxie (metal organic chemical vapor phase epitaxy)
NacNac	β-diketoiminat
n-BuLi	n-Butyllithium
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NHG	N-Heterocyclische Galliumverbindung
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OLED	Organic Light Emitting Diode
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
SEN	Shared Electron Numbers
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidino
Trip	Triisopropyl

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Galliumheterocyclen darzustellen und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Es konnten, ausgehend von Biphenyl, einige neue Vertreter der Substanzklasse der Gallafluorene dargestellt und charakterisiert werden. Um Zugang zu neuen Ausgangsverbindungen für Gallafluorene zu erhalten, wurde mit Silicium- und Zinkverbindungen experimentiert, was zu der Synthese und erstmaligen Charakterisierung von Zinkafluoren führte. Die heterocyclische Verbindung eröffnete den Weg zu neuen Gallafluorenen. Daneben konnten weitere Typen heterocyclischer Galliumverbindungen hergestellt und charakterisiert werden. Unter anderem auch eine kationische Galliumspezies, die erfolgreich auf ihre katalytischen Eigenschaften bei der Polymerisierung von Cyclohexenoxid untersucht wurde. Weiterhin wurden Experimente mit N-heterocyclischen Carbenen durchgeführt, welche zu einem neuen monokationischen Trigallan führten.

Abstract

This thesis focuses on the synthesis and characterization of gallium heterocyclic compounds. A couple of new compounds of the class of gallafluorenes could be prepared by using biphenyl as reagent. Also several types of gallium heterocycles could be prepared and characterized. To get access to new precursor compounds for gallafluorenes experiments with silicon and zinc compounds were carried out. First synthesis and characterization of a zincafluoren is described. This new heterocyclic compound led to new gallafluorene derivatives and other gallium compounds. Including a cationic gallium species, which has been successfully tested for its catalytic properties in the polymerization of cyclohexen oxide. Furthermore experiments with N-heterocyclic carbenes were carried out, which led to a new monocationic trigallane.

1 Grundlagen

1.1 Motivation

Die Halbleitereigenschaften von Galliumverbindungen mit Stickstoff (GaN)¹, Phosphor (GaP)² und Arsen (GaAs)³ sind von großem Interesse für optoelektronische Anwendungen. Galliumnitrid (GaN) wird für die Herstellung von blauen und grünen Leuchtdioden (LED) benötigt und findet Anwendung in Mobiltelefonen, BluRay-Laufwerken, Hochleistungs-, Hochtemperatur- und Hochfrequenzfeldeffekttransistoren. Galliumphosphid (GaP)² ist Bestandteil von rot, orange und grün emittierenden LEDs.

Seit einigen Jahren liegt der Bereich der organischen LEDs, den sogenannten OLEDs, im Fokus intensiver Forschung. Die erste OLED wurde von *Tang* und *van Slyke* 1987 hergestellt⁴. OLEDs sind leuchtende Dünnschichtbauelemente aus organischen halbleitenden Materialien⁴. Der Unterschied zwischen einer OLED und eine LED besteht darin, dass die elektrische Stromdichte und Leuchtdichte geringer ist und keine einkristallinen Materialien benötigt werden^{5,6}. Daher lassen sich OLEDs in Dünnschichttechnik kosteneffizienter herstellen. Nachteil ist bis heute noch ihre geringere Lebensdauer gegenüber herkömmlichen LEDs⁷. Trotz dieses Nachteils sind die Anwendungsmöglichkeiten vor allem in flachen großflächigen Bildschirmen interessant. Ein weiteres Anwendungsbeispiel wäre die Verwendung von OLEDs als biegsamer Bildschirm.

Der Begriff OLED lässt sich als Sammelbegriff für verschiedene Arten organischer LEDs zusammenfassen.

SMOLED (Small Molecules OLED):

Diese Form der OLED wird aus kleinen Molekülen aufgebaut⁸. Diese Moleküle beinhalten metallorganische Chelate wie z.B. Alq₃ (Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)⁹ (Abbildung 1.1).

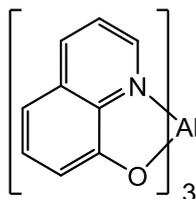


Abbildung 1.1: Strukturformel von Alq₃

Der Vorteil dieser kleinen Moleküle liegt in der hohen Temperaturbeständigkeit, so können die organischen Schichten im Vakuum direkt auf die Anode aufgedampft werden¹⁰.

PLED (Polymer LED):

PLEDs sind wie der Name schon sagt aus organischen Polymeren aufgebaut. Dabei werden Derivate von Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV)¹¹ und Polyfluoren¹² eingesetzt (Abbildung 1.2).

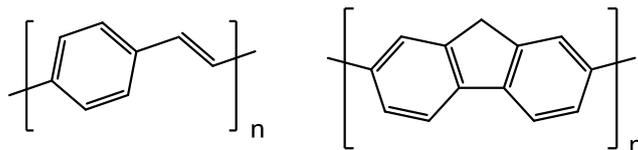


Abbildung 1.2: Strukturformel von PPV und Polyfluoren

PLEDs sind sehr effektiv und energiesparend. Sie benötigen nur wenig Strom im Verhältnis zu dem Licht, das sie produzieren. Durch den Austausch der Seitenketten des Polymergrundgerüsts kann die Farbe des emittierten Lichtes bestimmt werden^{12,13}.

PHOLED (Phosphorescent OLED):

Bei OLEDs mit phosphoreszierenden Materialien wird das Prinzip der Phosphoreszenz zur Lichterzeugung genutzt¹⁴. Typischerweise wird hierfür ein Polymer wie Poly(n-vinylcarbazol) als Trägermaterial eingesetzt, welches mit einem metallorganischen Komplex dotiert wird¹⁵. Solche Komplexe sind z.B. Iridiumkomplexe wie das $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ ¹⁶ (Abbildung 1.3).

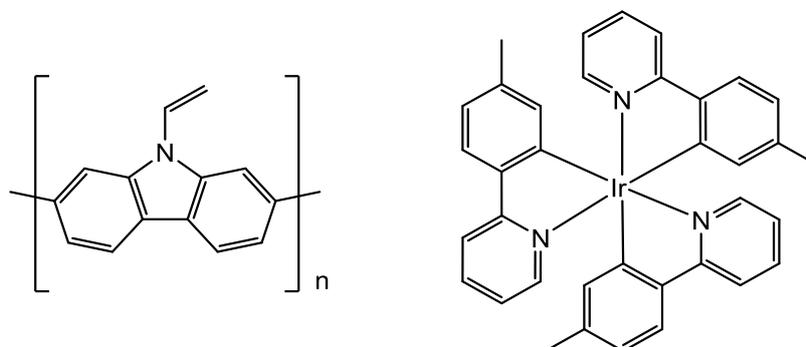


Abbildung 1.3: Strukturformel von Poly(n-vinylcarbazol) und $\text{Ir}(\text{mppy})_3$

Durch das Ausnutzen des Phosphoreszenz liegt die Quantenausbeute von, PHOLEDs bei annähernd 100%¹⁷⁻¹⁹. PHOLEDs sind momentan Forschungsgegenstand vieler industrieller und akademischer Forschungsgruppen.

Bei PLEDs und PHOLEDs werden Fluorene und Heterofluorene eingesetzt. Die Heterofluorene enthalten dabei Hauptgruppenelemente wie z.B. Stickstoff. Weiterhin sind Heterofluorene mit Bor, die sogenannten Borafluorene, schon länger bekannt und eingehend untersucht. Heterofluorene mit anderen Elementen der dritten Hauptgruppe sind in der Literatur sehr wenig beschrieben. Durch die anfangs erwähnten Halbleitereigenschaften von Galliumelementverbindungen stellte sich die Frage, ob der Einsatz von Gallium als Heteroatom auch zu Verbindungen mit optoelektronischen Eigenschaften führt.

1.2 Heterocyclen

Der Begriff Heterocyclus setzt sich aus dem griechischen Wort heteros (“anders“, “fremd“) und dem lateinischen Wort cyclus (“Kreis“) zusammen. Unter Heterocyclen versteht man cyclische Verbindungen bei denen sich die ringaufbauenden Atome mindestens aus zwei unterschiedlichen Elementen zusammensetzen. Die meisten heterocyclischen Verbindungen werden durch Kohlenstoffatome aufgebaut, wobei mindestens ein Kohlenstoffatom des Ringgerüsts durch ein Atom eines anderen Elements ersetzt ist (Abbildung 1.4). Diese Heteroatome sind meistens Elemente der fünften und sechsten Hauptgruppe wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Weiterhin können auch mehr als ein Heteroatom in dem Ringgerüst des Heterocyclus auftreten.

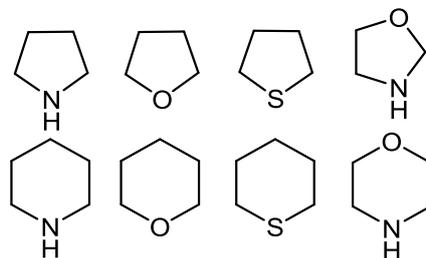


Abbildung 1.4: Heterocyclen mit Elementen der fünften und sechsten Hauptgruppe

Heterocyclen die die Aromatizitätskriterien erfüllen²⁰, werden als Heteroaromaten bezeichnet.

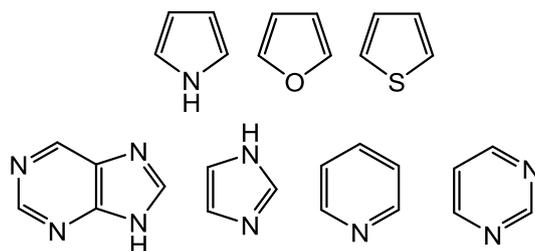


Abbildung 1.5: Heteroaromaten mit Elementen der fünften und sechsten Hauptgruppe

Zwar sind am häufigsten heterocyclischen Verbindungen der fünften und sechsten Hauptgruppe bekannt, doch soll hier der Fokus auf Verbindungen, deren Heteroatom aus der dritten Hauptgruppe stammt, liegen.

1.2.1 Monocyclen mit Elementen der dritten Hauptgruppe

Elemente der dritten Hauptgruppe bilden mit Elementen der fünften Hauptgruppe, insbesondere Stickstoff, vielfältige Verbindungen. In Bezug auf den heterocyclischen Charakter der Verbindungen sind zwei Liganden als Beispiele genannt, die Amidinate (**E1**)^{21,22} und β -diketiminat (**E2**) (NacNac)²³ (Abbildung 1.6).

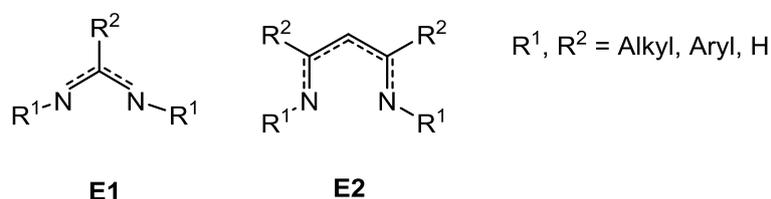


Abbildung 1.6: Stickstoffhaltige Liganden für N,N'-heterocyclische Verbindungen

Durch Umsatz mit Elementen der dritten Hauptgruppe entstehen N,N'-heterocyclische Verbindungen²⁴⁻³⁰ des Typs **E3** und **E4** (Abbildung 1.7).

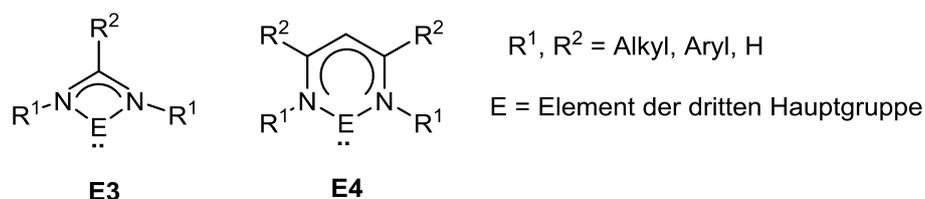


Abbildung 1.7: N,N'-heterocyclische Verbindungen der dritten Hauptgruppe

Die Stickstoffatome koordinieren gleichberechtigt an das Hauptgruppenelement. Weiterhin gibt es aber auch heterocyclische Verbindungen deren Cyclus neben dem Heteroatom nur aus Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. Die Gruppe der Metallole sind Derivate des Cyclopentadiens bei denen das gesättigte Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ausgetauscht ist (Abbildung 1.8).



Abbildung 1.8: Struktur von Metallolen

Bekannte Vertreter der Metallole sind Pyrrol (Stickstoff), Furan (Sauerstoff) und Thiophen (Schwefel). Viele Metallole sind fluoreszent^{11,31}. Verbindungen, die Metallole als Strukturelement beinhalten, werden für die Herstellung von organischen Leuchtdioden (OLEDs) verwendet³²⁻³⁴ (Abbildung 1.9).

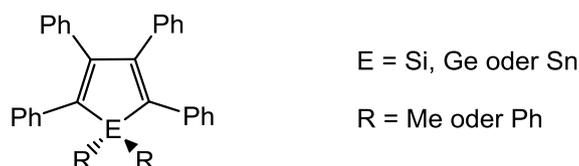
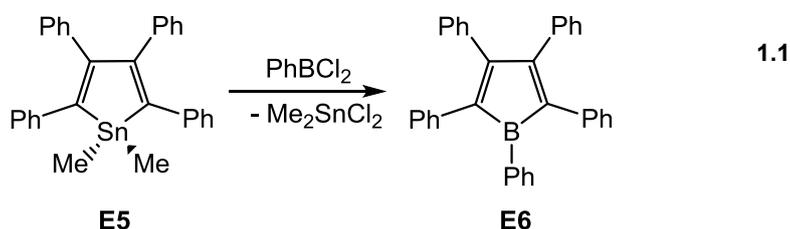


Abbildung 1.9: Struktur von photolumineszenzfähigen Metallolen der vierten Hauptgruppe

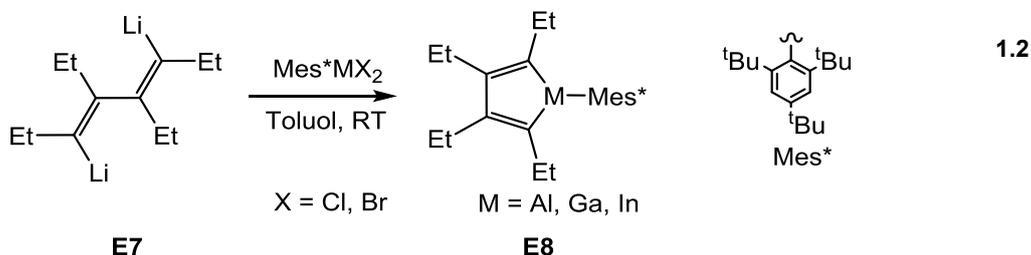
Vertreter der Metallole der dritten Hauptgruppe sind unter anderem das Alumol³⁵, Borol^{36,37}, Gallol³⁸ und das Indiol³⁸.

Zur Darstellung von Pentaphenylborol (**E6**), wird 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**E5**) mit Phenylbordichlorid umgesetzt³⁷ (Gleichung 1.1).



Das entstandene Pentaphenylborol (**E6**) ist ein tiefblauer, luftempfindlicher Feststoff.

Aluminium-, Gallium- und Indiummetallole, also Alumol, Gallol und Indiol, lassen sich über 3,6-Dilithio-4,5-diethyl-3,5-octadien (**E7**) und Organo-Dihalogenidverbindungen der Metalle (**E8**) herstellen³⁸ (Gleichung 1.2).



Im Gegensatz zu den Heteroaromaten der fünften und sechsten Hauptgruppe, wie Pyrrol, Furan und Thiophen, sind die Heterocyclen der dritten Hauptgruppe antiaromatisch nach Hückel^{20,37}. Da diese isoelektronisch zum Cyclopentadienyl-Kation ($[\text{C}_5\text{H}_5^+]$) sind, besitzen sie vier π -Elektronen, sind planar und somit nach der Aromatizitätsregel ($4n+2$) von Hückel anti-aromatisch²⁰ (Abbildung 1.10).

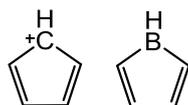


Abbildung 1.10: Struktur von isoelektronischem Cyclopentadienyl-Kation und einem Borol

Weitere interessante Vertreter von Heterocyclen mit Elementen der dritten Hauptgruppe sind die Benzolderivate des Bors und Galliums. Das Boratabenzol³⁹ (1-Phenylborabenzolanion)⁴⁰ (**E11**) und Gallatabenzol⁴¹ (**E12**) sind isoelektronisch zu Benzol (**E9**) und dem Pyridinium-Ion (**E10**) (Abbildung 1.11).

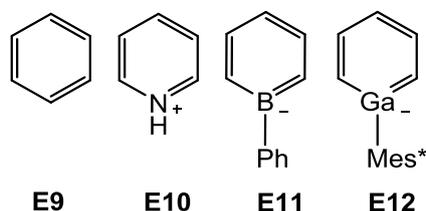
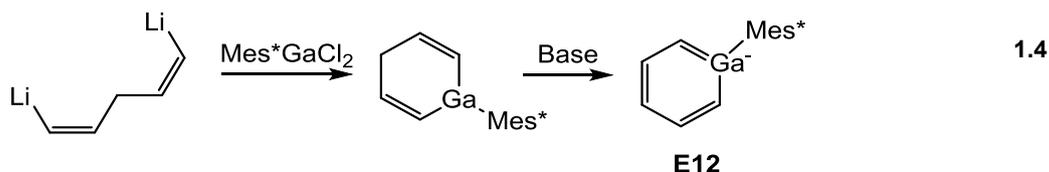
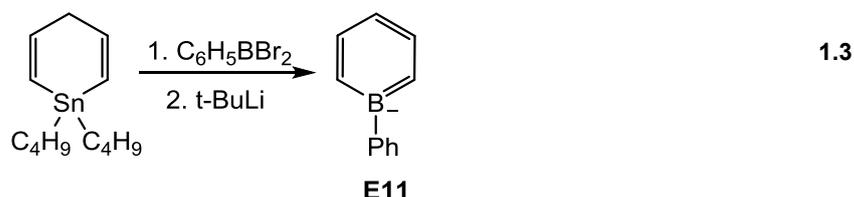


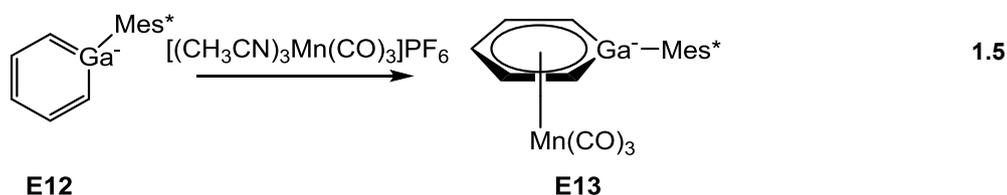
Abbildung 1.11: Struktur von Benzol (E9), Pyridinium-Ion (E10), Boratabenzol (E11) und Gallatabenzol (E12)

Boratabenzol (**E11**) und Gallatabenzol (**E12**) bilden sich als zersetzbare Flüssigkeiten (Gleichung 1.3, Gleichung 1.4).



Untersucht man die NMR-Spektren von (**E11**) und (**E12**), so ist eine Tieffeldverschiebung der Ringwasserstoffatome zu erkennen. Dieser Effekt deutet auf einen Ringstromeffekt und/oder eine verminderte negative Ladung an den Kohlenstoffatomen hin, was als Beweis für den aromatischen Charakter des Heterobenzols zu werten ist.

Das Gallatabenzol kann aufgrund seines anionischen aromatischen Charakters als Ligand in einem Übergangsmetallkomplex benutzt werden⁴¹ (Gleichung 1.5).



Bei der Analyse der Kristallstruktur des Übergangsmetallkomplexes zeigte sich, dass das Galliumatom aus der Ringebene heraus steht. Der Verlust der Planarität deutet auf den Verlust der Aromatizität nach Hückel²⁰ hin. Eine Erklärung für diese Tatsache sind die sterischen Effekte der Mes*-Gruppe am Gallium, da diese bei einer planaren Ausrichtung des Galliumatoms eine sehr starke Abstoßung durch van der Waals Wechselwirkungen mit einem der CO-Liganden des Mangans erfahren würde. Der Ausbruch des Galliumatoms aus der planaren Ringebene hat somit eher sterische als elektronische Ursachen.

1.3 Fluoren

9-H-Fluoren ist ein polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoff⁴². Grundgerüst ist das Biphenyl, welches in der 2,2'-Position von einem Methylenrest verbrückt ist. Dadurch wird das Fluoren nahezu planar, trotzdem sind beide Phenylringe jeweils koplanar mit dem Kohlenstoffatom C(9). Durch die Verbrückung mit dem Methylenrest ändert sich auch die Nummerierung der entstandenen Fluorenverbindung (Abbildung 1.12).

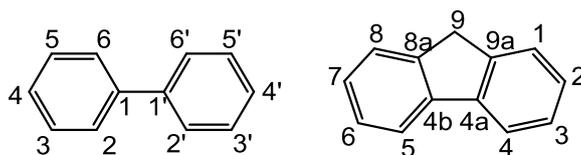


Abbildung 1.12: Beispiel für Nummerierung der Kohlenstoffatome von Biphenyl und 9-H-Fluoren

Eine besondere Eigenschaft von 9-H-Fluoren ist die schwache Acidität der Protonen in C(9)-Position ($pK_s = 22.6$ in DMSO⁴³). Durch Deprotonierung entsteht ein stabiles aromatisches Anion, das Fluorenylanion.

Dieses Anion ist mit dem Cyclopentadienylanion (Cp) ($pK_s = 16.0$) (Abbildung 1.13) vergleichbar und besitzt eine intensive, orange Farbe.

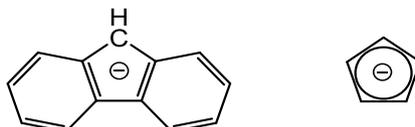
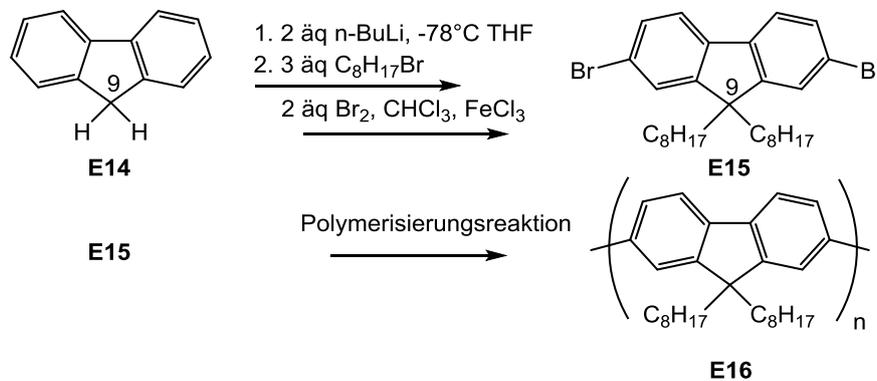


Abbildung 1.13: Fluorenylanion und Cyclopentadienylanion

Das Fluorenylanion ist, ebenso wie das Cyclopentadienylanion und Indenylanion, als Reagenz in der metallorganischen Chemie gebräuchlich.

Durch die zusätzliche Methyleneinheit sind beide Ringe starr miteinander verbunden, was dazu führt, dass Fluoren im UV-Licht violett leuchtet, während Biphenyl keine Fluoreszenz zeigt. Diese Eigenschaft wurde auch für die Entwicklung von OLEDs (organic light emitting diodes) interessant⁴⁴.

Erste Poly(2,7-fluoren)-Derivate (**E16**) wurden 1997 beschrieben⁴⁵. Ausgehend von Fluoren (**E14**) wurden beide Wasserstoffatome an der C(9)-Position durch zwei Octylreste (C_8H_{17}) ersetzt⁴⁶ (Schema 1.1). Weiterhin wurden die Protonen in der 2,7-Position durch Bromid ersetzt, um das Molekül polymerisieren zu können.



Schema 1.1: Darstellung von Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)] (**E16**)

(**E16**) zeigt bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 373$ nm eine Emissionswellenlänge von $\lambda = 412$ nm, bei einer Quantenausbeute von 0.79. Damit emittiert das Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)] (**E16**) annähernd blaues Licht⁴⁶. Um weiter ins sichtbare Spektrum vorzustoßen und die Effizienz zu steigern, kann man die Gruppen an der C(9)-Position verändern¹². Ein Beispiel dafür ist das sogenannte PFOPh (Poly[9,9-bis(4-octyloxyphenyl)-2,7-fluoren]) (**E17**), bei dem zwischen den Octylgruppen noch eine Phenoxygruppe eingebaut wurde⁴⁶ (Abbildung 1.14).

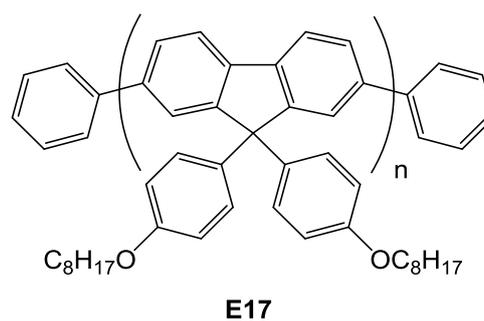


Abbildung 1.14: Struktur von PFOPh (**E17**)

Der Einbau von Phenoxygruppen erhöhte die Wellenlänge des emittierten Lichtes auf $\lambda = 480$ nm und somit ins blaue Farbspektrum.

1.4 Heterofluorene

Neben den gezeigten Fluorenen gibt es eine Vielzahl von Heterofluorenen. Bei dieser Stoffklasse wird das Methylenkohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt. Betrachtet man den strukturgebenden Fünfring der Heterofluorene, so fällt die Ähnlichkeit zu den vorher beschriebenen Metallolen auf (Abbildung 1.15).

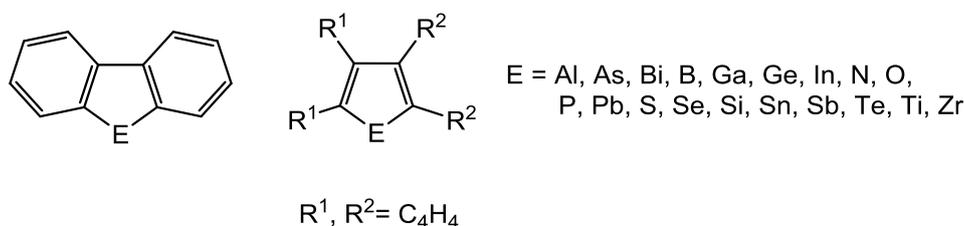


Abbildung 1.15: Vergleich der Strukturen von Heterofluorenen und Metallolen

Man könnte Heterofluorene auch als Metallole mit zwei kondensierten Benzolringen beschreiben. Abweichungen zeigen sich bei den Eigenschaften der Metallole und ihren entsprechenden Heterofluorenen. Vergleicht man z.B. die Heterofluorene mit Stickstoff (9-Azafluoren), Sauerstoff (Dibenzofuran) und Schwefel (Dibenzothiophen) mit ihren Metallolen, Stickstoff (Pyrrol), Sauerstoff (Furan) und Schwefel (Thiophen) so zeigt sich eine Änderung in Farbe und Aggregatzustand wie in Tabelle 1.1 dargestellt.

Tabelle 1.1: Vergleich der Eigenschaften von Heterofluorenen gegenüber ihren Metallolen

	Azafluoren	Pyrrol	Dibenzofuran	Furan	Dibenzothiophen	Thiophen
Aussehen	beige	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Aggregatzustand	fest	flüssig	fest	flüssig	fest	flüssig
Dichte [g/cm³]	1.1	0.97	1.3	0.94	1.25	1.06
Smp [C°]	240-243	-24	79-82	-86	97-100	-38
Sdp [C°]	350-352	131	287-289	32	332-333	84

Dichte bei 20°C, relative Dichte bei Feststoffen

Die Änderung des Aggregatzustands und die Erhöhung der Schmelz- und Siedepunkte sind auf die Kondensation der Benzolringe zurückzuführen.

Ein direktes Analogon zu Fluoren ist das Silafluoren (Dibenzosilol) (**E18**), bei dem das C(9)-Atom durch ein Siliciumatom ersetzt wurde (Abbildung 1.16).

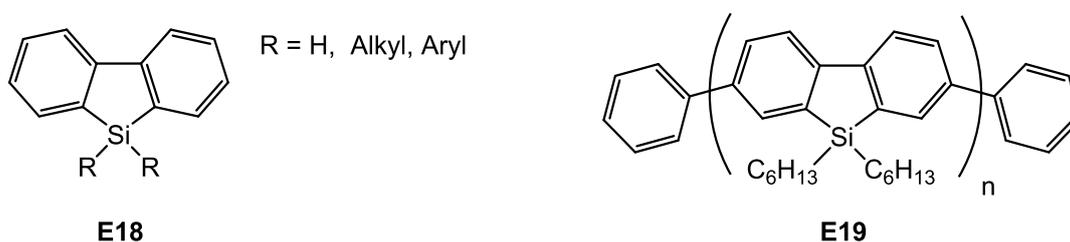


Abbildung 1.16: Struktur eines Silafluorens (**E18**) und von Poly-[(9,9-dihexyl-2,7-dibenzosilol)] (**E19**)

Das hier als Beispiel für ein Silafluorenpolymer gezeigte Poly-[(9,9-dihexyl-2,7-dibenzosilol)] (**E19**) zeigt ähnliche optoelektronische Eigenschaften wie das zuvor gezeigte Poly-[2,7-(9,9-dioctylfluoren)]⁴⁷ (**E16**). Weiterhin gibt es viele Heterofluorene mit Hauptgruppenelementen. In der nachfolgenden Abbildung 1.17 sind einige ausgewählte Vertreter aufgeführt.⁴⁸⁻⁵¹

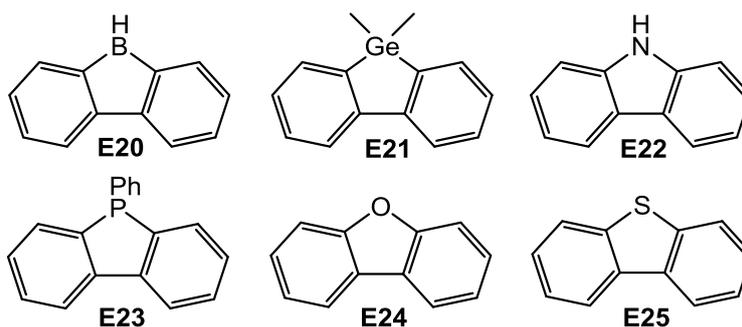


Abbildung 1.17: Borafluorene (**E20**), Germafluorene (**E21**), 9-Azafluorene (Carbazol) (**E22**), Phosphafluorene (**E23**), Dibenzofuran (**E24**), Dibenzothiophen (**E25**)

1.5 Heterofluorene der dritten Hauptgruppe

Ein Hauptthema der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von Galliumheterocyclen, allen voran Gallfluorenen. Die am besten untersuchte Klasse der Heterofluorene der dritten Hauptgruppe sind die 9-Borafluorene.

1.5.1 Borafluorene

Durch Austausch der Methylengruppe (C(9)) des Fluorens durch eine Boryleneinheit, entsteht die Stoffklasse der Borafluorene. Das 9-H-9-borafluoren (**E20**) ist isoelektronisch zum Fluorenylkation (Abbildung 1.18).

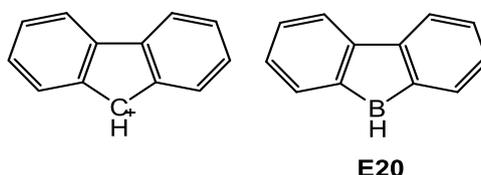


Abbildung 1.18: Isoelektronische Struktur des Fluorenylkations und 9-H-9-borafluoren (**E20**)

Das 9-H-9-borafluoren (**E20**) liegt wie bei Borhydriden üblich als Dimer vor⁵² (Abbildung 1.19).

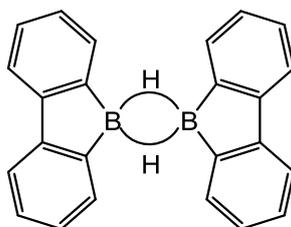


Abbildung 1.19: 9-H-9-borafluoren als Dimer

Betrachtet man die Struktur des Borafluorens, fällt der strukturgebende Fünfring auf, der auch als Borol bezeichnet werden kann (Abbildung 1.20).

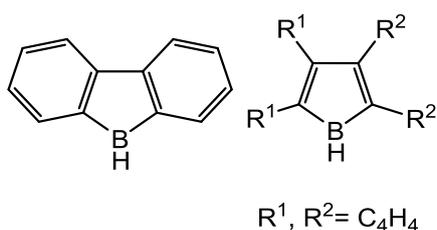
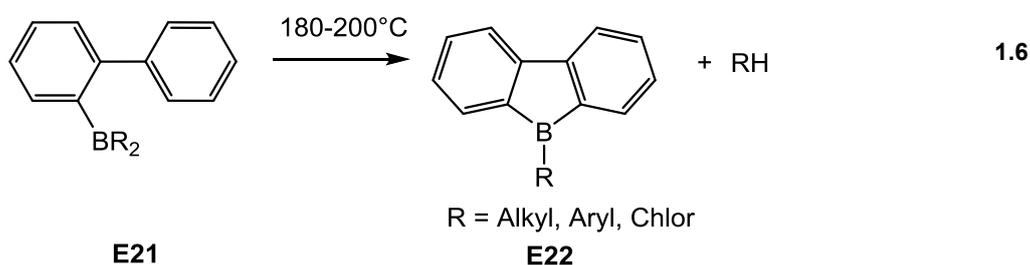


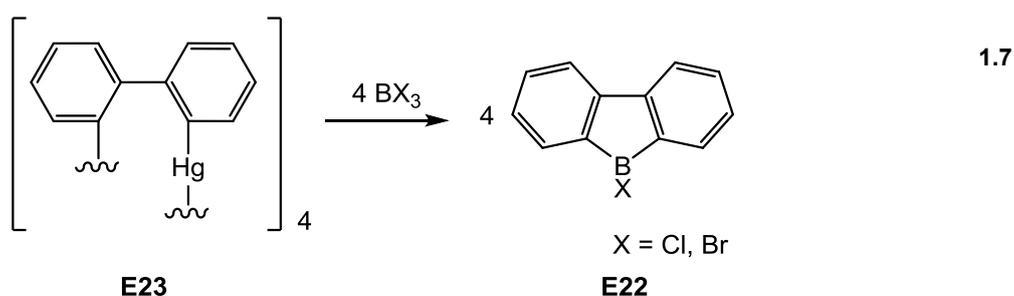
Abbildung 1.20: Vergleich der Strukturen von 9-H-9-borafluoren und Borol

Durch Austausch der Methylengruppe gegen ein dreifach koordiniertes Boratom und somit den Einbau des Boratoms in das konjugierte π -Elektronengerüst des Fluorens wird eine Änderung in der elektronischen Struktur erreicht. Bereits 1963 wurden erste Vertreter der Borafluorene, 9-Alkyl-, 9-Aryl- bzw. 9-Chlor-9-borafluoren, von *Köster* und *Benedikt* synthetisiert⁵³. Dabei wurde 2-Lithiumbiphenyl mit Dialkylchlorboranen

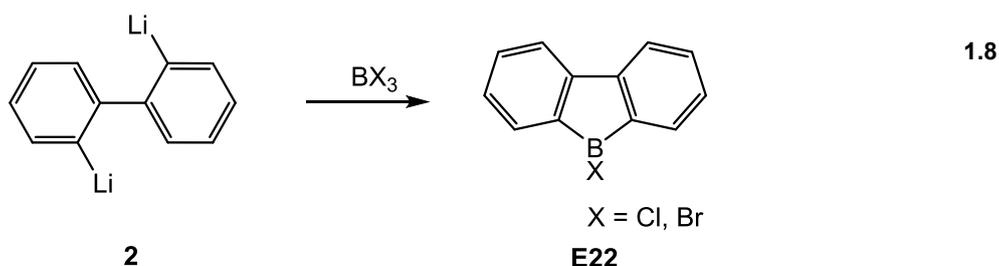
umgesetzt was zu 2-Biphenyl-dialkylboranen (**E21**) führte (Gleichung 1.6). Bei 180-200°C spalten diese ein Alkan ab und das gewünschte 9-Borafluorene (**E22**) entsteht.



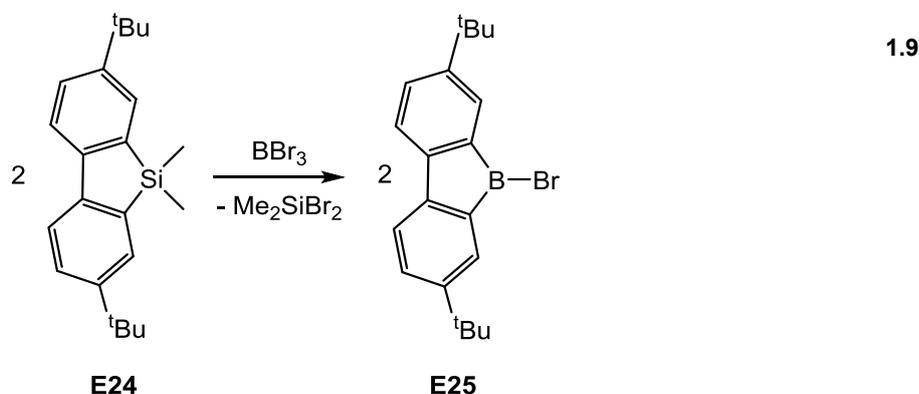
Mitte der 1980er Jahre wurde eine neue Syntheseroute für 9-Halogen-9-borafluorene von *Narula* und *Nöth* publiziert⁵⁴ (Gleichung 1.7). Diese bediente sich des Austausches zwischen einer Organo-Quecksilber-Verbindung (Oligomer des Biphenylquecksilbers) (**E23**), mit Bortrihalogeniden.



Diese Synthesevariante lieferte zwar gute Ausbeuten der gewünschten 9-Halogen-9-borafluorene (**E22**), aber die Toxizität der Quecksilberverbindung (**E23**) wirkte sich auf die Anwendbarkeit im Laboralltag negativ aus. Um den Umgang mit der giftigen Quecksilberverbindung zu vermeiden, entwickelten *Hong* und *Chung* 2004 die Darstellung von 9-H-9-borafluorene (**E20**) über eine Salzeliminierung von 2,2-Dilithiobiphenyl⁵⁵ (**2**). Diese Syntheseroute wurde von 2010 von *Bettinger et al.* für 9-Halogen-9-borafluorene (**E22**) genutzt⁵⁶ (Gleichung 1.8).



2012 griff *Wagner* die Idee der Austauschreaktion auf und setzte 2,7-Di-*tert*-butyl-9,9-Dimethyl-9-silafluoren (**E24**) mit BBr_3 um⁵². Unter Abspaltung von Dibromdimethylsilan bildete sich das 2,7-Di-*tert*-butyl-9H-9-borafluoren (**E25**) (Gleichung 1.9).



Die Verwendung eines Silafluorens anstelle der Organoquecksilberverbindung von *Narula* und *Nöth* machte Borafluorenverbindungen deutlich einfacher zugänglich.

1.5.2 Weitere Heterofluorene der dritten Hauptgruppe

Bisher sind nur wenige Heterofluorene mit Metallen der dritten Hauptgruppe beschrieben worden (Abbildung 1.21). Eine Aluminiumverbindung^{57,58} (**E26**), zwei Galliumverbindungen^{59,60} (**13**), (**23**) und eine Indiumverbindung⁵⁹ (**E27**) sind literaturbekannt. Nur die beiden Galliafluorene (**13**) und (**23**) sind strukturell bestätigt.

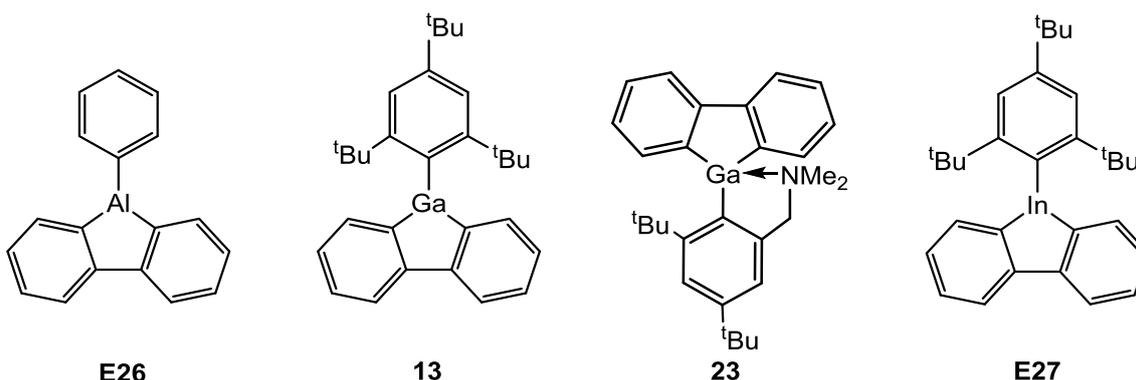


Abbildung 1.21: Bekannte Heterofluorene mit Metallen der dritten Hauptgruppe

1.6 Zielsetzung und Vorgehensweise

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Synthese und Charakterisierung neuer Galliumheterocyclen, besonders aus der Stoffklasse der Gallaflorene. Dafür werden unter anderem die bekannten Syntheserouten für Borafluorene auf ihre Anwendbarkeit in der Gallaflorensyntaxe getestet. Neben den bekannten Syntheserouten werden neue Wege zur Gallaflorensyntaxe vorgestellt.

2 Darstellung von Gallafluorenen durch Metathese mit Heterofluorenen

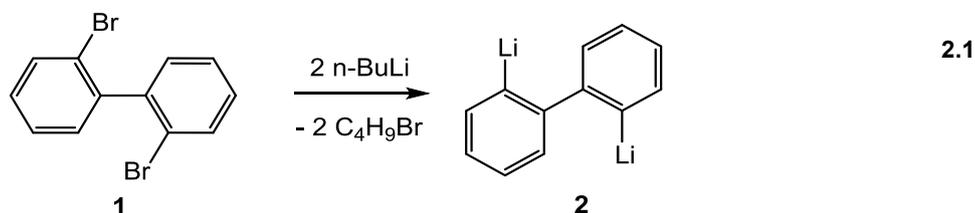
Die Klasse der Borafluorene ist relativ gut untersucht und es sind verschiedene Reaktionen zu ihrer Darstellung über Austauschreaktionen mit Metallorganylverbindungen oder auch Silanen bekannt. Daher lag es nahe diese auf ihre Anwendbarkeit für die Gallafluorensynthese zu untersuchen.

2.1 Darstellung lithierter Biphenyle als Vorstufen

Die Synthese von Heterofluorenverbindungen läuft meist über 2,2'-Dilithiobiphenyl (**2**). Durch Umsatz mit geeigneten Halogenverbindungen werden die jeweiligen Heterofluorene erhalten⁶¹. Für die Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl (**2**) werden die drei in dieser Arbeit verwendeten Syntheserouten aufgeführt und miteinander verglichen.

2.1.1 Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl über 2,2'-Dibrombiphenyl⁶²

2,2'-Dibrombiphenyl (**1**) wird mit zwei Äquivalenten n-BuLi in Diethylether versetzt um (**2**) zu erhalten (Gleichung 2.1).

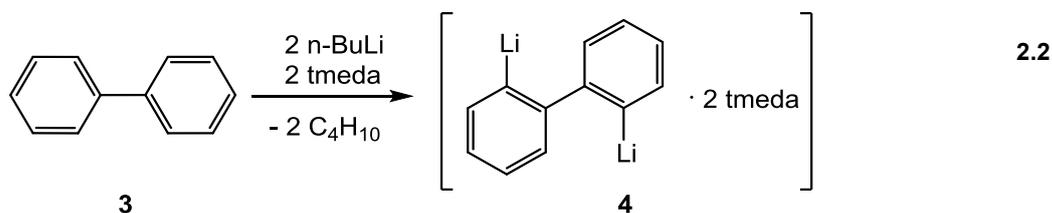


Vorteil des doppelten Halogen-Metall-Austausches, mit n-BuLi, ist das donorfreie Produkt, welches in relativ guter Ausbeute erhalten wird. Nachteilig ist hierbei die Bildung von n-Butylbromid, da dieses wieder mit vorhandenem n-BuLi reagieren kann. Zusätzlich fällt hier der relativ hohe Preis negativ ins Gewicht, wenn große Ansätze nötig werden.

2.1.2 Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl nach Schleyer et al.⁶³

Versucht man Biphenyl (**3**) in 2,2'-Position zu lithieren, so benötigt man zusätzlich zu den zwei Äquivalenten n-BuLi noch zwei Äquivalente tmeda. Ohne Zusatz von tmeda wird das Biphenyl (**3**) nur einfach lithiiert. Durch die Koordination von tmeda bildet

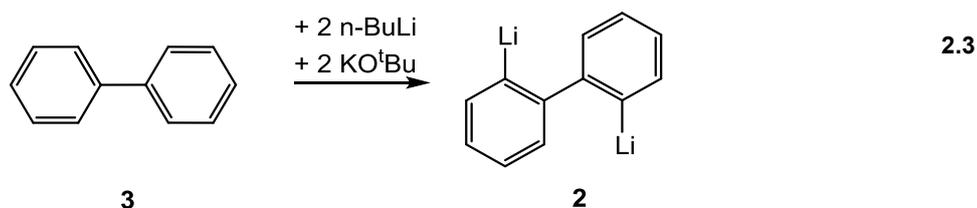
sich ein zweikerniger Komplex, der die zweite ortho-Lithiierung möglich macht (Gleichung 2.2).



Vorteil dieser Reaktionsführung ist das günstige Ausgangsmaterial Biphenyl (**3**). Weiterhin ist für die Reaktion kein weiteres Lösungsmittel erforderlich und (**4**) wird in guten Ausbeuten erhalten. Nachteilig ist hier das Vorhandensein von überschüssigem tmeda, was vor dem Weiterverarbeiten von (**4**) gründlich entfernt werden muss, da es sonst zu Komplexbildung mit eingesetzten Metallhalogeniden kommen kann.

2.1.3 Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl über Lochmann-Schlosser-base^{64,65}

Eine weitere Möglichkeit Biphenyl (**3**) in 2,2'-Position zu lithiieren, führt über den Einsatz einer Lochmann-Schlosser-Base. Dabei werden neben zwei Äquivalenten n-BuLi auch zwei Äquivalente Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) eingesetzt (Gleichung 2.3).



Kalium-*tert*-butanolat ist eine starke, nicht nucleophile Base, die geringe Nucleophilie wird durch die hohe sterische Hinderung des Alkoholats durch den *tert*-Butylrest hervorgerufen. Im Zusammenspiel mit n-BuLi wird die Basizität deutlich erhöht. Vorteil ist hier die einfache Reaktionsführung bei der (**2**) in guten Ausbeuten erhalten wird. Nachteilig sind die aufwendigere Aufarbeitung und das Trocknen des eingesetzten Kalium-*tert*-butanolats.

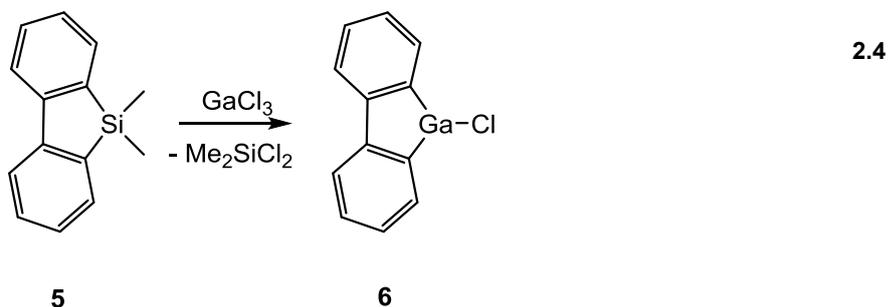
2.1.4 Fazit

Alle vorgestellten Syntheserouten besitzen ihre Vor- und Nachteile. In dieser Arbeit wird die Variante nach *Schleyer et al.* bevorzugt eingesetzt. Grund hierfür ist die

leichte Zugänglichkeit des Biphenyls und die einfache Reaktionsführung sowie Aufarbeitung.

2.2 Gallfluorene durch Metathese von Silafluorenen

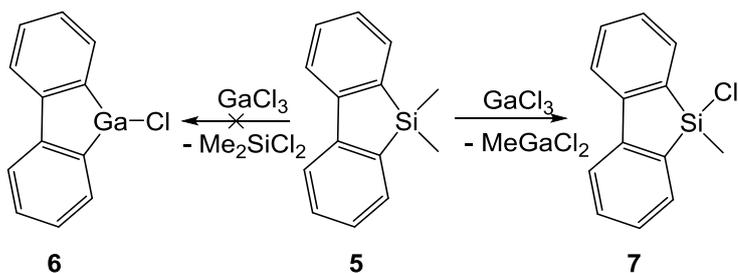
Die 9-Brom-9-borafluorensynthese von *Wagner* über Silafluorene wurde auf die Anwendbarkeit in der Gallfluorensynthese überprüft⁵². Als Silafluoren wurde 9,9-Dimethyl-9-silafluoren (**5**) gewählt, das mit GaCl_3 umgesetzt werden sollte. Analog zur Borafluorensynthese sollte das entsprechende 9-Chloro-9-gallfluoren (**6**) hergestellt werden (Gleichung 2.4).



Dieses hätte den Vorteil, dass man den Rest in der 9-Position einfach durch die entsprechende lithiierte Verbindung einführen könnte und so ein größeres Spektrum an Gallfluorenderivaten zugänglich wäre.

2.2.1 Metathese mit 9,9-Dimethyl-9-silafluoren (**5**)

(**5**) wurde nach Literaturangaben⁶⁵ hergestellt und mit GaCl_3 im leichten Überschuss versetzt. Beide Edukte wurden als Feststoff ohne Zusatz eines Lösungsmittels eingesetzt. Im Reaktionskolben wurde ein leichter Unterdruck erzeugt, um bei der Reaktion gebildetes Dichlordimethylsilan aus dem Reaktionsgleichgewicht zu entfernen. Nach Ende der Reaktion und Analyse der gebildeten Kristalle stellte sich heraus, dass nicht die gewünschte Biphenyl- sondern eine Methylgruppe des 9,9-Dimethyl-9-silafluorens (**5**) auf das Gallium übertragen wurde (Gleichung 2.5).



9-Chlor-9-Methyl-9-silafluoren (**7**) wurde in guten Ausbeuten (78%) erhalten, zusätzlich konnte das entstandene Dichlormethylgallium röntgenkristallografisch nachgewiesen werden. Die spektroskopischen Daten decken sich mit denen des kommerziell erhältlichen 9-Chlor-9-Methyl-9-silafluorens.

2.2.2 Kristallstrukturanalyse von (7)

(7) bildet bei Raumtemperatur farblose Kristalle des triklinen Systems Raumgruppe $\bar{P}1$, $Z = 2$. Das Siliciumatom bildet mit dem Biphenylgerüst die Silafluoreneinheit. Am Siliciumatom sind weiterhin ein Chloratom und ein Methylgruppe gebunden, das Siliciumatom ist somit tetraedrisch koordiniert (Abbildung 2.1).

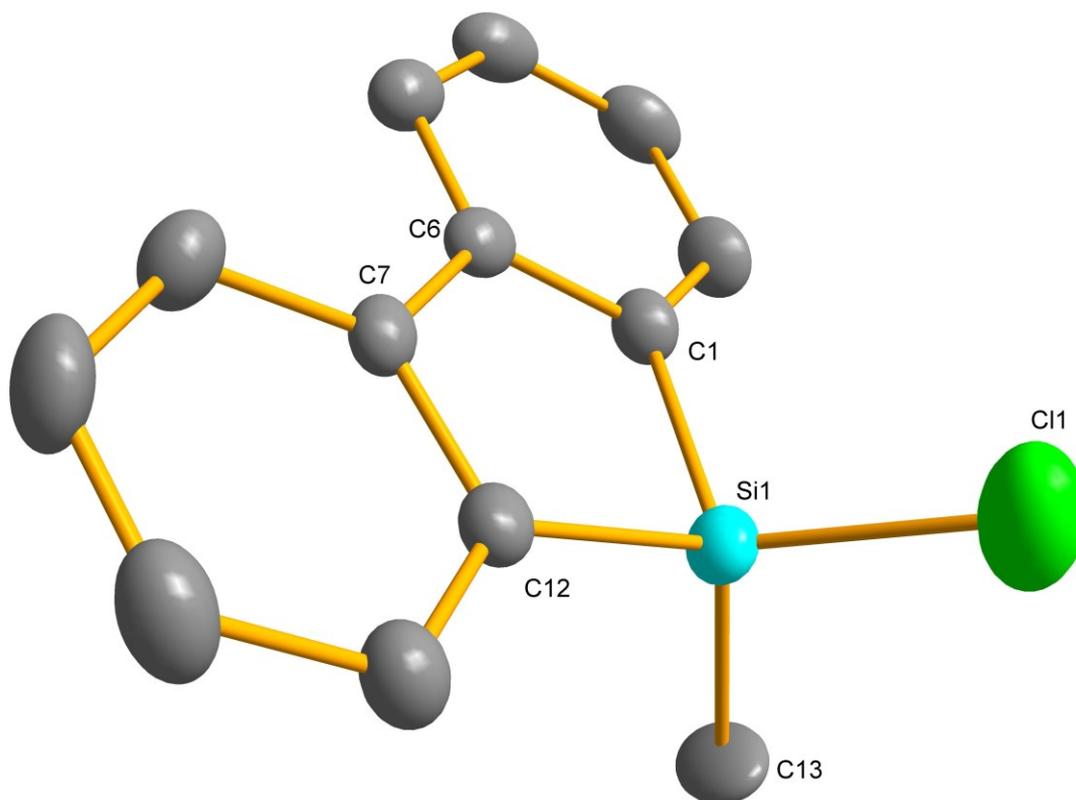


Abbildung 2.1: Molekülansicht von (7). Wasserstoffatome zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)-Cl(1) 203.0(2), Si(1)-C(1) 185.6(3), Si(1)-C(12) 185.2(3), Si(1)-C(13) 189.3(3); Cl(1)-Si(1)-C(1) 111.85(1), Cl(1)-Si(1)-C(12) 111.53(1), Cl(1)-Si(1)-C(13) 108.26(1), C(1)-Si(1)-C(12) 92.50(1), C(1)-Si(1)-C(13) 115.95(1), C(12)-Si(1)-C(13) 116.16(2)

Der Winkel (C(1)-Si(1)-C(12) $92.50(1)^\circ$) ist deutlich spitzer als der vergleichbare Winkel im Fluoren (102.7°)⁴². Durch den größeren Kohlenstoff-Silicium-Abstand ($d_{\text{C-Si}} = 185.4 \text{ pm}$) in (7) als im Fluoren ($d_{\text{C-C(9)}} = 150.4 \text{ pm}$)⁴² muss der resultierende Bindungswinkel unweigerlich spitzer ausfallen. Der Winkel (Cl(1)-Si(1)-C(13) $108.26(1)^\circ$) entspricht in guter Näherung dem idealen Tetraederwinkel. Ebenfalls ist zu erkennen, dass die Winkel (C(1)-Si(1)-C(13) $115.95(1)^\circ$) bzw. (C(12)-Si(1)-C(13) $116.16(2)^\circ$) um einige Grad weiter ausfallen als (Cl(1)-Si(1)-C(1) $111.85(1)^\circ$) bzw. (Cl(1)-Si(1)-C(12) $111.53(1)^\circ$). Dies entspricht der Regel von Bent, die besagt, dass

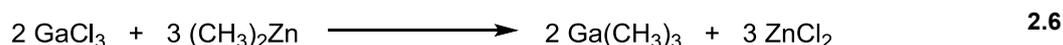
elektronegativerer Substituenten Bindungen mit höherem p-Charakter ausbilden⁶⁶. Die Bindung zum Cl(1)-Atom hat also einen größeren p-Charakter wodurch sich der Bindungswinkel 90° annähert. Die beiden Phenylringe der Biphenyleinheit sind gegeneinander um $2.87(9)^\circ$ verdreht. Der Torsionswinkel C(1)-C(6)-C(7)-C(12) beträgt $2.17(4)^\circ$. Die beiden Substituenten am Siliciumatom, Cl(1) und C(13) stehen mit $89.11(6)^\circ$ senkrecht zum Silafluorengerüst.

2.2.3 Fazit

Der Ansatz, 9-Chlor-9-gallafluoren (**6**) über den Austausch mit (**5**) darzustellen, scheiterte, da die Nebenreaktion die Übertragung einer Methylgruppe, schneller als die Übertragung der zweifachgebundenen Biphenyleinheit ist.

2.3 Transmetallierung mit Zinkverbindungen

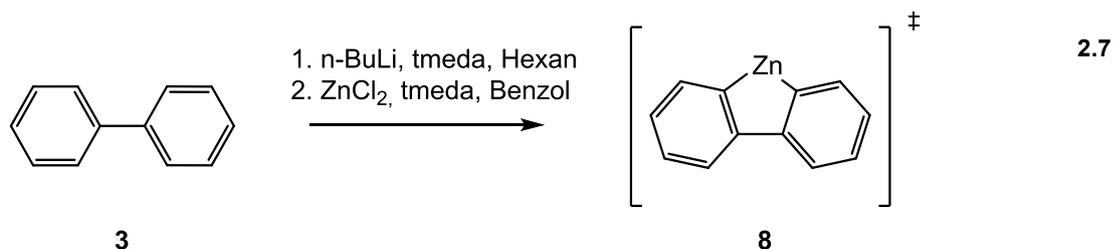
Ein weiteres Element, das zur Metathese mit Borhalogeniden eingesetzt wird, ist Quecksilber. Als Alternative bietet sich Zink an, das wie Quecksilber in der gleichen Nebengruppe steht. Ein Beispiel für eine Zink-Gallium-Metathese ist bekannt. Es handelt sich um die Herstellung von Trimethylgallium, einer Galliumquelle in der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE)⁶⁷. Bei dieser Reaktion wird Galliumtrichlorid mit Dimethylzink bei 120°C umgesetzt (Gleichung 2.6).



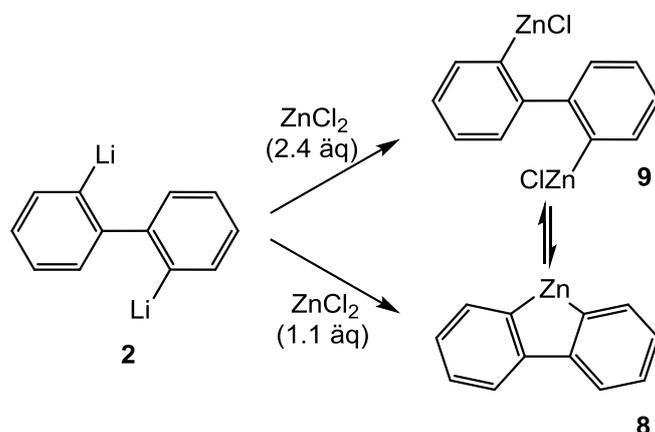
Aufgrund dieser Eigenschaft des Zinks stellte sich die Frage, ob mit einer Heterofluorenverbindung des Zinks, Gallafluorene wie z.B. das 9-Chlor-9-gallafluoren (**6**) darstellbar wären.

2.3.1 9-Zinkafluoren (8)

Die organometallische Verbindung 9-Zinkafluoren (**8**) wurde bisher als Zwischenstufe in verschiedenen Reaktionsfolgen vermutet, jedoch weder isoliert noch charakterisiert (Gleichung 2.7). Im Jahre 1988 synthetisierten Williams *et al.* das Molekül *in situ*, um es anschließend mit 2 Äquivalenten 6-Chlor-2,2'-bipyridin zu einem Liganden umzusetzen, der mit Kupfer einen Komplex bilden sollte⁶⁸.



Die Gruppe um *Iyoda* fand weiterhin heraus, dass die Menge an Zinkchlorid für die Produktbildung von äußerster Wichtigkeit ist (Schema 2.1)⁶⁹. Bei Zugabe von mehr als zwei Äquivalenten bildet sich Verbindung (**9**) wahrscheinlich bevorzugt. Des Weiteren wird darüber spekuliert, ob die Verbindungen (**8**) und (**9**) miteinander in einem Gleichgewicht stehen und je nach verwendeter Menge an Zinkchlorid jenes verschoben wird.



Schema 2.1: Mögliches GGW zwischen (**8**) und (**9**)

Bei allen Reaktionen, die tmeda als Reagenz verwenden, ist eine Koordination eines tmeda-Moleküls an das Zinkatom gegeben (Abbildung 2.2).

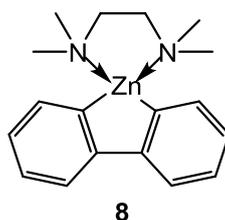
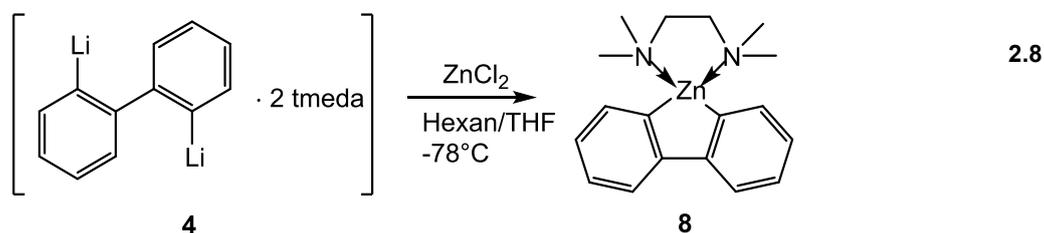


Abbildung 2.2: (8) mit koordiniertem tmeda-Molekül

2.3.1.1 Synthese von 9-Zinkfluoren (8)

(4) wurden nach Literaturangaben hergestellt⁶³ und mit einem Äquivalent wasserfreiem ZnCl_2 in Hexan/THF bei -78°C umgesetzt (Gleichung 2.8). Nach Zugabe des ZnCl_2 färbte sich die orange Lösung grau und es bildete sich ein Niederschlag. Dabei ist es wichtig, eine ausreichende Menge an Lösungsmittel, vor allem THF, zuzugeben. Bei unzureichender Lösungsmittelmenge kann sich ein Feststoff am Kolbenboden absetzen und die Reaktion verläuft nicht vollständig.



Nach Reaktionsende wird die schwach gelbe Lösung von ausgefallenem Lithiumchlorid getrennt. Die Lösung wird im Ölpumpenvakuum konzentriert. Aus dem Konzentrat kristallisiert (8) bei -25°C in guter Ausbeute (87%) aus. Die Verbindung ist ein luft- und feuchtigkeitsstabiler, hellgelber, kristalliner Feststoff, der sich gut in THF und Diethylether löst.

2.3.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von (8)

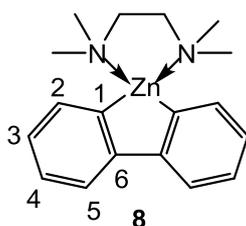


Abbildung 2.3: Nummerierungsschema für Verbindung (8)

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 2.3 gezeigten Nummerierung vorgenommen. Im aromatischen Bereich zeigt das ^1H -Spektrum vier Signale, zwei Dubletts und zwei Dubletts vom Dublett. Die Signale ($\delta = 8.31$ ppm (d, 2H, $^3J = 6.86$ Hz), $\delta = 7.96$ ppm (d, 2H, $^3J = 7.06$ Hz)) können den Wasserstoffatom an C(2) und C(5) zugeordnet werden. Die beiden Dubletts vom Dublett ($\delta = 7.62$ ppm (dd, 2H) und $\delta = 7.53$ ppm (dd, 2H)) können den Wasserstoffatomen an C(3) und C(4) zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten der beiden Dubletts vom Dublett können aufgrund von Überlagerung nicht genau bestimmt werden. Die Signale von (8) sind gegenüber (4) hochfeldverschoben. Dies erklärt sich mit der Abnahme des ionischen Charakters von (8) gegenüber (4). Im aliphatischen Bereich zeigt das ^1H -Spektrum zwei Singulets ($\delta = 1.82$ ppm (s, 12H), $\delta = 1.67$ ppm (s, 4H)), diese können den Methyl- und Methylengruppen des koordinierenden tmeda Moleküls zugeordnet werden. Aufgrund der Koordination an das Zinkatom sind die Signale, gegenüber freiem tmeda ($\delta = 2.24$ ppm (12H), $\delta = 2.38$ ppm (4H)), hochfeldverschoben. Das ^{13}C -Spektrum zeigt die sechs Signale, die für das symmetrisch aufgebaute Molekül erwartet werden. Durch Vergleich mit dem DEPT-135 Experiment, konnten die Signale bei $\delta = 159.7$ ppm (C(1)) und $\delta = 154.6$ ppm (C(6)) den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Durch einen Vergleich mit Bis[2,4,6-tri(*tert*-butyl)phenyl]zink⁷⁰ lässt sich das Signal bei $\delta = 159.7$ ppm dem Kohlenstoffatom C(1) zuordnen. Die Signale bei $\delta = 139.3$ ppm, 138.5 ppm, 126.8 ppm und 124.7 ppm sind den übrigen Kohlenstoffatomen C(2)-C(5) zu zuordnen. Die Signale im aliphatischen Bereich bei $\delta = 58.1$ ppm (CH_2) und $\delta = 47.7$ ppm (CH_3) stammen vom koordinativ gebundenen tmeda Molekül.

2.3.1.3 Kristallstrukturanalyse von (8)

(8) kristallisiert bei -25°C rhomboedrisch als farblose Plättchen in der Raumgruppe $\bar{R}3$, $Z = 18$. (8) ist ein Biphenylsystem das an der 2,2'-Position mit einem Zinkatom verbunden ist. Es handelt sich dabei um ein Zinkanalogon der Fluorens, das 9-Zinkafluorens. Zusätzlich ist das Zinkatom von einem tmeda Molekül koordiniert (Abbildung 2.4).

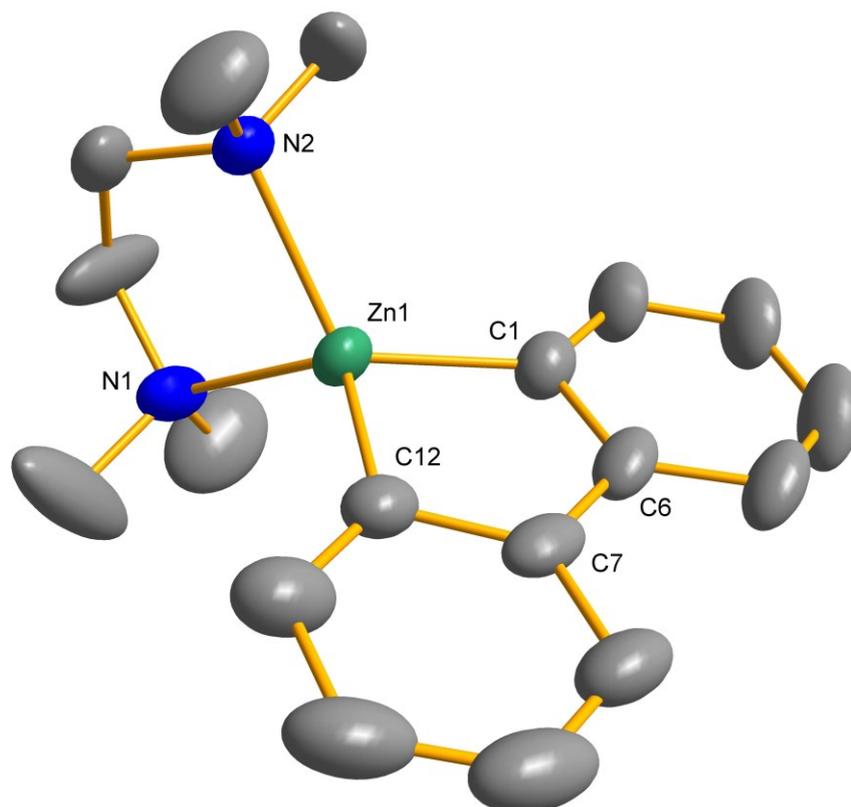


Abbildung 2.4: Molekülansicht von (8). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt und die Rotationsellipsoide auf 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Zn(1)-N(1) 212.6(8), Zn(1)-N(2) 212.0(6), Zn(1)-C(1) 199.5(6), Zn(1)-C(12) 198.2(7), C(1)-C(6) 141.5(1), C(6)-C(7) 150.3(1), C(7)-C(12) 141.6(1); N(1)-Zn(1)-N(2) 84.13(2), N(1)-Zn(1)-C(1) 127.80(2), N(1)-Zn(1)-C(12) 117.17(3), N(2)-Zn(1)-C(1) 118.28(2), N(2)-Zn(1)-C(12) 123.14(3), C(1)-Zn(1)-C(12) 90.4(3)

Die Koordination am Zinkatom entspricht einem stark verzerrten Tetraeder. Der spitze Winkel (N(1)-Zn(1)-N(2) $84.13(2)^{\circ}$) folgt aus der sterischen Abstoßung zwischen dem Biphenyl-Rest und dem tmeda Molekül. Das Zentralatom und das koordinierende tmeda Molekül können sich räumlich nicht weiter annähern, daraus resultiert ein Winkel kleiner als 90° . Durch den größeren Kohlenstoff-Zink-Abstand ($d_{\text{Zn-C}} = 199.5(6)$ pm bzw. $198.2(7)$ pm) in (8) als der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand

in Fluoren ($d_{\text{C-C}(9)} = 150.4 \text{ pm}$)⁴² muss der resultierende Bindungswinkel unweigerlich spitzer ausfallen ($\text{C}(1)\text{-Zn}(1)\text{-C}(12) 90.4(3)^\circ$) als im Fluoren (102.7°)⁴². Die Bindungslänge der Zink-Kohlenstoff-Bindung liegt im normalen Bereich ($d_{\text{Zn-C}} = 198 \text{ pm}$)⁷¹. Die Bindungslängen der Kohlenstoffatome in der Biphenyleinheit ($d_{\text{C}(1)\text{-C}(6)} = 141.5(1) \text{ pm}$, $d_{\text{C}(6)\text{-C}(7)} = 150.3(1) \text{ pm}$, $d_{\text{C}(7)\text{-C}(12)} = 141.6(1) \text{ pm}$) sind deutlich kürzer als normale C-C-Einfachbindungen ($d_{\text{C-C}} = 154 \text{ pm}$), aber erkennbar länger als aromatische C-C-Bindungen ($d_{\text{C-C}} = 139 \text{ pm}$). Der sehr kleine Torsionswinkel ($\text{C}(1)\text{-C}(6)\text{-C}(7)\text{-C}(12) 0.35(1)^\circ$), kann mit dem größeren Abstand des Zinkatoms vom Biphenylsystem erklärt werden. Ebenso liegt das Zinkatom nur $0.17(7) \text{ pm}$ außerhalb der Biphenylebene. Anhand dieser Daten kann man (**8**) als planar ansehen.

2.3.1.4 Quantenchemische Berechnungen zu (**8**)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Verbindung (**8**) (Abbildung 2.4) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹.

Die berechnete Struktur zeigt gute Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Struktur (Tabelle 2.1). Die Abstände sind jedoch größer. Diese Beobachtung wird sich in den folgenden Strukturen wiederholen. Die Unterschiede zwischen berechneter Struktur und Experiment, sind auf die unterschiedlichen Parameter bei der Berechnung und der Röntgenstrukturanalyse zurück zu führen. Da die Berechnung stets in der Gasphase ohne Berücksichtigung von Lösungsmittel- und/oder Kristallpackungseffekten durchgeführt wird. Andererseits hat auch das verwendete Funktional einen Einfluss. Da beim verwendeten BP86-Funktional kein Hartree-Fock-Austausch berücksichtigt wird, überschätzt dieses Bindungslängen bzw. unterschätzt die Bindungsdissoziationsenergien, vor allem bei stark polaren Bindungen.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von **(8)** aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

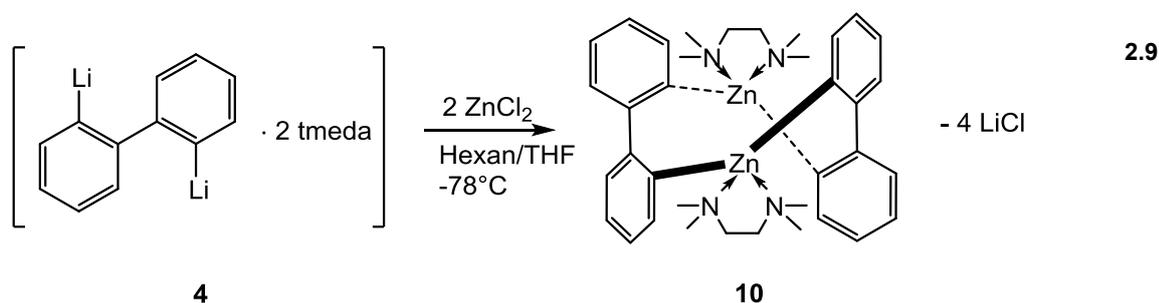
	(8) berechnet	(8) experimentell
Zn(1)-N(1) [pm]	221.0	212.6(8)
Zn(1)-N(2) [pm]	221.1	212.0(6)
Zn(1)-C(1) [pm]	200.5	199.5(6)
Zn(1)-C(12) [pm]	200.5	198.2(7)
C(1)-C(6) [pm]	143.5	141.5(1)
C(6)-C(7) [pm]	151.3	150.3(1)
C(7)-C(12) [pm]	143.5	141.6(1)
(C(1)-C(6)-C(7)-C(12))-Zn(1) [pm]	0.05	0.17(7)

	(8) berechnet	(8) experimentell
N(1)-Zn(1)-N(2) [°]	83.44	84.13(2)
N(1)-Zn(1)-C(1) [°]	122.38	127.80(2)
N(1)-Zn(1)-C(12) [°]	119.78	117.17(3)
N(2)-Zn(1)-C(1) [°]	120.00	118.28(2)
N(2)-Zn(1)-C(12) [°]	121.99	123.14(3)
C(1)-Zn(1)-C(12) [°]	92.63	90.4(3)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12) [°]	0.30	0.35(1)
C(1)Ring-C(7)Ring [°]	0.25	2.09(3)

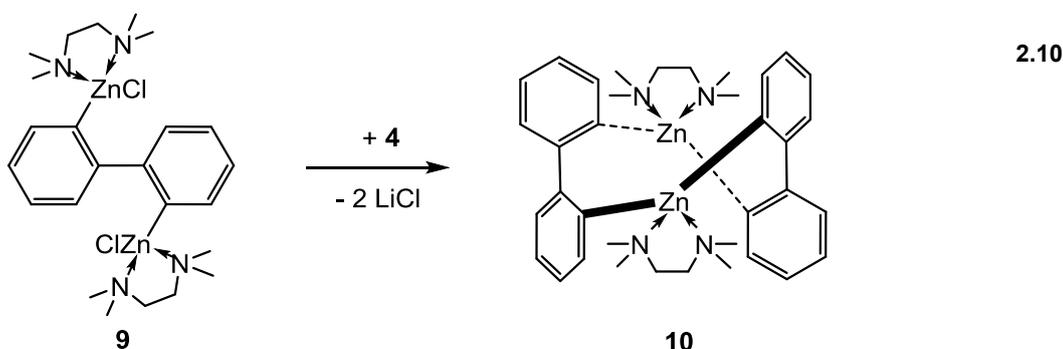
2.3.2 Eine Zweikernige Zinkverbindung (10)

Die Gruppe um *Iyoda* vermutete, dass die Anzahl an Zinkchloridäquivalenten bei der Reaktion (Gleichung 2.8) Einfluss auf die gebildete Zinkspezies hat⁶⁹. Um dem nachzugehen, wurde **(4)** mit 2 Äquivalenten wasserfreiem Zinkchlorid in Hexan/THF bei -78°C umgesetzt (Gleichung 2.9). Nach Zugabe des ZnCl₂ färbte sich die orange Lösung grau und es bildete sich ein Niederschlag. Dabei ist es wichtig eine ausreichende Menge an Lösungsmittel, vor allem THF, zuzugeben. Bei unzureichender Lösungsmittelmenge kann sich ein Feststoff am Kolbenboden absetzen und die Reaktion verläuft nicht vollständig. Nach der Aufarbeitung konnte eine weitere Zinkspezies **(10)** in mässiger Ausbeute (27%) isoliert werden. Bei dieser Spezies sind zwei Biphenyleinheiten über zwei Zinkatome verbrückt. Die Zinkatome verbrücken dabei jeweils die 2- mit der 2'-Position des jeweiligen Biphenylsystems.

Jedes Zinkatom ist, wie auch im 9-Zinkfluoren (**8**), mit einem Molekül tmeda koordiniert.



(**10**) stellt dabei die von *Iyoda* vorgeschlagene zweikernige Zinkspezies (**9**) dar, die mit einem weiteren Äquivalent (**4**) reagiert hat (Gleichung 2.10).



Die Verbindung ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der ebenso wie (**8**) luft- und feuchtigkeitsstabil ist und sich gut in THF und Diethylether löst.

2.3.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von (**10**)

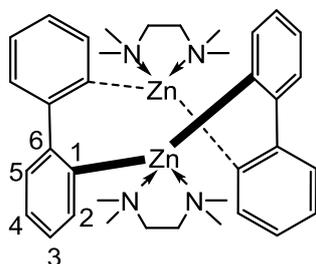


Abbildung 2.5: Nummerierungsschema für (**10**)

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 2.5 gezeigten Nummerierung vorgenommen. Im aromatischen Bereich zeigt das ^1H -Spektrum vier Signale. Die Signale ($\delta = 8.34$ ppm (d, 4H), $\delta = 7.95$ ppm (d, 4H)) können den Wasserstoffatomen an den Kohlenstoffatomen C(2) und C(5) zugeordnet werden.

Die beiden anderen Signale ($\delta = 7.81$ ppm (m, 4H) und $\delta = 7.60$ ppm (m, 4H)) zeigen ein kompliziertes Kopplungsmuster als das erwartete Dublett vom Dublett analog zu (**8**), können aber den Wasserstoffatomen an C(3) und C(4) zugeordnet werden. Die beiden Signale der Wasserstoffatome an C(3) und C(4) sind gegenüber (**8**) leicht tieffeldverschoben. Dies kann auf die unterschiedliche Struktur von (**10**) gegenüber (**8**) erklärt werden. Die Signale von (**10**) sind gegenüber (**4**) hochfeldverschoben. Dies erklärt sich mit der Abnahme des ionischen Charakters von (**10**) gegenüber (**4**). Im aliphatischen Bereich zeigt das ^1H -Spektrum zwei Singuletts ($\delta = 1.83$ ppm (s, 24H), $\delta = 1.67$ ppm (s, 8H)), diese können den Methyl- und Methylengruppen des koordinierenden tmeda Moleküls zugeordnet werden. Dies deckt sich mit den Werten für (**8**). Aufgrund der Koordination an das Zinkatom sind die Signale, gegenüber freiem tmeda ($\delta = 2.10$ ppm (12H), $\delta = 3.28$ ppm (4H)), hochfeldverschoben. Durch das ^1H -Spektrum liegt nahe, dass (**10**) symmetrisch aufgebaut ist, da für insgesamt 16 aromatische Wasserstoffatome nur vier Signale im aromatischen Bereich gefunden werden.

Das ^{13}C -Spektrum zeigt sechs Signale, die für das symmetrisch aufgebaute Molekül erwartet werden. Durch Vergleich mit dem DEPT-135 Experiment, konnten die Signale bei $\delta = 159.6$ ppm (C(1)) und $\delta = 154.6$ ppm (C(6)) den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Durch einen Vergleich mit Bis[2,4,6-tri(*tert*-butyl)phenyl]zink⁷⁰ lässt sich das Signal bei $\delta = 159.6$ ppm dem Kohlenstoffatom C(1) zuordnen. Die Signale bei $\delta = 139.2$ ppm, 129.0 ppm, 128.9 ppm und 127.1 ppm sind den übrigen Kohlenstoffatomen C(2)-C(5) zu zuordnen. Die Signale im aliphatischen Bereich bei $\delta = 57.1$ ppm (CH_2) und $\delta = 47.7$ ppm (CH_3) stammen vom koordinativ gebundenen tmeda Molekül.

2.3.2.2 Kristallstrukturanalyse von (10)

(10) kristallisiert bei -25°C zusammen mit Toluol als farblose Prismen in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$, $Z = 4$. Die Verbindung besteht aus zwei Biphenyleneinheiten die jeweils an der 2,2'-Position (C(1), C(7)) über ein Zinkatom verbrückt sind. Das jeweilige Zinkatom, verbrückt jeweils C(1) mit C(7). Zusätzlich ist jedes Zinkatom von einem tmeda Molekül koordiniert (Abbildung 2.6).

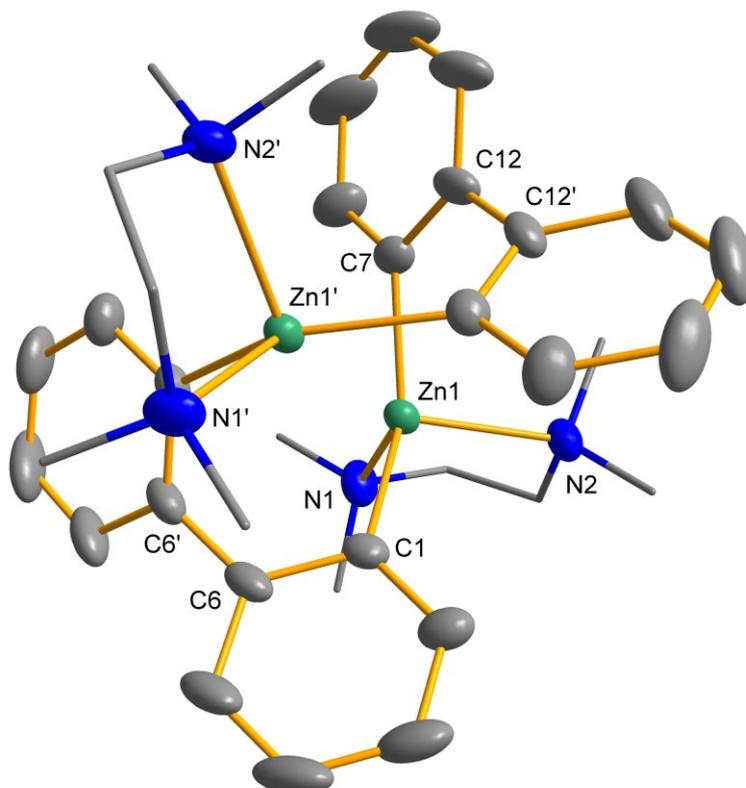


Abbildung 2.6: Molekülansicht von (10). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Zn(1)-C(1) 203.7(2), Zn(1)-C(7) 203.8(2), Zn(1)-N(1) 233.6(7), Zn(1)-N(2) 235.2(2); N(1)-Zn(1)-N(2) 78.44(6), N(1)-Zn(1)-C(1) 99.76(7), N(1)-Zn(1)-C(7) 110.48(6), N(2)-Zn(1)-C(1) 109.57(6), N(2)-Zn(1)-C(7) 99.03(6), C(1)-Zn(1)-C(7) 141.88(7)

Die Zink-Kohlenstoff-Bindungen ($d_{\text{Zn-C}} = 203.7(2)$ bzw. $203.8(2)$ pm) sind länger als die in (8) und die durchschnittliche Zink-Kohlenstoff-Bindungslänge ($d_{\text{Zn-C}} = 199$ pm)⁷¹. Die Koordination am Zinkatom entspricht einem verzerrten Tetraeder. Der spitze Winkel (N(1)-Zn(1)-N(2) $78.44(6)^{\circ}$) folgt aus der sterischen Abstoßung zwischen der Biphenyl-Reste und dem tmeda Molekül. Im Gegensatz zu (8), ist der Winkel (C(1)-Zn(1)-C(12) $141.88(7)^{\circ}$) sehr aufgeweitet. Die Zink-Stickstoff-Bindungslänge ($d_{\text{Zn-N}} = 233.6(7)^{\circ}$, $235.2(2)^{\circ}$) ist deutlich länger als in (8). Diese

beiden Effekte lassen sich durch die Bindung von zwei Biphenylresten an das Zinkatom erklären. Das Zentralatom und das koordinierende tmeda Molekül können sich räumlich nicht weiter annähern, daraus resultiert der spitze Winkel (N(1)-Zn(1)-N(2) 78.44(6)°) und die längeren Zink-Stickstoff-Bindungen. Der weite Winkel (C(1)-Zn(1)-C(12) 141.88(7)°) resultiert daraus, dass in (10) keine Fluorenstruktur vorliegt, sondern zwei gebundene Biphenylreste.

2.3.2.3 Quantenchemische Berechnungen zu der Verbindung (10)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Zink-Verbindung (10) (Abbildung 2.6) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹. Die berechnete Struktur zeigt gute Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Struktur (Tabelle 2.2), aber wie zuvor beschrieben sind die berechneten Werte länger.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (10) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(10) berechnet	(10) experimentell
Zn(1)-C(1)	204.3	203.7(2)
Zn(1)-C(7)	204.4	203.8(2)
Zn(1)-N(1)	246.2	233.6(7)
Zn(1)-N(2)	246.5	235.2(2)
<hr/>		
	(10) berechnet	(10) experimentell
N(1)-Zn(1)-N(2)	76.85	78.44(6)
N(1)-Zn(1)-C(1)	96.53	99.76(7)
N(1)-Zn(1)-C(7)	109.92	110.48(6)
N(2)-Zn(1)-C(1)	109.93	109.57(6)
N(2)-Zn(1)-C(7)	96.62	99.03(6)
C(1)-Zn(1)-C(7)	146.21	141.88(7)
C(1)Ring-C(6')Ring	46.12	48.55(6)
C(7)Ring-C(12')Ring	46.30	52.20(6)

2.3.2.4 Fazit

Das 9-Zinkafluoren (**8**) wurde analog zu der von *Williams* postulierten Reaktion dargestellt. Die Verbindung konnte erstmals isoliert und charakterisiert werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Menge der eingesetzten Zinkchloridäquivalente Einfluss auf die gebildete Verbindung hat.

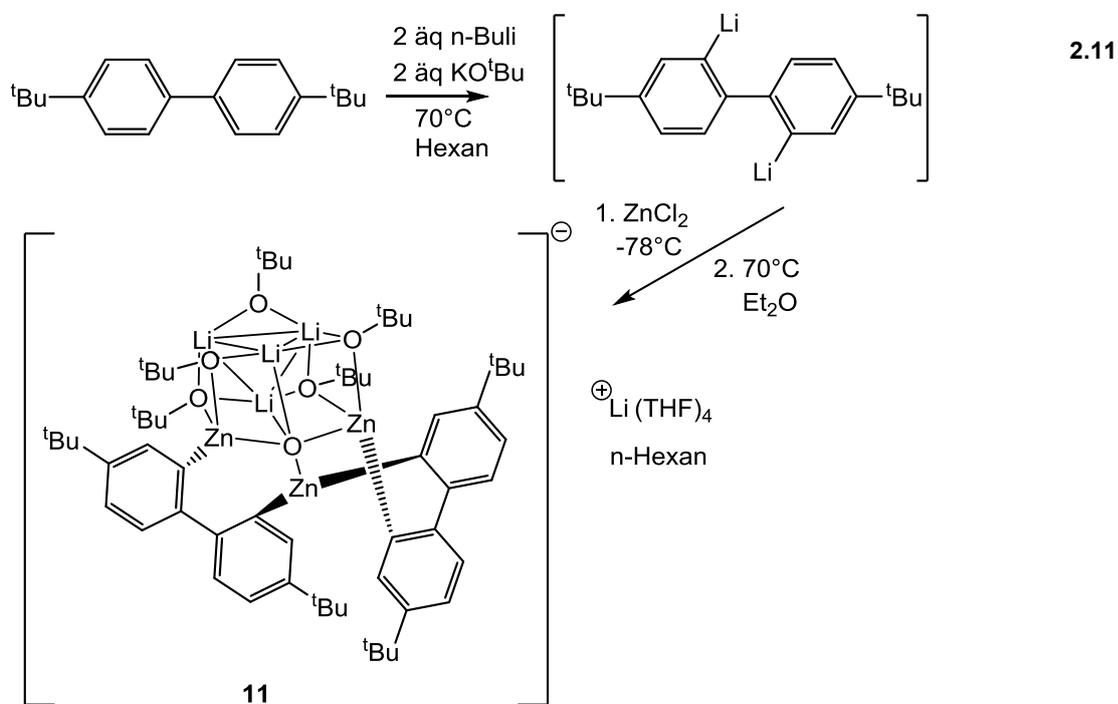
2.3.3 Zinkafluorene über lithiiertes Biphenyl nach Lochmann-Schlosser

Da bei der vorgestellten Synthese von (**8**) das Zinkatom immer von tmeda koordiniert ist, stellte sich die Frage, ob durch eine tmeda-freie Reaktionsführung, reines 9-Zinkafluoren darstellbar wäre. Dafür wurde die Lithiierung von Biphenyl mit Lochmann-Schlosser-Base gewählt^{64,65}. Analog zu der Silafluorensynthese von *Wagner*⁵² wurde 4,4'-Di-*tert*-butyl-Biphenyl anstelle von Biphenyl eingesetzt. Der direkte Umsatz mit Zinkchlorid lieferte nicht (**8**) sondern die dreikernige Zinkverbindung (**11**).

2.3.3.1 Synthese von $[(\text{Li}_4\text{Zn}_3\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_5)(^t\text{BuBiph})_2]^- \text{Li}^+(\text{THF})_4$ (**11**)

4,4'-Di-*tert*-butyl-biphenyl wurde mit Lochmann – Schlosser – Base behandelt. Die violette Lösung wurde bei 70°C über Nacht unter Rückfluss gekocht. Danach wurde die Reaktionslösung bei -78°C mit 1.1 Äquivalenten wasserfreiem ZnCl_2 versetzt. Die violette Lösung wurde über Nacht gerührt und anschließend noch 24h refluxiert. Dabei bildete sich ein weißer Feststoff. Die Reaktionslösung wurde mit 40 ml Diethylether versetzt um das zugegebene Zinkchlorid vollständig zu lösen. Die Reaktionslösung wurde wieder auf 70°C erhitzt. Nach 18h wurde die gelbe Lösung vom entstandenen grauen Niederschlag getrennt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum auf ein Viertel eingengt.

Es bildete sich Verbindung **(11)**, ein anionischer $[(Li_4Zn_3O(O^tBu)_5)(^tBuBiph)_2]^-$ Cluster mit $Li^+(THF)_4$ als Gegenion (Gleichung 2.11). Offenbar wird selektiv LiO^tBu eingebaut und das schwerlösliche KCl gebildet welches als weißer Niederschlag ausfällt. Dies passt zur eingesetzten Lochmann-Schlosser-Base^{64,65}.



(11) ist ein farbloser, kristalliner feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

2.3.3.2 Kristallstrukturanalyse von (11)

(11) (Abbildung 2.7) kristallisiert mit n-Hexan bei -25°C als Prismen, der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$, $Z = 2$. Kernstück der Verbindung (11) ist ein nicht vollständig geschlossener Lithiumtetraeder, bei dem fünf Kanten von *tert*-Butoxygruppen überbrückt sind. Eine Zn_3O -Einheit ist über der sechsten Kante angebunden. Die Zinkatome sind weiterhin an die 2,2'-Positionen (C(6), C(17), C(18) C(29)) der Biphenylreste gebunden. Der Käfig ist einfach negativ geladen. Als Gegenion fungiert ein Lithiumatom, das von vier THF-Molekülen koordiniert ist.

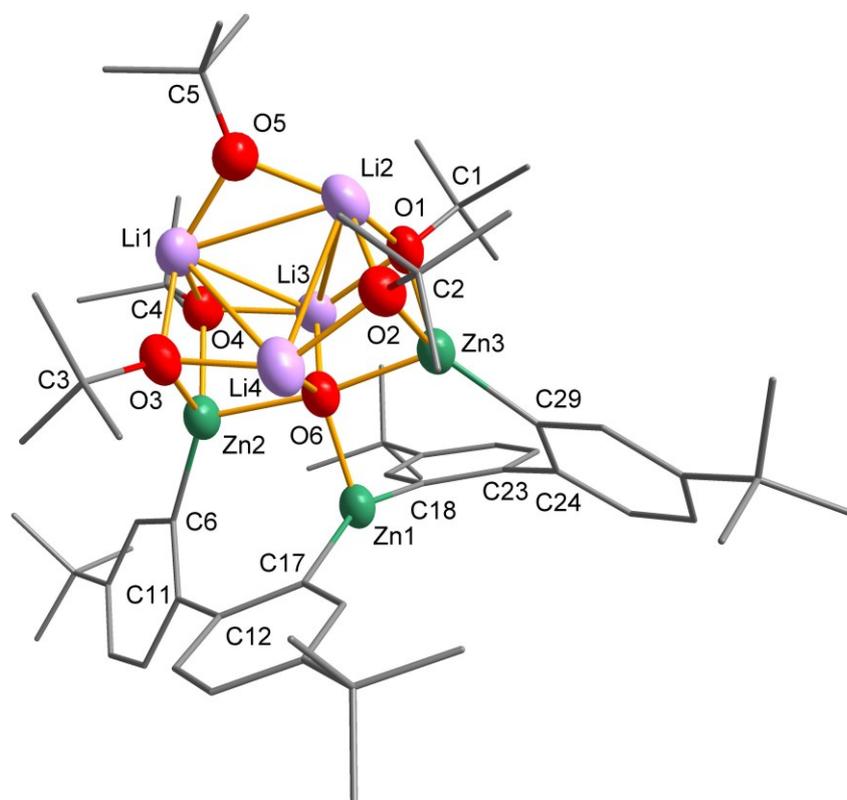


Abbildung 2.7: Molekülansicht des anionischen Käfigs von (11). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Li(1)-Li(2) 279.4(1), Li(1)-Li(3) 287.1(1), Li(1)-Li(4) 278.9(2), Li(2)-Li(3) 281.4(1), Li(2)-Li(4) 284.8(1), Li(3)-Li(4) 316.7(1); Li(1)-Li(2)-Li(3) 61.59(3), Li(1)-Li(2)-Li(4) 59.24(3), Li(1)-Li(3)-Li(2) 58.86(3), Li(1)-Li(4)-Li(2) 59.42(3), Li(2)-Li(1)-Li(4) 61.34(3), Li(2)-Li(1)-Li(3) 59.55(3), Li(3)-Li(1)-Li(4) 68.03(3), Li(3)-Li(2)-Li(4) 68.01(3), Li(1)-Li(3)-Li(4) 54.75(3), Li(1)-Li(4)-Li(3) 57.22(3), Li(2)-Li(3)-Li(4) 56.50(3), Li(2)-Li(4)-Li(3) 55.49(3), Li(1)-O(5)-Li(2) 100.49(4), Li(1)-O(4)-Li(3) 95.87(4), Li(1)-O(3)-Li(4) 93.54(4), Li(2)-O(3)-Li(3) 94.32(4), Li(2)-O(2)-Li(4) 95.88(4), Li(3)-O(6)-Li(4) 116.15(4)

Die *t*BuO-überbrückten Kanten der Li_4 -Einheit sind kürzer ($d_{\text{O-Li-Li}} = 282.3 \text{ pm}$) als die oxoverbrückte Kante ($d_{\text{Li-Li}} = 316.7(1) \text{ pm}$). Die Winkel der Begrenzungsflächen des Tetraeders liegen zwischen $65 - 80^{\circ}$ und somit teilweise nahe an dem

Begrenzungsflächenwinkel eines idealen Tetraeders, der 70.53° entspricht. Die Winkel der einzelnen Lithiumatome untereinander liegen zwischen $58 - 68^\circ$. Damit weichen sie teilweise vom idealen Winkel eines gleichseitigen Dreiecks, mit 60° , ab.

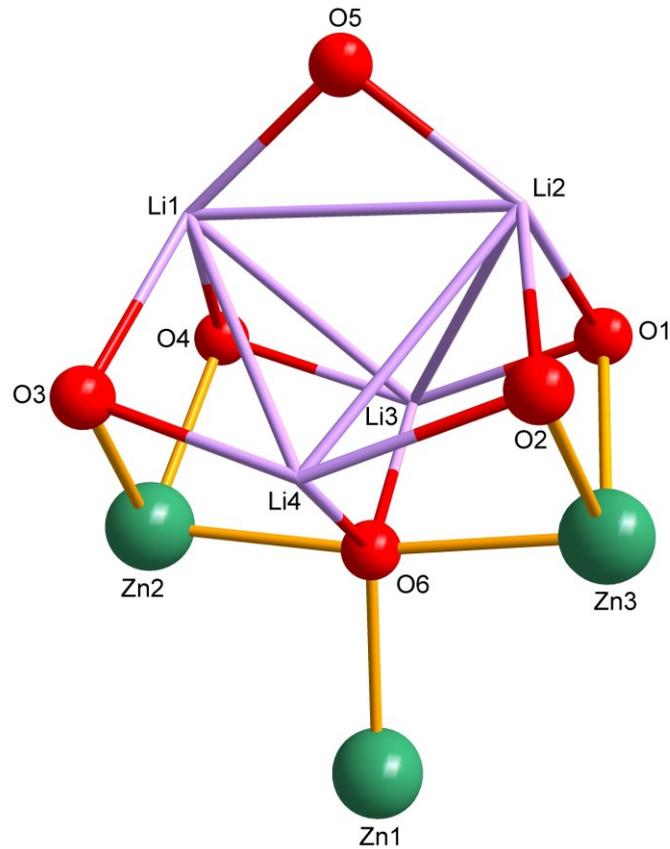


Abbildung 2.8: Molekülansicht des unvollständig geschlossenen Lithiumtetraeders, mit den umgebenden Zink- und Sauerstoffatomen, aus Verbindung (**11**), *tert*-Butyl- und 4,4'-Di-*tert*-butyl-1,1'-biphenylreste nicht abgebildet

Die Lithium-Sauerstoff-Abstände (Tabelle 2.3) liegen im erwarteten Bereich. Leichte Abweichungen lassen sich durch chemische Umgebung und die Raumbfüllung erklären, weiterhin sind diese Bindungen eher ionischer Natur.

Tabelle 2.3: Abstände der Lithium-Sauerstoffatome von Verbindung (11)

Li(1)-O(3) [pm]	192.3(1)
Li(1)-O(4) [pm]	197.8(1)
Li(1)-O(5) [pm]	181.3(1)
Li(2)-O(1) [pm]	194.9(1)
Li(4)-O(2) [pm]	192.3(1)
Li(2)-O(2) [pm]	182.2(1)
Li(2)-O(5) [pm]	188.9(1)
Li(3)-O(1) [pm]	188.9(1)
Li(3)-O(4) [pm]	185.2(1)
Li(3)-O(6) [pm]	191.3(1)
Li(4)-O(3) [pm]	190.5(1)
Li(4)-O(6) [pm]	188.0(1)

Die der Zink-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 197 - 206 pm (Tabelle 2.4). Dabei sind die Zink-Sauerstoff-Abstände in der Zn₃O-Einheit am kürzesten.

Tabelle 2.4: Abstände der Zink-Sauerstoffatome von Verbindung (11)

Zn(1)-O(6) [pm]	197.3(1)
Zn(2)-O(3) [pm]	200.4(1)
Zn(2)-O(4) [pm]	203.7(1)
Zn(2)-O(6) [pm]	201.1(1)
Zn(3)-O(1) [pm]	202.1(1)
Zn(3)-O(2) [pm]	206.8(1)
Zn(3)-O(6) [pm]	199.2(1)

Die äquatorial angeordneten Sauerstoffatome O(1)-O(4) spannen mit den Lithiumatomen einen Winkel von 93 - 95° auf. Dieser Winkel entsteht auch durch die gegenseitige, sterische Abstoßung der *tert*-Butylgruppen an den Sauerstoffatomen. Die axial angeordneten Sauerstoffatome O(5) und O(6) hingegen bilden einen Winkel von 100.49(4)° bzw. 116.15(4)°. Das Sauerstoffatom O(6) ist von drei Zinkatomen umgeben. Der Winkel (Zn(2)-O(6)-Zn(3) 170.71(2)°) ist ein fast gestreckter Winkel (180°). Die beiden anderen Zink-Sauerstoff-Winkel (Zn(1)-O(6)-Zn(2) 93.77(1), Zn(1)-O(6)-Zn(3) 95.51(1)°) sind dagegen fast rechtwinklig. Das Sauerstoffatom O(6) kann

als zweifach negativ betrachtet werden, diese chemische Umgebung führt dazu, dass die Lithiumatome Li(3) und Li(4) auseinander geschoben werden und so der Winkel (Li(3)-O(6)-Li(4) 116.15(4)°) verbreitert wird. In Tabelle 2.5 sind die Winkel der umgebenden Sauerstoff- und Zinkatome des Lithiumtetraeders aufgeführt.

Tabelle 2.5: Winkel der umgebenden Sauerstoff- und Zinkatome des Lithiumtetraeders

Li(1)-O(5)-Li(2) [°]	100.49(4)
Li(1)-O(4)-Li(3) [°]	95.87(4)
Li(1)-O(3)-Li(4) [°]	93.54(4)
Li(2)-O(3)-Li(3) [°]	94.32(4)
Li(2)-O(2)-Li(4) [°]	95.88(4)
Li(3)-O(6)-Li(4) [°]	116.15(4)
O(3)-Zn(2)-O(4) [°]	88.56(1)
O(3)-Zn(2)-O(6) [°]	88.52(1)
O(4)-Zn(2)-O(6) [°]	86.97(1)
O(1)-Zn(3)-O(2) [°]	88.40(1)
O(1)-Zn(3)-O(6) [°]	87.83(1)
O(2)-Zn(3)-O(6) [°]	86.59(1)
Zn(1)-O(6)-Zn(2) [°]	93.77(1)
Zn(1)-O(6)-Zn(3) [°]	95.51(1)
Li(1)-O(3)-Zn(2) [°]	90.27(3)
Li(1)-O(4)-Zn(2) [°]	87.75(3)
O(3)-Zn(2)-C(6) [°]	129.89(2)
O(4)-Zn(2)-C(6) [°]	129.02(2)
Li(2)-O(1)-Zn(3) [°]	88.40(3)
Li(2)-O(2)-Zn(3) [°]	87.76(3)
O(1)-Zn(3)-C(29) [°]	130.92(2)
O(2)-Zn(3)-C(29) [°]	127.05(2)
Zn(1)-O(6)-Li(3) [°]	123.91(3)
Zn(1)-O(6)-Li(4) [°]	119.90(3)
Zn(1)-O(6)-Zn(2) [°]	93.77(1)
Zn(1)-O(6)-Zn(3) [°]	95.51(1)
O(4)-Li(3)-O(6) [°]	96.29(4)
O(1)-Li(3)-O(6) [°]	96.15(4)
O(1)-Li(3)-O(4) [°]	140.33(5)
O(2)-Li(4)-O(3) [°]	141.05(5)
O(3)-Li(4)-O(6) [°]	95.51(4)
O(2)-Li(4)-O(6) [°]	94.48(4)
C(17)-Zn(1)-C(18) [°]	154.21(2)

Zn(2)-O(6)-Li(3) [°]	87.30(3)
Zn(2)-O(6)-Li(4) [°]	86.54(3)
Zn(2)-O(6)-Zn(3) [°]	170.71(2)
Zn(3)-O(6)-Li(3) [°]	87.18(3)
Zn(3)-O(6)-Li(4) [°]	89.18(3)
Zn(2)-O(3)-Li(4) [°]	86.08(3)
Zn(2)-O(4)-Li(3) [°]	85.58(3)
Zn(3)-O(1)-Li(2) [°]	88.40(3)
Zn(3)-O(1)-Li(3) [°]	85.35(3)

Die Zinkatome sind über die 2,2'-Position (C(6), C(17), C(18) C(29)) der zwei 4,4'-Di-*tert*-butyl-Biphenyleinheiten verbunden. Die Werte der Zink-Kohlenstoff-Abstände sind etwas kürzer als die erwarteten 199 pm⁷¹. Dies resultiert aus der Raumfüllung und Kristallpackungseffekten In Tabelle 2.6 sind die Abstände der Zink-Kohlenstoffatome aufgeführt.

Tabelle 2.6: Bindungslängen der Zinkatom-Kohlenstoffatome von Verbindung (11)

Zn(1)-C(17) [pm]	197.4(1)
Zn(1)-C(18) [pm]	197.4(1)
Zn(2)-C(6) [pm]	195.3(1)
Zn(3)-C(29) [pm]	197.6(1)

Die beiden 4,4'-Di-*tert*-butyl-biphenyleinheiten sind nicht planar, sondern um 49.20(2)° bzw. 50.57(1)° zueinander verdreht Tabelle 2.7.

Tabelle 2.7: Winkel der 4,4'-Di-*tert*-butyl-biphenyleinheiten von Verbindung (11)

C(6)-C(11)-C(12)-C(17) [°]	50.44(7)
C(18)-C(23)-C(24)-C(29) [°]	50.77(7)
C(6)Ring-C(7)Ring [°]	49.20(2)
C(18)Ring-C(24)Ring [°]	50.57(1)

Die Abstände der Sauerstoffatome zu den Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppen liegen im Bereich von 139 – 144 pm und damit im erwarteten Bereich von 143 pm. Lediglich die O(5)-C(5)-Bindung liegt mit 139.1(1) pm leicht unter dem erwarteten Wert. Die Abweichungen lassen sich durch die Koordination des Sauerstoffatoms an mehrere Atome erklären.

In Tabelle 2.8 sind die Abstände der Sauerstoff-Kohlenstoffatome aufgeführt.

Tabelle 2.8: Abstände der 4,4'-di-*tert*-butyl-Biphenyleinheiten von Verbindung (**11**)

O(1)-C(1) [pm]	142.8(1)
O(2)-C(2) [pm]	143.8(1)
O(3)-C(3) [pm]	144.6(1)
O(4)-C(4) [pm]	141.4(1)
O(5)-C(5) [pm]	139.1(1)

2.3.3.3 Vergleich mit anderen Li-Tetraedern

Um die Abstände und Winkel besser einzuschätzen, wird Verbindung (**11**) mit Methyllithium [MeLi • THF]₄ (**A**), (2-Methoxyphenyl)lithium [LiPhOMe]₄ (**B**) und (2,6-Dimethoxyphenyl)lithium [LiPh(OMe)₂]₄ (**C**), als Beispiele für Lithiumtetraeder verglichen. In Tabelle 2.9 sind die Abstände der verglichenen Lithiumtetraeder aufgeführt.

Tabelle 2.9: Vergleich der Li-Li-Abstände von (**11**) mit Li-Tetraedern

	(11)	(A)	(B)	(C)
Li(1)-Li(2) [pm]	279.4(1)	250.4(1)	250.4(2)	279.0(1)
Li(1)-Li(3) [pm]	287.1(1)	252.3(1)	259.2(1)	264.4(1)
Li(1)-Li(4) [pm]	278.9(2)	248.9(1)	269.0(2)	258.1(1)
Li(2)-Li(3) [pm]	281.4(1)	248.9(1)	260.3(1)	259.3(2)
Li(2)-Li(4) [pm]	284.8(1)	252.3(1)	265.3(2)	272.6(2)
Li(3)-Li(4) [pm]	316.7(1)	250.2(1)	265.7(1)	270.5(1)
Ø Li-Li [pm]	282.3	250.5	261.7	267.3

Bei den Durchschnittswerten der Abstände wurde bei (**11**) der Abstand von Li(3)-Li(4) nicht berücksichtigt, da zwischen diesen beiden Atomen im Kristall der Abstand signifikant größer ist als bei den restlichen Abständen. Im Vergleich lässt sich sagen, dass die Abstände der Lithiumatome untereinander in Verbindung (**11**) größer sind als die der Vergleichsstrukturen. Dies kann durch die unterschiedliche Koordination der Sauerstoffatome an die Lithiumstruktur erklärt werden. Während bei (**11**) die Sauerstoffatome der Butoxygruppen über die Kanten verbrücken, stehen die Methylgruppen bei (**A**) auf den Flächen des Tetraeders. Weiterhin zeigt sich das die Abstände von der chemischen Umgebung des Tetraeders abhängt.

2.3.4 Fazit

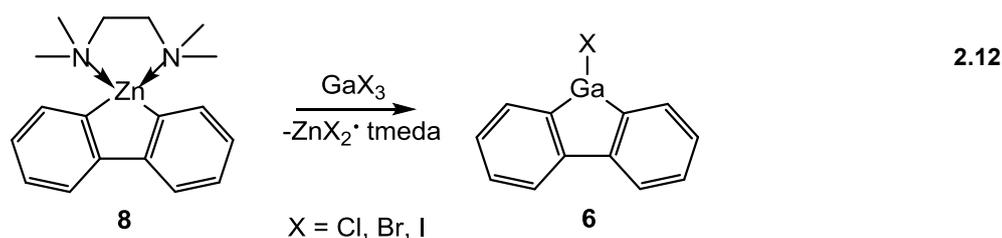
Der direkte Umsatz des lithiierten Biphenyls mit Zinkchlorid ohne vorherige Aufarbeitung liefert nicht die gewünschte Verbindung. Durch die verschiedensten Reaktionsfragmente ist keine saubere Reaktionsführung zu erwarten. Dies zeigt, dass die Lithiierung über die n-BuLi/tmeda-Variante, trotz tmeda, praktikabler ist.

2.4 Transmetallierung mit 9-Zinkafluoren (8)

(8) wurde auf seine Fähigkeit zur Transmetallierung mit Galliumverbindungen untersucht. Dabei wurden verschiedene Galliumspezies, wie GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), GaBr , "Gal" und RGaCl_2 eingesetzt.

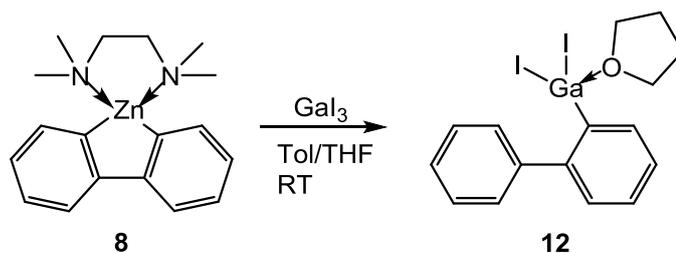
2.4.1 Transmetallierung von 9-Zinkafluoren mit GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Als erstes wurde der Umsatz von (8) mit Gallium(III)halogeniden untersucht. Ziel war es, durch die Transmetallierung eine Syntheseroute zur Gewinnung von 9-Halogeno-9-gallafluorenen zu etablieren (Gleichung 2.12).



GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Toluol wurde bei Raumtemperatur mit (8) in THF umgesetzt. Nach Rühren über Nacht wurde die gelbe Lösung vom entstandenen Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum auf ein Viertel des Anfangsvolumens eingeeengt. Aus den Reaktionslösungen von GaCl_3 und GaBr_3 konnte aber kein Hinweis auf eine Bildung des gewünschten 9-Halogeno-9-gallafluorens gefunden werden.

Beim Umsatz von GaI_3 mit (8) konnte zwar nicht das gewünschte 9-Iodo-9-gallafluoren sondern [1,1'-biphenyl]-2-yl-galliumdiiodid (12) isoliert werden (Gleichung 2.13), bei dem das ursprünglich dimetallierte Biphenyl einfach protoniert wurde. Dies kann evtl. auf Spuren von HI aus dem GaI_3 zurückgeführt werden.



(12) ist ein farbloser, kristalliner Feststoff der sich gut in Toluol löst. Die Verbindung ist hydrolyseanfällig.

2.4.1.1 Spektroskopische Charakterisierung von (12)

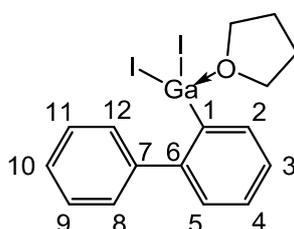


Abbildung 2.9: Nummerierungsschema für (12)

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 2.9 gezeigten Nummerierung vorgenommen. Im aromatischen Bereich zeigt das ^1H -Spektrum sechs Signale. Die beiden Dubletts bei ($\delta = 7.95$ ppm (d, 1H, $^3J = 7.06$ Hz), 7.57 ppm (d, 1H, $^3J = 7.57$ Hz) können den Wasserstoffatomen an C(2) bzw. C(5) zugeordnet werden. Das Dublett bei $\delta = 7.55$ ppm (d, 2H, $^3J = 7.17$ Hz) kann den isochronen Wasserstoffatomen an C(8)/C(12) zugeordnet werden. Die Signale ($\delta = 7.34 - 7.32$ ppm (m, 2H), $\delta = 7.29 - 7.27$ ppm (m, 2H)) bilden ein Multiplett. Diese Signale können den Wasserstoffatomen an C(3)/(4) bzw. C(9)/(11) zugeordnet werden. Die Wasserstoffatome an C(9)/(11) sind isochron, was das Integral von 2H erklärt, die Signale der anderen beiden Wasserstoffatome an C(3)/(4) scheinen zusammenzufallen und bilden so ein komplexeres Signal, mit der Intensität 2H, als die erwarteten Dubletts vom Dublett. Das Signal bei $\delta = 7.13$ ppm („t“, 1H, $^3J = 7.67$ Hz) bildet ein Dublett vom Dublett, das aber aufgrund der isochronen Wasserstoffatome an C(9)/(11) zu einem Triplet zusammenfällt und kann dem Wasserstoffatom an C(10) zugeordnet werden. Im aliphatischen Bereich zeigt das ^1H -Spektrum zwei Signale bei $\delta = 3.51$ ppm (m, 4H) und $\delta = 1.08$ ppm (m, 4H), welche vom koordinierten THF stammen. Diese sind gegenüber freiem THF ($\delta = 3.01$

ppm und 0.87 ppm) tieffeldverschoben, was auf die Koordination an das Galliumatom zurückzuführen ist.

Das ^{13}C -Spektrum zeigt zehn Signale, die für das Molekül erwartet werden. Durch Vergleich mit dem DEPT-135 Experiment, konnten die Signale bei $\delta = 142.1$ ppm, $\delta = 139.0$ und $\delta = 138.8$ ppm den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Durch Vergleich mit (**13**)⁵⁹ konnte dem Kohlenstoffatom C(1), das an das Galliumatom gebunden ist, kann das Signal bei $\delta = 142.1$ ppm zugeordnet werden. Durch die beiden Iodatome am Galliumatom, wird das Kohlenstoffatom C(1) abgeschirmt und so gegenüber den Gallfluorenen hochfeldverschoben. Die beiden anderen Signale können den quartären Kohlenstoffatomen C(6) und C(7) zugeordnet werden. Die Signale bei $\delta = 137.8$ ppm, 131.8 ppm, 130.3 ppm, 129.4 ppm, 129.3 ppm, 127.9 ppm und 127.8 ppm sind den übrigen Kohlenstoffatomen zu zuordnen. Die Signale im aliphatischen Bereich bei $\delta = 70.5$ ppm (CH_2) und $\delta = 25.4$ ppm (CH_2) stammen vom koordinativ gebundenen THF Molekül.

2.4.1.2 Kristallstrukturanalyse von (12)

(12) kristallisiert aus einer THF Lösung bei -25°C als farblose Prismen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$. Das Galliumatom ist über eine ortho-Position (C(1)) mit dem Biphenylrest verbunden. Durch die beiden Iodatome und einem THF-Molekül ist das Galliumatom so vierfach koordiniert (Abbildung 2.10).

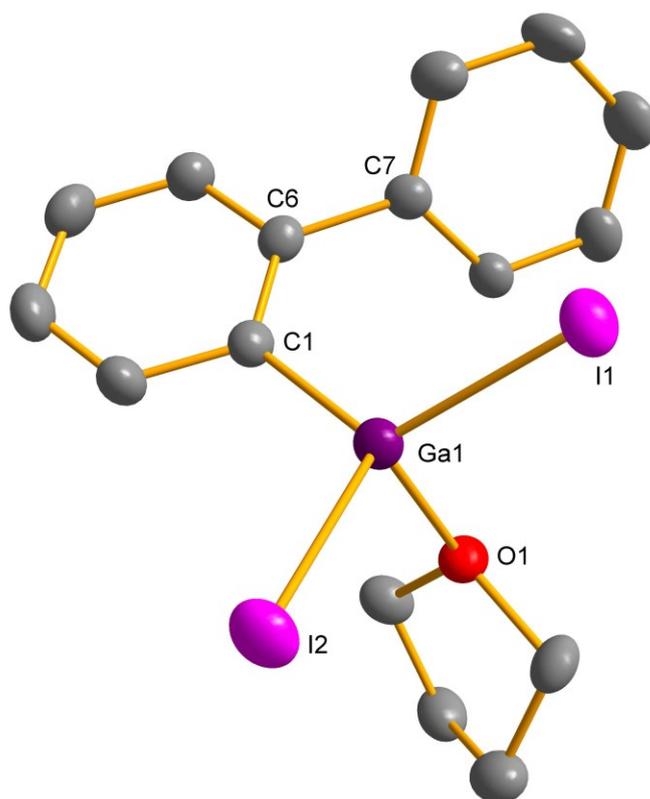


Abbildung 2.10: Molekülansicht von (12). Wasserstoffatome zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-C(1) 196.9(6), Ga(1)-I(1) 252.1(9), Ga(1)-I(2) 255.6(7), Ga(1)-O(1) 198.4(3), C(1)-C(6) 140.1(7), C(6)-C(7) 150.2(7); I(1)-Ga(1)-I(2) 109.42(2), I(1)-Ga(1)-O(1) 102.0(9), I(1)-Ga(1)-C(1) 120.4(2), I(2)-Ga(1)-C(1) 113.63(1), I(2)-Ga(1)-O(1) 99.70(8), C(1)-Ga(1)-O(1) 109.01(2), C(1)Ring-C(7)Ring 52.60(2)

Der Winkel (I(1)-Ga(1)-I(2) $109.42(2)^{\circ}$) entspricht dem Tetraederwinkel. Die anderen Winkel weichen etwas vom idealen Tetraederwinkel ab. Die beiden Ringe des Biphenylsystems sind um $52.60(2)^{\circ}$ verdreht.

2.4.1.3 Quantenchemische Berechnungen zu der Verbindung (12)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Gallium-Verbindung (12) (Abbildung 2.10) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹.

Die berechnete Struktur zeigt, mit Ausnahme der Gallium-Lewis-Base Bindung, gute Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Struktur (Tabelle 2.10).

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von **(12)** aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(12) berechnet	(12) experimentell
Ga(1)-C(1) [pm]	199.2	196.9(6)
Ga(1)-I(1) [pm]	257.1	252.1(9)
Ga(1)-I(2) [pm]	259.0	255.6(7)
Ga(1)-O(1) [pm]	207.4	198.4(3)
C(1)-C(6) [pm]	142.6	140.1(7)
C(6)-C(7) [pm]	149.3	150.2(7)

	(12) berechnet	(12) experimentell
I(1)-Ga(1)-I(2) [°]	110.14	109.42(2)
I(1)-Ga(1)-O(1) [°]	102.6	102.0(9)
I(1)-Ga(1)-C(1) [°]	121.72	120.4(2)
I(2)-Ga(1)-C(1) [°]	113.74	113.63(1)
I(2)-Ga(1)-O(1) [°]	97.77	99.70(8)
C(1)-Ga(1)-O(1) [°]	107.33	109.01(2)
C(1)Ring-C(7)Ring [°]	49.79	52.60(2)

2.4.1.4 Fazit

Die Reaktion von GaI₃ mit 9-Zinkfluoren liefert hier nicht das gewünschte 9-Iodo-9-gallafluoren sondern ein [1,1'-biphenyl]-2-yl-galliumdiiodid (**12**). Diese Verbindung stellt ein Derivat einer Zwischenstufe auf dem Weg zum 9-Iod-9-gallafluoren dar, wobei die zweite ortho-Position protoniert wurde. Die Gründe dafür müssten gesondert untersucht werden. Doch zeigt sich prinzipiell die Fähigkeit zum Zink-/Galliumaustausch. Dieser wird im Kapitel 4 weiter untersucht.

2.5 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

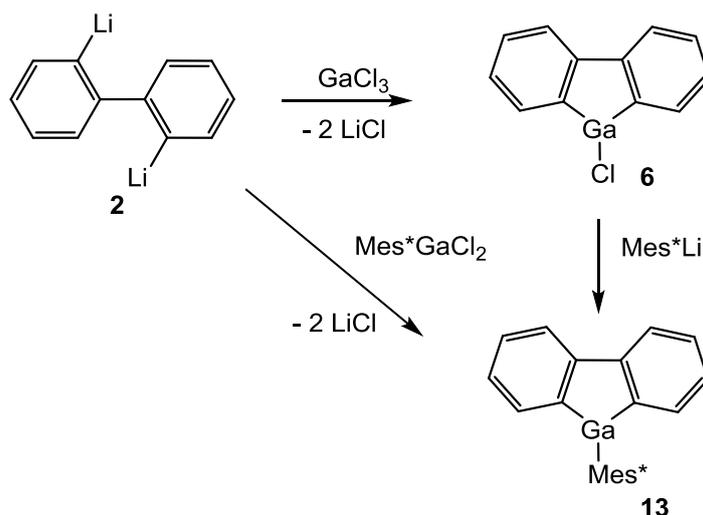
Die Synthese von 9-Gallafluorenderivaten über den Austausch mit Silafluorenen (**5**) führte nicht zum Erfolg, da anstatt des Biphenyl-Restes nur eine Methylgruppe auf das Galliumatom übertragen wurde.

Im Rahmen der durchgeführten Versuche konnte 9-Zinkfluoren (**8**) erstmals isoliert und charakterisiert werden. Weiterhin konnte die Annahme von *Iyoda et al.* über die

Abhängigkeit des gebildeten Zinkprodukts von der Anzahl der eingesetzten ZnCl_2 Äquivalente teilweise bestätigt werden. In diesem Zusammenhang konnte ein gemischter anionischer Cluster aus 4,4'-Di-*tert*-butyl-Biphenylzink und LiO^tBu , mit einem „Butterfly“-artigen Li_4 -Gerüst durch direkten Umsatz von Zinkchlorid mit einem lithiiertem Biphenylderivat, nach *Lochmann-Schlosser*, erhalten werden. Der Umsatz von **(8)** mit GaX_3 -Verbindungen lieferte nicht die erwarteten 9-Halogen-9-gallafluorene. Im Falle von $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Bei $\text{X} = \text{I}$ wurde lediglich ein Derivat einer Zwischenstufe isoliert.

3 Gallafluorene

9-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-9-gallafluoren (**13**), das erste stabile Gallafluoren, wurde erstmals 1995 von *Decken et al.* synthetisiert und charakterisiert⁵⁹ (Schema 3.1). Die Darstellung erfolgte über eine Salzeliminierung von Mes*GaCl₂ (Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl) mit 2,2'-Dilithiobiphenyl (**2**).



Schema 3.1: Syntheserouten zur Darstellung von (**13**) nach *Decken et al.*

In dieser Publikation wird über zwei Syntheserouten berichtet die zum 9-Mes*-9-gallafluoren (**13**) führen, diese sind in Schema 3.1 aufgeführt⁵⁹. Die einstufige Synthese führte zu farblosen Kristallen von (**13**) (30% Ausbeute), die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Bei der zweistufigen Reaktionsführung wird das 9-Chlor-9-gallafluoren (**6**) als gelbes Öl erhalten, welches nicht weiter untersucht, sondern direkt mit Mes*Li umgesetzt wurde. Als Ergebnis lieferte diese Variante ein farbloses, kristallines Pulver von (**13**) in einer Ausbeute von unter 10%. Durch Austausch der Mes*-Gruppe der Dichlorgalliumverbindung, durch andere Reste, sollte es demnach möglich sein, weitere Gallafluorene zu synthetisieren. Allerdings ist die Darstellung unterschiedlicher Alkyl-/Aryl-Dichlorgalliumverbindungen mit einigem präparativen Aufwand verbunden. Über die Synthese von Alkyl/Aryl-Dichlorgalliumverbindungen und deren Einsatz in der gezeigten Salzeliminierung sollte die Darstellung neuer Gallafluorenderivate möglich sein.

3.1 Dichlorgalliumverbindungen

Ersetzt man die Halogenatome am Galliumatom durch organische Reste, so ist eine Abnahme der Lewis-Säure-Stärke zu beobachten. Dieser Effekt wird durch sterisch anspruchsvolle Reste verstärkt, weshalb GaMes_3 keine Addukte mit Diethylether oder THF bildet^{82,83}.

Die Übertragung organischer Reste auf Galliumhalogenidverbindungen erfolgt meist über Salzeliminierung von lithiierten Organylverbindungen, Komproportionierung von GaCl_3 und GaR_3 oder über Grignardverbindungen⁸²⁻⁸⁴ (Abbildung 3.1).

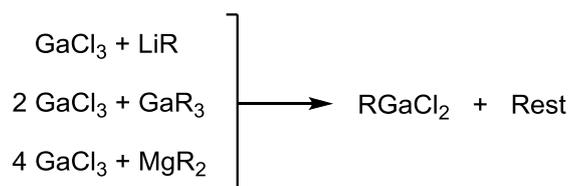
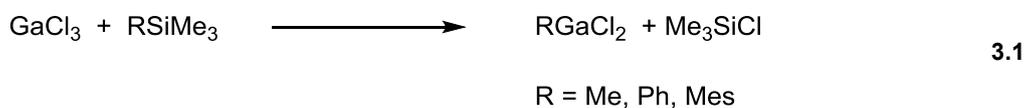


Abbildung 3.1: Syntheseverfahren für Dichlororganylgalliumverbindungen

Dichlorgalliumverbindungen lassen sich in der Regel nicht direkt aus der Umsetzung von GaCl_3 mit lithiierten Organylverbindungen herstellen, da dies in fast allen Fällen zu R_2GaCl - oder GaR_3 -Verbindungen⁸²⁻⁸⁴ führt. Grund dafür ist unter anderem, dass die Reaktion nach dem Austausch eines Chlorids nicht stoppt, sondern je nach Reaktionsführung bis zur GaR_3 -Verbindung durchreagieren kann. Lediglich beim Einsatz von Lithiumorganylen mit sehr sperrigen Resten, wie dem Mes^*Li , wird als Hauptprodukt $\text{Mes}^*\text{GaCl}_2$ erhalten⁸⁴. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen liegt $\text{Mes}^*\text{GaCl}_2$ als Monomer vor⁸⁴. Ersetzt man den Mes^* -Rest z.B. gegen Mesityl, so liegt die weniger sterisch gehinderte Verbindung MesGaCl_2 als halogenverbrücktes Polymer vor⁸².

Bei der Komproportionierungsreaktion und der Grignardvariante ist die Zugänglichkeit bzw. die Darstellung der Ausgangsverbindungen der einschränkende Schritt auf dem Weg zur Dichlororganylgalliumverbindung.

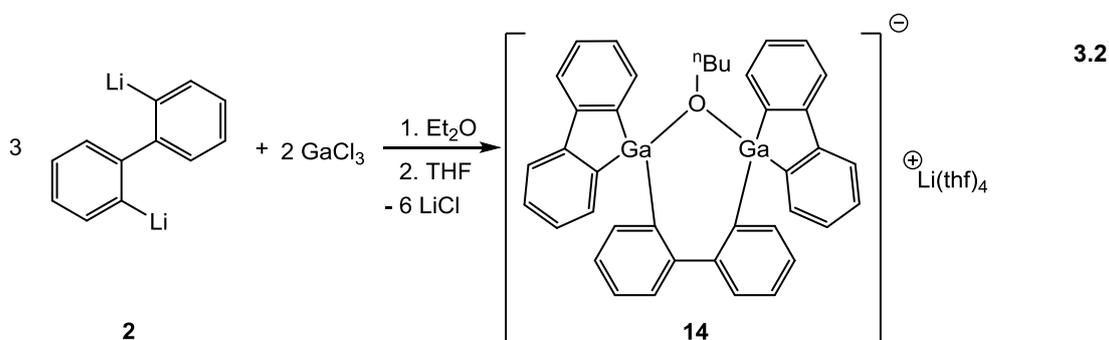
Um einen Chlorsubstituenten von GaCl₃ mit Resten wie z.B. Methyl, Phenyl oder Mes zu ersetzen, bieten sich Organyltrimethylsilane als Übertragungsreagenz an⁸⁵ (Gleichung 3.1).



Diese Art der Reaktionsführung bietet den Vorteil, dass gebildetes Chlortrimethylsilan aufgrund der leichten Flüchtigkeit nach vollständiger Umsetzung einfach im Vakuum entfernt werden kann. Weiterhin sind die eingesetzten Organotrimethylsilane sehr gut zugänglich und toxikologisch unbedenklicher als entsprechende Organometallverbindungen, insbesondere Quecksilberorganyle.

3.2 2,2'-Bis(9-gallafluoren-9-yl)-biphenyl (14)

Es wurde versucht, 9-Chlor-9-gallafluoren (**6**) nach *Decken et al.* herzustellen⁵⁹. Dazu wurde (**2**) mit GaCl₃ in Diethylether umgesetzt (Gleichung 3.2). Es wurde nicht das gewünschte 9-Chlor-9-gallafluoren erhalten, sondern Gallafluorene die über eine Biphenyleinheit und eine Butoxygruppe (Verunreinigung aus n-BuLi) verbrückt sind. Das Anion von (**14**) liegt als Li(THF)₄-Salz vor.



(**14**) ist ein farbloser, kristalliner Feststoff der sich gut koordinierenden Lösungsmittel wie THF und Diethylether löst.

3.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von (14)

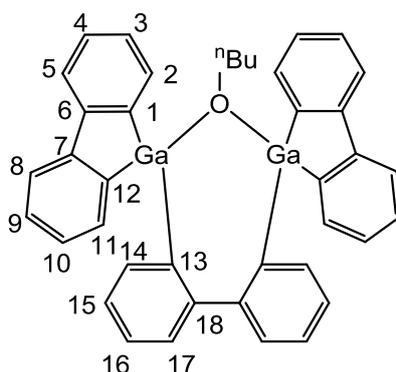


Abbildung 3.2: Nummerierungsschema für (14)

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 3.2 gezeigten Nummerierung vorgenommen. Das ^1H -Spektrum zeigt im aromatischen Bereich 12 Signale, sechs Dubletts und sechs Signale mit komplizierteren Kopplungsmustern. Den Wasserstoffatomen der beiden Gallfluoreneinheiten lassen sich die Signale bei $\delta = 7.99$ ppm (d, 2H, $^3J = 7.40$ Hz, H(2)/H(5)/H(8)/H(11)), $\delta = 7.83$ ppm (d, 2H, $^3J = 7.78$ Hz, H(2)/H(5)/H(8)/H(11)), $\delta = 7.62$ ppm (d, 2H, $^3J = 6.78$ Hz, H(2)/H(5)/H(8)/H(11)), $\delta = 7.54$ ppm (m, 2H, H(3)/H(4)/H(9)/H(10)), $\delta = 7.43$ ppm (m, 2H, H(3)/H(4)/H(9)/H(10)), $\delta = 7.35$ ppm (m, 2H, H(3)/H(4)/H(9)/H(10)), $\delta = 7.29$ ppm (m, 2H, H(3)/H(4)/H(9)/H(10)), $\delta = 6.96$ ppm (d, 2H, H(2)/H(5)/H(8)/H(11)) zuordnen. Den Wasserstoffatomen der verbrückenden Biphenyleinheit lassen sich die Signale bei $\delta = 7.91$ ppm (d, 2H, $^3J = 8.66$ Hz, H(14)/H(17)), $\delta = 7.02$ ppm (m, 2H, H(15)/H(16)), $\delta = 6.91$ ppm (d, 2H, $^3J = 7.53$ Hz, H(14)/H(17)) und $\delta = 6.72$ ppm (m, 2H, H(15)/H(16)) zuordnen. Die Signale im aromatischen Bereich des Spektrums lassen aufgrund ihrer Integrale darauf schließen, dass die Gallfluoreneinheiten und die verbrückende Biphenyleinheit in (14) äquivalent sind. Die Verschiebungen der Gallfluoreneinheiten von (14) liegen im gleichen Bereich wie die von *Decken et al.* für (13) berichtet⁵⁹. Die Wasserstoffatome der verbrückenden Butoxygruppe sind ebenso im aliphatischen Bereich zu sehen, wie die der vier THF-Moleküle, die an das Lithium koordinieren. Das Signal bei $\delta = 3.25$ ppm (m, 2H) kann der Methylengruppe am Sauerstoffatom zugeordnet werden. Die endständige Methylgruppe bildet ein Triplet bei einer Verschiebung von $\delta = 1.10$ ppm (t, 3H, $^3J = 6.90$ Hz). Die beiden Methylengruppen bilden jeweils ein Multiplett bei $\delta = 1.38$ ppm (m, 2H) und $\delta = 0.90$ ppm (m, 2H). Die Signale der Wasserstoffatome der vier THF-Einheiten ergeben jeweils ein Multiplett bei $\delta = 3.37$ ppm und $\delta = 1.26$. Diese sind gegenüber freiem

THF ($\delta = 3.01$ ppm und 0.87 ppm) tieffeldverschoben, was auf die Koordination an das Lithiumatom zurück zu führen ist.

Das ^{13}C -Spektrum zeigt 18 Signale, dies stützt die Annahme, dass die Gallafluoreneinheiten ebenso wie die beiden Ringe der verbrückende Biphenyleinheit in **(14)** äquivalent sind. Durch Vergleich mit dem DEPT-135 Experiment, konnten die Signale bei $\delta = 159.9$ ppm (C(1)/C(12)), 158.6 ppm (C(1)/C(12)), 153.6 ppm (C(13)), 152.9 ppm (C(6)/C(7)), 150.4 ppm (C(6)/C(7)) und 149.7 ppm (C(18)) den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit **(13)**⁵⁹. Die Signale bei $\delta = 138.3$ ppm, 134.4 ppm, 132.9 ppm, 131.2 ppm, 129.5 ppm, 128.6 ppm, 127.2 ppm, 122.4 ppm, 121.9 ppm, 121.5 ppm, 119.4 ppm und 118.3 ppm sind den übrigen Kohlenstoffatomen zu zuordnen. Die Signale der sekundären aliphatischen Kohlenstoffatome liegen bei $\delta = 68.5$ ppm (THF), 66.8 ppm (O-CH₂-), 36.9 ppm (CH₂-CH₂-CH₂), 25.9 ppm (THF) und 22.2 ppm (CH₂-CH₃). Das Signal der Methylgruppe liegt bei $\delta = 13.7$ ppm.

3.2.2 Kristallstrukturanalyse von (14)

(14) kristallisiert bei -25°C als farblose Prismen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$. Das Anion der Verbindung besteht aus zwei Gallafluoreneinheiten, die über ein Biphenyl und ein Sauerstoffatom einer Butoxygruppe verbunden sind. Somit liegt jedes Galliumatom vierfach koordiniert vor (Abbildung 3.3).

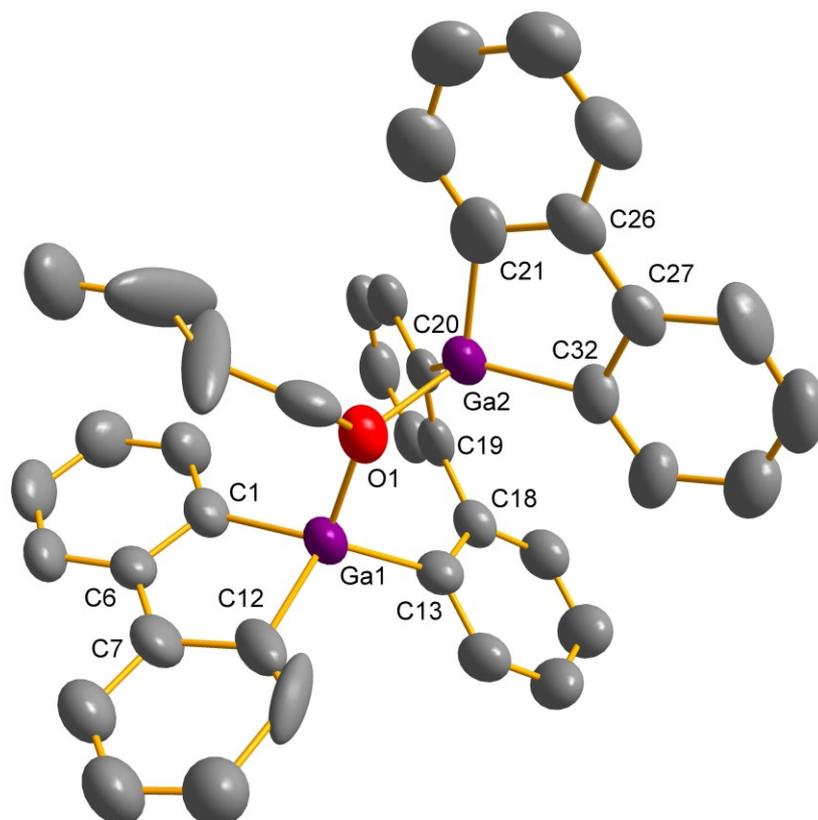


Abbildung 3.3: Molekülansicht des Anions von (14). Wasserstoffatome zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-O(1) 192.00(5), Ga(2)-O(1) 195.2(4), Ga(1)-C(1) 198.4(7), Ga(1)-C(12) 205.6(9), Ga(1)-C(13) 197.7(6), O(1)-CBu 142.3(1), Ga(2)-C(20) 194.6(8), Ga(2)-C(21) 201.3(9), Ga(2)-C(32) 198.3(7), C(1)-C(6) 138.9(9), C(6)-C(7) 151.2(9), C(7)-C(12) 151.2(1), C(13)-C(18) 142.2(9), C(18)-C(19) 149.1(9), C(19)-C(20) 141.5(1), C(21)-C(26) 145.6(1), C(26)-C(27) 147.9(9), C(27)-C(32) 140.5(1), C(1)-C(12)-Ring-Ga(1) 4.1(9), C(21)-C(32)-Ring-Ga(2) 3.6(9); Ga(1)-O(1)-Ga(2) 114.33(2), O(1)-Ga(1)-C(1) 108.83(3), O(1)-Ga(1)-C(12) 108.38(3), O(1)-Ga(1)-C(13) 102.96(3), C(1)-Ga(1)-C(12) 90.71(3), C(1)-Ga(1)-C(13) 127.90(3), C(12)-Ga(1)-C(13) 117.02(2), O(1)-Ga(2)-C(20) 100.70(2), O(1)-Ga(2)-C(21) 107.36(2), O(1)-Ga(2)-C(32) 110.82(2), C(20)-Ga(2)-C(21) 122.64(4), C(20)-Ga(2)-C(32) 126.85(3), C(21)-Ga(2)-C(32) 87.66(3)

Das Gallafluorengrundgerüst wird durch die Galliumatome Ga(1) bzw. Ga(2) und die Kohlenstoffatome C(1), C(6), C(7) und C(12) bzw. C(21), C(26), C(27) und C(32) aufgespannt, wobei die Galliumatome um 4.1(9) pm bzw. 3.6(9) pm aus der Ebene herausstehen. Die Kohlenstoffatome C(13) und C(20) sind um den Winkel von

50.74(2)° bzw. 52.67(2)° vom Galliumatom Ga(1) bzw. Ga(2) abgeknickt. Dies kann durch die Koordination des Butoxyrestes an die beiden Galliumatome erklärt werden. Die spitzen Winkel (C(1)-Ga(1)-C(12) 88.90(2)°, C(21)-Ga(1)-C(32) 87.66(3)°), der beiden Ringinnenwinkel der fünfgliedrigen GaC₄-Ringe, resultieren aus den größeren Kohlenstoff-Gallium-Abständen ($d_{\text{Ga-C}} = 200.9 \text{ pm}$) in **(14)** im Vergleich zu dem Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand in Fluoren ($d_{\text{C-C(9)}} = 150.4 \text{ pm}$)⁴². Daraus folgt das die resultierenden Bindungswinkel unweigerlich spitzer ausfallen als im Fluoren (102.7°)⁴². Die Bindungslängen der Kohlenstoffatome der Biphenyleinheiten sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Bindungslängen der Biphenyleinheiten in **(14)**

	(14)
C(1)-C(6) [pm]	138.9(9)
C(6)-C(7) [pm]	151.2(9)
C(7)-C(12) [pm]	151.2(1)
C(13)-C(18) [pm]	142.2(9)
C(18)-C(19) [pm]	140.5(1)
C(19)-C(20) [pm]	141.5(1)
C(21)-C(26) [pm]	145.6(1)
C(26)-C(27) [pm]	147.9(9)
C(27)-C(32) [pm]	149.1(9)

Die Bindungslängen sind erkennbar kürzer als normale C-C-Einfachbindungen ($d_{\text{C-C}} = 154 \text{ pm}$), aber mit Ausnahme von C(1)-C(6) länger als aromatische C-C-Bindungen ($d_{\text{C-C}} = 139 \text{ pm}$). Diese Abweichung kann auf Packungseffekte innerhalb des Kristalls zurück zu führen sein. Die Galliafluoreneinheiten sind nicht ganz planar und zeigen eine Torsion von 5.00(3)° bzw. 3.39(2)°. Die verbrückenden Ringe der Biphenyleinheit sind um 54.58(2)° zueinander verdreht. Das Li(THF)⁺-Kation ist regulär tetraedrisch aufgebaut.

Obwohl **(14)** im Kristall kein Symmetrieelement aufweist, deuten die NMR-Spektren darauf hin, dass **(14)** in Lösung eine höhere Symmetrie besitzt.

3.2.3 Quantenchemische Berechnungen zu der Verbindung (14)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Gallium-Verbindung (14) (Abbildung 3.3) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹. Die berechnete Struktur zeigt im Ganzen eine gute Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Struktur (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (14) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(14) berechnet	(14) experimentell
Ga(1)-O(1) [pm]	199.4	192.0(5)
Ga(2)-O(1) [pm]	199.3	195.2(4)
Ga(1)- - -Ga(2) [pm]	335.5	325.3(1)
Ga(1)-C(1) [pm]	200.9	198.4(7)
Ga(1)-C(12) [pm]	202.3	205.6(9)
Ga(1)-C(13) [pm]	201.1	197.7(6)
O(1)-C _{Bu} [pm]	143.1	142.3(1)
Ga(2)-C(20) [pm]	200.8	194.6(8)
Ga(2)-C(21) [pm]	202.4	201.3(9)
Ga(2)-C(32) [pm]	201.3	198.3(7)
C(1)-C(6) [pm]	142.9	138.9(9)
C(6)-C(7) [pm]	150.3	151.2(9)
C(7)-C(12) [pm]	143.7	151.2(1)
C(13)-C(18) [pm]	142.6	142.2(9)
C(18)-C(19) [pm]	149.7	149.1(9)
C(19)-C(20) [pm]	142.6	141.5(1)
C(21)-C(26) [pm]	142.9	145.6(1)
C(26)-C(27) [pm]	150.2	147.9(9)
C(27)-C(32) [pm]	143.0	149.1(9)
C(1)-C(12)-Ring-Ga(1) [pm]	5.6	4.1(9)
C(21)-C(32)-Ring-Ga(2) [pm]	3.7	3.6(9)

	(14) berechnet	(14) experimentell
Ga(1)-O(1)-Ga(2) [°]	114.66	114.33(2)
O(1)-Ga(1)-C(1) [°]	111.09	108.83(3)
O(1)-Ga(1)-C(12) [°]	109.54	108.38(3)
O(1)-Ga(1)-C(13) [°]	103.74	102.96(3)
C(1)-Ga(1)-C(12) [°]	88.65	90.71(3)
C(1)-Ga(1)-C(13) [°]	125.10	127.90(3)
C(12)-Ga(1)-C(13) [°]	118.05	117.02(2)
O(1)-Ga(2)-C(20) [°]	101.34	100.70(2)
O(1)-Ga(2)-C(21) [°]	108.63	107.36(2)
O(1)-Ga(2)-C(32) [°]	110.82	110.82(2)
C(20)-Ga(2)-C(21) [°]	119.62	122.64(4)
C(20)-Ga(2)-C(32) [°]	127.31	126.85(3)
C(21)-Ga(2)-C(32) [°]	88.48	87.66(3)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12) [°]	0.63	1.40(2)
C(21)-C(26)-C(27)-C(32) [°]	0.75	1.85(9)
(Ph ₂ Ga(1))-(Ga(1)-C(13)) [°]	45.70	50.74(2)
(Ph ₂ Ga(2))-(Ga(1)-C(20)) [°]	49.46	52.67(2)
C(1)-Ring-C(7)-Ring [°]	1.05	5.00(3)
C(13)-Ring-C(19)-Ring [°]	54.15	54.58(2)
C(21)-Ring-C(27)-Ring	0.81	3.39(2)

3.2.4 Vergleich mit dem Boranalogon von Verbindung (14)

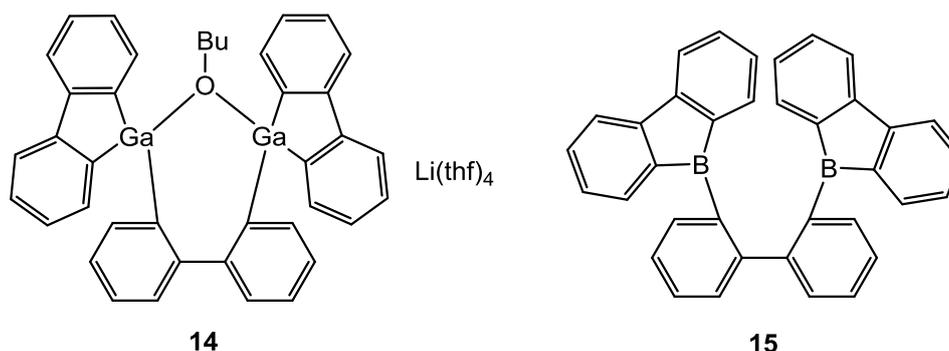
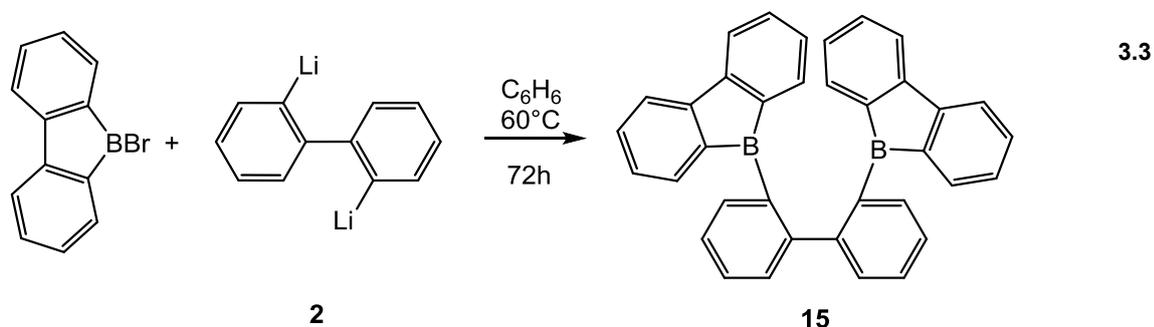


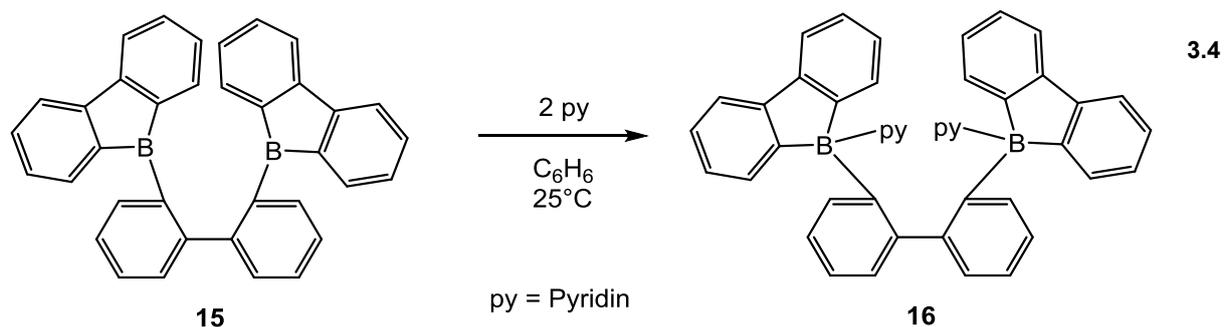
Abbildung 3.4: Vergleich (14) mit 2,2'-Bis(9-borafluoren-9-yl)-biphenyl (15)

Bereits 1967 wurde die Existenz von (15) von *Köster et al.* angenommen⁸⁶. 2010 wurde eine Kristallstruktur zur postulierten Verbindung von *Bettinger et al.* vorgelegt⁵⁶ (Abbildung 3.4). Die Kristalle entstanden aus einer öligen Probe von 9-Chlor-9-borafluoren. Dieses wurde auch durch eine Salzeliminierung mit 2,2'-Dilithiobiphenyl und BCl₃ dargestellt.

Dies zeigt, dass diese Art der Reaktion nicht ohne Nebenreaktionen abläuft. 2013 wurde Verbindung **(15)** von *Wagner et al.* über 9-Brom-9-borafluoren in 96% Ausbeute dargestellt⁸⁷ (Gleichung 3.3).



Im Vergleich der NMR-Spektren von **(14)** und **(15)** zeigen sich große Unterschiede. *Wagner et al.* berichten für **(15)** (298K, C₆D₆) im ¹H- und ¹³C-Spektrum extrem breite und undefinierbare Signale. Durch Umsatz mit Pyridin im Überschuß wird das Lewis-Base-Addukt **(16)** von **(15)** erhalten (Gleichung 3.4)⁸⁷.



(15) kristallisiert als rote Nadeln, während **(14)** und **(16)** farblose Kristalle bilden. Im Unterschied zu **(15)**, zeigt **(16)** ebenso wie **(14)**, scharfe und gut definierte Signale in den NMR-Spektren. **(14)** ist ebenfalls ein Lewis-Base-Addukt. Der Vergleich der ¹H und ¹³C-NMR-Spektren zeigt, dass beide Verbindungen im ¹H-NMR-Spektrum 12 Signale, mit einem Gesamtintegral von 24H, und 18 Signale im ¹³C-NMR-Spektrum besitzen. Dadurch kann darauf geschlossen werden, dass in beiden Verbindungen die Fluoreneinheiten, sowie die verbrückende Biphenyleinheit äquivalent sind. Die quartären Kohlenstoffatome zeigen für beide Verbindungen ähnliche Verschiebungen (Tabelle 3.3). Die Nummerierung erfolgt über das Schema in Abbildung 3.2. Die Verschiebungen der quartären Kohlenstoffatome von **(14)** sind etwas größer als in **(16)**, was durch die Unterschiede zwischen Bor- und Galliumsubstitution erklärt werden kann.

Tabelle 3.3: Vergleich der Verschiebung der quartären Kohlenstoffatome von **(16)** und **(14)**

	(16) ⁸⁷ δ [ppm]	(14) δ [ppm]
C(1)/C(12)	158.2	159.9
C(1)/C(12)	157.5	158.6
C(13)	150.3	153.6
C(6)/C(7)	149.3	152.9
C(6)/C(7)	147.8	150.4
C(18)	150.1	149.7

Erst die Koordination einer Lewis-Base führte zu einer Verbindung, die NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Aufgrund dessen wurde die Kristallstruktur von **(14)** mit der von **(16)**, anstatt von **(15)**, verglichen. Im Vergleich der Kristallstrukturen zeigen sich Ähnlichkeiten zwischen den beiden Lewis-Base-Addukten (Abbildung 3.5).

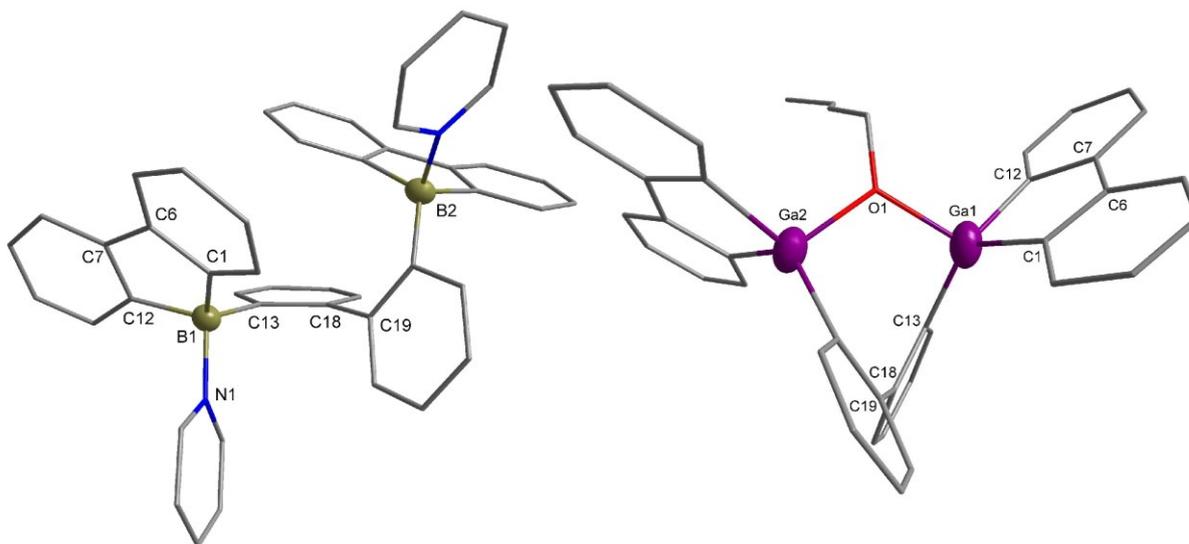


Abbildung 3.5: Vergleich von **(16)** mit Verbindung **(14)**

Für den Vergleich wurde nur je eine Fluoreneinheit von **(14)** und **(16)** betrachtet (Tabelle 3.4). In beiden Verbindungen ist das Heteroatom vierfach koordiniert. Aufgrund der kürzeren Element-Kohlenstoff-Bindung in **(16)** ($d_{\text{B}(1)\text{-C}} = 162.9$ pm) gegenüber **(14)** ($d_{\text{Ga}(1)\text{-C}} = 200.9$ pm), ist der Winkel (C(1)-B(1)-C(12)) $98.92(2)^\circ$ größer als der Winkel (C(1)-Ga(1)-C(12)) $90.71(3)^\circ$. Die Winkel in **(16)** weichen nicht so stark vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab wie in **(14)**. Die Phenylringe der verbrückenden Biphenyleinheiten sind um $73.53(7)^\circ$ bzw. $54.58(2)^\circ$ gegeneinander

verdreht. Dies lässt sich mit der unterschiedlichen Umgebung der Heteroatome erklären. Während in (**14**) beide Heteroatome durch die Butoxygruppe verbrückt sind, sind diese in (**16**) nicht miteinander verbunden. Dies erklärt auch den größeren Abstand der beiden Elementatome ($d_{\text{B}(1)\text{-B}(2)} = 496.4(4)$ pm) in (**16**) zu ($d_{\text{Ga}(1)\text{-Ga}(2)} = 325.3(1)$ pm) in (**14**).

Tabelle 3.4: Vergleich der Strukturparameter von (**16**) und (**14**), E = B, Ga, Do = N, O

	(16) ⁸⁷	(14)
E(1)-E(2) [pm]	496.4(4)	325.3(1)
∅E(1)-C [pm]	162.9	200.9
Do(1)-E(1)-C(1) [°]	106.66(2)	103.74
Do(1)-E(1)-C(12) [°]	110.19(2)	109.54
Do(1)-E(1)-C(13) [°]	108.47(2)	111.09
C(1)-E(1)-C(12) [°]	98.92(2)	90.71(3)
C(1)-E(1)-C(13) [°]	112.79(3)	127.90(3)
C(12)-E(1)-C(13) [°]	118.97(2)	117.02(2)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12) [°]	1.82(4)	1.40(2)
C(1)-Ring-C(7)-Ring [°]	16.42(9)	5.00(3)
C(13)-Ring-C(19)-Ring [°]	73.53(7)	54.58(2)

Die Abweichungen der beiden verglichenen Verbindungen sind einerseits auf die unterschiedlichen Atomradien der Elemente Bor und Gallium zurückzuführen. Aber auch der Butoxyrest hat einen Einfluss auf die Konformation des Gallfluorens (**14**). Wie die Untersuchungen von *Wagner et al.* über das Verhalten von (**15**) gegenüber Lewis-Basen zeigten, ändert sich die Struktur durch die Koordination von Lewis-Basen.

3.2.5 Fazit

Durch den Umsatz von (**2**) mit GaCl₃ nach dem Verfahren von *Decken et al.* bildete sich nicht das beschriebene (**6**)⁵⁹. Die Reaktion blieb nicht bei der monochlorierten Verbindung stehen, sondern intermediär gebildetes (**6**) reagierte mit vorhandenem (**2**) zu (**14**), einem neuen Gallfluoren. Die Butoxygruppe in (**14**) stammt aus dem eingesetzten n-BuLi. Diese sorgt, wie das Pyridin in (**16**), für eine Stabilisierung des gebildeten Produkts. Weiterhin sorgt die Koordination einer Lewis-Base dafür, dass überhaupt eine aussagekräftige NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt werden kann. Bei der Synthese von 9-Chlor-9-borafluoren durch *Bettinger et al.* entstand (**15**) ebenfalls als Nebenprodukt⁵⁶. Dieser Reaktionsablauf wurde durch die

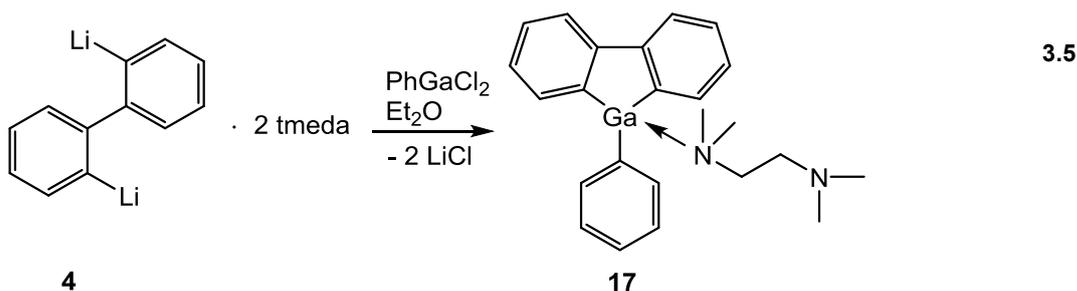
Versuche von *Wagner et al.* indirekt bestätigt, da diese das Boranalogon von Verbindung (**14**) über den Umsatz von 9-Brom-9-borafluoren mit (**2**) darstellten⁸⁷.

3.3 9-Aryl-9-gallafluorene (**17**)-(20)

Nach dem die Reaktion mit GaCl₃ nicht zur gewünschten Verbindung führte, wurden Versuche zur Synthese von 9-Aryl-9-gallafluorenen nach *Decken et al.* (Schema 3.1) durchgeführt. Dabei wurden PhGaCl₂ und MesGaCl₂ eingesetzt.

3.3.1 Synthese von 9-Phenyl-9-gallafluoren (**17**), Bis-9-Phenyl-9-gallafluoren (**18**) und 9,9-Bis-mesityl-9-gallafluoren (**20**)

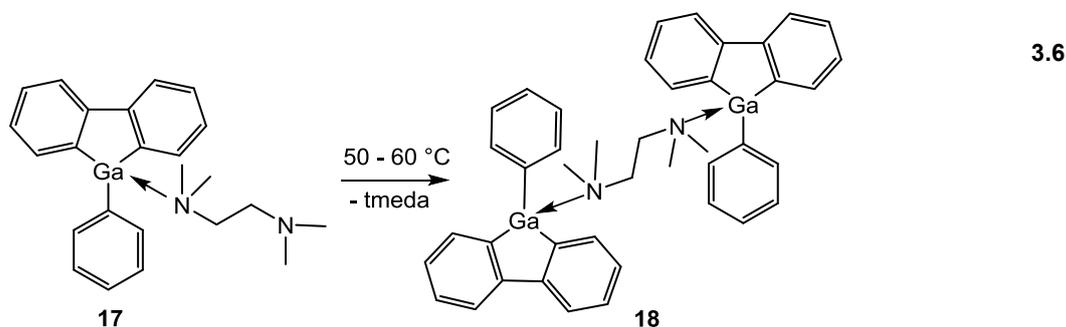
(**4**)⁶³ wurde mit PhGaCl₂⁸⁵ in Diethylether bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Gleichung 3.5) und über Nacht gerührt. Die hellgelbe Lösung wurde von entstandenem Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittelvolumen im Ölpumpenvakuum auf ein Viertel reduziert. Bei -25° kristallisiert (**17**) in mittelmäßiger Ausbeute (52%). Die Reaktion lief wie von *Decken et al.*⁸⁸ für Mes* beschrieben ab, mit dem Unterschied, dass bei (**17**) zusätzlich ein Molekül tmeda über ein Stickstoffatom an das Galliumatom koordinierte. Bei Reaktion mit (**2**) anstelle von (**4**) konnte kein tmeda freies 9-Phenyl-9-gallafluoren erhalten werden. Eine Erklärung wäre, dass der Phenylring nicht die erforderlichen sterischen Voraussetzungen besitzt und so die Koordination von einem Molekül tmeda die Kristallisation begünstigt.



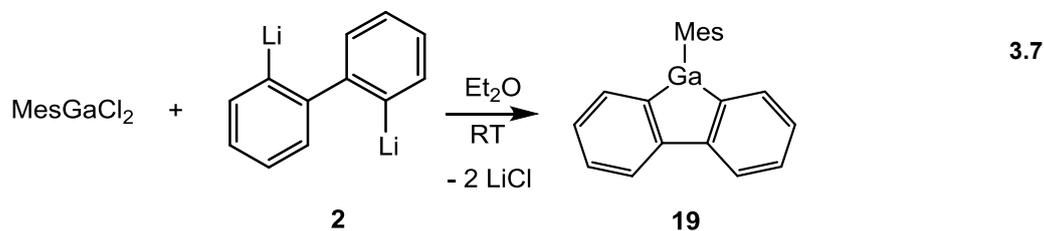
Aufgrund des koordinierenden tmeda Moleküls in (**17**) wurde versucht, ein lösungsmittelfreies 9-Phenyl-9-gallafluoren durch Erhitzen von (**17**) darzustellen. Dafür wurde eine Lösung von (**17**) in Diethylether für 10 Minuten in einem geschlossenen Schlenkrohr auf 50-60°C erhitzt (Gleichung 3.6). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und erneutem Lösen des Rückstandes in Et₂O, bildeten sich bei -25°C, farblose Kristalle von (**18**) in mittelmäßiger Ausbeute (58%). (**18**) besteht aus zwei 9-Phenyl-9-gallafluoreneinheiten die über ein Molekül tmeda

verbrückt sind. Die Reaktion führte teilweise zum Erfolg. Es wurde zwar ein Molekül tmeda ausgetrieben werden, es bildete sich aber zunächst ein Dimer der Verbindung (**17**). Nach weiterem Erhitzen konnte der Verlust des koordinierenden tmeda Moleküls im $^1\text{H-NMR}$ beobachtet werden. Das tmeda freie Produkt konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden. Dies lässt darauf schließen, dass das koordinierende tmeda Molekül Einfluss auf die Kristallisierbarkeit der 9-Phenyl-9-gallafluorene (**17**) und (**18**) hat.

Da Gallfluorene wie 9-Phenyl-9-gallafluoren (**17**) und (**18**) scheinbar ohne zusätzliche Koordination von z.B. tmeda schwer bis gar nicht kristallisieren, wurde ein sperrigerer Rest als Phenyl, nämlich Mes (2,4,6-Trimethylphenyl), eingesetzt.

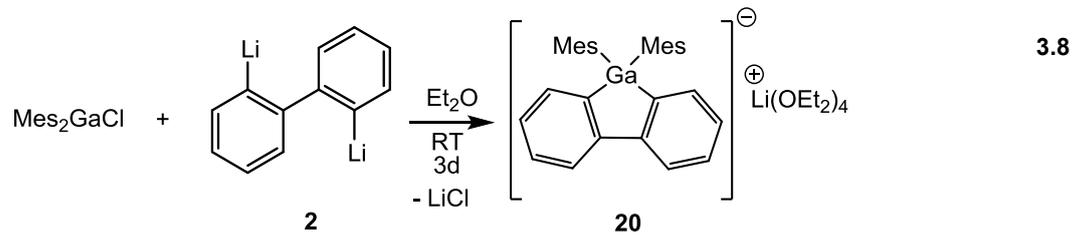


MesGaCl₂ und (**2**) wurden bei Raumtemperatur in Diethylether zur Reaktion gebracht (Gleichung 3.7). Nach dreitägigem Rühren wurde die Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum auf ein Viertel eingeeengt. Die farblose Lösung wurde vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Bei -25°C bildeten sich Kristalle in niedriger Ausbeute. Die erhaltenen Kristalle stellten sich nicht als das erwartete (**19**), sondern als Kristalle von (**20**) heraus.



Ursprünglich sollte MesGaCl₂ als Galliumverbindung eingesetzt werden. Bei der Synthese von MesGaCl₂ bildete sich laut NMR-Daten ein kleiner Teil Mes₂GaCl (~30%), welcher dann ebenfalls mit (**2**) zu (**20**) reagierte (Gleichung 3.8). Dies erklärt die niedrige Ausbeute von 21%. Von (**19**) konnten keine Kristalle erhalten werden.

(20) ist, ebenso wie (17) und (18), vierfach koordiniert, was einen begünstigenden Einfluss auf die Kristallisierbarkeit der Gallfluorenverbindungen hat.



Alle drei Verbindungen sind farblose, kristalline Feststoffe, die sich gut in den gängigen organischen Lösungsmitteln lösen. Aufgrund der vierfachen Koordination sind die Verbindungen bis zu einem gewissen Grad luft- und feuchtigkeitsstabil.

3.3.2 Spektroskopische Charakterisierung von (17), (18) und (20)

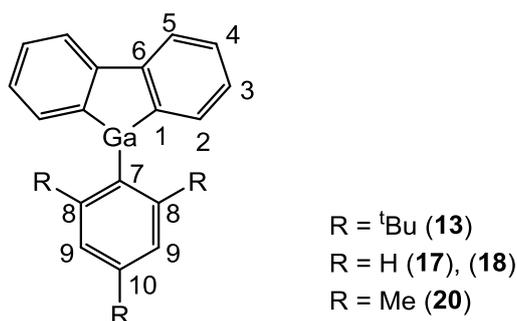


Abbildung 3.6: Generelles Nummerierungsschema für (17), (18) und (20)

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 3.6 gezeigten Nummerierung vorgenommen. Zusätzlich werden die Verbindungen mit ihren Ausgangsverbindungen und der literaturbekannten Verbindung (**13**)⁵⁹ verglichen (Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Vergleich der Signale der Wasserstoffatome von (13), (17), (18) und (20)

	(13) ⁵⁹ δ [ppm]	(17) δ [ppm]	(18) δ [ppm]	(20) δ [ppm]
H(2)/H(5)	7.91 (d, 2H, 7.8Hz)	7.97 (d, 2H, 7.7 Hz)	7.98 (d, 4H)	8.05 (d, 2H, 7.6 Hz)
H(2)/H(5)	7.72 (d, 2H, 6.6 Hz)	7.78 (d, 2H, 6.5 Hz)	7.80 (d, 4H, 6.4 Hz)	7.24 (d, 2H, 6.32 Hz)
H(3)/H(4)	7.30 (d, 2H, 6.6 Hz, d 7.2 Hz)	7.45 - 7.43 (m, 2H)	7.48 - 7.44 (m, 4H)	7.36 – 7.28 (m, 4H)
H(3)/H(4)	7.22 (d, 2H, 6.9 Hz, d 7.2 Hz)	7.31 - 7.29 (m, 2H)	7.35 - 7.31 (m, 4H)	
H(8)	-	7.62 (d, 2H, 8.16 Hz)	7.66 (d, 4H, 8.14 Hz)	-
H(9)	7.56 (s, 2H)	7.20 – 7.17 (m, 3H)	7.22 – 7.19 (m, 3H)	6.79 (s, 4H)
H(10)	-			-
H(R)(C8)	1.33 (s, 18H)	-	-	2.63 (s, 12H)
H(R)(C10)	1.35 (s, 9H)			2.18 (s, 6H)
tmeda	-	2.38 (bs, 2H)		-
(CH ₂)		2.17 (bs, 2H)	2.18 (s, 4H)	
tmeda	-	2.24 (s, 6H)		-
(CH ₃)		1.89 (s, 6H)	1.90 (s, 12H)	

Die Signale für die Wasserstoffatome der Fluorenkohlenstoffe liegen bei allen Verbindungen im ähnlichen Bereich. Die Signale für (17) und (18) sind gegenüber (13) leicht tieffeldverschoben, was auf die zusätzliche Koordination durch das

Stickstoffatom zurück zu führen ist. Lediglich bei **(20)** ist das Dublett für H(2)/H(5) gegenüber den anderen Verbindungen deutlich hochfeldverschoben. Die kann mit der negativen Ladung des Galliumatoms von **(20)** erklärt werden, da diese die benachbarten Wasserstoffatome zusätzlich abschirmt und so zu einer Hochfeldverschiebung führt. Weiterhin bilden die Wasserstoffatome H(3)/H(4) von **(17)**, **(18)** und **(20)** komplexere Kopplungsmuster als die in **(13)** gefundenen und erwarteten Dubletts vom Dublett. Die Signale sind gegenüber der Ausgangsverbindung **(2)** bzw. **(4)** hochfeldverschoben, was durch die Abnahme des ionischen Charakters zurückzuführen ist. Die Signale der Wasserstoffatome der Phenylringe von **(17)** und **(18)** bilden jeweils ein Dublett (2H/4H) für die Wasserstoffatome H(8) und ein Multiplett (3H/6H) für die Wasserstoffatome H(9)/H(10). Die Wasserstoffatome sind isochron. Die Wasserstoffatome H(9) der Arylsubstituenten von **(13)** und **(20)** bilden ein Singulett. Auffällig ist die unterschiedliche Verschiebung dieser aromatischen Wasserstoffatome, welche mit den unterschiedlichen Einflüssen der *tert*-Butyl- bzw. Methylgruppen erklärt werden kann. Die Methylgruppen bieten eine bessere Abschirmung als die *tert*-Butylgruppen und deshalb ist das H(9)-Signal von **(20)** gegenüber dem von **(13)** hochfeldverschoben.

Gegenüber ihren eingesetzten Organylgalliumhalogenverbindungen (PhGaCl₂ (H(8) δ = 7.42 ppm, H(9)/H(10) δ = 7.08 – 7.02 ppm), Mes₂GaCl (H(9) δ = 6.62 ppm), Mes*GaCl₂ (H(9) δ = 7.52 ppm))^{82,84} sind die Signale jedoch tieffeldverschoben. Dies lässt sich mit dem Austausch der elektronenziehenden Chlorsubstituenten gegen Kohlenstoffatome erklären. Die Wasserstoffatome der Methylen- und Methylgruppen des koordinierenden tmeda Moleküls geben aufgrund der unterschiedlichen Koordination in **(17)** jeweils zwei unterschiedliche Signale. Die Methylgruppen am koordinierenden Stickstoffatom (**(17)** (δ = 1.89 ppm (s, 6H); **(18)** (δ = 1.90 ppm (s, 6H)) sind gegenüber dem nicht koordinierenden Stickstoffatom (**(17)** δ = 2.24 ppm (s, 6H)) hochfeldverschoben. Für die die beiden unterschiedlichen Wasserstoffatome der Methylengruppen des koordinierenden tmeda Moleküls von **(17)** werden zwei komplexere Kopplungsmuster erwartet. Das Spektrum zeigt aber nur zwei breite Singuletts bei δ = 2.38 ppm (bs, 2H) und δ = 2.17 ppm (bs, 2H)). Die breiten Singuletts deuten auf ein Zusammenfallen der Signale hin. Dadurch werden die Signale nicht aufgespaltet und bilden so das breite Singulett. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen von **(18)** zeigen nur ein Signal (δ = 2.18 ppm (s, 4H)), da hier

beide Methylengruppen aufgrund der beidseitigen Koordination der Stickstoffatome isochron sind. Durch die Koordination des Stickstoffatoms an das Galliumatom werden die Signale hochfeldverschoben. Durch Vergleich mit dem DEPT-135 Experiment, konnten die Signale der quartären Kohlenstoffatome identifiziert werden. Die Verschiebungen der quartären Kohlenstoffatome von **(13)**, **(17)**, **(18)** und **(20)** sind in Tabelle 3.6 aufgeführt.

Tabelle 3.6: Vergleich der Signale der quartären Kohlenstoffatome von **(13)**, **(17)**, **(18)** und **(20)**

	(13)⁵⁹ δ [ppm]	(17) δ [ppm]	(18) δ [ppm]	(20) δ [ppm]
C(1)	158.7	157.4	157.6	158.9
C(6)	151.0	150.1	150.4	150.9
C(7)	-	-	-	-
C(8)	145.1	-	-	138.0
R(C)C(8)	37.2	-	-	27.2
R(C)C(10)	35.0	-	-	25.9
C(10)	149.7	-	-	145.9

Die Verschiebungen der quartären Kohlenstoffatome des Gallfluorensystems liegen für alle vier Verbindungen im ähnlichen Bereich. Das Signal für das Kohlenstoffatom C(7) konnte nicht detektiert werden. Die Hochfeldverschiebung der Signale (C(8), C(10)) von **(20)** im Vergleich zu **(13)** kann durch die unterschiedliche Substitution mit *tert*-Butyl- bzw. Methylgruppen erklärt werden. Die Signale der nicht-quartären Kohlenstoffatome (C(2), C(3), C(4), C(5), C(8), C(9) und C(10)) sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Tabelle 3.7: Vergleich der Signale der nicht-quartären Kohlenstoffatome von **(13)**, **(17)**, **(18)** und **(20)**

	(13)⁵⁹ δ [ppm]	(17) δ [ppm]	(18) δ [ppm]	(20) δ [ppm]
	135.6	138.3	138.2	138.1
	130.2	137.4	137.5	137.0
	121.8	136.7	136.8	129.5
	121.0	133.0	133.4	124.2
	-	132.7	132.9	121.1
	-	131.2	131.5	-
	-	125.3	125.6	

Dabei zeigen sich für die Verbindungen **(17)**, **(18)** und **(20)** die erwarteten sieben, bzw. fünf Signale.

3.3.3 Kristallstrukturanalyse von (17), (18), und (20)

Die erhaltenen Kristallstrukturen von (17), (18) und (20) werden miteinander und der literaturbekannten Verbindung (13)⁵⁹ verglichen.

(17) kristallisiert bei -25°C als farblose orthorhombische Prismen in der Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$ (Abbildung 3.7).

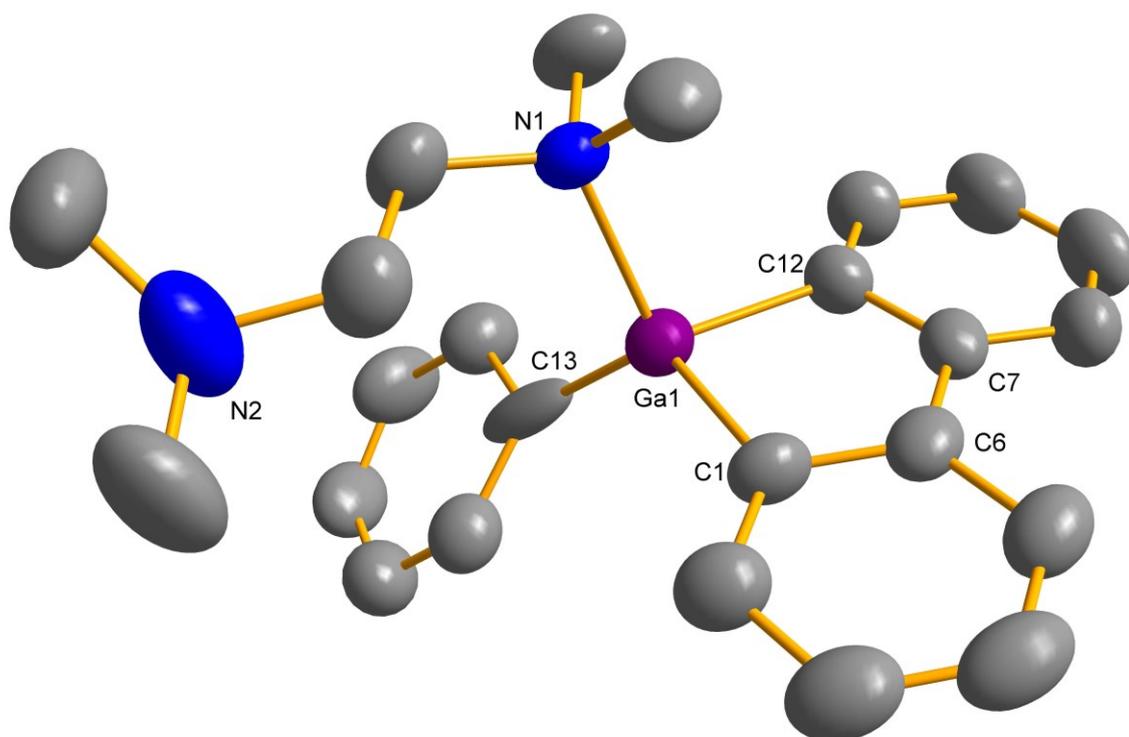


Abbildung 3.7: Molekülansicht von (17). Wasserstoffatome zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(1)-N(1) 207.5(4), Ga(1)-C(1) 198.9(5), Ga(1)-C(12) 199.0(5), Ga(1)-C(13) 187.0(2), C(1)-C(6) 139.6(7), C(6)-C(7) 148.9(8), C(7)-C(12) 141.1(8); N(1)-Ga(1)-C(1) 109.12(2), N(1)-Ga(1)-C(12) 103.43(2), N(1)-Ga(1)-C(13) 107.33(4), C(1)-Ga(1)-C(12) 88.90(2), C(1)-Ga(1)-C(13) 122.47(5), C(12)-Ga(1)-C(13) 123.32(6)

(**18**) kristallisiert bei -25°C als farblose Prismen, trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}$, $Z = 9$. Verbindung (**18**) besitzt ein Inversionszentrum (Abbildung 3.8).

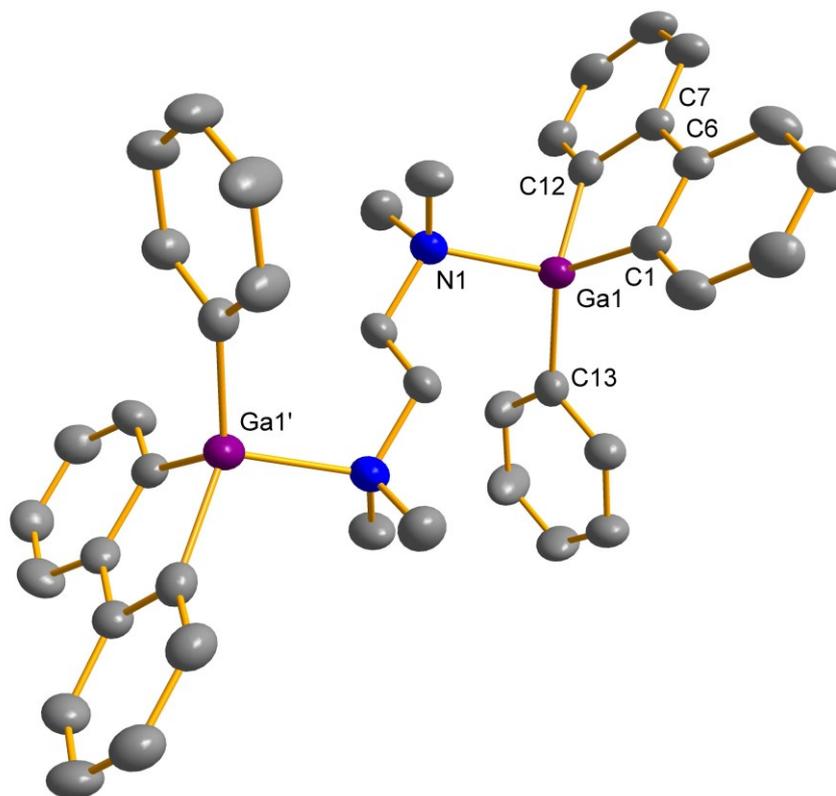


Abbildung 3.8: Molekülansicht von (**18**). Wasserstoffatome zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(1)-N(1) 211.2(5), Ga(1)-C(1) 197.9(7), Ga(1)-C(12) 199.0(8), Ga(1)-C(13) 197.0(6), C(1)-C(6) 141.2(9), C(6)-C(7) 149.3(1), C(7)-C(12) 141.2(8); N(1)-Ga(1)-C(1) 109.02(2), N(1)-Ga(1)-C(12) 104.06(2), N(1)-Ga(1)-C(13) 105.56(2), C(1)-Ga(1)-C(12) 90.07(3), C(1)-Ga(1)-C(13) 118.20(3), C(12)-Ga(1)-C(13) 128.22(2)

Das Galliumatom im GaC_4 -Ring steht nur minimal außerhalb der Ringebene ((**17**) $d_{\text{Ga}} = 0.9(5)$ pm, (**18**) $d_{\text{Ga}} = 5.4(6)$ pm), der Ring kann somit als planar innerhalb des Messfehlers angesehen werden. Die Phenylringe des Fluorensystems sind gegenüber dem GaC_4 -Ring leicht abgewinkelt ((**17**) $4.94(2)^{\circ}$, $3.78(2)^{\circ}$; (**18**) $1.96(2)^{\circ}$, $5.06(2)^{\circ}$). Die Gallium-Kohlenstoff-Abstände liegen bei beiden Verbindungen im gleichen Bereich ((**17**) $d_{\text{Ga-C}} = 198.9(5)$ pm, $199.0(5)$ pm, $187.0(2)$ pm; (**18**) $d_{\text{Ga-C}} = 197.9(7)$ pm, $199.0(8)$ pm, $197.0(6)$ pm). Die Abweichung bei (**17**) ($d_{\text{Ga-C}} = 187.0(2)$ pm) kommt von einer Fehlordnung des Kohlenstoffatoms C(13). Die Gallium-Stickstoff-Bindung ((**17**) $d_{\text{Ga-N}} = 207.5(4)$ pm; (**18**) $d_{\text{Ga-N}} = 211.2(5)$ pm) ist bei (**18**) um 4 pm länger, was auf die doppelte Koordination des tmeda-Moleküls und der so

erhöhten Abstoßung zwischen tmeda-Molekül und Galliafluoren zurückgeführt werden kann. Der Phenylring in (**17**) steht mittig zum Galliumatom (C(1)-Ga(1)-C(13) 122.47(5)°, C(12)-Ga(1)-C(13) 123.32(6)°), wohingegen er sich bei (**18**) (C(1)-Ga(1)-C(13) 118.20(3)°, C(12)-Ga(1)-C(13) 128.22(2)°) aus der gedachten Zentrallinie herausneigt. Dies erklärt sich mit dem doppelt koordinierten tmeda-Molekül, da dieses in (**18**) über dem Phenylring steht und nicht wie in (**17**) dem Phenylring ausweichen kann. Durch diese Abstoßung weicht der Phenylring von der Zentrallinie ab. Das Galliumatom ist in beiden Verbindungen vierfach koordiniert. Die Winkel in (**17**) (N(1)-Ga(1)-C(1) 109.12(2)°, N(1)-Ga(1)-C(12) 103.43(2)°, N(1)-Ga(1)-C(13) 107.33(4)°, C(1)-Ga(1)-C(12) 88.90(2)°, C(1)-Ga(1)-C(13) 122.47(5)°, C(12)-Ga(1)-C(13) 123.32(6)°) weichen teilweise vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Ebenso verhalten sich die Winkel in (**18**) (N(1)-Ga(1)-C(1) 109.02(2)°, N(1)-Ga(1)-C(12) 104.06(2)°, N(1)-Ga(1)-C(13) 105.56(2)°, C(1)-Ga(1)-C(12) 90.07(3)°, C(1)-Ga(1)-C(13) 118.20(3)°, C(12)-Ga(1)-C(13) 128.22(2)°). Dies kann auf die erzwungene Struktur durch die Bindung des Galliumatoms an die Kohlenstoffatome C(1) und C(12) erklärt werden.

(20) kristallisiert bei -25°C als farblose Prismen in der Raumgruppe monoklin $P2/m$, $Z = 2$. Das Anion von (20) ist in Abbildung 3.9 abgebildet. Als Gegenion fungiert ein Lithiumatom, das von vier THF-Molekülen koordiniert ist.

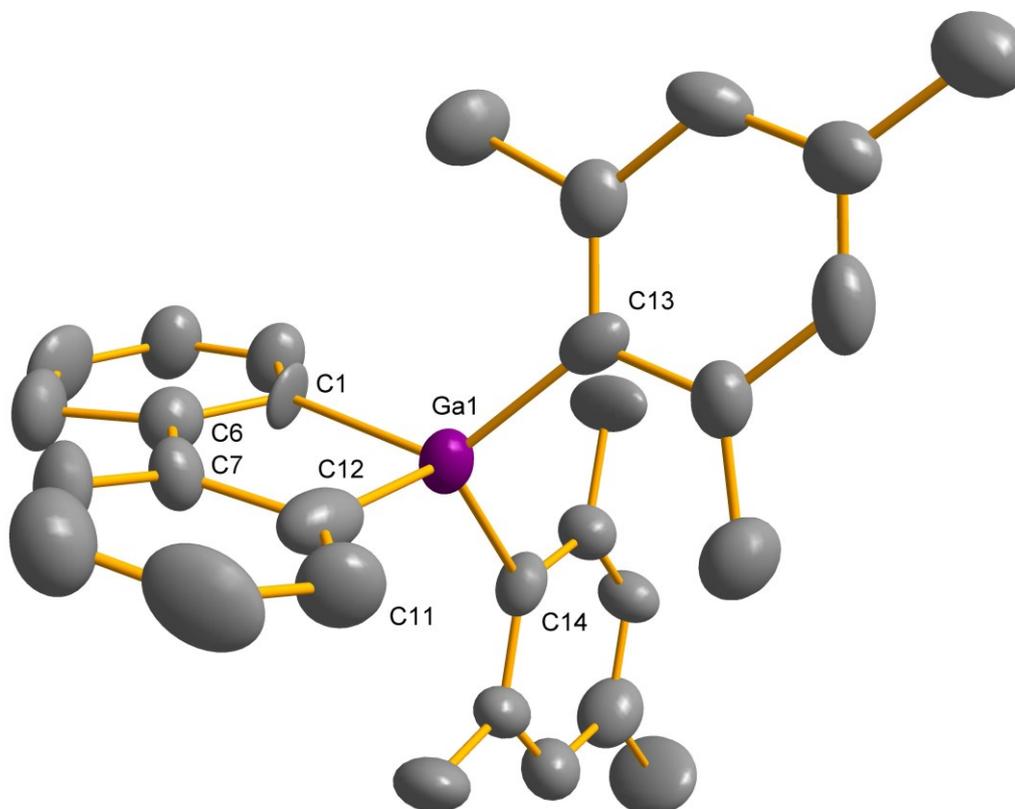


Abbildung 3.9: Molekülansicht des Anions von (20). Wasserstoffatome zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(1)-C(1) 201.0(6), Ga(1)-C(12) 200.5(8), Ga(1)-C(13) 197.7(9), Ga(1)-C(14) 204.8(9), C(1)-C(6) 136.5(1), C(6)-C(7) 149.8(1), C(7)-C(12) 145.7(1); C(1)-Ga(1)-C(12) 86.67(3), C(1)-Ga(1)-C(13) 124.42(3), C(1)-Ga(1)-C(14) 106.47(3), C(12)-Ga(1)-C(13) 106.40(3), C(12)-Ga(1)-C(14) 122.93(3), C(13)-Ga(1)-C(14) 109.71(3)

In (20) ist das Galliumatom von vier Kohlenstoffatomen gebunden ($d_{\text{Ga-C}} = 201.0(6)$ pm, $200.5(8)$ pm, $204.8(9)$ pm, $197.7(9)$ pm). Die Abweichung ($d_{\text{Ga-C}(13)} = 197.7(9)$ pm) rührt von einer Fehlordnung des Kohlenstoffatoms C(13). Aufgrund der negativen Ladung sind die Kohlenstoff-Gallium-Bindungen länger. Im GaC_4 -Ring steht das Galliumatom ($d_{\text{Ga}} = 1.6(2)$ pm) leicht ausserhalb der Ebene, kann aber innerhalb des Messfehlers als planar angesehen werden. Die Phenylringe des Fluorensystems sind gegenüber dem GaC_4 -Ring leicht abgewinkelt ($9.78(2)^{\circ}$, $9.13(2)^{\circ}$). Die beiden Mesitylreste stehen mit $75.30(2)^{\circ}$ auf der Gallfluorenebene. Außerdem sind die beiden Mesitylreste um $83.96(2)^{\circ}$ zueinander verdreht. Dies kann

durch die Abstoßung der Methylgruppen des Mesitylreste untereinander erklärt werden. Das Galliumatom in **(20)** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel (C(1)-Ga(1)-C(12) 86.67(3)°, C(1)-Ga(1)-C(13) 124.42(3)°, C(1)-Ga(1)-C(14) 106.47(3)°, C(12)-Ga(1)-C(13) 106.40(3)°, C(12)-Ga(1)-C(14) 122.93(3)°, C(13)-Ga(1)-C(14) 109.71(3)°) weichen etwas vom idealen Tetraederwinkel ab. Dies kann auf die erzwungene Struktur durch die Bindung des Galliumatoms an die Kohlenstoffatome C(1) und C(12) erklärt werden

(17), **(18)** und **(20)** werden abschließend noch mit der literaturbekannten Verbindung **(13)** verglichen. Der Vergleich (Tabelle 3.8) mit **(13)** zeigt, dass die Gallium-Kohlenstoff-Bindungslängen in **(17)**, **(18)** und **(20)** etwas länger sind, aber noch innerhalb des Messfehlers liegen. Die signifikante Abweichung in **(17)** ($d_{\text{Ga(1)-C13}} = 187.0(2)$ pm) rührt von einer Fehlordnung des Kohlenstoffatoms C(13). Die Bindungslängen liegen im Bereich für literaturbekannte GaR₃-Verbindungen (R = Aryl) (Ga(Ph)₃ $\bar{O}d_{\text{Ga-C}} = 195.7(7)$ pm⁸⁹, Ga(Mes)₃ $\bar{O}d_{\text{Ga-C}} = 196.8(4)$ pm⁸³, Ga(Trip)₃ $\bar{O}d_{\text{Ga-C}} = 197.2(11)$ pm⁹⁰, Ga(Me₅C₆)₃ $\bar{O}d_{\text{Ga-C}} = 198.1(3)$ pm⁹¹). Der GaC₄-Ring kann bei allen Verbindungen als planar innerhalb des Messfehlers angesehen werden. Die Bindungslängen sind erkennbar kürzer als normale C-C-Einfachbindungen ($d_{\text{C-C}} = 154$ pm), aber länger als aromatische C-C-Bindungen ($d_{\text{C-C}} = 139$ pm). Aufgrund einer Fehlordnung des Kohlenstoffatoms C(1) ist die Bindung ($d_{\text{C(1)-C(6)}} = 136.5(1)$ pm) in **(20)** extrem kürzer.

Tabelle 3.8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **(17)**, **(18)** und **(20)**

	(13) ⁸⁹	(17)	(18)	(20)
Ga(1)-C(1) [pm]	196.9(6)	198.9(5)	197.9(7)	201.0(6)
Ga(1)-C(12) [pm]	195.4(8)	199.0(5)	199.0(8)	200.5(8)
Ga(1)-C(13) [pm]	194.9(6)	187.0(2)	204.8(9)	197.7(9)
Ga(1)-C(14) [pm]	-	-	-	204.8(9)
C(1)-C(6) [pm]	142.0(1)	139.6(7)	141.2(9)	136.5(1)
C(6)-C(7) [pm]	148.0(1)	148.9(8)	149.3(1)	149.8(1)
C(7)-C(12) [pm]	140.0(9)	141.1(8)	141.2(8)	145.7(1)

Die spitzen Winkel (C(1)-Ga(1)-C(12)) (Tabelle 3.9) der Ringinnenwinkel des fünfgliedrigen GaC₄-Rings, resultiert aus den größeren Kohlenstoff-Gallium-Abständen (Tabelle 3.8) im Vergleich zu dem Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand in

Fluoren ($d_{C-C(9)} = 150.4 \text{ pm}$)⁴². Daraus folgt das die resultierenden Bindungswinkel unweigerlich spitzer ausfallen als im Fluoren (102.7°)⁴².

Tabelle 3.9: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von (17), (18) und (20)

[°]	(13) ⁵⁹	(17)	(18)	(20)
C(1)-Ga(1)-C(12)	90.2(3)	88.90(2)	90.07(3)	86.67(3)
C(1)-Ga(1)-C(13)	130.5(3)	122.47(5)	118.20(3)	124.42(3)
C(12)-Ga(1)-C(13)	139.2(3)	123.32(6)	128.22(2)	106.40(3)

3.3.4 Quantenchemische Berechnungen zu (17), (18) und (20)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Gallium-Verbindung (17) (Abbildung 3.7), (18) (Abbildung 3.8) und (20) (Abbildung 3.9) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹.

Die berechneten Strukturen zeigen im Ganzen Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Strukturen ((17) Tabelle 3.10, (18) Tabelle 3.11, (20) Tabelle 3.12). Wie zuvor sind die berechneten Bindungslängen größer als die experimentell bestimmten

Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (17) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(17) berechnet	(17) experimentell
Ga(1)-N(1) [pm]	223.3	207.5(4)
Ga(1)-C(1) [pm]	200.3	198.9(5)
Ga(1)-C(12) [pm]	200.3	199.0(5)
Ga(1)-C(13) [pm]	199.3	187.0(2)
GaC₄-Ring [pm]	0.0	0.9(5)

	(17) berechnet	(17) experimentell
N(1)-Ga(1)-C(1) [°]	105.49	109.12(2)
N(1)-Ga(1)-C(12) [°]	101.65	103.43(2)
N(1)-Ga(1)-C(13) [°]	102.55	107.33(4)
C(1)-Ga(1)-C(12) [°]	89.79	88.90(2)
C(1)-Ga(1)-C(13) [°]	125.67	122.47(5)
C(12)-Ga(1)-C(13) [°]	127.37	123.32(6)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12) [°]	0.33	4.69(7)
C(1)Ring-C(7)Ring [°]	1.90	8.13(2)

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (18) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(18) berechnet	(18) experimentell
Ga(1)-N(1) [pm]	223.7	211.2(5)
Ga(1)-C(1) [pm]	200.4	197.9(7)
Ga(1)-C(12) [pm]	200.0	199.0(8)
Ga(1)-C(13) [pm]	199.4	197.0(6)
GaC ₄ -Ring [pm]	0.3	5.4(6)

	(18) berechnet	(18) experimentell
N(1)-Ga(1)-C(1) [°]	105.30	109.02(2)
N(1)-Ga(1)-C(12) [°]	101.91	104.06(2)
N(1)-Ga(1)-C(13) [°]	102.77	105.56(2)
C(1)-Ga(1)-C(12) [°]	89.88	90.07(3)
C(1)-Ga(1)-C(13) [°]	124.95	118.20(3)
C(12)-Ga(1)-C(13) [°]	128.71	128.22(2)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12) [°]	0.10	2.81(9)
C(1)Ring-C(7)Ring [°]	2.06	6.14(2)

Tabelle 3.12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (20) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(20) berechnet	(20) experimentell
Ga(1)-C(1) [pm]	204.5	201.0(6)
Ga(1)-C(12) [pm]	204.5	200.5(8)
Ga(1)-C(13) [pm]	206.3	197.7(9)
Ga(1)-C(14) [pm]	206.2	204.8(9)
GaC ₄ -Ring [pm]	0.2	1.6(2)

	(20) berechnet	(20) experimentell
C(1)-Ga(1)-C(12) [°]	86.48	86.67(3)
C(1)-Ga(1)-C(13) [°]	121.15	124.42(3)
C(1)-Ga(1)-C(14) [°]	107.53	106.47(3)
C(12)-Ga(1)-C(13) [°]	107.35	106.40(3)
C(12)-Ga(1)-C(14) [°]	121.20	122.93(3)
C(13)-Ga(1)-C(14) [°]	111.76	109.71(3)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12) [°]	4.86	13.12(1)
C(1)-Ring-C(7)-Ring [°]	4.91	14.96(3)
C(13)-Ring-C(14)-Ring [°]	77.23	84.71(7)

3.3.5 Fazit

Analog zu *Decken et al.* wurde ein neues Gallafluoren, das 9-Phenyl-9-gallafluoren • tmeda (**17**) dargestellt. Durch den Einsatz von (**4**) wurde zudem eine leicht zugängliche Biphenyleinheit eingesetzt. Weitere Eigenschaft dieser Verbindung war das Vorhandensein von tmeda, welches die Verbindung (**17**) stabilisierte und so die Kristallisation begünstigte.

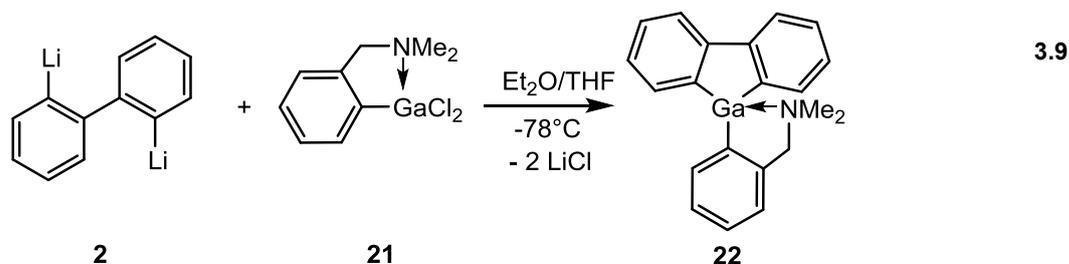
Durch Erhitzen von Verbindung (**17**) konnte (**18**) dargestellt werden. Bei (**18**) handelt es sich um zwei 9-Phenyl-9-gallafluorene die über die beiden Stickstoffatome eines tmeda Moleküls verbunden sind.

Es konnte mit 9,9-Bimesityl-9-gallatafluoren (**20**) ein weiteres noch nicht beschriebenes Gallafluoren dargestellt werden. Die Verbindung negativ geladen, da zwei Mesitylreste an das Galliumatom des Gallafluorens gebunden sind. Eine vierfache Koordination am Galliumatom, in Verbindung mit hohem sterischen Anspruch der Mesitylreste, scheint die Kristallisation positiv zu beeinflussen. Weiterhin könnte auch der anionische Charakter Einfluss auf die Kristallisation haben.

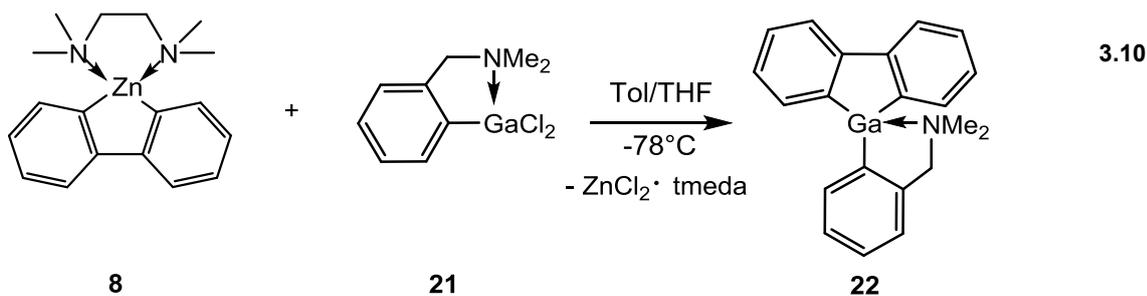
3.4 9-DMBA-9-gallafluoren (22)

Da bei allen vorangegangenen Versuchen eine Kristallisation nur bei vierfacher Koordination am Galliumatom gelang, wurde zur weiteren Abklärung eine vierfach koordinierte Dichlorgalliumverbindung direkt eingesetzt. Die Wahl fiel hierbei auf N,N-Dimethylbenzylamin (DMBA) als Substituent. Eine Umsetzung von ortho-lithiiertem DMBA mit GaCl₃ führt zu DMBAGaCl₂ (**21**).⁹² in guten Ausbeuten.

(**2**) wurde bei -78°C in Diethylether/THF Lösung mit (**21**) umgesetzt (Gleichung 3.9). Die gelbe Lösung entfärbte sich bei Zugabe der Galliumverbindung. Nach 1 Stunde wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die hellgelbe Lösung wurde im Ölpumpenvakuum auf ein Viertel konzentriert und von entstandenem LiCl abfiltriert. Bei -25°C bilden sich farblose Kristalle von (**22**).

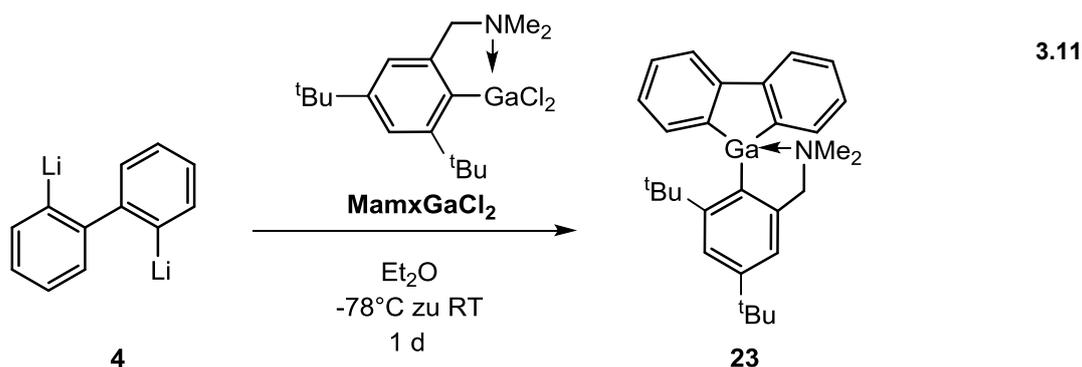


Eine weitere Syntheseroute zur Darstellung von (**22**) ist die Transmetallierung mit 9-Zinkafluoren (**8**) (Gleichung 3.10). (**8**) wird bei -78°C in Toluol/THF Lösung mit (**21**) umgesetzt. Die hellgelbe Lösung entfärbt sich bei Zugabe von (**21**). Nach einer Stunde wurde das Kältebad entfernt. Während des Auftauens auf Raumtemperatur bildete sich ein voluminöser, grauer Niederschlag und die Lösung färbt sich leicht grün. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum eingeeengt und die gelbe Lösung vom entstandenen Feststoff abfiltriert. Bei -25°C bilden sich farblose Kristalle von (**22**). Reduziert man das Volumen des Lösungsmittels zu stark, kann neben (**22**) auch tmeda koordiniertes Zinkchlorid auskristallisieren.



Die Transmetallierung lieferte (**22**) in 63% Ausbeute und damit annähernd doppelt so viel wie bei der Salzeliminierung (37%).

2013 stellten *Chujo et al.* ebenfalls ein vierfach koordiniertes Galliafluoren, das 9-Mamx-9-galliafluoren (**23**) über eine Salzeliminierung dar⁶⁰ (Gleichung 3.11). Als Dichlororganylgalliumverbindung wurde Mamx (2,4-Di-*tert*-butyl-6-[(dimethylamino)methyl]phenyl) eingesetzt.



(**22**) ist wie (**23**) ein luft- und feuchtigkeitsstabiler, farbloser Feststoff, der sich gut in allen gängigen Lösungsmitteln löst. Die Verbindungen zeigen schwache Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Es handelt sich dabei um ein N,N-Dimethylbenzylaminderivat und deshalb lässt sich der Einfluss der sterischen *tert*-Butylgruppen auf die Struktur miteinander vergleichen. Das Galliumatom ist hier neben der Koordination mit dem Stickstoffatom, wie (**22**), thermodynamisch und zusätzlich über die *tert*-Butylgruppen kinetisch stabilisiert. Dies ist eine weitere Bestätigung der Annahme, dass sterisch anspruchsvolle Reste und Vierfachkoordination die Kristallbildung begünstigen.

3.4.1 Spektroskopische Charakterisierung von (22)

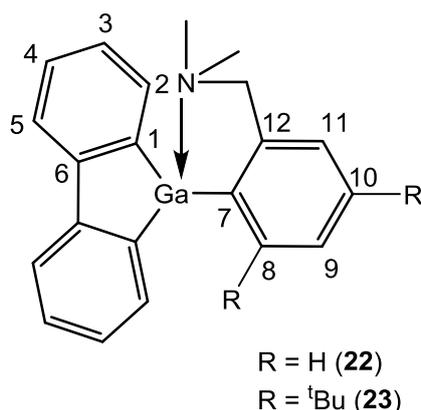


Abbildung 3.10: Generelles Nummerierungsschema für (22) und (23)

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 3.10 gezeigten Nummerierung vorgenommen. Im ^1H -Spektrum sind die vier Signale für die äquivalenten, aromatischen Wasserstoffatome des Gallfluorensystems gut zu erkennen und zuzuordnen.

Die Signale bei $\delta = 8.04$ ppm (d, 2H, $J = 7.78$ Hz) und $\delta = 7.48$ ppm (d, 2H, $J = 7.91$ Hz) sind den Wasserstoffatomen an C(2) bzw. C(5) zuzuordnen. Die Signale für die Wasserstoffatome an C(3) und C(4) werden bei einer Verschiebung von $\delta = 7.36$ ppm (dd, 2H, $J = 7.78$ Hz) und $\delta = 7.27$ ppm (m, 2H) detektiert. Die Signale bei $\delta = 7.60$ ppm (m, 1H) und $\delta = 6.77$ ppm (m, 1H) haben die Form eines Dubletts und können aufgrund des Integrals den Wasserstoffatomen an C(8) und C(11) zugeordnet werden. Das Multiplett bei $\delta = 7.20 - 7.17$ ppm (m, 2H) wird von den Wasserstoffatomen an C(9) bzw. C(10) gebildet. Der Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums von (21) mit (22) zeigte das gleiche komplexe Kopplungsmuster für die aromatischen Wasserstoffatome. Im Gegensatz zu (21) sind die Signale in (22) tieffeldverschoben, was auf den Austausch der elektronenziehenden Chloratome gegen Kohlenstoffatome zurückzuführen ist. Die Wasserstoffatome der Methylengruppe besitzen eine Verschiebung von $\delta = 3.19$ ppm (s, 2H). Die Signale für die beiden Methylgruppen besitzen eine Verschiebung von $\delta = 1.74$ ppm (s, 6H). Im Vergleich mit (21) zeigt sich eine signifikante Verschiebung der aliphatischen Wasserstoffatome (Tabelle 3.13).

Tabelle 3.13: Vergleich der Verschiebung der aliphatischen Wasserstoffatome von (21) mit (22)

	(21) δ [ppm]	(22) δ [ppm]
Ph-CH ₂ -N(CH ₃) ₂	2.94	3.19
N(CH ₃) ₂	1.90	1.74

Die Signale Methylenwasserstoffatome in (22) werden im Gegensatz zum Edukt tieffeldverschoben. Dem entgegen steht die Hochfeldverschiebung der Signale der Methylgruppen am Stickstoffatom. Durch den Austausch der Chloratome ändert sich die Abschirmung des Stickstoffatoms. Dadurch werden die Methylgruppen stärker abgeschirmt, während die Methylengruppen gleichzeitig weniger abgeschirmt werden.

Das ¹³C-Spektren zeigt 12 Signale im aromatischen Bereich, dies stützt die Annahme, dass die beiden Ringe der Gallafluoreneinheit äquivalent sind. Durch Vergleich mit dem DEPT-135 Experiment konnten die Signale bei $\delta = 159.6$ ppm (C(1)), 158.4 ppm (C(7)), 151.4 ppm (C(6)), und 147.1 ppm (C(12)) den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die Signale bei $\delta = 138.8$ ppm, 136.8 ppm, 130.5 ppm, 129.5 ppm, 127.7 ppm, 126.7 ppm, 125.1 ppm und 122.1 ppm sind den übrigen aromatischen Kohlenstoffatomen zu zuordnen. Die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome liegen bei $\delta = 67.4$ ppm (CH₂) und $\delta = 46.3$ ppm (CH₃). In Tabelle 3.14 sind die Signale der Wasserstoffatome von (23) und (22) gegenübergestellt.

Tabelle 3.14: Vergleich der Signale der Wasserstoffatome von (22) und (23)

	(23) ⁶⁰ δ [ppm]	(22) δ [ppm]
H(2)/H(5)	7.92(d, 2H, J = 7.8 Hz)	8.04 (d, 2H, J = 7.78 Hz)
H(2)/H(5)	7.57 (d, 2H, J = 6.9 Hz)	7.48 (d, 2H, J = 7.91 Hz)
H(8)	-	7.60 (m, 1H)
H(3)/H(4)	7.33 (t, 2H J = 7.6 Hz)	7.36 (dd, 2H, J = 7.78 Hz)
H(3)/H(4)	7.17 (t, 2H, J = 7.1 Hz)	7.27 (m, 2H)
H(11)	7.07 (s, 1H),	6.77 (m, 1H)
H(9)/H(10)	7.49 (s, 1H)	7.20-7.17 (m, 2H)
CH ₂	3.95 (s, 2H),	3.19 (s, 2H)
CH ₃	2.37 (s, 6H),	1.74 (s,6H)
^t Bu (8)	1.39 (s, 9H),	-
^t Bu (10)	1.28 (s, 9H);	-

Die Signale der Wasserstoffatome von (22) und (23) stimmen für die Gallafluoreneinheit gut überein. Die Unterschiede bei den Verschiebungen der

Wasserstoffatome können auf die zusätzlichen *tert*-Butylgruppen an C(8)/C(10) in (23) zurückgeführt werden. Ein Vergleich Signale der Kohlenstoffatome wurde aufgrund der fehlenden Zuordnung in der Publikation nicht vorgenommen.

3.4.2 Kristallstrukturanalyse von (22)

(22) kristallisiert aus einer Et₂O/THF Lösung bei -25°C als farblose Plättchen. Das Kristallsystem ist triklin mit der Raumgruppe $\bar{P}1$, Z = 4. Das Galliumatom bildet mit dem Biphenylgerüst und dem Dimethylbenzylamin das Gallfluoren. Wobei das Stickstoffatom des Dimethylbenzylamins ebenfalls an das Galliumatom koordiniert ist und so wieder ein vierfach koordiniertes Galliumatom vorliegt (Abbildung 3.11).

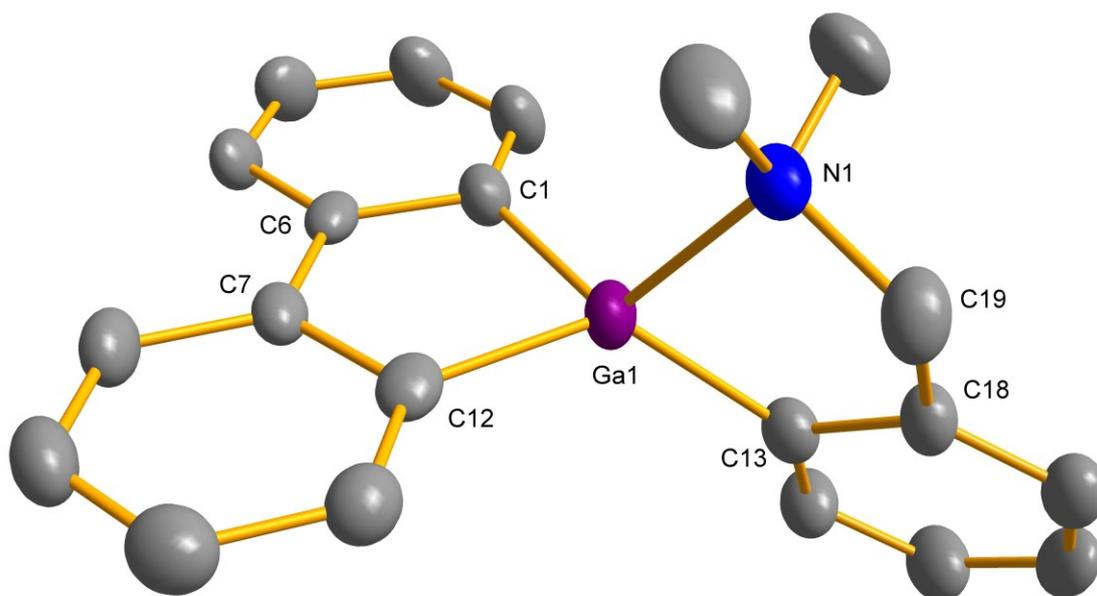


Abbildung 3.11: Molekülansicht von (22). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(1)-C(1) 197.2(4), Ga(1)-C(12) 198.4(4), Ga(1)-C(13) 195.2(5), Ga(1)-N(1) 209.6(3), C(1)-C(6) 141.8(6), C(6)-C(7) 148.9(3), C(7)-C(12) 142.1(6), N(1)-C(19) 149.0(6); N(1)-Ga(1)-C(1) 116.08(2), N(1)-Ga(1)-C(12) 108.85(1), N(1)-Ga(1)-C(13) 85.46(2), C(1)-Ga(1)-C(13) 127.86(2), C(1)-Ga(1)-C(12) 89.86(2), C(12)-Ga(1)-C(13) 129.45(2), Ga(1)-N(1)-C(19) 102.48(3)

Die Ringe des Biphenylsystems sind um 2.40(1)° gegeneinander verdreht. Das Gallfluorengrundgerüst wird durch das Galliumatom Ga(1) und die Kohlenstoffatome C(1), C(6), C(7) und C(12) aufgespannt, wobei das Galliumatom

um 9.2(7) pm aus der Ebene heraussteht. Das Galliumatom ist von den Atomen C(1), C(12), C(13) und N(1) verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel in **(22)** (N(1)-Ga(1)-C(1) 116.08(2)°, N(1)-Ga(1)-C(12) 108.85(1)°, N(1)-Ga(1)-C(13) 85.46(2)°, C(1)-Ga(1)-C(12) 89.86(2)°, C(1)-Ga(1)-C(13) 127.86(2)°, C(12)-Ga(1)-C(13) 129.45(2)°) weichen vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Die Abweichungen können mit dem strukturellen Aufbau von **(22)** erklärt werden, da das Galliumatom durch die Bindung an die Biphenyleinheit und das DMBA zwei annähernd rechte Winkel ausbildet. Der durch die (Ga(1)-C(13)-C(18)-C(19)-N(1))-Ebene ist nicht planar, da das Stickstoffatom um 65.1(3) pm aus der Ebene heraussteht.

(22) wird mit der literaturbekannten Verbindung **(23)** verglichen. In Abbildung 3.12 sind die Kristallstrukturen der beiden Verbindungen gegenübergestellt.

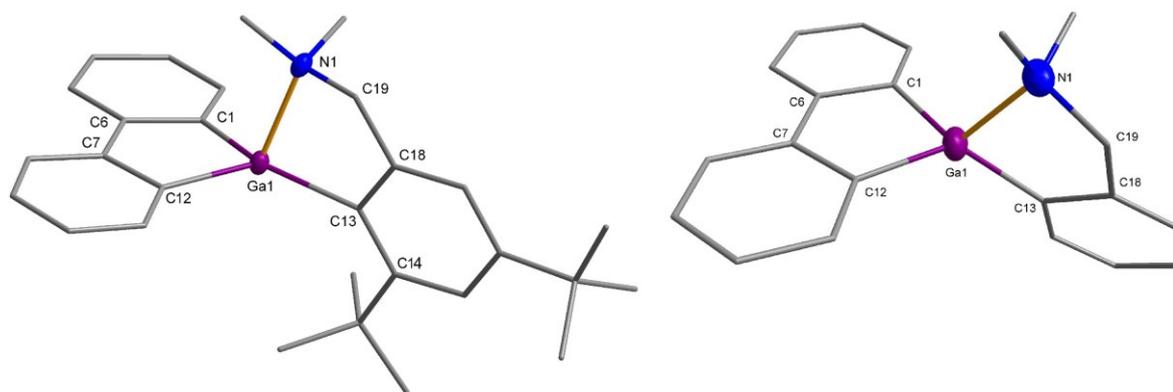


Abbildung 3.12: Vergleich der Molekülansichten von **(23)** und **(22)**

Die Bindungslängen der beiden Verbindungen sind innerhalb ihrer Standardabweichung vergleichbar. Einzig der Abstand des Kohlenstoffatoms C(13) von der Galliafluorenebene weicht deutlich ab. In **(23)** liegt das Kohlenstoffatom C(13) nur 43.4(2) pm unterhalb der Galliafluorenebene, bei **(22)** mit 98.6(4) pm schon mehr als doppelt so tief. Außerdem steht das Galliumatom in **(23)** ($d_{\text{Ga}(1)} = 18.6(3)$ pm) doppelt so weit außerhalb der Ringebene wie in **(22)** ($d_{\text{Ga}(1)} = 9.2(7)$ pm). Die Werte der Galliafluorene (**17**) ($d_{\text{Ga}(1)} = 0.9(5)$ pm) und **(18)** ($d_{\text{Ga}(1)} = 5.4(6)$ pm) sind deutlich kleiner, da das Stickstoffatom in **(22)** und **(23)** im Gegensatz zu den anderen beiden Galliafluorenen sterisch gehindert ist. Ebenso haben die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylreste einen Einfluss auf die Struktur. Die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen an C(14) werden vom Galliumatom abgestoßen und schieben so den Mammx-Rest in die Ebene und winkeln so das Ringsystem am Galliumatom ab. Bei

dem DMBA-Rest fehlt diese Abstoßung völlig, was die tiefere Position des Kohlenstoffatoms C(13) erklärt (Tabelle 3.15).

Tabelle 3.15: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] von **(23)** und **(22)**

	(23)	(22)
Ga(1)-N(1) [pm]	211.2(3)	209.6(3)
Ga(1)-C(1) [pm]	198.6(2)	197.2(4)
Ga(1)-C(12) [pm]	198.6(2)	198.4(4)
Ga(1)-C(13) [pm]	197.5(2)	195.2(5)
N(1)-C(19) [pm]	149.1(3)	149.0(6)
(C(1)-C(6)-C(7)-C(12))-Ga(1)	18.6(3)	9.2(7)
(Ga(1)-C(13)-C(18)-C(19))-(N(1)) [pm]	62.2(2)	65.1(3)

Die Abstoßungen zwischen den *tert*-Butylgruppen führen auch zu einigen Winkelabweichungen. So ist der Winkel (N(1)-Ga(1)-C(1) 102.59(9)°) in **(23)** um 13.49° kleiner als in **(22)**. Der Winkel (C(1)-Ga(1)-C(13) 140.24(9)°) ist dagegen in **(23)** um 12.38° größer als in **(22)**. Daraus lässt sich der sterische Einfluß der *tert*-Butylreste auf die Struktur des Gallafluorens belegen (Tabelle 3.16).

Tabelle 3.16: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel [°] von **(23)** und **(22)**

	(23)	(22)
N(1)-Ga(1)-C(1) [°]	102.59(9)	116.08(2)
N(1)-Ga(1)-C(12) [°]	106.22(9)	108.85(1)
N(1)-Ga(1)-C(13) [°]	86.07(9)	85.46(2)
C(1)-Ga(1)-C(12) [°]	89.66(9)	89.86(2)
C(1)-Ga(1)-C(13) [°]	140.24(9)	127.86(2)
C(12)-Ga(1)-C(13) [°]	125.52(9)	129.45(2)
Ga(1)-N(1)-C(19) [°]	102.56(2)	102.48(3)
N(1)-C(19)-C(18) [°]	110.56(2)	110.05(4)
C(13)-C(18)-C(19) [°]	119.44(2)	116.60(3)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12) [°]	1.06(3)	3.13(5)
C(13)-C(18)-C(19)-N(1) [°]	25.50(3)	30.00(5)
C(1)Ring-C(7)Ring [°]	4.31(8)	2.40(1)

Insgesamt ist die komplette Struktur von **(23)** etwas planarer, als die von **(22)** was wie schon erwähnt durch die der sperrigen *tert*-Butylgruppen hervorgerufen wird.

3.4.3 Quantenchemische Berechnungen zu (22)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Gallium-Verbindung (22) (Abbildung 3.11) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹.

Die berechnete Struktur zeigt gute Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Struktur (Tabelle 3.17).

Tabelle 3.17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (22) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(22) berechnet	(22) experimentell
Ga(1)-C(1) [pm]	199.3	197.2(4)
Ga(1)-C(12) [pm]	199.7	198.4(4)
Ga(1)-C(13) [pm]	198.7	195.2(5)
Ga(1)-N(1) [pm]	221.4	209.6(3)
C(6)-C(7) [pm]	150.2	148.9(3)
N(1)-C(19) [pm]	149.1	149.0(6)
(Ga(1)-C(13)-C(18)-C(19))-(N(1)) [pm]	65.7	65.1(3)
(C(1)-C(6)-C(7)-C(12))-(Ga(1)) [pm]	3.6	9.2(7)

	(22) berechnet	(22) experimentell
N(1)-Ga(1)-C(1) [°]	107.56	116.08(2)
N(1)-Ga(1)-C(12) [°]	106.74	108.85(1)
N(1)-Ga(1)-C(13) [°]	83.77	85.46(2)
C(1)-Ga(1)-C(13) [°]	134.06	127.86(2)
C(1)-Ga(1)-C(12) [°]	90.01	89.86(2)
C(12)-Ga(1)-C(13) [°]	130.19	129.45(2)
Ga(1)-N(1)-C(19) [°]	101.57	102.48(3)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12) [°]	0.24	3.13(5)
(Ph ₂ Ga(1))-(Ga(1)-C(13)) [°]	72.53	59.81(1)
Ga(1)-N(1)-C(19)-C(18) [°]	38.71	39.22(4)
C(1)Ring-C(7)Ring [°]	1.44	2.40(1)

3.4.4 Fazit

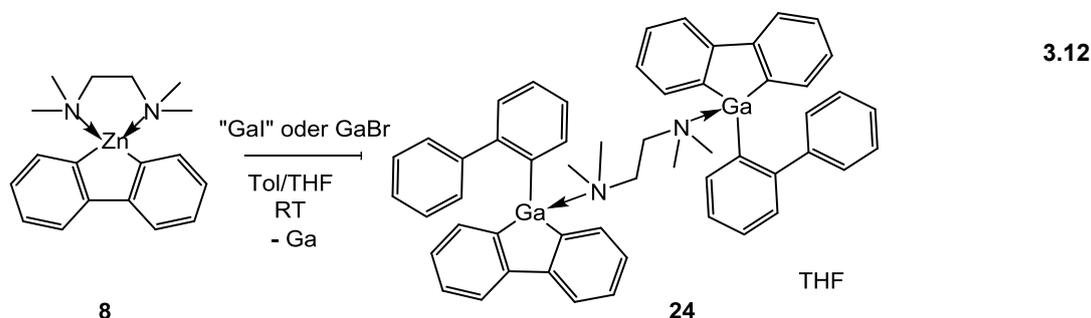
Durch den Einsatz von (21) konnte ein neues Galliafluoren (22) dargestellt werden. Ebenso konnte (21) in der Transmetallierung mit (8) erfolgreich umgesetzt werden. Durch die vierfache Koordination über das Stickstoffatom wird das Galliumatom

kinetisch stabilisiert und so ist **(22)** feuchtigkeits- und luftstabil. Ebenso wurde seine Struktur mit der, des von *Chujo et al.* synthetisierten, **(23)** verglichen.

3.5 Bis-9-[1,1'-biphenyl]-2-yl-9-gallafluoren (**24**)

Der relativ unkomplizierte Zink-Gallium-Austausch wurde anschließend bei subvalenten Galliumverbindungen wie "Gal"⁹³ und GaBr untersucht. Bei subvalentem "Gal" handelt es sich nicht wie bei GaBr um eine stöchiometrische Verbindung aus Ga⁺ und I⁻. Die Anführungszeichen sollen verdeutlichen das es sich dabei um ein Gemisch von verschiedenen Galliumsubhalogeniden handelt. GaBr war eine Leihgabe der Arbeitsgruppe Himmel, Universität Heidelberg.

(8) wurde bei Raumtemperatur zu frisch hergestelltem "Gal" in Toluol gegeben (Gleichung 3.12). Die grüne "Gal"-Suspension färbte sich durch entstehendes Galliummetall dunkel. Dies deutete auf die Disproportionierung des "Gal" hin. Nach entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit n-Hexan, wurde der Rückstand mit THF versetzt. **(24)** kristallisierte bei -25°C als farblose Kristalle in 24% Ausbeute. Nachdem der Versuch mit "Gal" erfolgreich war, wurde die Reaktion mit GaBr durchgeführt. Dabei bildete sich ebenfalls **(24)**.



Das Ergebnis der Reaktion gleicht der bekannten Darstellung von Trimethylgallium⁶⁷, da auch bei dieser Reaktion alle Organylreste vom Zink auf das Galliumatom übertragen werden. Weiterhin kann **(24)** als Derivat von **(18)** angesehen werden, mit dem Unterschied, dass anstatt Phenylresten **(18)**, Biphenylreste **(24)** an die 9-Position gebunden sind.

3.5.1 Spektroskopische Charakterisierung von Verbindung (24)

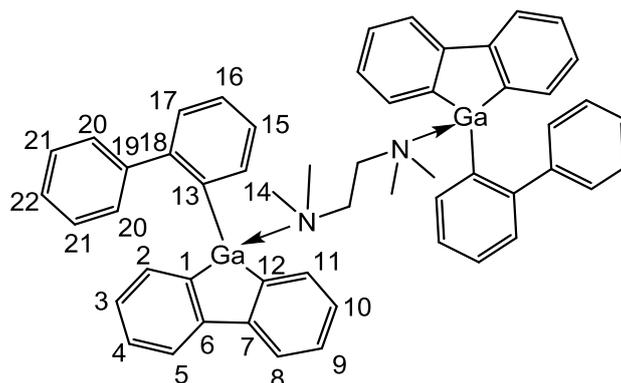


Abbildung 3.13: Nummerierungsschema für (24)

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 3.13 gezeigten Nummerierung vorgenommen. Im ^1H -Spektrum sind die Peaks der aromatischen Wasserstoffatome des Gallaflorens und der Biphenylreste gut zu erkennen. Bei $\delta = 8.00$ ppm (d, 4H, $J = 7.57$ Hz), $\delta = 7.95$ ppm (d, 2H, $J = 7.47$ Hz), $\delta = 7.85$ ppm (d, 4H, $J = 6.66$ Hz), $\delta = 7.63$ ppm (d, 2H, $J = 7.77$ Hz) und 7.50 ppm (d, 4H, $J = 7.47$ Hz) sind die Signale der Wasserstoffatome H(2)/(11), H(5)/(8), H(14), H(17), H(20) zu erkennen. Die Signale bei $\delta = 7.44$ ppm (m, 4H), $\delta = 7.36$ ppm (m, 4H), $\delta = 7.32$ ppm (m, 2H), $\delta = 7.19$ ppm („t“, 4H, $J = 7.06$ Hz), $\delta = 7.13$ ppm („t“, 2H, $J = 7.57$ Hz), $\delta = 7.07$ ppm („t“, 2H, $J = 7.37$ Hz) sind den Wasserstoffatomen H(3)/(10), H(4)/(9), H(15), H(16), H(21) und H(22) zuzuordnen. Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der komplexeren Kopplungsmuster nicht möglich. Auffallend ist die das Auftreten von diversen Pseudotripletts („t“), die durch zusammenfallen zweier Dubletts entstehen. Die Ringe der Gallafloreneinheiten sind wie in den vorhergegangenen Verbindungen äquivalent und die Wasserstoffatome H(20) und H(21) des Biphenylrestes sind isochron. Die aliphatischen Wasserstoffatome des verbrückenden tmeda Moleküls erscheinen bei einer Verschiebung $\delta = 2.16$ ppm (s, 4H, CH_2) bzw. $\delta = 1.96$ ppm (s, 12H, CH_3).

Im ^{13}C -Spektrum sind im aromatischen Bereich 16 Signale für (24) zu erkennen. Durch Vergleich mit dem ^{13}C DEPT-135 Spektrum lassen sich die Signale bei $\delta = 158.3$ ppm (C(1)/C(12)), 157.5 ppm (C(13)), 150.8 ppm (C(6)/C(7)), 139.7 ppm (C(18)) und 138.2 ppm (C(19)) den quartären Kohlenstoffatomen den zuordnen. Die weiteren Signale bei $\delta = 137.9$ ppm, 136.6 ppm, 130.1 ppm, 129.8 ppm, 129.6 ppm, 129.3 ppm, 129.1 ppm, 127.5 ppm, 126.1 ppm, 122.0 ppm und 121.4 ppm lassen sich den restlichen aromatischen Kohlenstoffatomen zuordnen. Weiterhin sind

deutlich die Signale der sekundären aliphatischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 57.2$ ppm (CH_2) und der primären bei $\delta = 49.4$ ppm (CH_3) zu erkennen. Das ^{13}C -Spektrum bestätigt die Annahme, dass die Kohlenstoffatome der beiden Gallafloreneinheiten in **(24)** äquivalent sind.

3.5.2 Kristallstrukturanalyse von Verbindung **(24)**

(24) kristallisiert bei -25°C , als farblose Prismen, aus einer THF Lösung. Das Kristallsystem ist triklin mit der Raumgruppe $\bar{P}1$, $Z = 2$. Das Galliumatom bildet mit dem Biphenylgerüst und dem Biphenylenrest das Gallafloren. **(24)** liegt als Dimer vor, wobei die beiden Gallaflorene von einem Molekül tmeda koordinativ verbunden werden. Somit sind die Galliumatome tetraedrisch koordiniert. Die Verbindung besitzt eine Inversionszentrum (Abbildung 3.14).

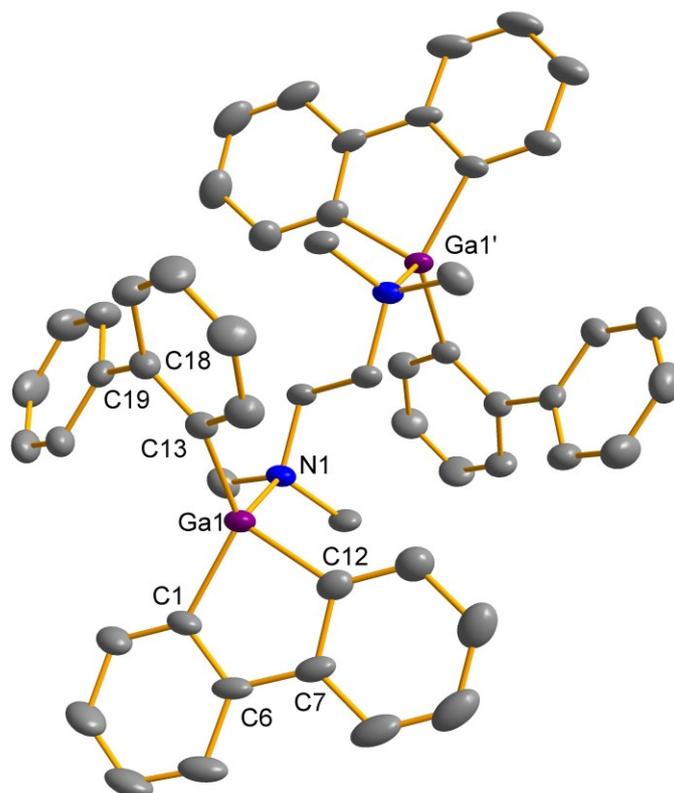


Abbildung 3.14: Molekülansicht von **(24)**. Wasserstoffatome zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-C(1) 199.6(4), Ga(1)-C(12) 200.5(4), Ga(1)-C(13) 199.5(4), Ga(1)-N(1) 212.6(3); N(1)-Ga(1)-C(1) 107.40(1), N(1)-Ga(1)-C(12) 104.53(1), N(1)-Ga(1)-C(13) 106.73(1), C(1)-Ga(1)-C(12) 89.45(2), C(1)-Ga(1)-C(13) 129.77(2), C(12)-Ga(1)-C(13) 115.95(2)

Die Ringe des Biphenylsystems sind um $8.63(2)^\circ$ zueinander verdreht. Das Gallaflorengrundgerüst wird durch das Galliumatom Ga(1) und die

Kohlenstoffatome C(1), C(6), C(7) und C(12) aufgespannt, wobei das Galliumatom um 8.4(5) pm aus der Ebene heraussteht. Das Galliumatom ist von den Atomen C(1), C(12), C(13) und N(1) verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel in **(24)** (N(1)-Ga(1)-C(1) 107.40(1)°, N(1)-Ga(1)-C(12) 104.53(1)°, N(1)-Ga(1)-C(13) 106.73(1)°, C(1)-Ga(1)-C(12) 89.45(2)°, C(1)-Ga(1)-C(13) 129.77(2)°, C(12)-Ga(1)-C(13) 115.95(2)°) weichen vom teilweise idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Der Vergleich mit **(18)** zeigt eine gute Übereinstimmung der beiden Verbindungen Tabelle 3.18. Die geringen Abweichungen lassen sich auf die raumfordernderen Biphenylreste zurückführen.

Tabelle 3.18: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **(18)** und **(24)**

	(18)	(24)
Ga(1)-N(1) [pm]	211.2(5)	212.6(3)
Ga(1)-C(1) [pm]	197.9(7)	199.6(4)
Ga(1)-C(12) [pm]	199.0(8)	200.5(4)
Ga(1)-C(13) [pm]	197.0(6)	199.5(4)
GaC₄-Ring [pm]	5.4(6)	8.4(5)
	(18)	(24)
N(1)-Ga(1)-C(1) [°]	109.02(2)	107.40(1)
N(1)-Ga(1)-C(12) [°]	104.06(2)	104.53(1)
N(1)-Ga(1)-C(13) [°]	105.56(2)	106.73(1)
C(1)-Ga(1)-C(12) [°]	90.07(3)	89.45(2)
C(1)-Ga(1)-C(13) [°]	118.20(3)	129.77(2)
C(12)-Ga(1)-C(13) [°]	128.22(2)	115.95(2)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12) [°]	2.81(9)	6.84(6)
C(1)Ring-C(7)Ring [°]	6.14(2)	8.63(2)

3.5.3 Quantenchemische Berechnungen zu der Verbindung (24)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Gallium-Verbindung (24) (Abbildung 3.14) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹.

Die berechnete Struktur zeigt gute Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Struktur (Tabelle 3.19).

Tabelle 3.19: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (24) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(24) berechnet	(24) experimentell
Ga(1)-C(1) [pm]	200.8	199.6(4)
Ga(1)-C(12) [pm]	201.6	200.5(4)
Ga(1)-C(13) [pm]	201.7	199.5(4)
Ga(1)-N(1) [pm]	222.7	212.6(3)
GaC ₄ -Ring [pm]	4.6	8.4(5)

	(24) berechnet	(24) experimentell
N(1)-Ga(1)-C(1) [°]	102.52	107.40(1)
N(1)-Ga(1)-C(12) [°]	104.38	104.53(1)
N(1)-Ga(1)-C(13) [°]	106.24	106.73(1)
C(1)-Ga(1)-C(12) [°]	89.31	89.45(2)
C(1)-Ga(1)-C(13) [°]	133.90	129.77(2)
C(12)-Ga(1)-C(13) [°]	116.71	115.95(2)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12) [°]	0.72	6.84(6)
C(1)Ring-C(7)Ring [°]	1.01	8.63(2)
C(13)Ring-C(19)Ring [°]	53.64	50.07(2)

3.5.4 Fazit

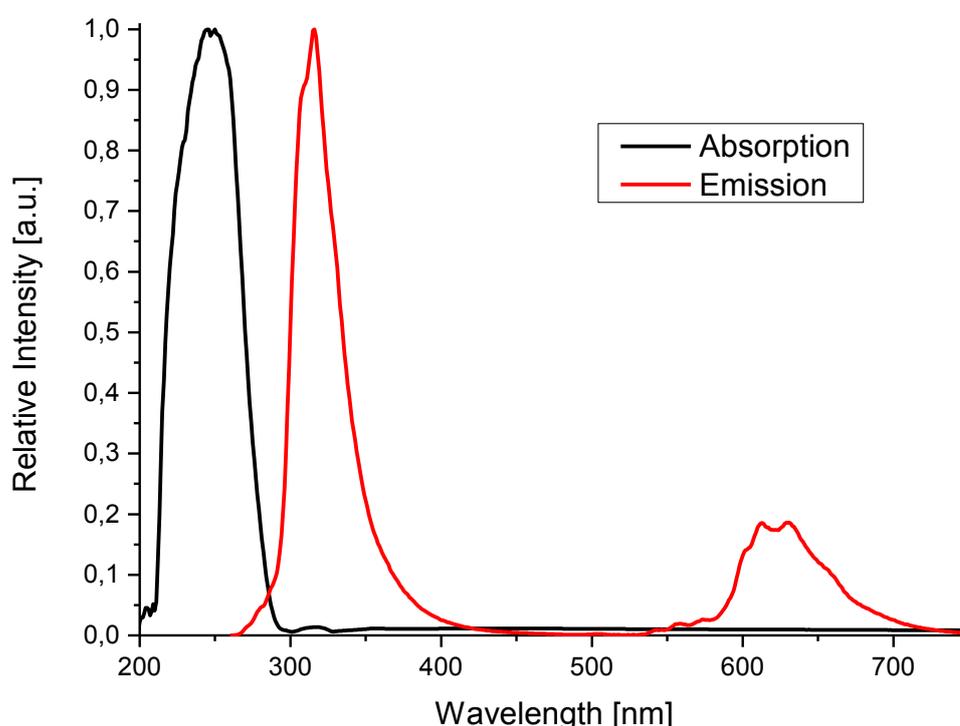
Es konnte gezeigt werden, dass (8) erwartungsgemäß als Vorstufe für neue Gallfluorene genutzt werden kann. Mit subvalenten Galliumverbindungen wie “Gal“ und GaBr bildete sich (24).

3.6 UV-spektroskopische Untersuchung ausgewählter Gallfluorene

Wie schon zu Beginn erwähnt, sind Fluorene und Heterofluorene Gegenstand intensiver Forschung. Als potentielle Bausteine für die Herstellung von hocheffizienten optoelektronischen Materialien können sie zum Beispiel in Elektrolumineszenz-Displays oder in Photovoltaikanlagen eingesetzt werden^{6,7,15,31,46,47,50,51,94}. Deswegen wurden die Verbindungen **(17)** und **(22)** auf ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht.

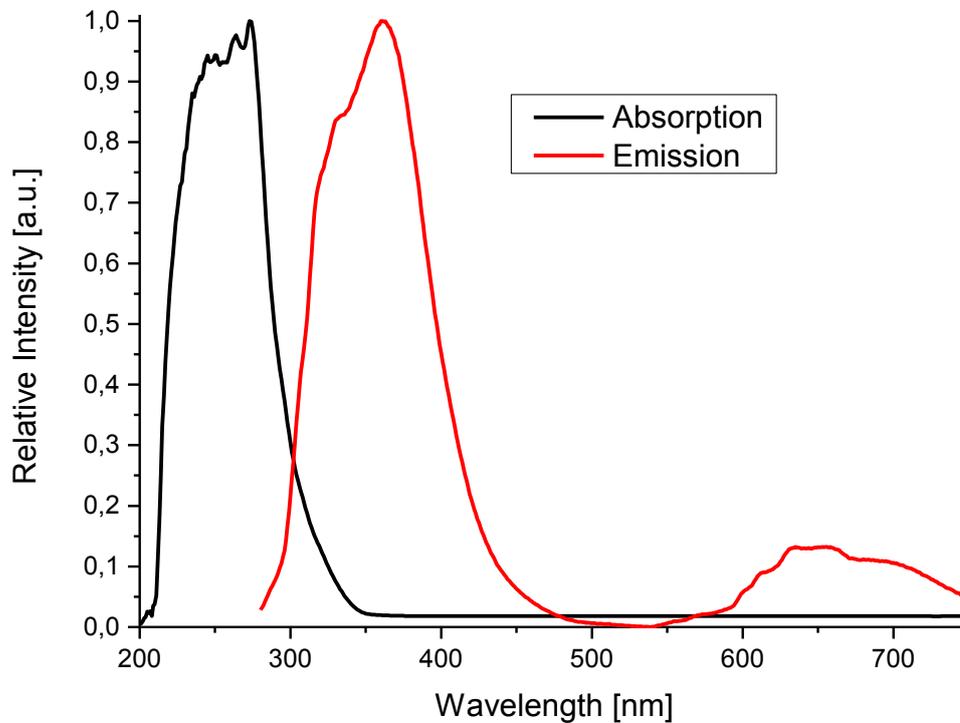
3.6.1 UV-Vis und Fluoreszenz spektroskopische Untersuchung von **(17)** und **(22)**

(17) und **(22)** wurden aufgrund ihrer Struktur ausgesucht. **(17)** ist die einfachste synthetisierte Gallfluorenverbindung und **(22)** entspricht einem unsubstituierten 9-Mamx-9-Gallfluoren **(23)**. Die optischen Eigenschaften der beiden Gallfluorene **(17)** (Spektrum 3.1) und **(22)** (Spektrum 3.2) wurden mithilfe von UV-Vis- Absorption und Fluoreszenzspektroskopie in THF-Lösung untersucht.



Spektrum 3.1: UV-Vis Absorptionsspektrum (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, Emission bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) von **(17)** in THF ($1,0 \times 10^{-4}\text{M}$)

(17) zeigt einen schwachen Absorptionspeak bei 250 nm und ein Emissionsmaximum bei 316 nm.



Spektrum 3.2: UV-Vis Absorptionsspektrum (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot, Emission bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) von (22) in THF ($1.0 \times 10^{-4}\text{M}$)

(22) zeigt einen schwachen Absorptionspeak bei 273 nm und ein Emissionsmaximum bei 360 nm. Der zweite Peak im Bereich von 600 nm deutet auf Lumineszenz innerhalb der Proben durch die eingestrahlte Wellenlänge hin.

Abbildung 3.15 zeigt das Jablonski-Diagramm, in diesem sind die möglichen Übergänge in die verschiedenen Anregungszustände bei Lichteinstrahlung und zurück von Valenzelektronen aufgezeigt.

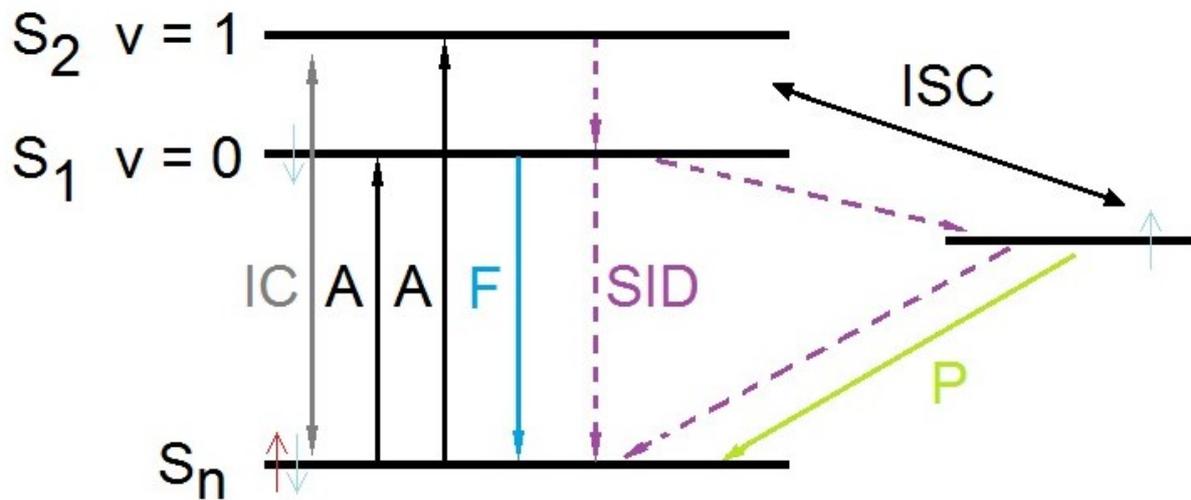


Abbildung 3.15: Jablonski-Diagramm, strahlende Prozesse: A (Absorption), F (Fluoreszenz), P (Phosphoreszenz); strahlungslose Prozesse: SID (strahlungslose Desaktivierung); Konvertierung: IC (internal conversion), ISC (inter system crossing)

Bei (22) wird die eingestrahlte Energie nur zu einem kleinen Teil über Fluoreszenz abgegeben. Der Großteil der Elektronen befindet sich in einem angeregten Tripletzustand. Um in den Grundzustand zurück zu gelangen, muss eine Spinumkehr (Intersystem Crossing) erfolgen, dies wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Dieses Nachleuchten könnte den zweiten Peak im Bereich von 600-700 nm erklären.

3.6.2 Vergleich mit (23)

In Tabelle 3.20 sind die UV-Vis Absorptions- und Fluoreszenzdaten von (17), (22) und (23) aufgeführt.

Tabelle 3.20: UV-Vis Absorptions- und Fluoreszenzdaten von (17), (22) und (23)

	$\lambda_{max, abs}$ (nm) ^a	$\lambda_{max, FL}$ (nm) ^b	Stokes shift (nm)
(17)	250	316	66
(22)	273	360	87
(23)	282	369	87

^a Absorptionsmaxima: THF (1×10^{-4} M), ^b Fluoreszenzmaxima angeregt bei $\lambda_{max, abs}$ THF (1×10^{-4} M)

Die Lösungen zeigen sehr schwache Emissionen und die Emissionswellenlänge, der untersuchten Verbindungen liegen deutlich im ultravioletten Bereich. Dabei fällt auf, dass (17) eine deutlich niedrigere Absorptions- und Emissionsmaximum besitzt als die N,N-Dimethylbenzylaminkoordinierten Verbindungen (22) und (23). In (17) ist das Galliumatom zwar auch über ein Stickstoffatom koordiniert, dieses ist aber nicht an den Phenylring in 9-Position gebunden, sondern gehört zu einem koordinierten Molekül tmeda. Dies könnte die Abweichung des Absorptions- und Emissionsmaximum erklären.

(22) wurde unter Vakuum in flüssigem Stickstoff auf $\sim -196^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit einer 366 nm Lichtquelle bestrahlt (Abbildung 3.16). Die Verbindung schimmerte blau. Nach dem Ausschalten der Lampe phosphoreszierte die Verbindung für ca. drei Sekunden grün.



Abbildung 3.16: Photolumineszenz von (22)

Dies wurde auch von *Chujo et al.* berichtet⁶⁰. Dies deutet darauf hin, dass es neben dem angeregten Singlettzustand auch ein angeregten Triplettzustand vorliegt, der über Intersystem Crossing abklingt.

3.6.3 Fazit

Zwei hergestellte Galliafluorene (17) und (22) wurden beispielhaft UV-Vis-spektroskopisch untersucht und mit (23) verglichen. Dabei zeigte sich, dass die

Verbindungen nur geringe Fluoreszenz- aber gute Phosphoreszenzeigenschaften aufweisen.

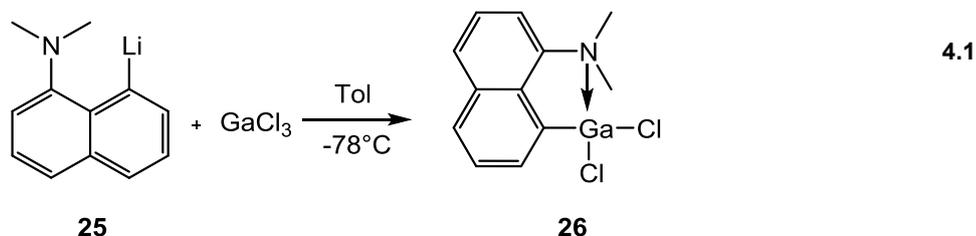
4 Weitere Galliumheterocyclen

4.1 Di-(DMNA)-Galliumchlorid (27)

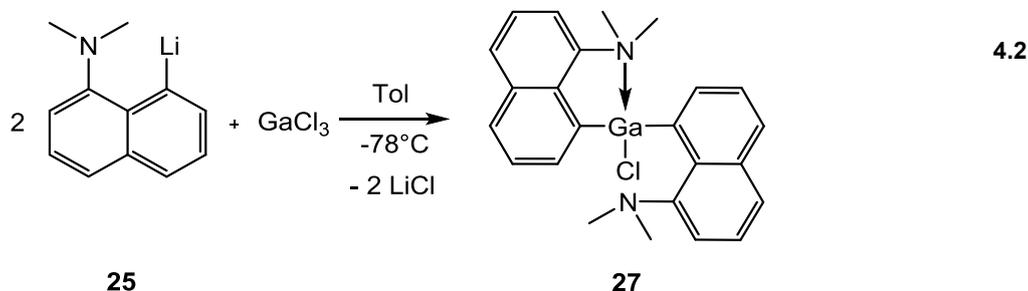
Nach dem erfolgreichen Einsatz von (21) als Galliumquelle für Gallafluorene wurden ähnliche Versuche mit N,N-Dimethylnaphththylamin (DMNA) unternommen. Bei DMBA ist der Seitenarm noch frei drehbar, während er beim DMNA durch die Ringstruktur der Naphthyleinheit gehindert ist. Die erforderliche lithiierte Vorstufe wurde nach Literaturangaben hergestellt⁹⁵.

4.1.1 Synthese von (27) und (28)

DMNALi (25) wurde mit einem Äquivalent GaCl₃ bei -78°C in Toluol umgesetzt um DMNAGaCl₂ (26) darzustellen (Gleichung 4.1).



Bei Zugabe von GaCl₃ in Diethylether entfärbte sich die gelbe Toluolsuspension von (25). Nach entfernen des Kältebades und Rühren über Nacht bildete sich ein weißer Feststoff. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit THF aufgenommen. Dabei erwärmte sich der Kolben leicht. Bei Raumtemperatur bildeten sich Kristalle. Es bildete sich nicht das erwartete (26) sondern (27) (Gleichung 4.2).

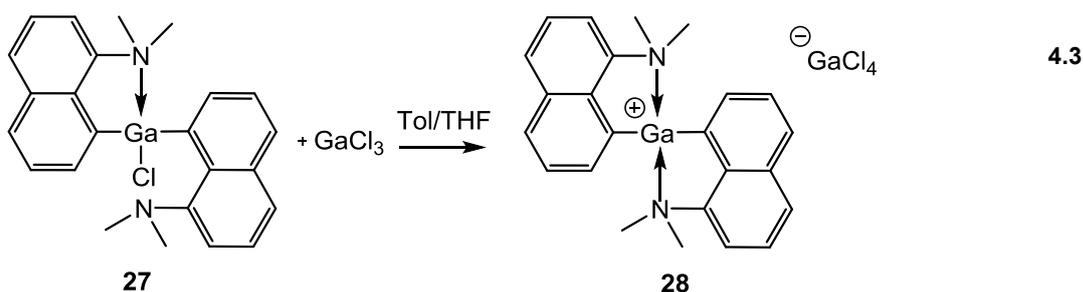


Bei dieser Reaktion blieb die Reaktion nicht auf der Stufe der Dichlorgalliumverbindung (26) stehen, sondern reagierte mit einem weiteren

Äquivalent (**25**) zu (**27**) in guter Ausbeute. (**27**) bildet farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle.

Die Struktur von (**27**) bietet die Möglichkeit, durch Entfernen des Chloratoms, eine kationische Galliumverbindung darzustellen. Kationische Verbindungen der dritten Hauptgruppe besitzen durch ihre erhöhte Lewis-Acidität das Potential als Katalysatoren für Polymerisationsreaktionen eingesetzt zu werden^{96,97}.

Durch Umsatz von Verbindung (**27**) mit GaCl₃ bei -78°C in Toluol/THF entstand Verbindung (**28**) (Gleichung 4.3).



(**28**) bildet farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle in 42% Ausbeute.

4.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von (**27**)

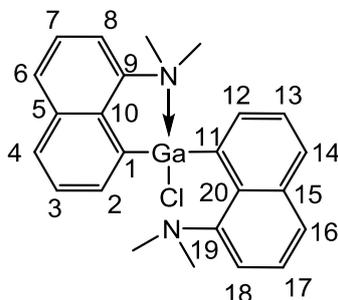


Abbildung 4.1: Nummerierungsschema für (**27**)

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 4.1 gezeigten Nummerierung vorgenommen. Im ¹H-Spektrum sind die Signale der aromatischen Wasserstoffatome des DMNA gut zu erkennen. Das Signal bei δ = 8.54 ppm (dd, 2H, ³J = 7.65 Hz, 6.65 Hz). Bei der Verschiebung δ = 7.69 ppm (dd, 2H, (³J = 8.16 Hz, 7.16 Hz) ist ebenfalls ein Doppelduplett zu erkennen. Bei δ = 7.51 ppm (m, 4H) und δ = 7.12 ppm (m, 2H) zeigt sich jeweils ein Multipllett. Das Signal bei δ = 6.67 ppm (dd, 2H, (³J = 7.53 Hz, 6.78 Hz) ist ein Doppeldublett. Im aromatischen Bereich sind fünf Signale mit einem Gesamtintegral von 12H zu erkennen. Dies deutet daraufhin das

die aromatischen Wasserstoffatome entweder äquivalent sind, oder die Verschiebungen sehr nah beieinander liegen.

Die aliphatischen Wasserstoffatome der Methylgruppen an den Stickstoffatomen bilden bei Raumtemperatur zwei sehr breite Signale mit dem Gesamtintegral 12H bei $\delta = 2.29$ ppm und 1.68 ppm. Messungen bei erhöhter Temperatur (40°C und 60°C) zeigen die Mittelung der beiden Signale bei $\delta = 2.07$ ppm (bs, 12H). Grund hierfür ist, dass (27) in Lösung nicht starr wie in Abbildung 4.3 vorliegt, sondern dass sich die beiden Stickstoffatome bei Raumtemperatur im Wechsel an das Galliumatom koordinieren. Dadurch erscheint bei Raumtemperatur im ^1H -Spektrum kein klares Signal für die vier Methylgruppen sondern zwei breite. Bei höherer Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht ein und die Signale der vier Methylgruppen werden als breites Singulett detektiert. Abbildung 4.2 zeigt den aliphatischen Bereich und die Veränderung der Signale bei steigender Temperatur.

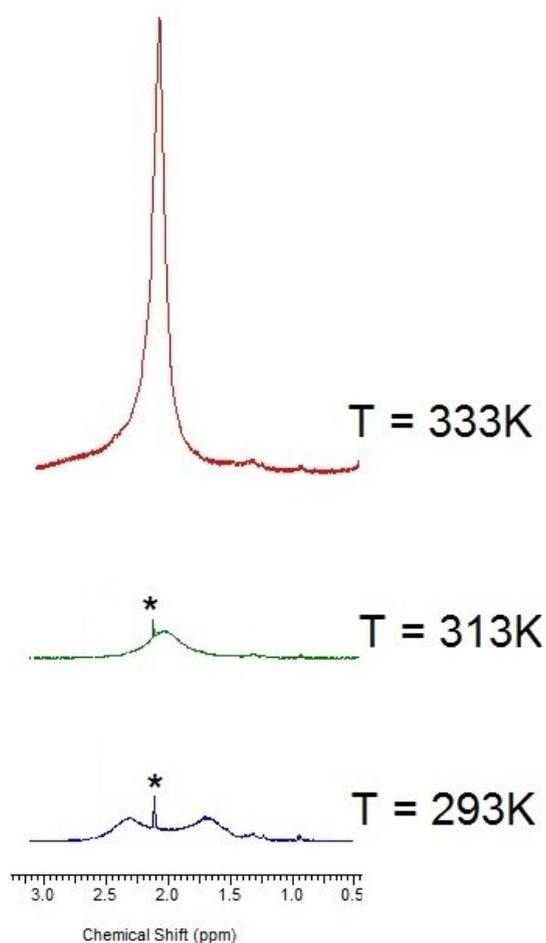


Abbildung 4.2: Ausschnitt des aliphatischen Bereichs des ^1H -Spektrums von (27) geordnet nach steigender Temperatur; 293 K (blau/unten), 313 K (grün/Mitte) und 333 K (rot/oben); * $\delta = 2.11$ ppm Signal der Methylgruppe von Toluol

Im ^{13}C -Spektrum sind im aromatischen Bereich 20 Signale für **(27)** zu erkennen. Durch Vergleich mit dem ^{13}C DEPT-135 Spektrum lassen sich die Signale bei $\delta = 158.3$ ppm (C(1)/C(11)), 157.5 ppm (C(1)/C(11)), 147.9 ppm (C(9)/C(19)), 147.2 ppm (C(9)/C(19)), 135.9 ppm (C(5)/C(15)), 134.3 ppm (C(5)/C(15)), 133.9 ppm (C(10)/C(20)) und 133.7 ppm (C(10)/C(20)) den quartären Kohlenstoffatomen zuordnen. Die weiteren Signale bei $\delta = 136.7$ ppm, 134.2 ppm, 130.9 ppm, 129.7 ppm, 129.2 ppm, 128.9 ppm, 127.6 ppm, 127.4 ppm, 126.2 ppm, 126.0 ppm, 117.7 ppm und 117.0 ppm lassen sich den restlichen aromatischen Kohlenstoffatomen zuordnen. Die Verschiebung bei $\delta = 51.3$ ppm und 50.3 ppm kann den aliphatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die 20 Signale im aromatischen Bereich deuten darauf hin, dass die Kohlenstoffatome in **(27)** nicht äquivalent sind. Weiterhin werden für die Methylgruppen am Stickstoff zwei Signale gefunden.

4.1.3 Kristallstrukturanalyse von (27) und (28)

(27) kristallisiert aus THF, bei Raumtemperatur als monokline, farblose Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$. Die Verbindung besteht aus zwei N,N'-Dimethylnaphthylamineinheiten, die jeweils an der 3-Position an das Galliumatom Ga(1) gebunden sind. Zusammen mit dem Chloratom ist das Galliumatom vierfach koordiniert. Das Stickstoffatom der zweiten Dimethylnaphthylamineinheit koordiniert nicht an das Galliumatom (Abbildung 4.3).

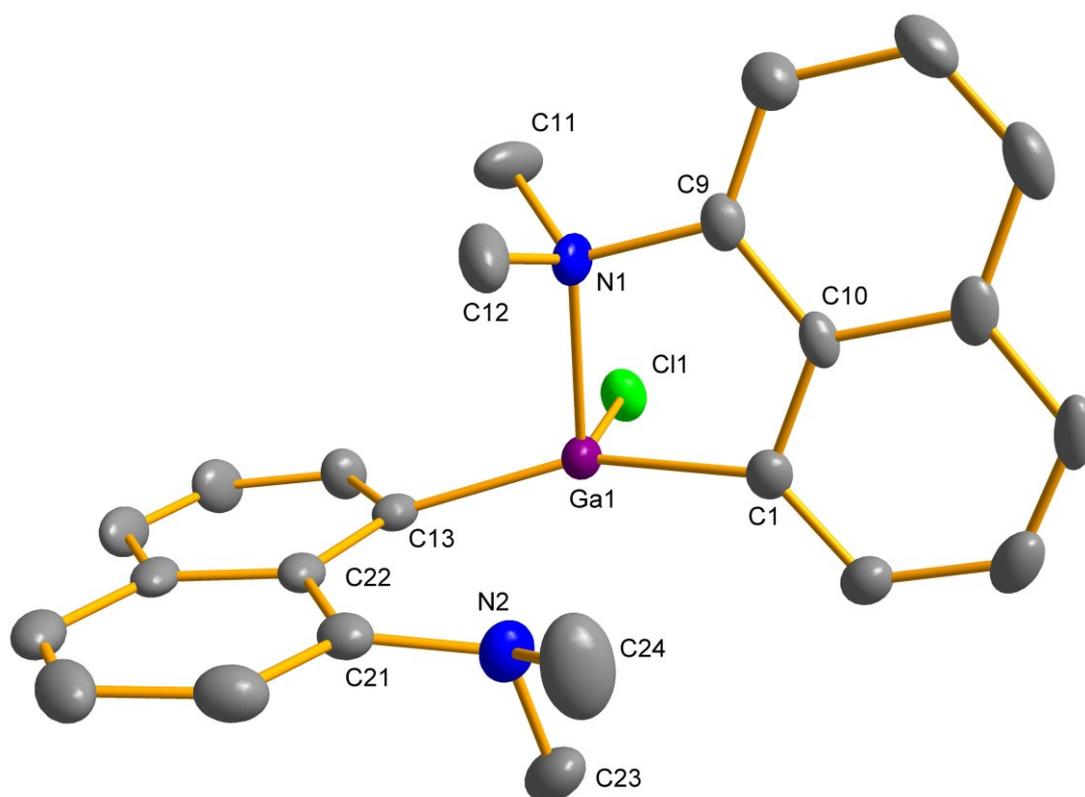


Abbildung 4.3: Molekülansicht von (27). Wasserstoffatome zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-Cl(1) 230.1(1), Ga(1)-N(1) 211.5(3), Ga(1)-C(1) 196.1(3), Ga(1)-C(13) 197.1(3), N(1)-C(9) 147.3(5), N(2)-C(21) 142.8(5); N(1)-Ga(1)-Cl(1) 98.19(9), N(1)-Ga(1)-C(1) 86.56(1), N(1)-Ga(1)-C(13) 103.93(1), Cl(1)-Ga(1)-C(1) 101.47(9), Cl(1)-Ga(1)-C(13) 103.12(1), C(1)-Ga(1)-C(13) 151.45(1), Ga(1)-C(1)-C(10) 109.10(2), C(1)-C(10)-C(9) 120.75(3), C(10)-C(9)-N(1) 115.89(3), C(9)-N(1)-Ga(1) 104.32(2)

Das Galliumatom ist von Cl(1), N(1), C(1) und C(13) trigonal-pyramidal koordiniert. Das Ebene (Cl(1), C(1), C(13)) liegt nur 20.6(4) pm unterhalb des Galliumatoms. Zusammen mit den Winkeln (N(1)-Ga(1)-Cl(1) 98.19(9)°, N(1)-Ga(1)-C(1) 86.59(1)°, N(1)-Ga(1)-C(13) 103.93(1)°) lässt sich die Struktur als verzerrte trigonale Pyramide beschreiben. Das Stickstoffatom N(1) steht annähernd senkrecht auf der (Cl(1), C(1),

Ga(1), C(13)) Ebene. Die Bindungslänge der Gallium-Stickstoffbindung ($d_{\text{Ga}(1)\text{-N}(1)} = 211.5(3) \text{ pm}$) ist deutlich kürzer als der Gallium-Stickstoffabstand ($d_{\text{Ga}(1)\text{-N}(2)} = 285.2(3) \text{ pm}$). Die beiden Naphthylamineinheiten stehen annähernd rechtwinklig zueinander ($84.85(6)^\circ$). Dieser Winkel resultiert aus der Abstoßung des Chloratoms Cl(1) mit dem Stickstoffatom N(2). Die gezeigte Anordnung stellt eine sterisch günstige Konformation dar. Das Stickstoffatom N(2) liegt damit fast auf einer Linie mit dem Gallium- und Chloratom (N(2)-Ga(1)-Cl(1) 160.71°).

(28) kristallisiert bei -25°C als farblose monokline Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$. Das Galliumatom ist an zwei DMNA-Einheiten gebunden. Die Bindung erfolgt jeweils einmal über das Kohlenstoffatom in der 3-Position und das Stickstoffatom der DMNA-Einheit. (28) ist eine kationische Verbindung mit GaCl_4^- als Gegenion, welches der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet wurde (Abbildung 4.4).

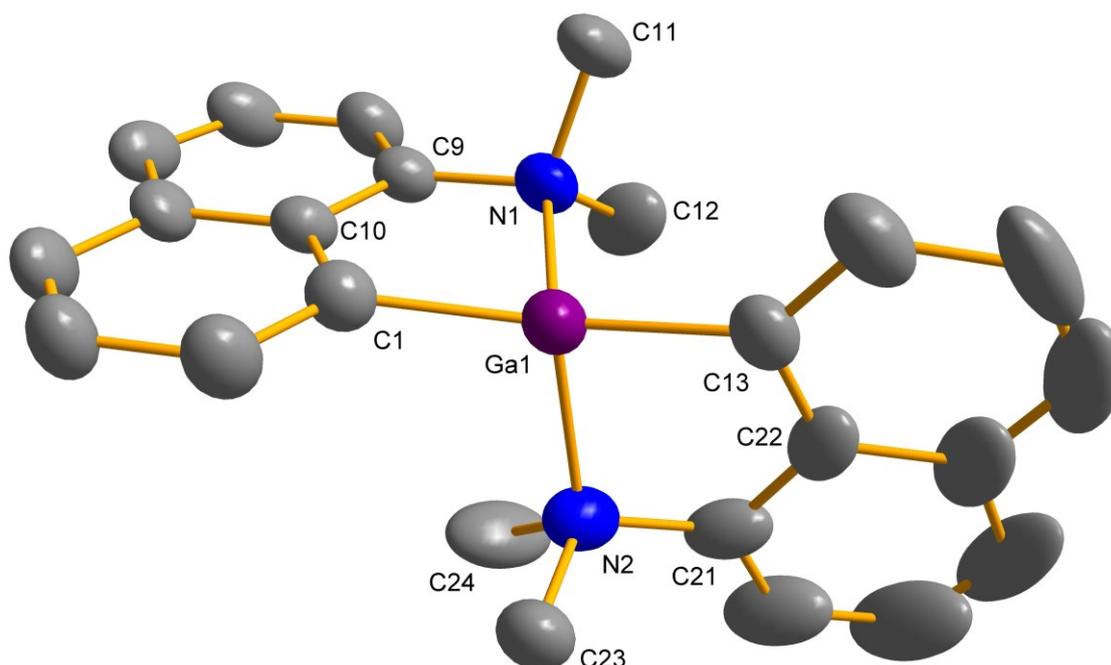


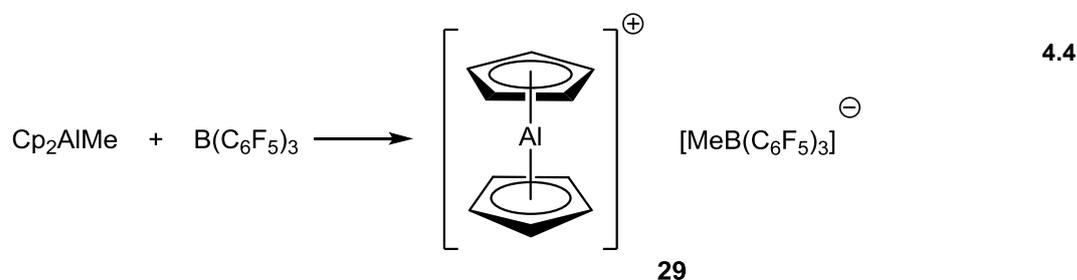
Abbildung 4.4: Molekülansicht des Kations von (28). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ga(1)-N(1) 209.8(4), Ga(1)-N(2) 208.1(4), Ga(1)-C(1) 193.1(5), Ga(1)-C(13) 191.7(5); N(1)-Ga(1)-N(2) 107.87(1), N(1)-Ga(1)-C(1) 87.58(2), N(1)-Ga(1)-C(13) 106.08(2), C(1)-Ga(1)-N(2) 105.87(2), C(1)-Ga(1)-C(13) 157.62(2), C(13)-Ga(1)-N(2) 87.06(2), C(9)-N(1)-Ga(1) 104.05(3), C(21)-N(2)-Ga(1) 104.68(3)

Das Galliumatom liegt außerhalb der C(1)-Naphthylamin- ($d_{\text{Ga}} = 26.3(5)$ pm) bzw. der C(13)-Naphthylaminebene ($d_{\text{Ga}} = 27.3(5)$ pm). Die beiden DMNA-Einheiten stehen in einem Winkel von $86.62(7)^{\circ}$ zueinander. Das Galliumatom ist von N(1), N(2), C(1) und C(13) vierfach koordiniert. Die Winkel (N(1)-Ga(1)-C(1) $87.58(2)^{\circ}$ bzw. N(2)-Ga(1)-C(13) $87.06(2)^{\circ}$) sind annähernd rechtwinklig, was auf die Struktur der Naphthylamineinheit zurückzuführen ist. Durch den Winkel (N(1)-Ga(1)-N(2)

107.87(1)°) ist das Galliumatom durch die Methylgruppen C(12) und C(24) verdeckt. Der Winkel (C(1)-Ga(1)-C(13) 157.62(2)°) hingegen ist stark aufgeweitet, was dazu führt, dass das Galliumatom in der (C(1)-Ga(1)-C(13))-Ebene nicht verdeckt ist. Diese Konformation führt zu der Vermutung, dass eine weitere Koordination an das Galliumkation möglich ist.

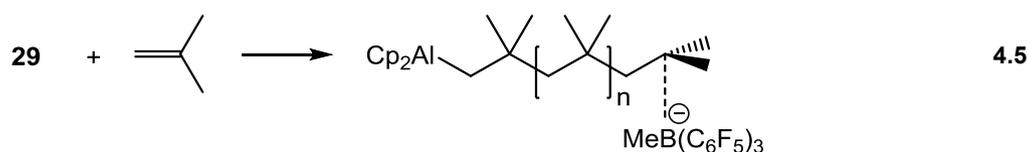
4.1.4 Polymerisation mit kationischen Katalysatoren der dritten Hauptgruppe

Bochmann und *Dawson* beschrieben 1996 die erste literaturbekannte Polymerisation, die ein Aluminiumkation als reaktive Spezies besaß⁹⁶. In der Publikation wurde die Darstellung eines unsubstituierten Aluminoceniumkations (**29**) (Gleichung 4.4) beschrieben. Weiterhin wurde dessen Reaktivität und Eignung als Initiator für die kationische Polymerisation von Isobuten untersucht.



Polyisobuten wird industriell bei -95°C bis -100°C hergestellt. Es werden heterogene Katalysatoren auf Aluminiumchloridbasis und Methylchlorid als Lösungsmittel eingesetzt. Durch die notwendige Kühlung und aufwendige Aufarbeitung der eingesetzten Lösungsmittel sind diese Verfahren energie- und somit auch kostenintensiv. Diese Umstände sind die Triebkraft hinter der Suche nach neuen, energiesparenden und somit kostengünstigeren Katalysatoren.

Isobuten wurde mit (**29**) als Katalysator bei -78° und Methylchlorid als Lösungsmittel umgesetzt (Gleichung 4.5).



(**29**) (40 µmol) wurde *in situ* erzeugt und lieferte eine Ausbeute von 0.63 g Polyisobuten aus 10 ml Isobuten.

Die Wechselwirkung mit dem Anion bestimmt die katalytische Reaktivität eines Kations. Die Wechselwirkung beeinflusst die Bindungswinkel der Substituenten am Kation und gibt so die Koordinationsstelle für das Substrat bestimmt.

Aufgrund dieser Tatsache synthetisierten *Wehmschulte et. al.* 2003 die Verbindung $[(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}]^+[\text{Li}\{\text{Al}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_4\}_2]^-$ (**30**)⁹⁷ (Abbildung 4.5).

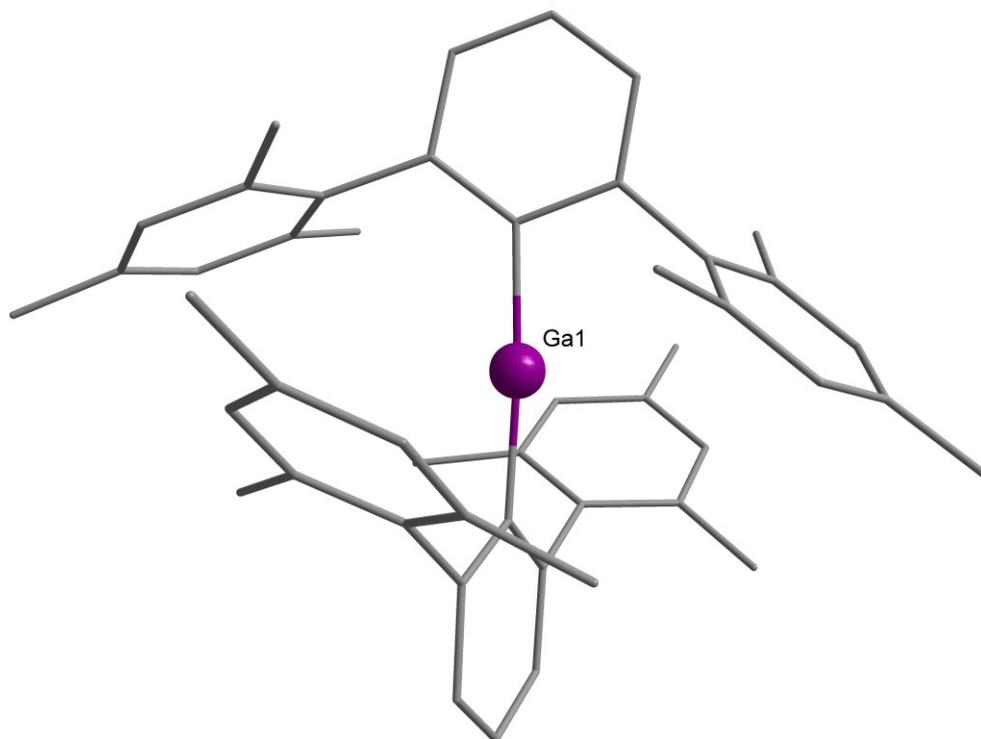


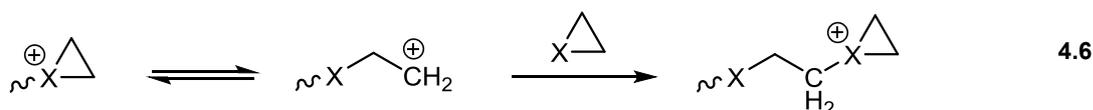
Abbildung 4.5: Molekülansicht des Kations von (**30**)

Die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion wird durch die um 73.0° zueinander stehenden sperrigen Terphenylreste verringert. Die katalytische Aktivität von (**30**) wurde aufgrund der Bindungslänge ($\text{Ø}_{\text{Ga-C}} = 191.4 \text{ pm}$) und des Bindungswinkels (175.7°) angenommen, da so die Möglichkeit einer weiteren Koordination an das Galliumatom gegeben ist. Ein Reaktivitätsversuch von (**30**) in Chlorbenzol mit Cyclohexenoxid (**31**) als Substrat lief erfolgreich bei Raumtemperatur ab und lieferte Poly(cyclohexenoxid) (**32**) das über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen wurde. Aufgrund ihrer hohen Lewis-Acidität besitzen Galliumkationen das Potential für katalytische Verbindungen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde (**28**) ebenfalls auf seine katalytischen Eigenschaften untersucht. Als Substrat wurde wie bei *Wehmschulte et. al.* Cyclohexenoxid (**31**) gewählt. (**31**) ist ein cycloaliphatisches Epoxid und polymerisiert zu Poly(cyclohexenoxid) (**32**).

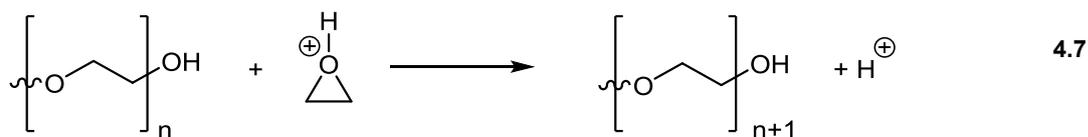
Reaktionsmechanismus

Bei der vorliegenden Polymerisationsreaktion von **(28)** handelt es sich um eine kationische Ring-Opening-Polymerization (CROP). Merkmal dieser ist, dass eine positiv geladene Zwischenstufe vorliegt. Für diese Art der Reaktion sind zwei Mechanismen postuliert, die sich durch die Position der positiven Ladung unterscheiden⁹⁸.

Der erste Mechanismus geht von einem positiv geladenen Kettenende aus, über das sich das Monomer in einer SN1 oder SN2-Reaktion addiert (Gleichung 4.6).

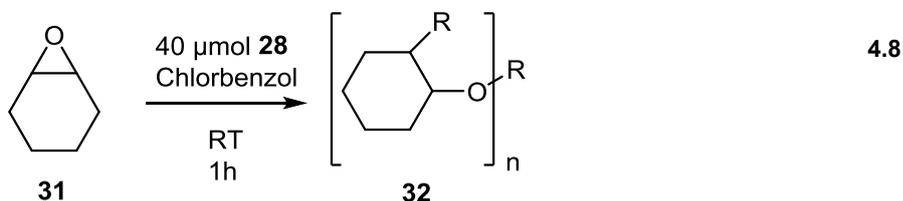


Der zweite postulierte Mechanismus geht von dem Monomer als kationisch aktivierte Spezies aus. Dieses addiert sich elektrophil an das wachsende Kettenende (Gleichung 4.7).



Die Aktivierung einer CROP kann durch Brønsted-Säuren, Onium-Ionen, Photoinitiatoren, kovalenten Initiatoren, Carbenium-Ionen und Lewis-Säuren erfolgen.

Polymerisation von **(31)** mit **(28)**



(28) wurde als Maßlösung in Chlorbenzol angesetzt. Die benötigte Menge **(28)** wurde unter Argon vorgelegt und mit **(31)** bei Raumtemperatur versetzt (Gleichung 4.8). Die Reaktionslösung zeigte eine rasche exotherme Reaktion und wurde bei 400 U/min für eine Stunde gerührt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe vom Methanol (4 ml) abgebrochen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt

und der farblose Feststoff dreimal mit Methanol (4 ml) gewaschen. Nach dem trocknen im Ölpumpenvakuum blieb ein farbloser Feststoff in 68% Ausbeute zurück. Der farblose Feststoff wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie und Vergleich mit den Literaturdaten⁹⁹ als **(32)** identifiziert.

Verifizierung der aktiven Spezies

Nach dem erfolgreichen Umsatz von **(31)** mit **(28)** galt es nachzuweisen, dass einzig und alleine das Kation von **(28)** der Initiator der Polymerisationsreaktion war. Dafür mussten folgende, mögliche Reaktionswege ausgeschlossen werden.

- Katalyse durch Chlorbenzol
- Co-Katalyse durch Chlorbenzol
- Katalyse durch Gallium(III)-chlorid-Spuren im Katalysator
- Katalyse durch das Anion $[\text{GaCl}_4]^-$
- Katalyse durch ein nicht-koordinierten Galliumkations $[\text{Ga}]^+$

Durch gezielte Polymerisationsversuche mit **(31)** als Substrat wurden die möglichen Reaktionswege ausgeschlossen.

Um die Versuche vergleichen zu können, wurden diese unter gleichen Reaktionsparametern durchgeführt:

- Argonatmosphäre
- Reaktionszeit 1h
- Rührgeschwindigkeit 400 U/min
- Abbruch einer möglichen Reaktion mit Methanol
- Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum
- Waschen des Rückstandes mit Methanol
- Entfernen des Methanols im Ölpumpenvakuum

Ausschluss der Katalyse durch Chlorbenzol

Würde Chlorbenzol die Reaktion katalysieren, müsste die Polymerisation auch ohne Anwesenheit von **(28)** stattfinden.

Chlorbenzol wurde vorgelegt, mit **(31)** versetzt und die Reaktion nach den angegebenen Parametern durchgeführt. Im Reaktionskolben blieb kein Feststoff zurück, was auf darauf hindeutete, dass lediglich die flüchtigen Komponenten **(31)**, Chlorbenzol und Methanol vorlagen. Chlorbenzol zeigt also keine katalytische Aktivität und kann somit als Initiator der Polymerisation ausgeschlossen werden.

Ausschluss der Co-Katalyse durch Chlorbenzol

Um die Co-Katalyse durch Chlorbenzol auszuschließen, wurde die Polymerisation lösungsmittelfrei durchgeführt. Dafür wurde (28) vorgelegt, mit (31) versetzt und die Reaktion nach den angegebenen Parametern durchgeführt. Trotz der schlechten Löslichkeit von (28), wurde eine sofortige, exotherme Reaktion beobachtet. (32) wurde in 69.9% Ausbeute erhalten, damit ist die Anwesenheit von Chlorbenzol nicht relevant für die Polymerisationsreaktion.

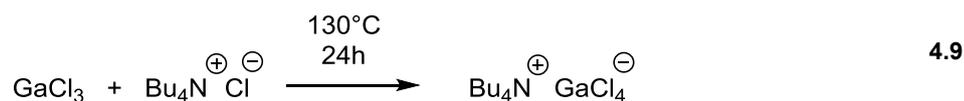
Ausschluss der Katalyse durch GaCl₃-Spuren im Katalysator

Bei der Darstellung von (28) wird GaCl₃ als Reagenz eingesetzt. (28) könnte also mit GaCl₃-Spuren verunreinigt sein. Der Einfluss von GaCl₃ auf die Polymerisationsreaktion mit (31) wurde untersucht.

GaCl₃ wurde eingewogen, mit (31) versetzt und die Reaktion nach den angegebenen Parametern durchgeführt. Das GaCl₃ löst sich ebenso wie (28) schlecht. (32) wurde in 26.8% Ausbeute isoliert. GaCl₃ zeigt die Fähigkeit (31) zu polymerisieren, wobei die Ausbeute sowie die Aktivität im Vergleich zu (28) deutlich geringer ist. Aufgrund der sehr geringen möglichen Konzentration von GaCl₃ in (28) und der geringen Aktivität können GaCl₃-Spuren in (28) für die Polymerisation ausgeschlossen werden.

Ausschluss der Katalyse durch das Anion [GaCl₄]⁻

Die Katalyse von (31) ist auch nach anionischem Mechanismus möglich. Da (28) als Salz der Formel [(Me₂NC₁₀H₆)₂Ga]⁺[GaCl₄]⁻ erfolgt muss die katalytische Aktivität des [GaCl₄]⁻-Anions ausgeschlossen werden. Um die Aktivität des [GaCl₄]⁻-Anions zu untersuchen, wurde die Verbindung [Bu₄N]⁺ [GaCl₄]⁻ (Gleichung 4.9) gewählt, da das Kation durch die gesättigte Koordination des Stickstoffatoms als Katalysator zur kationischen Polymerisation nicht in der Lage ist. Die Verbindung wurde röntgenkristallographisch verifiziert¹⁰⁰.



[Bu₄N]⁺ [GaCl₄]⁻ wurde vorgelegt, mit (31) versetzt und die Reaktion nach den angegebenen Parametern durchgeführt. (32) wurde in 1.7% Ausbeute erhalten und über ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie verifiziert.

Durch die geringe Ausbeute kann davon ausgegangen werden, dass $[\text{GaCl}_4]^-$ nur in sehr geringem Maße die Polymerisation katalysiert. Weiterhin können auch Spuren von GaCl_3 für die Katalyse verantwortlich sein. Diese beiden Annahmen stützen die These, dass das Galliumkation in **(28)** als Initiator der Katalyse gilt.

Ausschluss der Katalyse durch ein „freies“ Galliumkation $[\text{Ga}]^+$

Die Katalyse von **(31)** wird über das Kation von **(28)** initiiert. Mit dem Einsatz von $[\text{Ga}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ soll untersucht werden ob in Lösung eine *in situ* Dissoziation der Liganden erfolgt, und dieses „freie“ Galliumkation die katalytisch aktive Spezies darstellt. Die Synthese von $[\text{Ga}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ wurde nach *Dünges* und *Schmidbaur* in der Schmelze durchgeführt¹⁰¹ (Gleichung 4.10).



$[\text{Ga}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ wurde vorgelegt, mit **(31)** versetzt und die Reaktion nach den angegebenen Parametern durchgeführt. Es zeigte sich eine leichte exotherme Reaktion. **(32)** wurde mit einer Ausbeute von 27.2% erhalten und spektroskopisch verifiziert. Das Ergebnis zeigt, dass auch das „freie“ Galliumkation katalytische Aktivität besitzt aber das Kation von **(28)** deutlich reaktiver ist. Dies kann mit den Liganden am Kation von **(28)** erklärt werden, da diese einen für Metallkomplexe typischen aktivierenden Einfluss auf das Kation ausüben.

Fazit

Die durchgeführten Experimente bestätigen die katalytische Aktivität von **(28)**. **(28)** polymerisierte **(31)** erfolgreich zu **(32)**. Weiterhin wurde die bewiesen, dass das Galliumkation von **(28)** die aktive Spezies ist. Die Annahme dass das koordinierte Galliumkation als reaktives Zentrum bei der Polymerisation auftritt konnte bestätigt werden.

4.1.5 Quantenchemische Berechnungen zu der Verbindung (27) und (28)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Gallium-Verbindung (27) (Abbildung 4.3) und (28) (Abbildung 4.4) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹.

Die berechnete Struktur zeigt gute Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Struktur ((27) Tabelle 4.1, (28) Tabelle 4.2).

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (27) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(27) berechnet	(27) experimentell
Ga(1)-Cl(1) [pm]	227.0	230.1(1)
Ga(1)-N(1) [pm]	224.1	211.5(3)
Ga(1)-C(1) [pm]	198.1	196.1(3)
Ga(1)-C(13) [pm]	200.4	197.1(3)
N(1)-C(9) [pm]	147.3	147.3(5)
N(2)-C(21) [pm]	142.7	142.8(5)
(Cl(1)-C(1)-C(13))-Ga(1) [pm]	21.7	20.6(4)

	(27) berechnet	(27) experimentell
N(1)-Ga(1)-Cl(1) [°]	102.36	98.19(9)
N(1)-Ga(1)-C(1) [°]	84.89	86.56(1)
N(1)-Ga(1)-C(13) [°]	103.67	103.93(1)
Cl(1)-Ga(1)-C(1) [°]	103.85	101.47(9)
Cl(1)-Ga(1)-C(13) [°]	105.48	103.12(1)
C(1)-Ga(1)-C(13) [°]	146.74	151.45(1)
Ga(1)-C(1)-C(10) [°]	112.06	109.10(2)
C(1)-C(10)-C(9) [°]	120.74	120.75(3)
C(10)-C(9)-N(1) [°]	117.81	115.89(3)
C(9)-N(1)-Ga(1) [°]	104.46	104.32(2)
Naph(C(4)-C(5)-C(10)-C(9)) [°]	177.94	179.08(3)
Naph(C(16)-C(17)-C(22)-(21)) [°]	174.58	176.08(3)

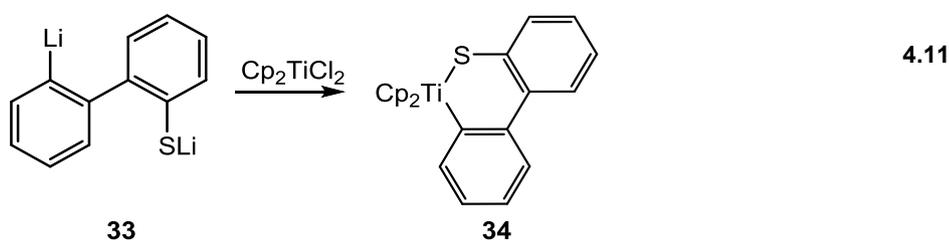
Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von **(28)** aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(28) berechnet	(28) experimentell
Ga(1)-N(1) [pm]	216.9	209.8(4)
Ga(1)-N(2) [pm]	216.9	208.1(4)
Ga(1)-C(1) [pm]	195.3	193.1(5)
Ga(1)-C(13) [pm]	195.3	191.7(5)
(N(1)-C(1)-C(13))-Ga(1) [pm]	33.2	26.3(5)
(N(2)-C(13)-C(1))-Ga(1) [pm]	33.2	27.3(5)

	(28) berechnet	(28) experimentell
N(1)-Ga(1)-N(2) [°]	111.81	107.87(1)
N(1)-Ga(1)-C(1) [°]	86.44	87.58(2)
N(1)-Ga(1)-C(13) [°]	109.03	106.08(2)
N(2)-Ga(1)-C(1) [°]	109.10	105.87(2)
N(2)-Ga(1)-C(13) [°]	86.44	87.06(2)
C(1)-Ga(1)-C(13) [°]	152.71	157.62(2)
C(9)-N(1)-Ga(1) [°]	103.94	104.05(3)
C(21)-N(2)-Ga(1) [°]	103.94	104.68(3)
Naph(C(4)-C(5)-C(10)-C(9)) [°]	177.58	179.77(5)
Naph(C(16)-C(17)-C(22)-(21)) [°]	177.58	175.31(6)
C(1)-Naph-C(13)Naph [°]	85.26	86.62(7)

4.2 DMBAGa(SC₁₂H₈)₂ (**35**)

Weitere Versuche sollten klären, ob **(21)** für die Synthese neuer Galliumheterocyclen geeignet ist. *Rauchfuss et al.* berichteten 1996 von Titanocenkomplexen, die sie über Benzothiophenringsspaltung herstellten¹⁰² (Gleichung 4.11).

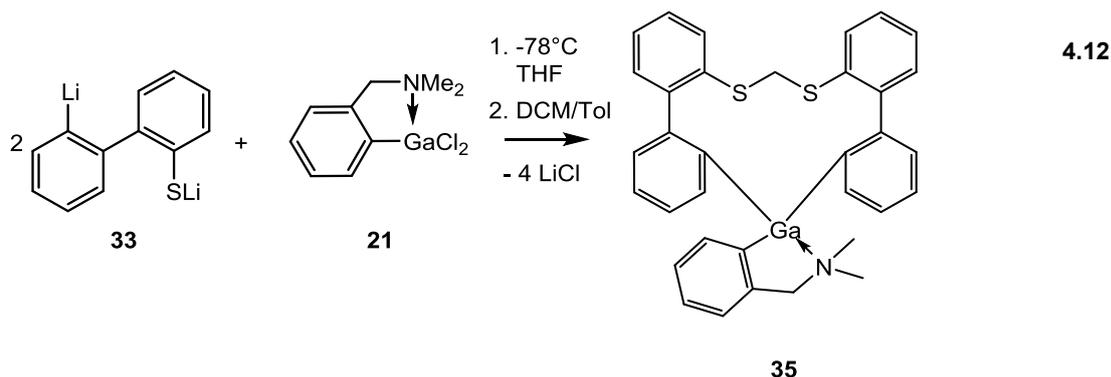


Bei dieser Reaktion wird Biphenyl mit Lithiummetall reduziert und dann als Lithierungsreagenz für das Dibenzothiophen (DBT) eingesetzt. Danach wird das lithiierte DBT (**33**) mit Titanocendichlorid bei -78°C umgesetzt. Das entstandene Produkt kann als Heteroaromat analogon des Phenanthrens beschrieben werden.

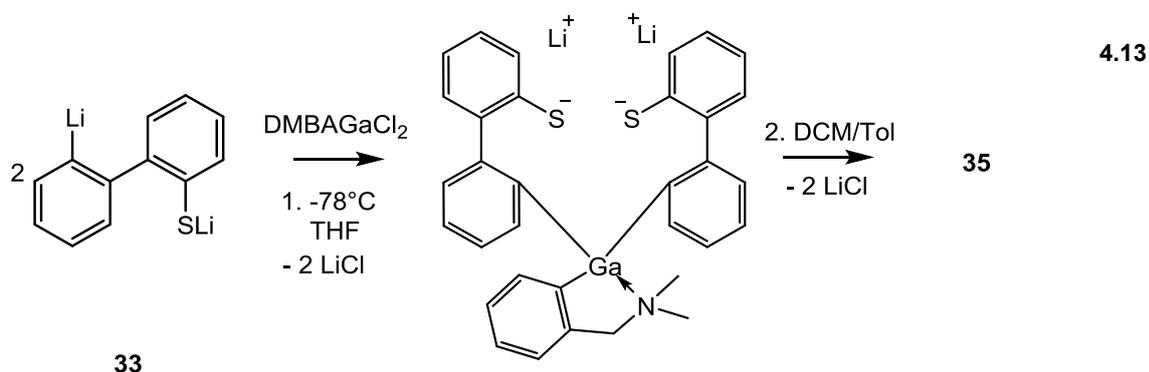
Anhand dieser Reaktion wurde versucht ein Schwefel-Gallium-Phenanthrenanalogon darzustellen.

4.2.1 Synthese von (35)

LiSP₂Li wurde nach Literaturangaben hergestellt und in situ weiterverarbeitet¹⁰². Durch Umsatz von zwei Äquivalenten (33) mit (21) bei -78°C in THF und Extraktion mit DCM, entstand Verbindung (35) (Gleichung 4.12).



Das Ergebnis war nicht das gewünschte Schwefel-Gallium-Phenanthrenanalogon sondern eine heterocyclische Verbindung, in der das Galliumatom von (21) mit zwei DBT-Resten über die Kohlenstoffatome in 2-Position verbunden ist. Die beiden Schwefelatome sind über eine Methylenbrücke verknüpft. Die beiden lithiierten DBT-Einheiten verbinden sich zunächst mit dem Galliumatom über die Kohlenstoffatome in der 2-Position. Im zweiten Schritt reagieren die lithiierten Schwefelatome mit dem eingesetzten Dichlormethan und bilden so die Methylenbrücke (Gleichung 4.13).



(36) bildet bei -25°C farblose Kristalle, die bei Raumtemperatur schmelzen.

4.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von (35)

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 4.6 gezeigten Nummerierung vorgenommen.

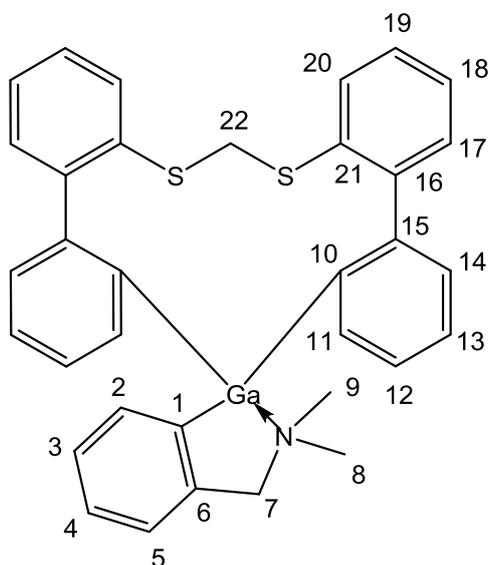


Abbildung 4.6: Nummerierungsschema für Verbindung (35)

Das ^1H -Spektrum zeigt im aromatischen Bereich eine Vielzahl von Signalen. Die genaue Zuordnung der einzelnen Signale zu den jeweiligen Atomen der beiden äquivalenten Biphenyleinheiten C(10) – C(21) ist nicht möglich. Jedoch kann anhand der Kopplungsmuster eine ungefähre Zuordnung gemacht werden. Tabelle 4.3 zeigt die Verschiebungen der Wasserstoffatome mit ihren Kopplungsmustern und den Integralen.

Tabelle 4.3: Verschiebung, Integral und Kopplungsmuster der aromatischen Wasserstoffsignale für die Biphenyleinheiten

Verschiebung δ [ppm]	Integral	Kopplungsmuster
7.92	4H	dd
7.82	2H	d
7.80	2H	d
7.57	2H	d
7.48	2H	dd
7.34	2H	d
7.32	2H	dd

Den Signalen mit dem Doppelduplett als Kopplungsmuster lassen sich den Wasserstoffatomen an den Kohlenstoffatomen C(19), C(18), C(13) und C(12)

zuordnen. Das Kopplungsmuster deutet daraufhin, dass diese Wasserstoffatome mit zwei nicht äquivalenten Wasserstoffatomen koppeln. Die Signale die ein Duplett zeigen, lassen sich den Wasserstoffatomen an C(20), C(17), C(14) und C(11) zuordnen. Kopplungskonstanten ließen sich aufgrund der Auflösung nicht exakt bestimmen. Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome des DMBA sind, im Gegensatz zu den der Biphenyleinheiten, hochfeldverschoben und deshalb besser zuzuordnen. Ein Signal mit der Verschiebung $\delta = 6.99$ ppm (m, 1H) lässt sich dem Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C(2) zuordnen. Bei $\delta = 6.97$ ppm (m, 1H) und $\delta = 6.79$ ppm (m, 1H) zeigt sich jeweils ein Signal mit komplexerem Kopplungsmuster, welche den Wasserstoffatomen an C(3) bzw. C(4) zuzuordnen sind. Das Signal bei $\delta = 6.77$ ppm (d, 1H) kann dem Wasserstoffatom an C(5) zugeordnet werden. Die Wasserstoffatome der Methylengruppe zwischen den beiden Schwefelatomen zeigen ein Singulett bei der Verschiebung $\delta = 4.27$ ppm (s, 2H). Durch die beiden Schwefelatome werden die Wasserstoffatome entschützt und so das Signal ins Tieffeld verschoben. Die Methylengruppe des DMBA zeigt eine Verschiebung von $\delta = 3.18$ ppm (s, 2H). Die Methylgruppen am Stickstoffatom zeigen zwei Singuletts bei $\delta = 1.73$ ppm (s, 3H) und $\delta = 1.72$ ppm (s, 3H). Das Signal bei $\delta = 1.73$ ppm ist halb so hoch wie das bei $\delta = 1.72$ ppm, ist dafür aber breiter. Dies lässt sich auf eine unterschiedliche Umgebung der beiden Methylgruppen in der Verbindung schließen.

Im ^{13}C -Spektrum sind im aromatischen Bereich 18 Signale für **(35)** zu erkennen. Durch Vergleich mit dem ^{13}C DEPT-135 Spektrum lassen sich die Signale bei $\delta = 158.4$ ppm (C(1)/C(10)), 157.5 ppm (C(1)/C(10)), 148.1 ppm (C(6)), 144.2 ppm (C(15)), 142.0 ppm (C(16)) und 141.9 ppm (C(21)) den quartären Kohlenstoffatomen zuordnen. Die weiteren Signale bei $\delta = 138.2$ ppm, 137.7 ppm, 136.5 ppm, 131.2 ppm, 129.7 ppm, 127.3 ppm, 126.6 ppm, 125.5 ppm, 124.9 ppm, 123.4 ppm, 122.2 ppm, 122.0 ppm lassen sich den restlichen aromatischen Kohlenstoffatomen zuordnen. Weiterhin sind die Signale bei $\delta = 67.4$ ppm (C(7)) und 38.8 ppm (C(22)) den sekundären aliphatischen Kohlenstoffatomen zu zuordnen. Die Signale bei $\delta = 46.7$ ppm und 46.4 ppm sind den primären Kohlenstoffatomen der Methylgruppen zu zuordnen. Das Auftreten von zwei Signalen für die Methylgruppen zeigt, dass diese nicht äquivalent sind, was auch schon im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten ist.

4.2.3 Kristallstrukturanalyse von (35)

(35) kristallisiert bei -25°C , aus Toluol als farblose Nadeln in der trigonalen Raumgruppe $\bar{R}3$, $Z = 18$. Das Galliumatom ist mit den beiden Biphenyleneinheiten und dem Dimethylbenzylamin verbunden. Wobei der Stickstoff des DMBA's ebenfalls an das Galliumatom koordiniert ist und so ein vierfachkoordiniertes Galliumatom vorliegt. Die Schwefelatome sind über eine Methylenebrücke verbunden (Abbildung 4.7).

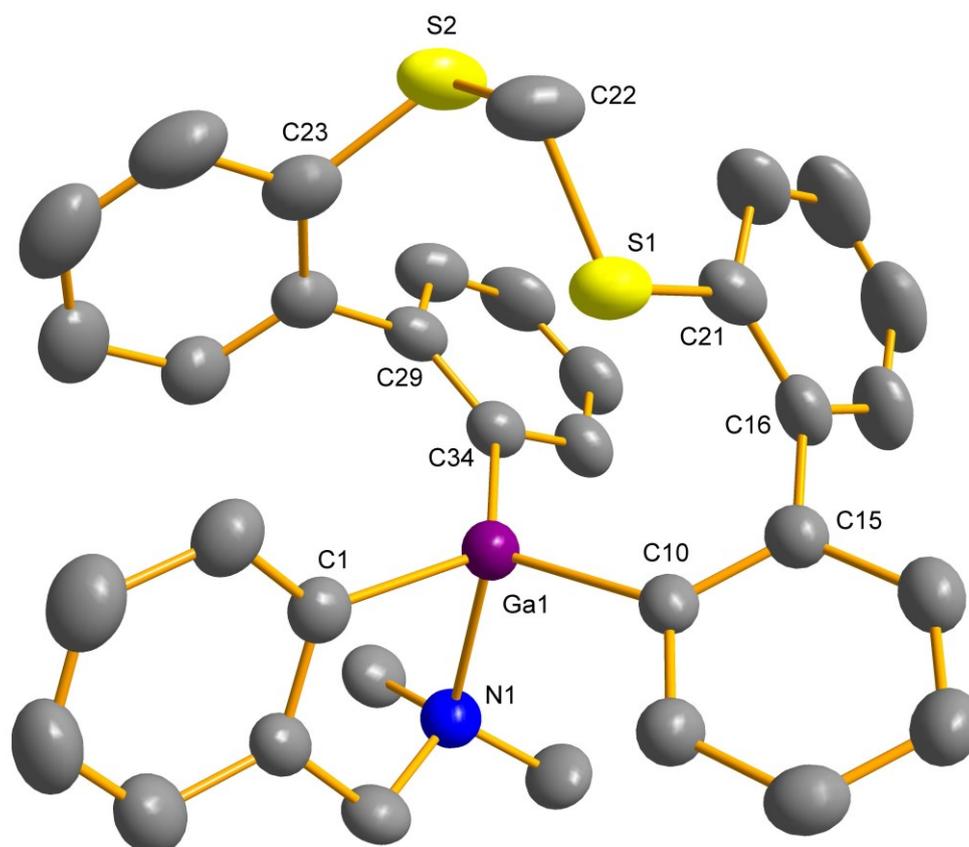


Abbildung 4.7: Molekülansicht von (35). Wasserstoffatome zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(1)-N(1) 219.1(5), Ga(1)-C(1) 199.1(4), Ga(1)-C(10) 201.3(5), Ga(1)-C(34) 199.1(5), S(1)-C(21) 178.0(5), S(1)-C(22) 179.0(5), S(2)-C(22) 181.0(9), S(2)-C(23) 177.4(6), N(1)-C(7) 148.2(6); N(1)-Ga(1)-C(1) 83.08(2), N(1)-Ga(1)-C(10) 102.02(2), N(1)-Ga(1)-C(34) 99.30(2), C(1)-Ga(1)-C(10) 111.64(2), C(1)-Ga(1)-C(34) 126.31(2), C(10)-Ga(1)-C(34) 119.94(2), C(21)-S(1)-C(22) 105.23(3), S(1)-C(22)-S(2) 117.48(3), C(22)-S(2)-C(23) 102.33(3)

Das vierfach koordinierte Galliumatom liegt um 16.8(5) pm außerhalb der (C(1)-C(10)-C(34))-Ebene. Die Winkel dieses Dreiecks betragen (C(1)-Ga(1)-C(10) $111.64(2)^{\circ}$, C(1)-Ga(1)-C(34) $126.31(2)^{\circ}$ und C(10)-Ga(1)-C(34) $119.94(2)^{\circ}$ und bilden so annähernd eine trigonale Struktur. Mit den Bindungswinkeln am Stickstoffatom zeigt sich das in (35) eine trigonale pyramidale Struktur vorliegt. Der

durch die Atome Ga(1), C(1), C(6), C(7), N(1) aufgespannte Fünfring ist nicht planar, da das Stickstoffatom um 28.03(6)° aus der Ebene heraussteht. Die beiden Ringe der Biphenyleneinheiten sind 55.41(2)° (C(10)Ring–C(16)Ring) bzw. 79.70(2)° (C(23)Ring–C(29)Ring) zueinander verdreht. Dies ist eine Folge der Schwefel-Kohlenstoff-Schwefel-Brücke zwischen C(21) und C(23). Der Winkel der von den beiden Schwefelatomen und dem Kohlenstoff C(22) aufgespannt wird, beträgt 117.48(3)°.

4.2.4 Quantenchemische Berechnungen von (35)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Gallium-Verbindung (35) (Abbildung 4.7) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹.

Die berechnete Struktur zeigt Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Struktur (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (35) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(35) berechnet	(35) experimentell
Ga(1)-N(1) [pm]	233.3	219.1(5)
Ga(1)-C(1) [pm]	200.6	199.1(4)
Ga(1)-C(10) [pm]	203.2	201.3(5)
Ga(1)-C(34) [pm]	201.1	199.1(5)
S(1)-C(21) [pm]	179.6	178.0(5)
S(1)-C(22) [pm]	183.0	179.0(5)
S(2)-C(22) [pm]	184.1	181.0(9)
S(2)-C(23) [pm]	179.8	177.4(6)
N(1)-C(7) [pm]	148.5	148.2(6)
(C(1)-C(10)-C(34))-(Ga(1)) [pm]	12.5	16.8(5)

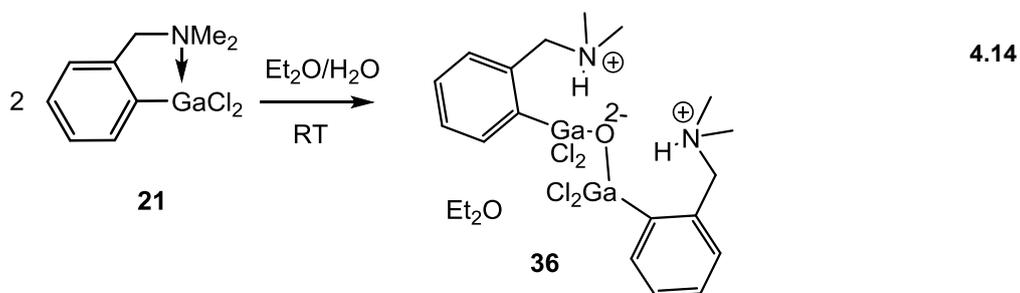
	(35) berechnet	(35) experimentell
N(1)-Ga(1)-C(1) [°]	81.36	83.08(2)
N(1)-Ga(1)-C(10) [°]	101.49	102.02(2)
N(1)-Ga(1)-C(34) [°]	97.72	99.30(2)
C(1)-Ga(1)-C(10) [°]	110.59	111.64(2)
C(1)-Ga(1)-C(34) [°]	126.77	126.31(2)
C(10)-Ga(1)-C(34) [°]	121.48	119.94(2)
N(1)-C(7)-C(6) [°]	112.11	110.82(4)
C(21)-S(1)-C(22) [°]	104.76	105.23(3)
S(1)-C(22)-S(2) [°]	120.29	117.48(3)
C(22)-S(2)-C(23) [°]	102.62	102.33(3)
C(1)-C(6)-C(7)-N(1) [°]	28.78	28.03(6)
C(21)-S(1)-C(22)-S(2) [°]	67.59	67.46(4)
S(1)-C(22)-S(2)-C(23) [°]	65.43	65.62(4)
C(10)Ring-C(16)Ring [°]	53.62	55.41(2)
C(23)Ring-C(29)Ring [°]	81.26	79.70(2)

4.2.5 Fazit

Der Umsatz von (21) mit (33) ergab zwar die neue heterocyclische Galliumverbindung (35) allerdings nicht das angestrebte Phenanthrenanalogon.

4.3 (H⁺DMBAGaCl₂)₂ O²⁻ (36)

Während die vierfachkoordinierten Gallifluorenverbindungen (22) und (23) luft- und feuchtigkeitsstabil sind, zeigt sich dass die Vorstufe (21) sehr wohl hydrolyseanfällig ist. (21) ist zwar ebenfalls vierfachkoordiniert, aber durch die Chloratome besteht eine erhöhte Reaktivität, z.B. gegenüber Feuchtigkeit. (21) wurde mit feuchtem Diethylether (direkt aus der Vorratsflasche) versetzt, dabei entsteht (36) (Gleichung 4.14).



An die Galliumatome der beiden DMBAGaCl₂-Einheiten wurde der Sauerstoff eines Wassermoleküls addiert, während die Wasserstoffatome die Stickstoffatome der

DMBA-Einheiten protonieren. **(36)** bildet bei -25°C farblose Kristalle in guter Ausbeute (46%).

4.3.1 Spektroskopische Charakterisierung von **(36)**

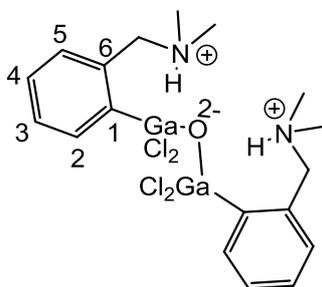


Abbildung 4.8: Nummerierungsschema für **(36)**

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 4.8 gezeigten Nummerierung vorgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett im aromatischen Bereich bei $\delta = 7.76$ ppm (bs, 2H, N-H). Durch die direkte Bindung an das dreifach alkylsubstituierte Stickstoffatom wird das Wasserstoffatom sehr stark entschirmt, was die starke Tieffeldverschiebung erklärt. Die Signale bei $\delta = 7.14 - 7.11$ ppm (m, 6H) und $\delta = 6.81$ ppm (d, 2H, $^3J = 6.90$ Hz) sind den aromatischen Wasserstoffatomen H(2)-H(5), der beiden äquivalenten Phenylringe zuzuordnen. Die Signale bei $\delta = 3.51$ ppm (s, 4H) und $\delta = 2.14$ ppm (s, 12H) im aliphatischen Bereich sind den äquivalenten die Methylen- bzw. Methylgruppen zu zuordnen. Im Vergleich mit **(21)** sind alle Signale der Wasserstoffatome tieffeldverschoben, was auf die Koordination des zweifach negativen Sauerstoffatoms zurückzuführen ist. Durch die erhöhte negative Ladung werden die Wasserstoffatome schwächer abgeschirmt und somit tieffeldverschoben.

Im ^{13}C -Spektrum bzw. im ^{13}C DEPT-135 Spektrum lassen sich die Verschiebungen $\delta = 136.8$ ppm (C(1)) und 129.6 ppm (C(6)) den quartären Kohlenstoffatomen zuordnen. Die weiteren vier Signale im aromatischen Bereich liegen bei $\delta = 134.7$ ppm, 131.2 ppm, 129.2 ppm, 128.3 ppm lassen sich den restlichen Kohlenstoffatomen des Phenylrings zuordnen. Im aliphatischen Bereich zeigt das Spektrum bei $\delta = 64.6$ ppm das Signal für die Methylengruppen und bei $\delta = 44.8$ ppm das der Methylgruppen am Stickstoffatom.

4.3.2 Kristallstrukturanalyse von (36)

(36) kristallisiert bei -25°C , aus Diethylether als farblose Plättchen, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$. Zwei DMBAGaCl_2 -Einheiten werden zwischen den beiden Galliumatomen über ein Sauerstoffatom verbrückt. Weiterhin sind die beiden Stickstoffatome der Verbindung (36) protoniert. Diese Wasserstoffatome stammen, wie auch das Sauerstoffatom von einem Molekül Wasser. (Abbildung 4.9).

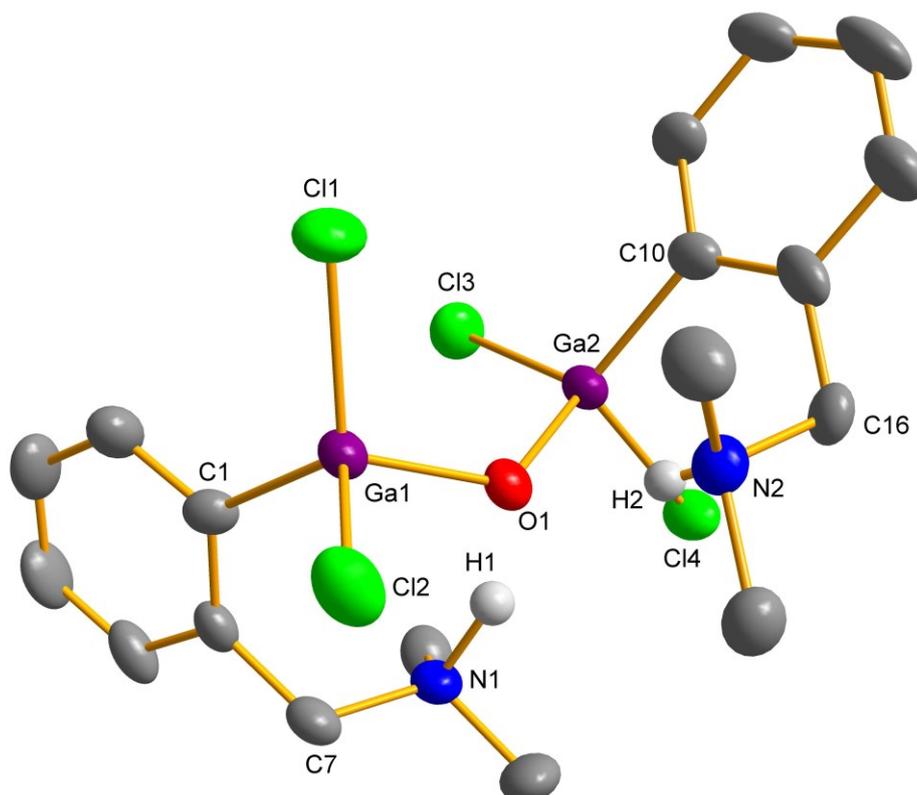


Abbildung 4.9: Molekülansicht von (36). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ga(1)-O(1) 186.3(4), Ga(2)-O(1) 184.0(4), Ga(1)-Cl(1) 220.0(2), Ga(1)-Cl(2) 223.2(2), Ga(1)-C(1) 195.5(7), Ga(2)-Cl(3) 220.8(2), Ga(2)-Cl(4) 223.8(2), Ga(2)-C(10) 196.2(7); Cl(1)-Ga(1)-Cl(2) 106.73(8), Cl(1)-Ga(1)-O(1) 108.04(2), Cl(1)-Ga(1)-C(1) 115.12(2), Cl(2)-Ga(1)-O(1) 101.06(1), Cl(2)-Ga(1)-C(1) 112.58(2), C(1)-Ga(1)-O(1) 112.24(2), Cl(3)-Ga(2)-Cl(4) 106.31(1), Cl(3)-Ga(2)-O(1) 109.40(1), Cl(3)-Ga(2)-C(10) 115.36(2), Cl(4)-Ga(2)-O(1) 102.50(1), Cl(4)-Ga(2)-C(10) 109.18(2), C(10)-Ga(2)-O(1) 113.10(2), Ga(1)-O(1)-Ga(2) 127.38(2), H(1)-O(1)-H(2) 118.02(3)

Das verbrückende Sauerstoffatom besitzt nicht mehr den für ein Wassermolekül typischen Bindungswinkel ($\text{H-O-H } 104.45^{\circ}$), sondern ist dem gegenüber aufgeweitet ($\text{Ga(1)-O(1)-Ga(2) } 127.38(2)^{\circ}$). Die Stickstoff-Wasserstoff-Bindungslängen ($d_{\text{N}(1)\text{-H}(1)} = 126.3(8) \text{ pm}$, $d_{\text{N}(1)\text{-H}(1)} = 59.7(9) \text{ pm}$) weichen deutlich von der normalen N-H-Bindungslänge ab ($d_{\text{N}(1)\text{-H}(1)} = 101.7 \text{ pm}$)¹⁰³. Die Abweichung kommt daher, da

über die Elektronenbeugung das bindende Elektronenpaar gefunden wird und nicht das Wasserstoffatom selbst. Die Bindungslängen (Tabelle 4.5) und –winkel (Tabelle 4.6) von **(36)** werden mit anderen Galloxanen verglichen.

Tabelle 4.5: Vergleich der Ga-O-Bindungslängen

	(36)	$[(\text{Ga}_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_4)\text{O}]^{104}$	$[(\text{Ga}_2\text{tmp}_4)\text{O}]^{105}$
Ga(1)-O(1) [pm]	186.3(4)	179.5(2)	174.0(1)
Ga(2)-O(1) [pm]	184.0(4)	178.7(2)	174.3(1)

Der Vergleich der Bindungslängen zeigt, dass mit steigenden sterisch anspruchsvollen Gruppen die Bindungslänge abnimmt. Weiterhin wird die Gallium-Sauerstoff-Bindung in **(36)** durch die elektronenziehenden Chloratome zusätzlich verlängert.

Tabelle 4.6: Vergleich der Ga-O-Ga-Bindungswinkel

R-O-R	Bindungswinkel [°]
R = H	104.5
R = GaCl₂DMBA (36)	127.4(2)
R = Ga(CH(SiMe₃)₂)₂¹⁰⁴	143.9(2)
R = Gatmp₂¹⁰⁵	180.0(3)

Der Bindungswinkel der verglichenen Galloxane steigt je sperriger die Reste an den Galliumatomen werden.

4.3.3 Quantenchemische Berechnungen von **(36)**

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Gallium-Verbindung **(36)** (Abbildung 4.9) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹.

Die berechnete Struktur zeigt Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Struktur (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von **(36)** aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(36) berechnet	(36) experimentell
Ga(1)-O(1) [pm]	191.5	186.3(4)
Ga(2)-O(1) [pm]	191.6	184.0(4)
Ga(1)-Cl(1) [pm]	221.1	220.0(2)
Ga(1)-Cl(2) [pm]	228.2	223.2(2)
Ga(1)-C(1) [pm]	198.8	195.5(7)
Ga(2)-Cl(3) [pm]	221.2	220.8(2)
Ga(2)-Cl(4) [pm]	228.7	223.8(2)
Ga(2)-C(10) [pm]	198.8	196.2(7)
N(1)-H(1) [pm]	112.3	126.3(8)
N(2)-H(2) [pm]	112.4	59.7(9)
H(1)-O(1) [pm]	152.9	153.5(8)
H(2)-O(1) [pm]	152.7	217.4(9)

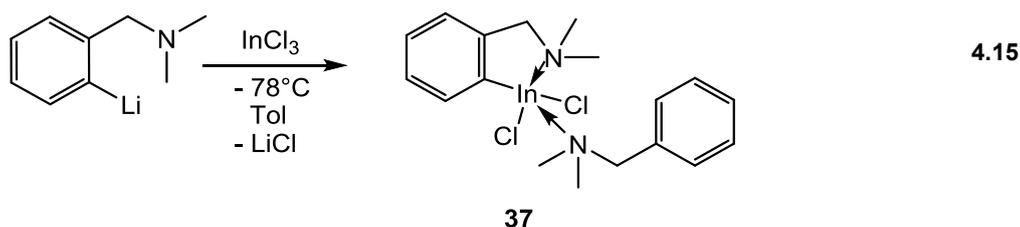
	(36) berechnet	(36) experimentell
Cl(1)-Ga(1)-Cl(2) [°]	110.41	106.73(8)
Cl(1)-Ga(1)-O(1) [°]	109.66	108.04(2)
Cl(1)-Ga(1)-C(1) [°]	116.00	115.12(2)
Cl(2)-Ga(1)-O(1) [°]	97.71	101.06(1)
Cl(2)-Ga(1)-C(1) [°]	111.08	112.58(2)
C(1)-Ga(1)-O(1) [°]	110.46	112.24(2)
Cl(3)-Ga(2)-Cl(4) [°]	110.27	106.31(1)
Cl(3)-Ga(2)-O(1) [°]	109.57	109.40(1)
Cl(3)-Ga(2)-C(10) [°]	116.27	115.36(2)
Cl(4)-Ga(2)-O(1) [°]	97.80	102.50(1)
Cl(4)-Ga(2)-C(10) [°]	110.90	109.18(2)
C(10)-Ga(2)-O(1) [°]	110.48	113.10(2)
Ga(1)-O(1)-Ga(2) [°]	126.45	127.38(2)
H(1)-O(1)-H(2) [°]	129.32	118.02(3)

4.3.4 Fazit

Die Reaktion mit dem wasserhaltigen Diethylether zeigt, dass **(21)** trotz der vierfachen Koordination des Galliumatoms feuchtigkeitsempfindlich ist.

4.4 DMBA-Indiumdichlorid (37)

Decken *et al.* berichteten von der ersten Indafluorensynthese, leider konnte keine Kristallstruktur der Verbindung erhalten werden⁵⁹. Nach den guten Erfahrungen mit (21) als Galliumquelle für Gallaflorene wurde versucht das Indiumanalogon dieser Verbindung darzustellen, um so eventuell eine Indiumquelle für die Synthese eines Indafluorens zu erhalten. Dafür wurde DMBALi mit Indium(III)-chlorid in Toluol bei -78°C umgesetzt (Gleichung 4.15).



Bei Raumtemperatur bilden sich farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von (37) in guter Ausbeute (42% bezogen auf eingesetzten InCl_3).

4.4.1 Spektroskopische Charakterisierung von (37)

Die Zuordnung der Signale wird anhand der in Abbildung 4.10 gezeigten Nummerierung vorgenommen.

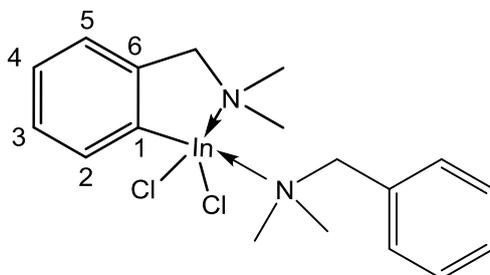


Abbildung 4.10: Nummerierungsschema für (37)

Im ^1H -Spektrum sind die Signale der aromatischen Wasserstoffatome bei $\delta = 7.08 - 7.05$ ppm (m, 2H, H(3)/H(4)), $\delta = 6.97$ ppm (d, 1H, H(2)/H(5)) und $\delta = 6.85$ ppm (d, 1H, H(2)/H(5)) zu erkennen. Die Signale der Wasserstoffatome an H(3) und H(4) sind aufgrund von Überlappung mit anderen Signalen nicht genau zuzuordnen. Im aliphatischen Bereich sind die Signale bei $\delta = 3.60$ ppm (bs, 2H, CH_2) und $\delta = 2.16$ ppm (s, 6H, CH_3) zu sehen. Das ^1H -Spektrum zeigt keine Signale für das koordinativ gebundene DMBA. Dies deutet darauf hin, dass das DMBA in Lösung nicht stabil am

Indiumatom koordiniert ist und in Folge des Aufreinigungsprozesses für die NMR-Messung im Ölpumpenvakuum entfernt wurde.

Im ^{13}C -Spektrum bzw. im ^{13}C DEPT-135 Spektrum lassen sich die Signale der quartären Kohlenstoffatome den Verschiebungen $\delta = 145.8$ ppm (C(1)) und 138.8 ppm (C(6)) zuordnen. Die weiteren Signale bei $\delta = 129.1$ ppm, 129.0 ppm, 127.8 ppm und 121.5 ppm sind den aromatischen Kohlenstoffatomen des Phenylrings zuzuordnen. Weiterhin sind deutlich die Signale im aliphatischen Bereich bei $\delta = 66.3$ ppm (CH_2) und 45.3 ppm (CH_3) zu erkennen.

4.4.2 Kristallstrukturanalyse von (37)

(37) kristallisiert bei Raumtemperatur aus Toluol als farblose Plättchen. Das Kristallsystem ist monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$. Das Indiumatom bildet mit den Kohlenstoffatomen C(1), C(6), C(7) und dem Stickstoffatom N(1) einen Fünfring. Weiterhin sind zwei Chloratome an das Indiumatom gebunden. Zusammen mit dem koordinativ gebundenen DMBA ist das Indiumatom somit fünffach koordiniert (Abbildung 4.11).

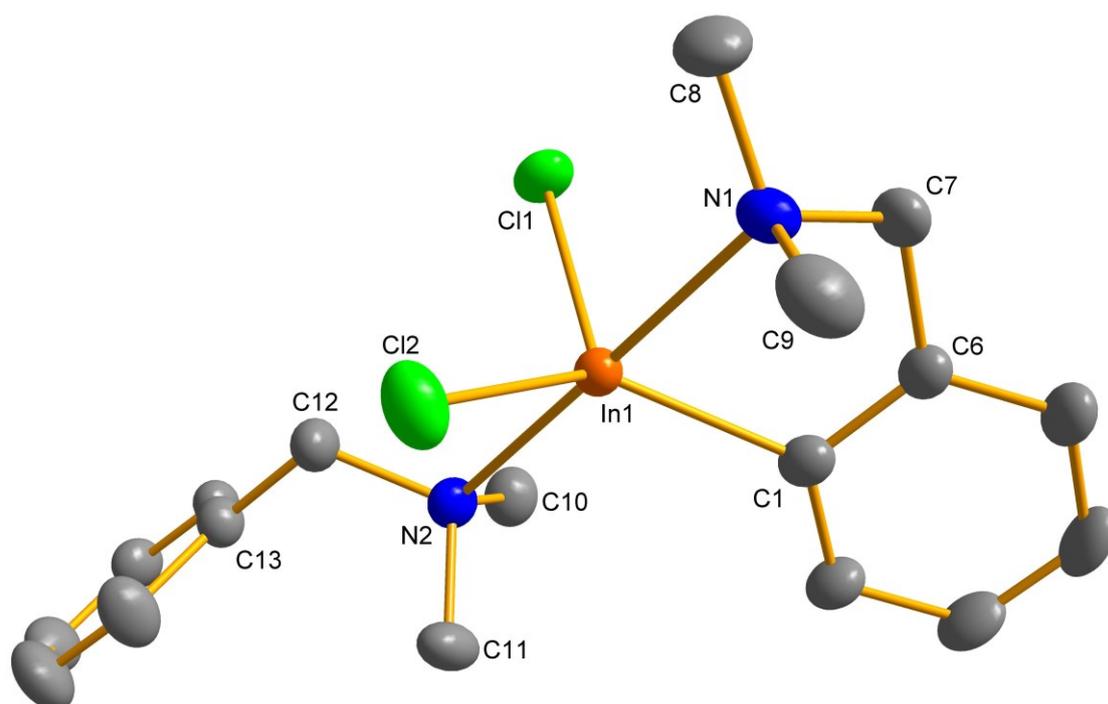


Abbildung 4.11: Molekülansicht von (37). Wasserstoffatome zur besseren Übersicht entfernt, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: In(1)-Cl(1) 241.3(1), In(1)-Cl(2) 240.4(8), In(1)-C(1) 217.3(7), In(1)-N(1) 243.7(3), In(1)-N(2) 238.8(3), C(1)-C(6) 140.1(6), C(6)-C(7) 151.1(5), N(1)-C(7) 149.1(5), N(1)-C(8) 147.3(5), N(1)-C(9) 147.2(6), N(2)-C(10) 148.0(6), N(2)-C(11) 149.1(5), N(2)-C(12) 150.6(5), C(12)-C(13) 151.2(6); Cl(1)-In(1)-Cl(2) 111.31(9), Cl(1)-In(1)-N(1) 91.18(7), Cl(1)-In(1)-N(2) 90.82(7), Cl(1)-In(1)-C(1) 115.91(9), Cl(2)-In(1)-N(1) 87.52(6), Cl(2)-In(1)-N(2) 88.89(6), Cl(2)-In(1)-C(1) 130.35(9), N(1)-In(1)-N(2) 176.33(9), N(1)-In(1)-C(1) 77.21(1), N(1)-C(7)-C(6) 110.83(3), N(2)-C(12)-C(13) 116.17(3), C(8)-N(1)-In(1) 115.29(2), C(8)-N(1)-C(7) 111.30(3), C(8)-N(1)-C(9) 109.84(3), C(9)-N(1)-In(1) 110.90(3), C(9)-N(1)-C(7) 109.43(3), In(1)-C(1)-C(2) 129.68(2), In(1)-C(1)-C(6) 112.07(2), In(1)-N(2)-C(10) 108.57(3), In(1)-N(2)-C(11) 107.47(2), In(1)-N(2)-C(12) 109.41(2), C(10)-N(2)-C(11) 109.56(3), C(10)-N(2)-C(12) 111.09(3), C(13)-C(12)-N(2) 116.17(3)

Das Indiumatom ist trigonal-bipyramidal koordiniert. Die beiden Chloratome Cl(1), Cl(2) und das Kohlenstoffatom C(1) bilden die äquatoriale Ebene. Die Winkel (Cl(1)-

In(1)-Cl(2) 111.31(9)°, Cl(1)-In(1)-C(1) 115.91(9)° und Cl(2)-In(1)-C(1) 130.35(9)° weichen etwas vom idealen Winkel von 120° ab. Zusätzlich liegt das Kohlenstoffatom C(1) ($d_{C(1)} = 53.3(5)$ pm) außerhalb der von Cl(1)-Cl(2)-In(1)-Ebene. Diese Abweichung lässt sich mit der Bindung des DMBA an das Indiumatom erklären. Die axiale Komponente (N(1)-In(1)-N(2) 176.33(9)°) ist annähernd linear. Die axialen zu äquatorialen Winkel (Cl(1)-In(1)-N(1) 91.18(7)°, Cl(1)-In(1)-N(2) 90.82(7)°, Cl(2)-In(1)-N(1) 87.52(6)°, Cl(2)-In(1)-N(2) 88.89(6)°, N(1)-In(1)-C(1) 77.21(1)°, N(2)-In(1)-C(1) 104.63(1)°) weichen teilweise vom idealen 90° Winkel ab. Diese Abweichungen lassen sich wieder über die Struktur und Sterik des Moleküls erklären. Die beiden Stickstoff-Indium-Bindungen haben eine Länge von 243.7(3) pm für das gebundene DMBA, bzw. 238.8(3) pm für das nur koordinativ gebundene DMBA.

4.4.3 Quantenchemische Berechnungen zu (37)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Indium-Verbindung (37) (Abbildung 4.11) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹.

Die berechnete Struktur zeigt Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Struktur (Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (37) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(37) berechnet	(37) experimentell
In(1)-Cl(1)	245.6	241.3(1)
In(1)-Cl(2)	244.6	240.4(8)
In(1)-C(1)	219.3	217.3(7)
In(1)-N(1)	251.4	243.7(3)
In(1)-N(2)	248.3	238.8(3)
C(1)-C(6)	141.8	140.1(6)
C(6)-C(7)	152.4	151.1(5)
N(1)-C(7)	147.8	149.1(5)
N(1)-C(8)	147.3	147.3(5)
N(1)-C(9)	147.1	147.2(6)
N(2)-C(10)	150.4	148.0(6)
N(2)-C(11)	147.7	149.1(5)
N(2)-C(12)	147.7	150.6(5)
C(12)-C(13)	151.8	151.2(6)

	(37) berechnet	(37) experimentell
Cl(1)-In(1)-Cl(2)	115.04	111.31(9)
Cl(1)-In(1)-N(1)	90.23	91.18(7)
Cl(1)-In(1)-N(2)	89.00	90.82(7)
Cl(1)-In(1)-C(1)	114.04	115.91(9)
Cl(2)-In(1)-N(1)	89.62	87.52(6)
Cl(2)-In(1)-N(2)	88.31	88.89(6)
Cl(2)-In(1)-C(1)	128.91	130.35(9)
N(1)-In(1)-N(2)	177.60	176.33(9)
N(1)-In(1)-C(1)	76.50	77.21(1)
N(1)-C(7)-C(6)	112.26	110.83(3)
N(2)-C(12)-C(13)	116.03	116.17(3)
C(8)-N(1)-In(1)	113.04	115.29(2)
C(8)-N(1)-C(7)	112.29	111.30(3)
C(8)-N(1)-C(9)	110.93	109.84(3)
C(9)-N(1)-In(1)	109.91	110.90(3)
C(9)-N(1)-C(7)	111.72	109.43(3)
In(1)-N(2)-C(10)	106.86	108.57(3)
In(1)-N(2)-C(11)	107.39	107.47(2)
In(1)-N(2)-C(12)	106.28	109.41(2)
C(10)-N(2)-C(11)	111.56	109.56(3)
C(10)-N(2)-C(12)	112.25	111.09(3)

4.4.4 Fazit

Mit (37) konnte eine monomere Dichlororganyllindiumverbindung dargestellt werden. Diese wird neben dem Stickstoffatom des DMBA über ein freies DMBA koordiniert. Es bleibt abzuwarten, ob sich diese Indiumverbindung als geeignete Quelle für neue Indafluorene eignet.

5 Offenkettige Galliumverbindungen

Neben Clustern, Käfigen und Ringen können subvalente Galliumverbindungen auch in offenkettigen Verbindungen auftreten. Während offenkettige Galliumverbindungen mit Ga_n ($n = 2$), die Digallane, häufiger auftreten, gibt es von der Modifikation $n > 2$ nur einige wenige Beispiele. Bei steigendem n sinkt die Zahl der bekannten Verbindungen drastisch²² (Abbildung 5.1). Verbindungen mit $n \geq 5$ sind nicht bekannt.

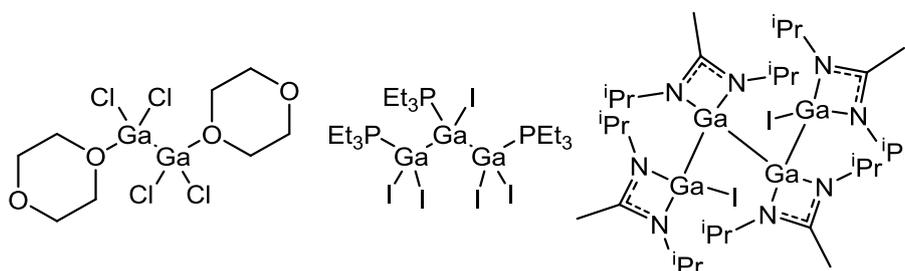


Abbildung 5.1: Beispiele für ein Di-, Tri- und Tetragallan

5.1 Trigallane

Um den Aufbau von Oligogallanen mit $n \geq 3$ zu ermöglichen, müssen die eingesetzten Liganden die subvalente Galliumspezies stabilisieren. Ein Großteil der bekannten Trigallane besitzen Stickstoffatome (Abbildung 5.2).

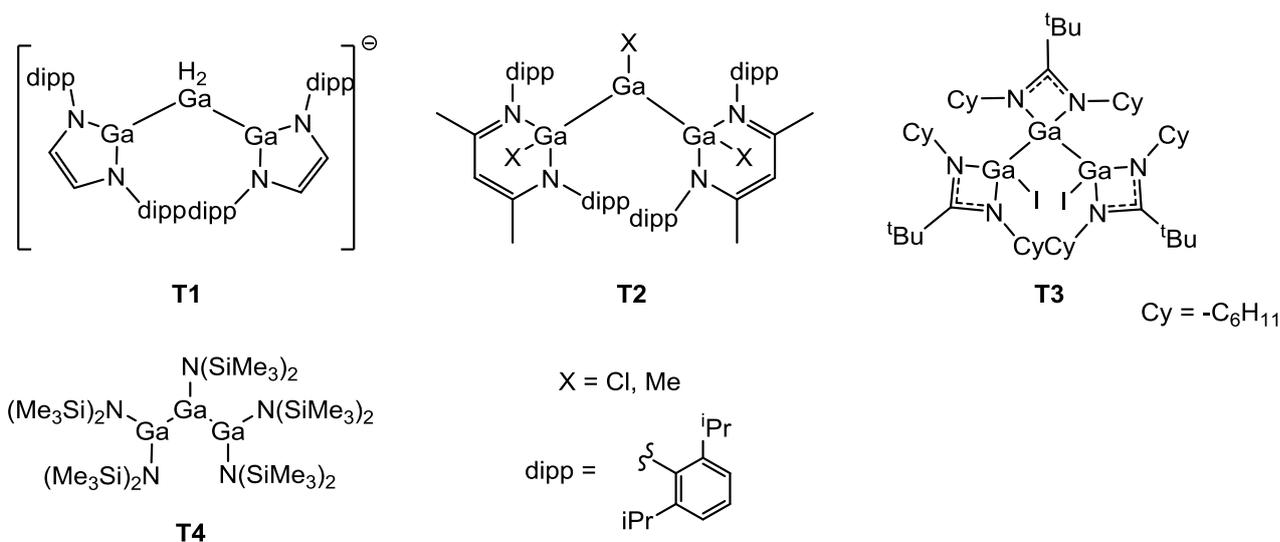


Abbildung 5.2: Beispiele für stickstoffstabilisierte Trigallane

Verbindung **(T1)**¹⁰⁶, **(T2)**²³ und **(T3)**²¹ sind aus carbenoiden Galliumverbindungen aufgebaut. Verbindung **(T1)** und **(T2)** entstehen durch eine Addition einer Gallium(III)-verbindung an die carbenoiden Galliumverbindungen (Abbildung 5.3), während **(T3)** aus einer Salzeliminierungsreaktion entsteht.

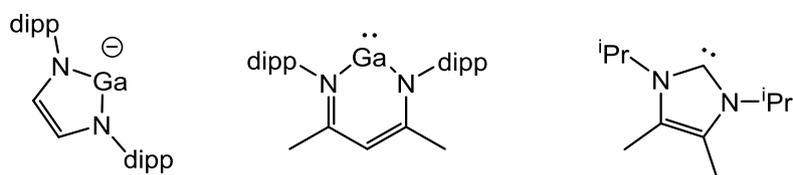
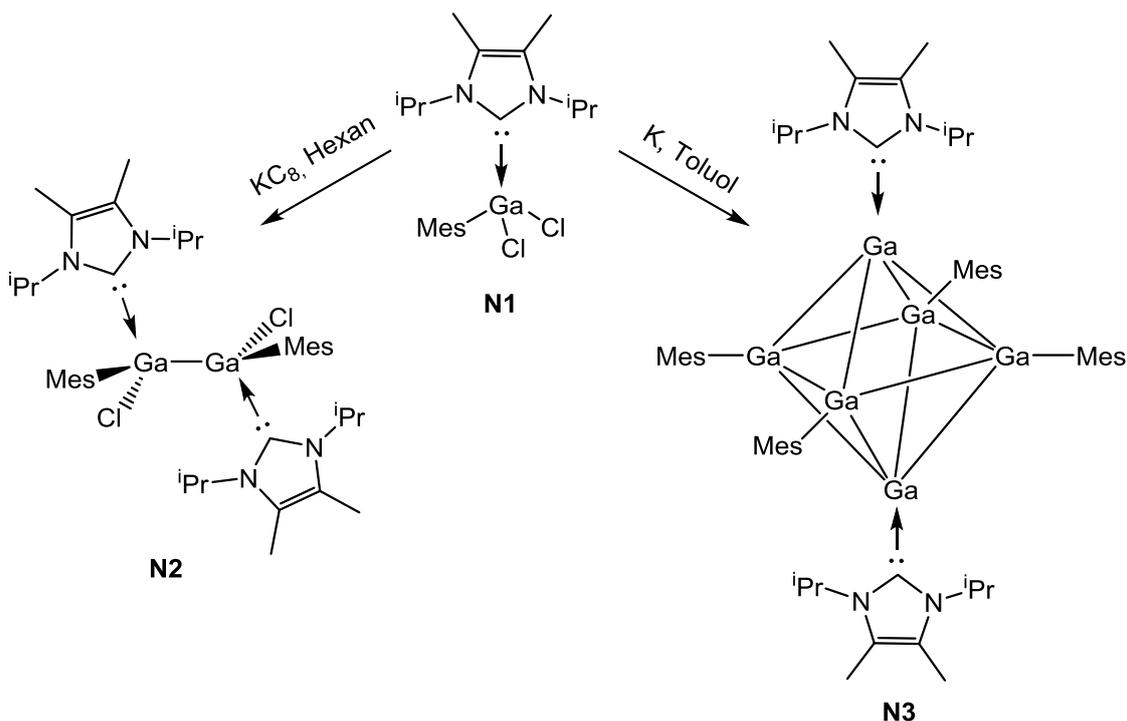


Abbildung 5.3: Vergleich N-heterocyclische Galliumverbindungen mit einem N-heterocyclischen Carben

5.2 N-heterocyclische Carbene (NHC) mit Galliumverbindungen

N-heterocyclische Carbene sind starke Lewis-Basen¹⁰⁷⁻¹⁰⁹, das daraus resultierende Donorvermögen prädestiniert diese für den Einsatz als stabilisierende Liganden. GaCl₃(NHC)-Addukte bzw. Dichlororganogalliumaddukte RGaCl₂(NHC) sind aufgrund ihrer oxidativ abtrennbaren Chloratome interessante Vorstufen für die Synthese subvalenter Galliumverbindungen wie Cluster oder Ketten. 2009 veröffentlichte *Robinson et al.* die erste Synthese eines neutralen Ga₆-Clusters¹¹⁰. Ausgangsverbindung für die Synthese war ein MesGaCl₂(NHC)-Addukt (**N1**). Dieses wurde dem GaCl₃(NHC)-Addukt vorgezogen, weil das nicht alkylierte NHC-Addukt in der Reaktion zu Galliummetall reduziert wurde. Je nach Reaktionsführung konnte neben dem Cluster (**N3**) auch ein NHC-kordiniertes Digallan (**N2**) erhalten werden (Schema 5.1).

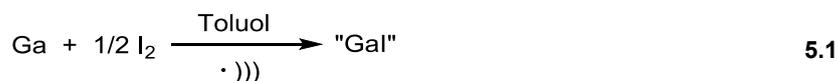


Schema 5.1: Darstellung von (**N2**) und (**N3**) nach *Robinson et al.*

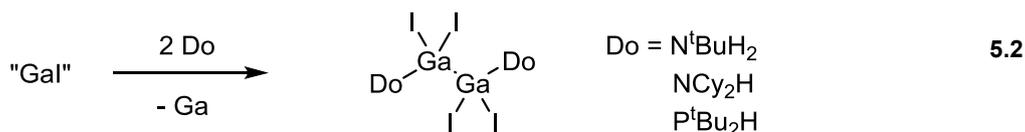
Nach der Reduktion von (**N1**) und den resultierenden subvalenten Galliumspezies stellte sich die Frage ob man diese NHC auch bei subvalenten Ausgangsverbindungen wie z.B. "Gal" einsetzen könnte.

5.3 Subvalentes "Gal" mit NHC

Subvalentes "Gal" wird sonochemisch aus Galliummetall und Iod in Toluol dargestellt⁹³ (Gleichung 5.1).



Setzt man subvalente Verbindungen wie "Gal" mit Donorverbindungen um, so entsteht ein Digallan von der Form $\text{Ga}_2\text{I}_4 \cdot 2 \text{Donor}$ (Gleichung 5.2)¹¹¹.



Der Umsatz von "Gal" mit einem NHC würde nach demselben Mechanismus ablaufen und nur ein NHC-stabilisiertes Digallan ergeben. Deshalb soll untersucht

5.4.1 Spektroskopische Untersuchung von Verbindung (38)

Im ^1H -Spektrum sind die Signale der Wasserstoffatome der NHC-Liganden gut zu erkennen. Bei $\delta = 4.49$ ppm (sept, 8H, $^3J = 6.78$ Hz) erscheint ein Singulett, das den Wasserstoffatomen der Methingruppen der Isopropylreste zuzuordnen ist. Bei $\delta = 2.20$ ppm (s, 24H) ist ein Singulett zu erkennen, welches den Methylgruppen an der Doppelbindung zugeordnet werden kann. Das Signal bei $\delta = 1.62$ ppm (d, 48H, $^3J = 6.78$ Hz) kann den Methylgruppen des Isopropylrests zugeordnet werden.

Im ^{13}C -Spektrum bzw. im ^{13}C DEPT-135 Spektrum lassen sich die Verschiebungen $\delta = 180.4$ ppm (C_{Carben}) und $\delta = 119.3$ ppm (C_{quart}) den quartären Kohlenstoffatomen zuordnen. Die Signale bei $\delta = 60.4$ ppm und $\delta = 31.9$ ppm lassen sich den Isopropylgruppen zuordnen. Das Signal bei $\delta = 17.9$ ppm kann den Methylgruppen an den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

5.4.2 Kristallstrukturanalyse von (38)

(38) kristallisiert aus THF bei Raumtemperatur als farblose Plättchen, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$. Die kationische Verbindung besteht aus einer Kette von drei Galliumatomen, die an ihren Enden jeweils von zwei NHC Molekülen stabilisiert werden. An den endständigen Galliumatomen ist jeweils ein Iodatome und an dem mittleren zwei Iodatome gebunden. Zusätzlich befindet sich ein weiteres Iodid außerhalb des Moleküls (Abbildung 5.4).

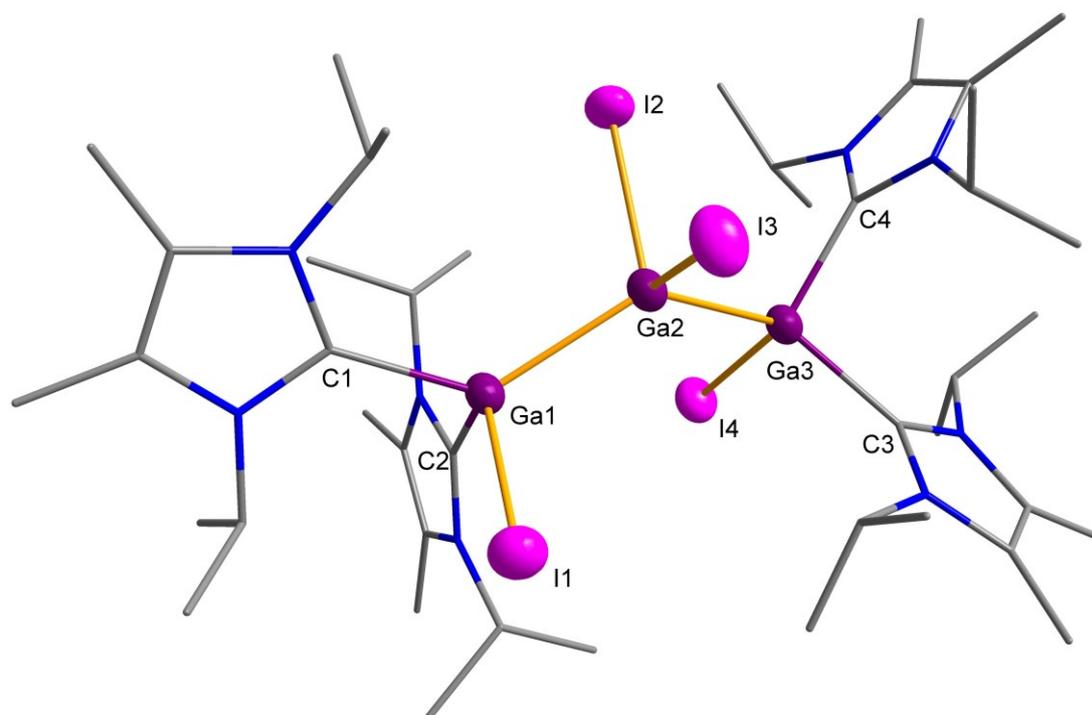


Abbildung 5.4: Molekülansicht von (38). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Zusätzlich wurden die NHC-Reste im Stabmodell abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ga(1)-Ga(2) 246.2(1), Ga(2)-Ga(3) 245.1(1), Ga(1)-I(1) 264.9(1), Ga(1)-C(1) 205.5(7), Ga(1)-C(2) 207.3(7), Ga(2)-I(2) 268.0(1), Ga(2)-I(3) 263.3(1), Ga(3)-I(4) 266.3(1), Ga(3)-C(3) 206.5(7), Ga(3)-C(4) 207.5(7); Ga(1)-Ga(2)-Ga(3) 126.53(4), I(1)-Ga(1)-Ga(2) 104.37(3), I(1)-Ga(1)-C(1) 97.28(2), I(1)-Ga(1)-C(2) 112.29(2), C(1)-Ga(1)-C(2) 99.24(3), C(1)-Ga(1)-Ga(2) 128.81(2), C(2)-Ga(1)-Ga(2) 113.72(2), Ga(1)-Ga(2)-I(2) 111.66(4), Ga(1)-Ga(2)-I(3) 106.69(3), I(2)-Ga(2)-I(3) 101.29(3), I(2)-Ga(2)-Ga(3) 95.68(3), I(3)-Ga(2)-Ga(3) 111.89(3), Ga(2)-Ga(3)-I(4) 103.91(3), Ga(2)-Ga(3)-C(3) 129.97(2), Ga(2)-Ga(3)-C(4) 111.75(2), I(4)-Ga(3)-C(3) 95.92(2), I(4)-Ga(3)-C(4) 112.67(2), C(3)-Ga(3)-C(4) 101.56(3)

Die Galliumatome bilden eine Kette mit den Gallium-Gallium-Bindungslängen ($d_{\text{Ga}(1)-\text{Ga}(2)} = 246.2(1)$ pm, $d_{\text{Ga}(2)-\text{Ga}(3)} = 245.1(1)$ pm) und dem Winkel (Ga(1)-Ga(2)-Ga(3)

126.53(4)°). Die beiden endständigen Galliumatome Ga(1) und Ga(3) sind über die Carbenkohlenstoffe der NHC-Liganden gebunden ($d_{\text{Ga-N}} = 205.5(7) \text{ pm} - 207.5(7) \text{ pm}$) und komplettieren ihre verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre mit je einem Iodatome ($d_{\text{Ga(1)-I(1)}} = 264.9(1) \text{ pm}$, $d_{\text{Ga(3)-I(4)}} = 266.3(1) \text{ pm}$). Das Iodatome I(1) besitzt short-contact^{113,114} Wechselwirkungen mit einer Methylgruppe des NHC(1) eines benachbarten (**38**)-Moleküls. Diese Wechselwirkung tritt somit auch bei der Methylgruppe des NHC(1) auf. Weiterhin tritt eine Methylgruppe an NHC(2) in Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom eines THF-Moleküls. Dies erklärt warum NHC(1)-NHC(2) einen Winkel von 79.78(3)° besitzt und NHC(3)-NHC(4) mit 75.95(3)° um knapp vier Grad geringer ausfällt. Der Einfluß von THF-Molekülen auf die Struktur wurde auch von *Linti et al.* beschrieben^{21,22}. Das mittlere Galliumatom hat zwei Iodatome gebunden ($d_{\text{Ga(2)-I(2)}} = 268.0(1) \text{ pm}$, $d_{\text{Ga(2)-I(3)}} = 263.3(1) \text{ pm}$). Interessant ist die Differenz der Bindungslänge von 4.7 pm. Die Carbenkohlenstoff-Stickstoffbindungsängen ($\text{Ø}d_{\text{C-N}} = 134.9 \text{ pm}$), deuten auf eine delokalisierte Bindung im NHC hin. Die Stickstoff-Methinkohlenstoff-Bindungsängen ($\text{Ø}d_{\text{C-N}} = 148.3 \text{ pm}$) deuten auf eine Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung hin.

5.4.3 Quantenchemische Berechnungen zu (**38**)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen zur Struktur der Gallium-Verbindung (**38**) (Abbildung 5.4) wurden mit TURBOMOLE, dem BP86-Funktional und def2-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt⁷²⁻⁸¹.

Die berechneten Werte liegen alle etwas über den experimentell bestimmten Werten. Alle Werte zeigen aber eine ähnliche Abweichung im Bereich von 5 – 7 pm. Dies kann einerseits auf Packungseffekte innerhalb des Kristalls erklärt werden, da im Computermodell diese Effekte nicht berücksichtigt werden. Weiterhin wird der Einfluss der beiden cokristallisierten THF-Moleküle^{21,22} nicht in der Rechnung berücksichtigt. Interessant ist, dass der Längenunterschied zwischen den beiden Iod-Gallium-Bindungen Ga(2)-I(2) und Ga(2)-I(3) auch bei der berechneten Struktur auftaucht.

Die berechneten und experimentell bestimmten Bindungslängen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von (38) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(38) berechnet	(38) experimentell
Ga(1)-Ga(2) [pm]	255.0	246.2(1)
Ga(2)-Ga(3) [pm]	253.8	245.1(1)
Ga(1)-I(1) [pm]	268.5	264.9(1)
Ga(1)-C(1) [pm]	212.3	205.5(7)
Ga(1)-C(2) [pm]	212.7	207.3(7)
Ga(2)-I(2) [pm]	273.0	268.0(1)
Ga(2)-I(3) [pm]	268.6	263.3(1)
Ga(3)-I(4) [pm]	272.2	266.3(1)
Ga(3)-C(3) [pm]	212.0	206.5(7)
Ga(3)-C(4) [pm]	212.7	207.5(7)
C(Carben)-N Mittelwert [pm]	136.9	134.9
N ⁱ -Pr Mittelwert [pm]	149.0	148.3

Die berechneten Winkel stimmen mit den experimentell erhaltenen Winkeln gut überein. Die Abweichungen bei den verschiedenen Torsionswinkeln, vor allem I(2)-Ga(2)-Ga(3)-I(4) -7.4° , I(3)-Ga(2)-Ga(3)-I(4) und I(1)-Ga(1)-Ga(3)-I(4) $+7.8^\circ$ - $+9.8^\circ$ im Vergleich mit den berechneten Werten ist auffällig. Die Abweichungen kommen über die Wechselwirkungen der NHC-Einheiten miteinander, sowie den THF-Molekülen zustande. Diesen Einfluss kann man auch an den unterschiedlichen NHC-NHC-Winkeln beobachten. Während die Winkel in der berechneten Struktur nur um ca. 1.6° voneinander abweichen, sieht man bei den beiden NHC-Winkeln in der experimentell bestimmten Struktur den Einfluss der short-contact Wechselwirkungen der einzelnen Methylgruppen der NHCs miteinander.

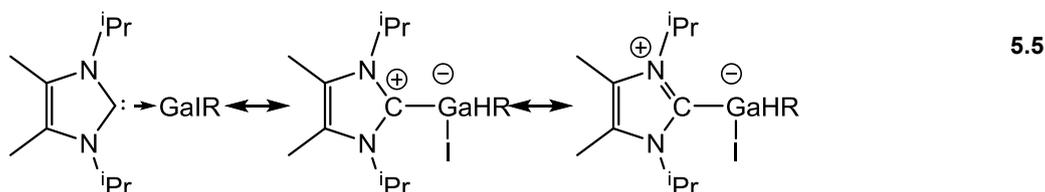
Die berechneten und experimentell bestimmten Bindungswinkel sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der experimentell bestimmten und berechneten Strukturen von **(38)** aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

	(38) berechnet	(38) experimentell
Ga(1)-Ga(2)-Ga(3) [°]	128.37	126.53(4)
I(1)-Ga(1)-Ga(2) [°]	106.21	104.37(3)
I(1)-Ga(1)-C(1) [°]	95.51	97.28(2)
I(1)-Ga(1)-C(2) [°]	111.93	112.29(2)
C(1)-Ga(1)-C(2) [°]	101.71	99.24(3)
C(1)-Ga(1)-Ga(2) [°]	127.11	128.81(2)
C(2)-Ga(1)-Ga(2) [°]	113.00	113.72(2)
Ga(1)-Ga(2)-I(2) [°]	110.55	111.66(4)
Ga(1)-Ga(2)-I(3) [°]	105.11	106.69(3)
I(2)-Ga(2)-I(3) [°]	103.40	101.29(3)
I(2)-Ga(2)-Ga(3) [°]	97.23	95.68(3)
I(3)-Ga(2)-Ga(3) [°]	109.64	111.89(3)
Ga(2)-Ga(3)-I(4) [°]	105.07	103.91(3)
Ga(2)-Ga(3)-C(3) [°]	129.80	129.97(2)
Ga(2)-Ga(3)-C(4) [°]	111.41	111.75(2)
I(4)-Ga(3)-C(3) [°]	96.16	95.92(2)
I(4)-Ga(3)-C(4) [°]	111.44	112.67(2)
C(3)-Ga(3)-C(4) [°]	101.67	101.56(3)
NHC(1)-NHC(2) [°]	85.19	79.78(3)
NHC(3)-NHC(4) [°]	86.61	75.95(3)
I(2)-Ga(2)-Ga(1)-I(1) [°]	152.59	154.24(3)
I(2)-Ga(2)-Ga(3)-I(4) [°]	98.38	91.00(3)
I(3)-Ga(2)-Ga(1)-I(1) [°]	41.65	44.43(4)
I(3)-Ga(2)-Ga(3)-I(4) [°]	154.57	164.41(3)
I(1)-Ga(1)-Ga(3)-I(4) [°]	106.82	114.66(3)

5.4.4 Shared Electron Numbers und Atomladungen

Beim Betrachten der Atomladungen fällt auf, dass die negative Ladung über die Trigallankette, sowie die Carbenkohlenstoffe verteilt ist. Die positive Ladung ist auf die Stickstoffatome der NHCs verteilt (Gleichung 5.5).



Die positive Ladung ist wie in Tabelle 5.3 ersichtlich über die Methinkohlenstoffatome der Isopropyleinheiten verteilt. Zusammen mit den Wasserstoffatomen wird so eine insgesamt positive Ladung für die Trigallankette generiert. Weiterhin fällt auf, dass die Iodatome, die eine längere Gallium-Iod-Bindungslänge aufweisen, negativer polarisiert sind. Durch die größere negative Polarisierung ist die Abstoßung zwischen Ga(2) und I(2) größer und somit auch der Abstand zwischen beiden Atomen.

Tabelle 5.3: Atomladung via Besetzungszahlen der berechneten Struktur von (38) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

Atom	Ladung
Ga (zentral)	-0.37
Ga (terminal)	-0.28, -0.30
I (zentral)	-0.36, -0.33
I (terminal)	-0.31, -0.37
C (Carben)	-0.06...-0.08
N (Carben)	+0.10...+0.12
C (iPrN)	+0.11...+0.16
H	+0.01...+0.05

Eine Shared Electron Number von 1.29 für die Gallium-Gallium-Bindung ist typisch für eine unpolare Einfachbindung und weist auf eine überwiegend kovalente Bindung hin. Die SEN zwischen Carbenkohlenstoffatomen und Stickstoffatomen deutet auf eine delokalisierte Bindung hin, worauf die Äquivalenz der Bindungslänge schon hinweist.

Dem entgegen weist die SEN zwischen Stickstoffatomen und Methinkohlenstoffatomen auf eine Einfachbindung hin (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Shared Electron Numbers (SEN) der berechneten Struktur von (38) aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def2-SV(P) Basissatz, TURBOMOLE)

Atom	SEN
Ga-Ga	1.29, 1.28
Ga-I (zentral)	0.79, 0.84
Ga-I (terminal)	0.84, 0.76
Ga-C (Carben)	1.06...1.12
C-N (Carben)	1.53...1.55
N-C (iPrN)	1.13...1.15

5.4.5 Vergleich mit anderen Trigallanen

Verbindung (**38**) ist ein monokationisches Trigallan. In Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6 wird die Struktur von Verbindung (**38**) mit anderen Trigallanen (Abbildung 5.5) (monoanionisch, neutral, monokationisch) verglichen.

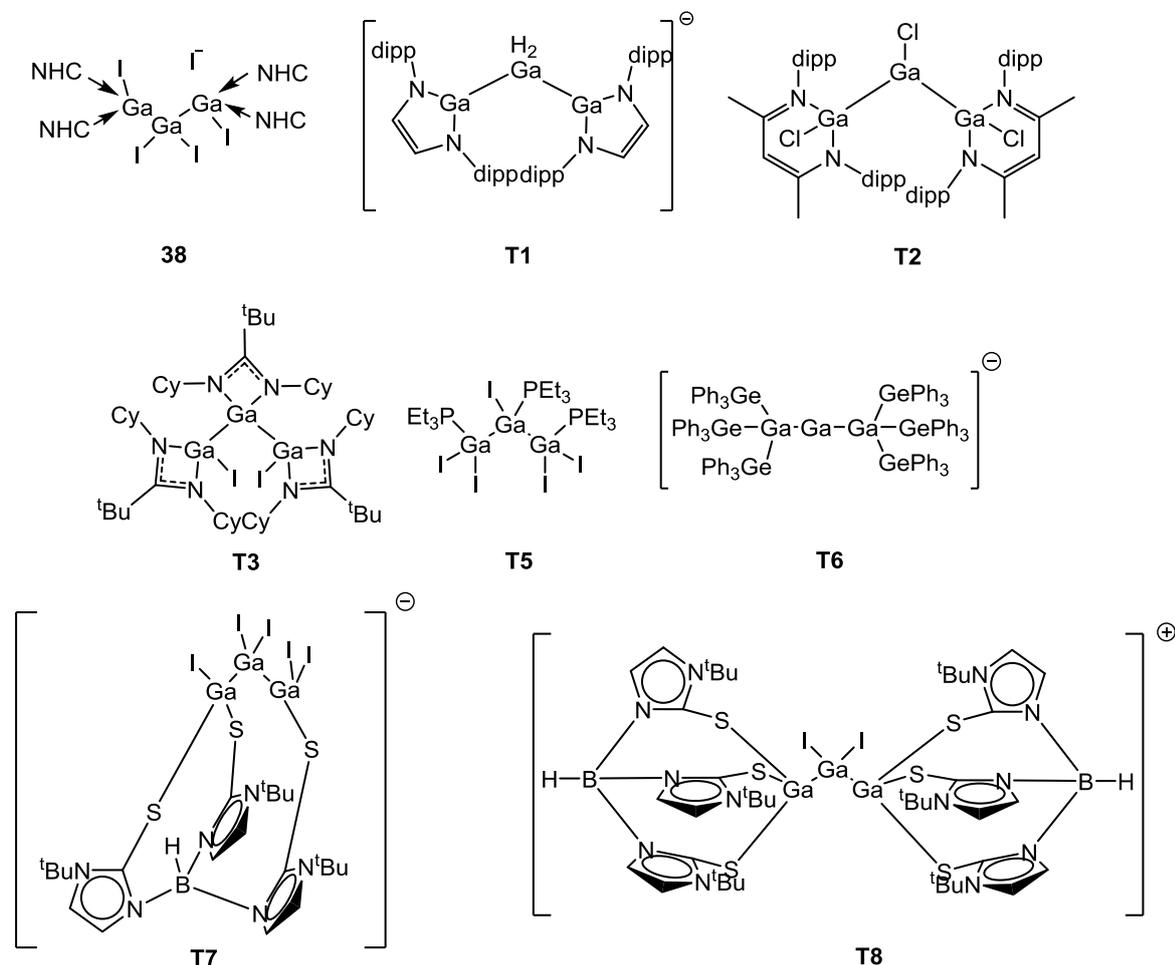


Abbildung 5.5: Auswahl an verglichenen Trigallanen, $\text{Ga}_3\text{I}_5 \cdot 3\text{PEt}_3$ (**T5**)¹¹⁵, $[\text{Ga}_3(\text{GePh}_3)_6]^-$ (**T6**)¹¹⁶, $[\text{Ga}_3\text{I}_5(\text{mercapto})]^-$ (**T7**)¹¹⁷, $[\text{Ga}_3\text{I}_2(\text{mercapto})_2]^+$ (**T8**)¹¹⁷

Bei (**38**) ist die Ga(2)-I(2)-Bindung um 4.7 pm länger als die Ga(2)-I(3)-Bindung. (**T7**), ein monoanionisches Trigallanat, zeigt eine Bindungslängendifferenz von 4.3 pm zwischen den Bindungen Ga(3)-I(4) und Ga(3)-I(5). Bis auf die verlängerte Ga(2)-I(2)-Bindung, befinden sich alle Gallium-Iod-Bindungen am mittleren Galliumatom Ga(2) im Bereich von 262-263 pm. Die Gallium-Gallium-Bindungen der einzelnen Trigallane liegen im Bereich von 240.7 – 246.2 pm. Einzig (**T6**) weicht mit rund 254 pm deutlich von den anderen Bindungslängen ab. Dies kann durch die Oxidationsstufen der einzelnen Galliumatome erklärt werden.

Während die meisten verglichenen Trigallane aus Ga(I)- und Ga(II)-Verbindungen aufgebaut sind kann **(T6)** als das Addukt von zwei GaR₃-Einheiten an ein Ga⁻ beschreiben werden.

Tabelle 5.5: Vergleich von Trigallanen anhand ausgewählter Bindungslängen [pm]

	(38)	(T3)	(T2)	(T1)	(T5)	(T6)	(T7)	(T8)
Ga(1)- Ga(2) [pm]	246.2(1)	242.9(2)	243.8(7)	240.7(9)	245.1(1)	254.8(7)	240.6(3)	245.9(5)
Ga(2)- Ga(3) [pm]	245.1(1)	242.5(2)	244.4(8)	240.7(9)	246.0(1)	253.6(7)	244.2(3)	245.9(5)
Ga(1)-X(1) [pm]	264.9(1)	259.2(2)	224.2(1)	-	260.1(1)	-	263.1(3)	-
Ga(2)-X(2) [pm]	268.0(1)	-	218.1(1)	149.0(6)	262.7(1)	-	262.4(2)	263.0(5)
Ga(2)-X(3) [pm]	263.3(1)	-	-	149.0(6)	-	-	263.8(2)	263.0(5)
Ga(3)-X(4) [pm]	266.3(1)	260.2(2)	224.4(1)	-	260.8(1)	-	259.4(2)	-
Ga(3)-X(5) [pm]	-	-	-	-	-	-	263.7(3)	-

Der Bindungswinkel der Galliumkette (126.5(4)°) von **(38)** liegt im Bereich der verglichenen Trigallane (120.2(1)° - 128.9(1)°). Lediglich **(T1)** und **(T6)** weichen aufgrund ihres Aufbaus von diesem Winkelbereich ab.

Tabelle 5.6: Vergleich von Trigallanen anhand ausgewählter Bindungswinkel [°]

	(38)	(T3)	(T2)	(T1)	(T5)	(T6)	(T7)	(T8)
Ga(1)- Ga(2)- Ga(3) [°]	126.5(4)	120.2(1)	135.5(3)	107.2 (4)	121.9(1)	178.8(2)	119.2(1)	128.9(1)
X(2)- Ga(2)- X(3) [°]	101.3(3)	-	-	116.0(2)	-	-	109.8(8)	107.8(1)

5.4.6 Fazit

Durch Zugabe eines Äquivalents NHC zu einem Äquivalent elementaren Galliums und sonochemischen Umsatzes mit 0.8 Äquivalenten Iod konnte **(38)**, ein NHC-stabilisiertes monokationisches Trigallan dargestellt werden. Die Verbindung wurde kristallographisch und per NMR-Spektroskopie untersucht. Zusätzlich wurde die Verbindung quantenchemisch berechnet und die Ergebnisse mit den experimentell erhaltenen Daten verglichen. Weiterhin wurde Verbindung **(38)** mit weiteren NHC-koordinierten Verbindungen und bekannten Trigallanen verglichen.

6 Zusammenfassung

Durch den Umsatz von 2,2'-Dilithiobiphenyl • 2 tmeda (**4**) mit wasserfreiem Zinkchlorid konnten Kristalle des seit 1988 postulierten, aber nicht kristallographisch verifizierten 9-Zinkafluorens (**8**) (Abbildung 6.1) erhalten werden. Die Reaktion verläuft glatt, ist aber von der Menge des eingesetzten THF und n-Hexan abhängig. Bei unzureichender Lösungsmittel Menge bildet sich ein Niederschlag und die Reaktion verläuft unvollständig mit marginalen Ausbeuten.

Durch die Darstellung von 9-Zinkafluoren wurde ein neues Ausgangsmaterial für die Synthese von 9-Gallafluorenen zugänglich.

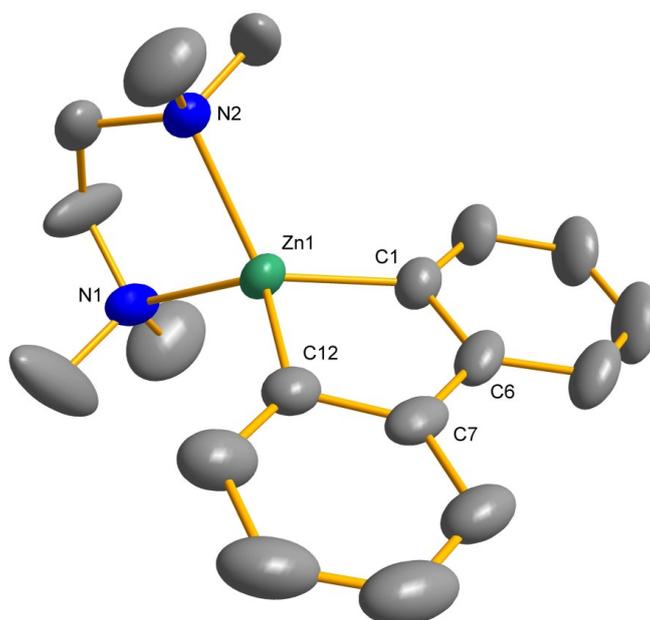


Abbildung 6.1: 9-Zinkafluoren (**8**)

(**8**) wurde mit GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), RGaCl_2 ($\text{R} = \text{DMBA}$) und subvalenten Galliumspezies ("Gal" und GaBr) umgesetzt. Dabei konnten zwei neue Vertreter der Klasse der 9-Gallafluorene dargestellt werden (Abbildung 6.2).

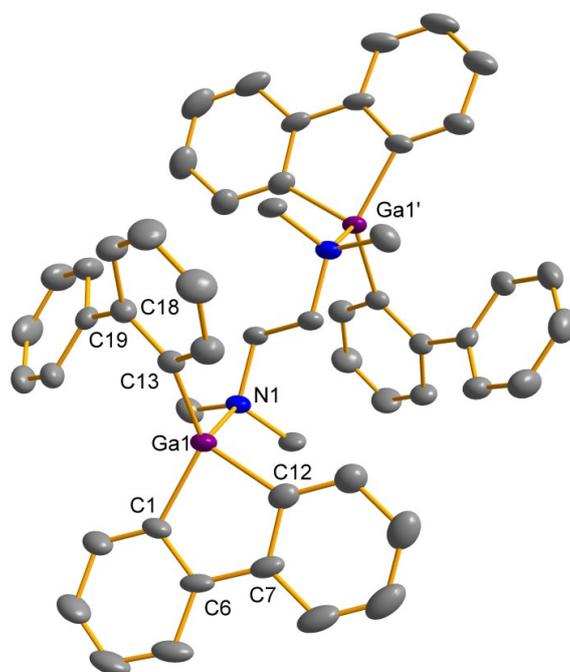
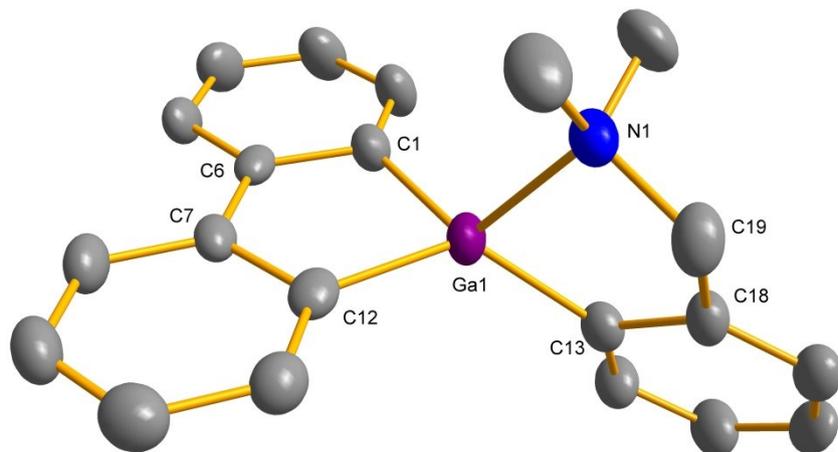


Abbildung 6.2: Neue 9-Gallafluorene (**24**) und (**22**)

Durch den Umsatz mit GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurde versucht Verbindungen vom Typ 9-Halogeno-9-gallafluoren darzustellen. Der Zugang zu diesen bestimmten 9-Gallafluoren würde die Synthese neuer 9-Gallafluorene erheblich erleichtern, da so die gewünschte Gruppe in 9-Position über lithiierte Verbindungen eingeführt werden könnte. Die Reaktion führte nicht zur Darstellung von 9-Halogeno-9-

Gallafluorenen. Nur im Falle von X = I konnte eine Zwischenstufe isoliert werden (Abbildung 6.3).

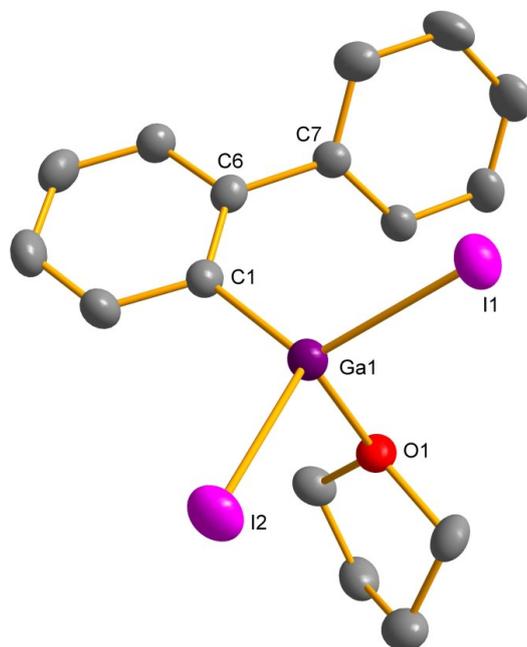


Abbildung 6.3: Isolierte Zwischenstufe (12)

Dieses Zwischenprodukt deutet aber daraufhin, dass die Synthese und kristallographische Charakterisierung von 9-Halogen-9-gallafluorenen möglich sein sollte.

Weiterhin wurden der sehr kleinen Familie der 9-Gallafluorene einige neue Vertreter über die Salzeliminierung von dilithiierten Biphenyl und Organyldichlorgalliumverbindungen hinzugefügt. Abbildung 6.4 zeigt zwei der neuen Vertreter.

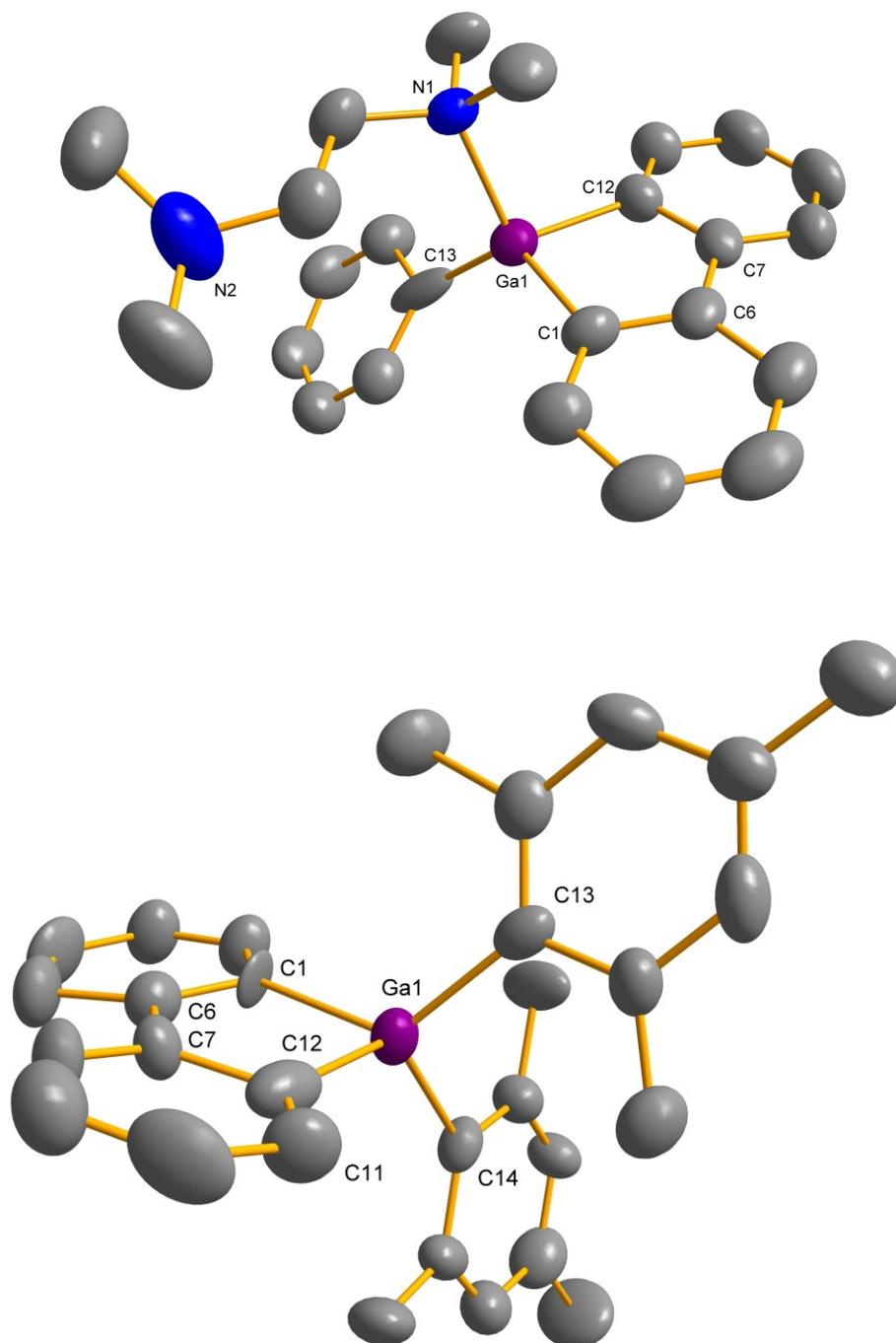


Abbildung 6.4: Ausgewählte neue 9-Gallafluorene (**17**) und (**20**)

Ausgewählte Gallafluorene (**17**) und (**22**) wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie auf ihre Fluoreszenzeigenschaften untersucht und mit einem literaturbekannten 9-Gallafluoren (**23**) verglichen. Die dabei erhaltenen Emissionen lagen im ultravioletten Bereich und waren außerdem sehr schwach. Dies deckte sich mit den Daten der literaturbekannten Verbindung (**23**). Jedoch zeigen die 9-Gallafluorene Phosphoreszenz bei tiefen Temperaturen (-196°C). Dies konnte allerdings nur beobachtet und nicht mit Messungen belegt werden. Jedoch ist die Eigenschaft der Phosphoreszenz ein interessantes Merkmal dieser Verbindungsklasse. Durch Modifikation des Gallafluorengerüsts könnte es möglich sein, langkettige Polymere herzustellen und so die Phosphoreszenz schon bei Raumtemperatur anzuregen. Damit wären 9-Gallafluorene interessante Werkstoffe für sogenannte PHOLEDs (Phosphorescent Organic Light Emitting Diode).

Weiterhin konnte mit (**28**) eine kationische Galliumverbindung synthetisiert werden (Abbildung 6.5).

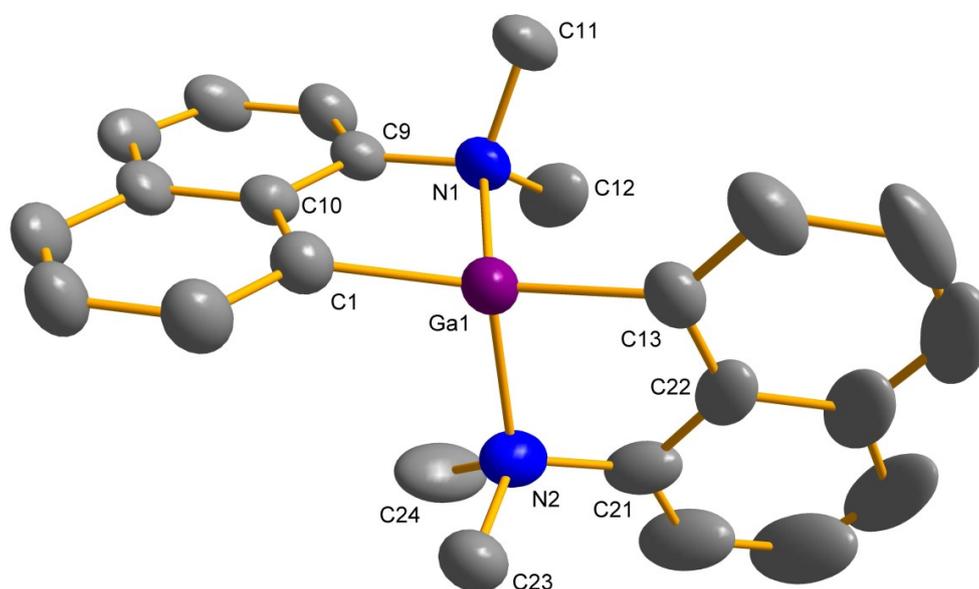


Abbildung 6.5: Kation von (**28**)

Kationische Verbindungen der dritten Hauptgruppe können als Initiator für Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden. (**28**) wurde erfolgreich auf seine katalytischen Eigenschaften untersucht. Als Substrat wurde Cyclohexenoxid (**31**)

eingesetzt, welches erfolgreich zu Polycyclohexenoxid (**32**) umgesetzt wurde. Zusätzlich wurde nachgewiesen, dass das Kation von (**28**) die katalytisch aktive Spezies darstellt.

Außer der Synthese neuer 9-Gallafluorene wurden auch einige neue Verbindungen der dritten Hauptgruppe dargestellt (Abbildung 6.6).

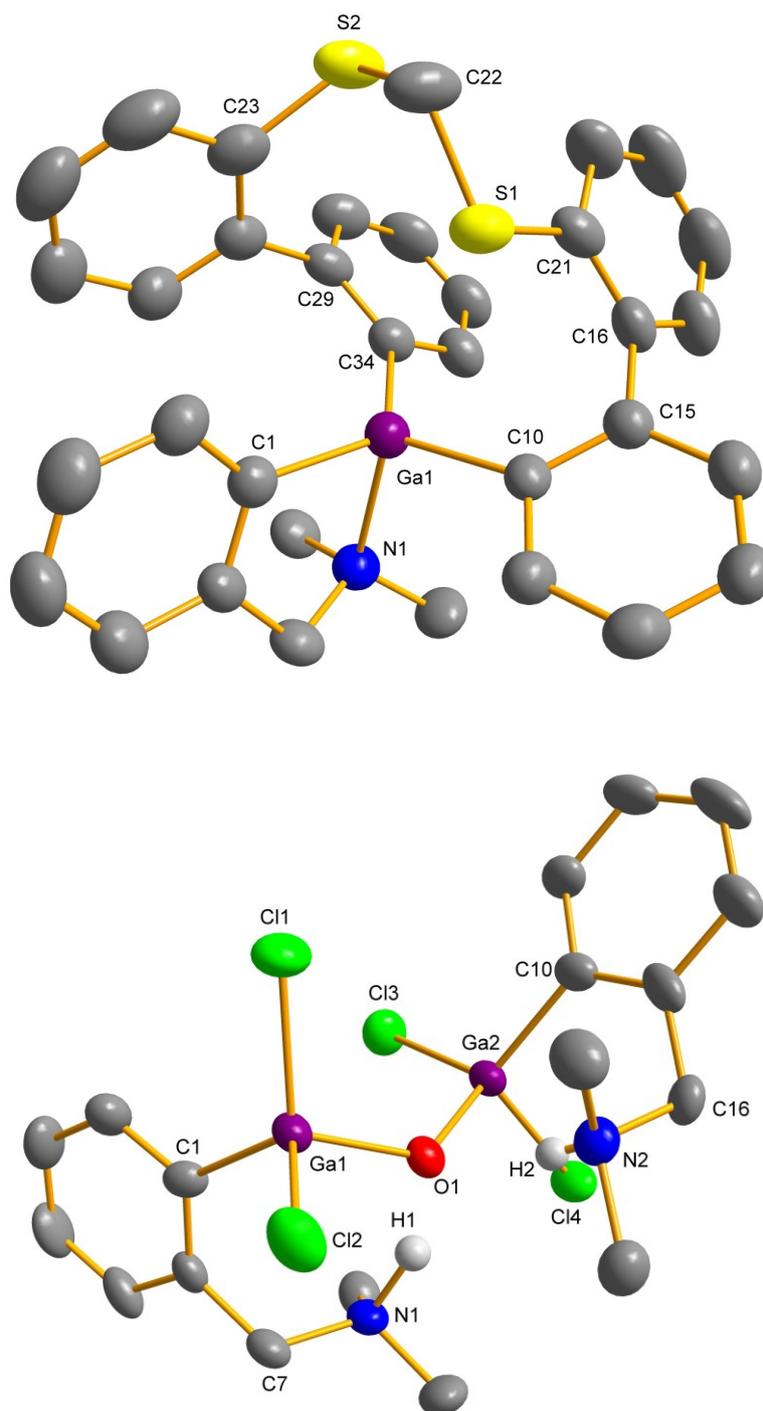


Abbildung 6.6: Verbindungen der dritten Hauptgruppe (**35**) und (**36**)

Zusätzlich konnte mit **(37)** eine neue Dichlorindiumverbindung synthetisiert werden (Abbildung 6.7).

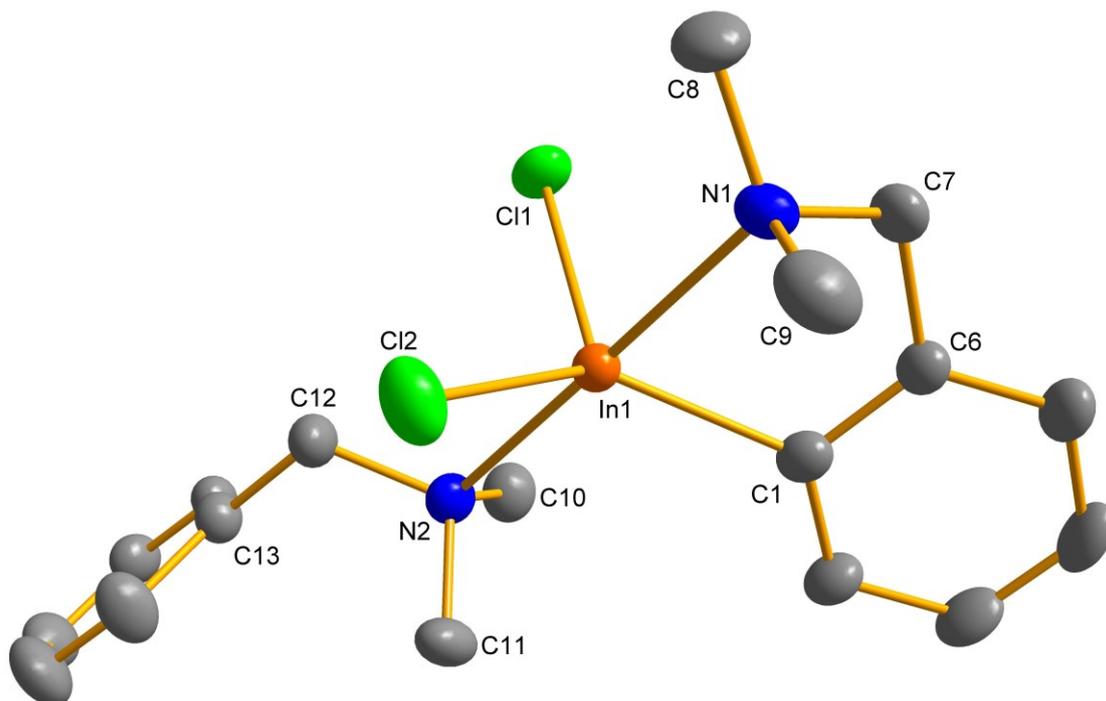


Abbildung 6.7: Dichlorindiumverbindung (**37**)

(37) ist eine monomere Dichlorindiumverbindung die mit lithiiertem Biphenyl zu Indafluoren umgesetzt werden könnte. Da es bis heute nur ein Indafluoren literaturbekannt ist, dieses aber nicht kristallographisch charakterisiert werden konnte, wäre über **(37)** ein Zugang zu dieser unerforschten Verbindungsklasse möglich.

Neben der Darstellung von heterocyclischen Verbindungen, wurde in dieser Arbeit auch ein neues monokationisches Trigallan (**38**) synthetisiert (Abbildung 6.8).

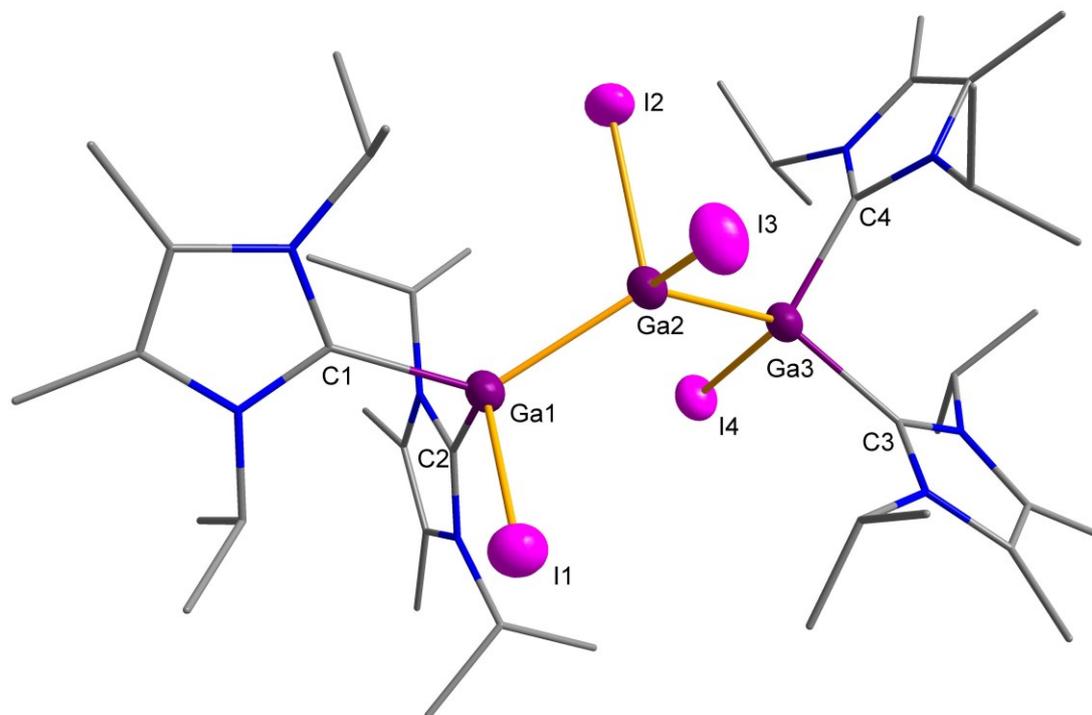


Abbildung 6.8: Monokationisches Trigallan (**38**)

Das Besondere an dieser Verbindung ist unter anderem ihre Darstellung. Galliummetall wurde in Toluol mit der gleichen Menge NHC im Ultraschallbad behandelt. Dann wurde eine Iodlösung in Toluol im Unterschuss dazugegeben. Nach einer Nacht im Ultraschallbad wurde die Reaktionslösung reduziert und mit n-Hexan, Toluol und THF extrahiert. In der THF-Fraktion bildeten sich die Kristalle des Trigallans. Im Kristall ist neben zwei THF-Molekülen ein Iodid als Gegenion vorhanden. Die Oxidationsstufen betragen +II für die terminalen Galliumatome und +I für das zentrale Galliumatom.

Sämtliche Verbindungen wurden Röntgenkristallographisch charakterisiert.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Reagenzien wurden alle Experimente unter Verwendung von Schlenk-Techniken unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden zur Vorbereitung im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon befüllt.

Alle Lösungsmittel (n-Hexan, Toluol, THF, DCM, Cyclohexan, Dioxan) wurden nach den üblichen Methoden mit Natriumsuspension in Parafin (Hexan, Toluol, THF) oder LiAlH_4 (Diethylether) absolutiert, entgast und unter Argon aufbewahrt.

Die zu Polymerisationsversuchen eingesetzten Verbindungen Cyclohexenoxid (**31**) und Chlorbenzol wurden vor ihrer Verwendung destilliert und im Anschluss unter Argon aufbewahrt.

Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen standen die Geräte Bruker Advance II 400 mit Probenwechsler B-ACS 60 und Bruker Advance III 600 mit Probenwechsler B-ACS 60 zur Verfügung. Als Standard diente internes C_6D_6 (^1H , ^{13}C) und externes GaCl_3 (^{71}Ga). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung (höhere Frequenzen) relativ zum Standard ($\delta = 0$ ppm) ein positives Vorzeichen. Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwert angegeben.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Heidelberg durchgeführt.

Zur Röntgenstrukturbestimmung wurden geeignete Einkristalle unter Argon in perfluoriertes Polyetheröl eingeschlossen, auf der Spitze eines Glasfadens platziert und direkt in den gekühlten Stickstoffstrom auf den Goniometerkopf gesetzt. Die Datensammlung erfolgte mit $\text{Mo}(\text{K}\alpha)$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) auf einem STOE IPDS I Diffraktometer. Die Strukturdaten wurden mit der PC-Version (Bruker) des Programmpakets SHELXTL5.10 gelöst und verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle C-H-Atome wurden als „riding model“ mit festen U-Werten in die Verfeinerung einbezogen. Zur grafischen Darstellung wurde das Programm Diamond 3.2i von Crystal Impact verwendet.

Quantenchemische Berechnungen erfolgten mit dem Programmpaket TURBOMOLE in der Version V-6-1-0. Es wurde das Becke-Perdew-86 Funktional und SV(P)-

Basissätze für alle Atome verwendet. Da beim verwendeten BP86-Funktional kein Hartree-Fock-Austausch berücksichtigt wird, überschätzt dieses Bindungslängen bzw. unterschätzt die Bindungsdissoziationsenergien, vor allem bei stark polaren Bindungen. Die elektronischen Strukturen wurden mittels Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse basierend auf Besetzungsfaktoren von modifizierten Atomorbitalen analysiert⁷²⁻⁸¹.

Eingesetzte Handelspräparate:

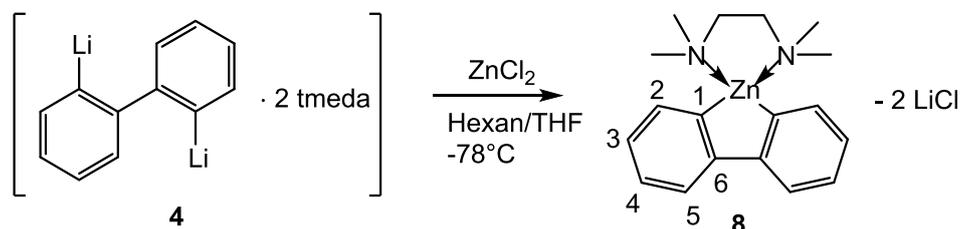
Galiummetall, GaCl₃, InCl₃, ZnCl₂ (wasserfrei), Kalium, Iod, Lithiumgranalien, *n*BuLi/Hexan (1.6/2.5M), Me₂SiCl₂, C₆D₆, Dibenzothiophen (DBT), Biphenyl (**3**), 2,2'-Dibromobiphenyl (**1**), N,N-Dimethylbenzylamin (DMBA), N,N-Dimethylnaphthylamin (DMNA), N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (tmeda), Cyclohexenoxid (**31**), Chlorbenzol, Bu₄N⁺Cl⁻

Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt:

„GaI“⁹³, DMBALi⁹², DMNALi (**25**)⁹⁵, 2,2'-Dilithiobiphenyl (**2**)⁶², 2,2'-Dilithiobiphenyl • tmeda (**4**)⁶³, Li₂DBT¹⁰², PhGaCl₂⁸⁵, MesGaCl₂⁸², DMBAGaCl₂ (**21**)⁹², (DMNA)₂GaCl, NHC¹¹², GaBr (Leihgabe AK Prof. Himmel, Universität Heidelberg), [Bu₄N]⁺[GaCl₄]⁻¹⁰⁰, Ga⁺[GaCl₄]⁻¹⁰¹

7.2 Beschreibung der Versuche

7.2.1 Darstellung von 9-Zinkafluoren (8)



(4) (6.45 g, 16.2 mmol) wird in Hexan (50 ml) suspendiert und auf -78°C gekühlt. Dann wird wasserfreies Zinkchlorid (2.43 g, 17.8 mmol) in THF (70 ml) dazugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum reduziert. Bei Raumtemperatur kristallisiert (8) aus dem konzentrierten Filtrat.

Ausbeute: 4.70 g, 14.1 mmol, 87% (bezogen auf eingesetztes (4))

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ = 8.31 ppm (d, 2H, ³J = 6.86 Hz, C(2)/C(5)), 7.96 ppm (d, 2H, ³J = 7.06 Hz, C(2)/C(5)), 7.62 ppm (dd, 2H, C(3)), 7.53 ppm (dd, 2H, C(4)), 1.82 ppm (s, 12H), 1.67 ppm (s, 4H)

¹³C{¹H} NMR (150MHz, C₆D₆): δ = 159.7 ppm (C_{quart.}, C(1)), 154.6 ppm (C_{quart.}, C(6)), 139.3 ppm, 138.5 ppm, 126.8 ppm und 124.7 ppm, 58.1 ppm (CH₂, tmeda), 47.7 ppm (CH₃, tmeda)

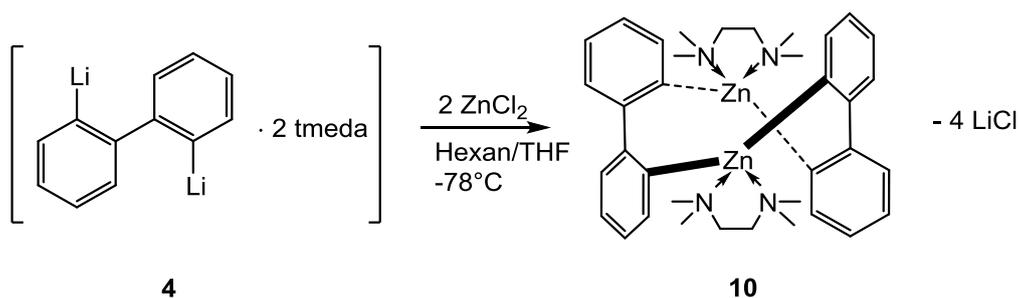
Elementaranalyse:

C₁₈H₂₄N₂Zn (M = 333.78 g/mol):

Berechnet: C: 64.77%, H: 7.25%, N 8.39%, Zn 19.59%

Gefunden: C: 63.17%, H 7.31%, N 7.21%

7.2.2 Darstellung von Verbindung (10)



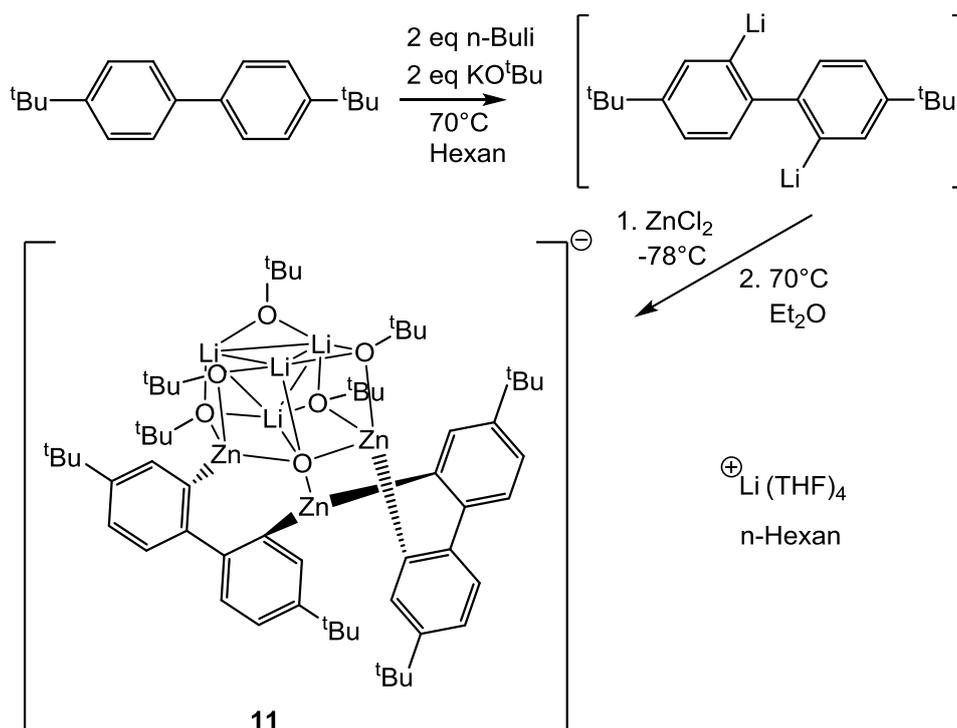
(**4**) (3.98 g, 10 mmol) wird in Hexan (30 ml) suspendiert und die Lösung auf -78°C gekühlt. Dann wird wasserfreies Zinkchlorid (2.73 g, 20 mmol) in THF (60 ml) dazugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum reduziert und mit etwas Toluol versetzt. Bei -25°C kristallisiert (**10**) aus dem Filtrat als farblose Kristalle.

Ausbeute: 1.07 g, 2.70 mmol, 27% (bezogen auf eingesetztes (**4**))

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ = 8.34 ppm (d, 4H, C(2)/C(5)), 7.95 ppm (d, 4H, C(2)/C(5)), 7.81 ppm (m, 4H, C(4)), 7.60 ppm (m, 4H, C(3)), 1.82 ppm (s, 24H), 1.66 ppm (s, 8H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150MHz, C_6D_6): δ = 159.6 ppm ($\text{C}_{\text{quart.}}$, C(1)), 154.6 ppm ($\text{C}_{\text{quart.}}$, C(6)), 139.2 ppm, 129.0 ppm, 128.9 ppm, 127.1 ppm, 57.1 ppm (CH_2 , tmeda), 47.7 ppm (CH_3 , tmeda)

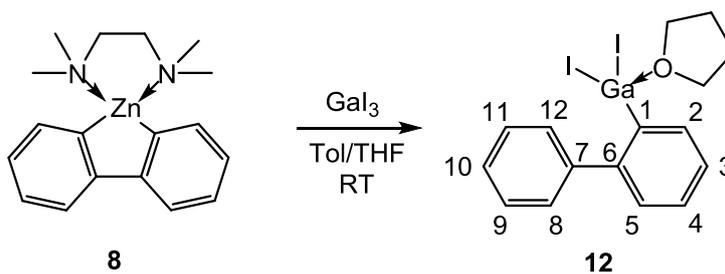
7.2.3 Darstellung von Verbindung (11)



Di-*tert*-Butylbiphenyl (5.32 g, 20 mmol) wird in n-Hexan (60 ml) gelöst, n-BuLi (2.5M) (16 ml, 40 mmol) dazu gegeben und dann mit Kaliumtertbutanolat (4.49 g, 40 mmol) versetzt. Die Lösung färbt sich lila und wird dann über Nacht bei 70°C unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf - 78°C gekühlt und Zinkchlorid (2.73 g, 20 mmol) zugegeben. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und dann für drei Tage unter Rückfluss gekocht. Nach drei Tagen wird die Reaktionslösung mit Diethylether (40 ml) versetzt und nochmal für 18 Stunden refluxiert. Die überstehende Lösung wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittelvolumen im Ölpumpenvakuum reduziert. Bei – 25°C kristallisiert (**11**) als farblose Kristalle.

Ausbeute: 8.79 g, 5.8 mmol, 29% (bezogen auf eingesetztes ZnCl₂)

7.2.4 Darstellung von [1,1'-biphenyl]-2-yl-galliumdiiodid (**12**)



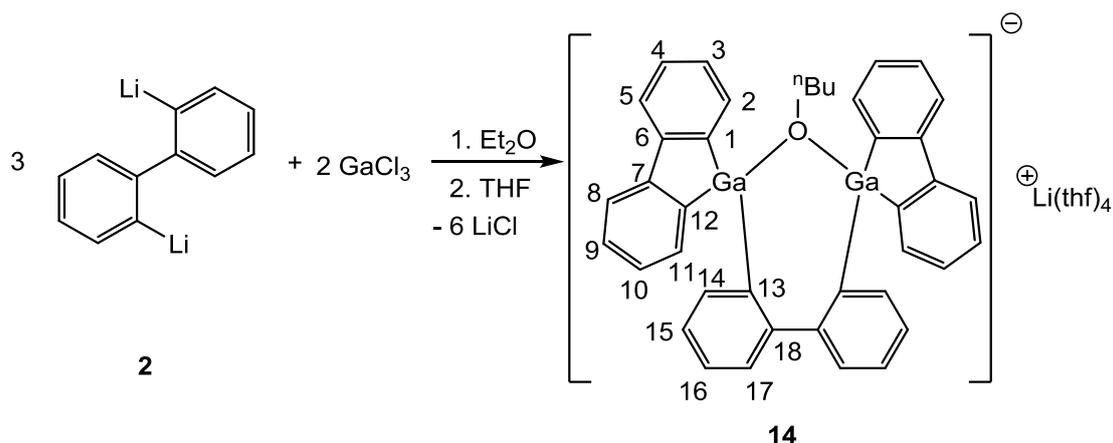
(8) (1.64 g, 4.91 mmol) wird in THF (10 ml) gelöst und zu einer Lösung von Gal₃ (2.21 g, 4.91 mmol) in Toluol (15 ml) gegeben. Die hellgrüne Suspension färbt sich gelb und wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit n-Hexan versetzt. Nach Filtration der Hexanfraktion wird die Lösungsmittelmenge im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Bei – 25°C kristallisiert (**12**) als farblose Kristalle.

Ausbeute: 0.65 g, 1.18 mmol, 24% (bezogen auf eingesetztes Gal₃)

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ = 7.95 ppm (d, 1H, ³J = 7.06 Hz, C(2)/C(5)), 7.57 ppm (d, 1H, ³J = 7.57 Hz, C(2)/C(5)), 7.55 ppm (d, 2H, ³J = 7.17 Hz, C(8)/C(12)), 7.34 – 7.32 ppm (m, 2H, C(3)/(4)), 7.29 – 7.27 ppm (m, 2H, C(9)/(11)), 7.07 ppm („t“, 1H, ³J = 7.67 Hz, C(10)), 3.51 ppm (s, 4H, THF), 1.08 ppm (s, 4H, THF)

¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆): δ = 142.1 ppm (C_{quart.} C(1)), 137.8 ppm, 131.8 ppm, 130.3 ppm, 129.4 ppm, 129.3 ppm, 129.0 ppm (C_{quart.}, C(6)), 128.8 ppm (C_{quart.}, C(7)), 127.9 ppm, 127.8 ppm, 70.5 ppm (THF), 25.4 ppm (THF)

7.2.5 Darstellung von 2,2'-Bis(9-gallafluoren-9-yl)-biphenyl (14)



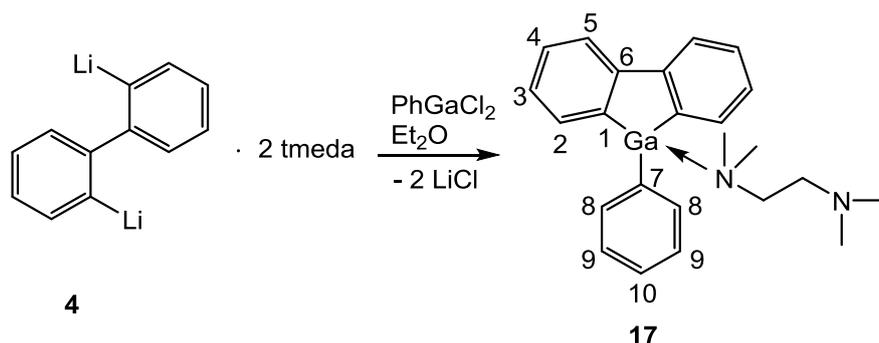
(**2**) (0.53 g, 3.2 mmol) wird in Diethylether (15 ml) vorgelegt und bei Raumtemperatur mit GaCl₃ (0.38 g, 2.13 mmol), in Diethylether (20 ml), versetzt. Bei Zugabe entfärbt sich die gelbe Lösung und erwärmt sich leicht. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit THF aufgenommen. Bei -25°C bilden sich Kristalle von (**14**).

Ausbeute: 0.92 g, 0.96 mmol, 45% (bezogen auf eingesetztes GaCl₃)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.99 ppm (d, 2H, ³J = 7.40 Hz, H(2)/H(5)/H(8)/H(11)), 7.91 ppm (d, 2H, ³J = 8.66 Hz, H(14)/H(17)), 7.83 ppm (d, 2H, ³J = 7.78 Hz, H(2)/H(5)/H(8)/H(11)), 7.62 ppm (d, 2H, ³J = 6.78 Hz, H(2)/H(5)/H(8)/H(11)), δ7.54 ppm (m, 2H, H(3)/H(4)/H(9)/H(10)), 7.43 ppm (m, 2H, H(3)/H(4)/H(9)/H(10)), 7.35 ppm (m, 2H, H(3)/H(4)/H(9)/H(10)), 7.29 ppm (m, 2H, H(3)/H(4)/H(9)/H(10)), 6.96 ppm (d, 2H, H(2)/H(5)/H(8)/H(11)), 3.25 ppm (m, 2H, O-CH₂-), 1.38 ppm (m, 2H), 1.10 ppm (t, 3H, ³J = 6.90 Hz), 0.90 ppm (m, 2H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 159.9 ppm (C(1)/C(12)), 158.6 ppm (C(1)/C(12)), 153.6 ppm (C(13)), 152.9 ppm (C(6)/C(7)), 150.4 ppm (C(6)/C(7)), 149.7 ppm (C(18)), 138.3 ppm, 134.4 ppm, 132.9 ppm, 131.2 ppm, 129.5 ppm, 128.6 ppm, 127.2 ppm, 122.4 ppm, 121.9 ppm, 121.5 ppm, 119.4 ppm, 118.3 ppm, 68.5 ppm (THF), 66.8 ppm (O-CH₂-), 36.9 ppm (CH₂-CH₂-CH₂), 25.9 ppm (THF) und 22.2 ppm (CH₂-CH₃), 13.7 ppm (CH₃)

7.2.6 Darstellung von 9-Phenyl-9-gallafluoren (17)



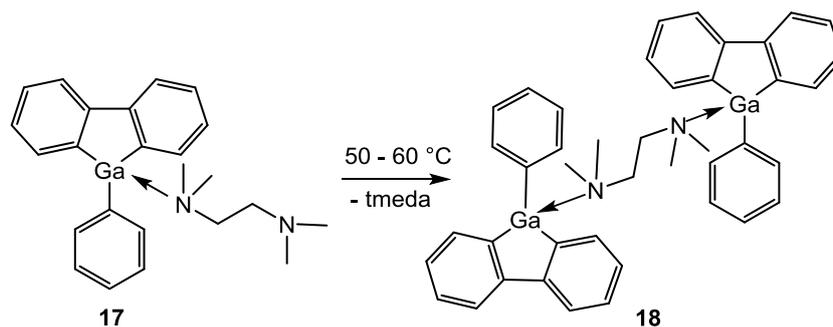
(4) (2.02 g, 5.08 mmol) wird in Diethylether (15 ml) gelöst und bei Raumtemperatur mit PhGaCl₂ (1.23 g, 5.6 mmol) in Diethylether (15 ml) versetzt. Bei Zugabe entfärbt sich die gelbe Lösung und erwärmt sich leicht. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird die hellgelbe Lösung in einen neuen Kolben filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum reduziert. Bei -25°C bilden sich farblose Kristalle von (17).

Ausbeute: 1.10 g, 2.64 mmol, 52% (bezogen auf eingesetztes (4))

¹H NMR (400MHz, C₆D₆): δ = 7.97 ppm (d, 2H, 7.7 Hz, H(2)/H(5)), 7.78 ppm (d, 2H, 6.5 Hz, H(2)/H(5)), 7.62 ppm (d, 2H, 8.16 Hz, H(8)), 7.45 - 7.43 ppm (m, 2H, H(3)/H(4)), 7.31 - 7.29 ppm (m, 2H, H(3)/H(4)), 7.20 - 7.17 ppm (m, 3H, H(9)/H(10)), 2.38 ppm (bs, 2H, CH₂ tmeda), 2.17 ppm (bs, 2H, CH₂ tmeda), 2.24 ppm (s, 6H, CH₃ tmeda), 1.89 ppm (s, 6H, CH₃ tmeda)

¹³C{¹H} NMR (100MHz, C₆D₆): δ = 157.4 ppm (C(1)), 150.1 ppm ((C6)), Signal für C(7) nicht detektiert, 138.3 ppm, 137.4 ppm, 136.7 ppm, 133.0 ppm, 132.7 ppm, 131.2 ppm, 125.3 ppm

7.2.7 Darstellung von Bis-9-Phenyl-9-gallafluoren (18)



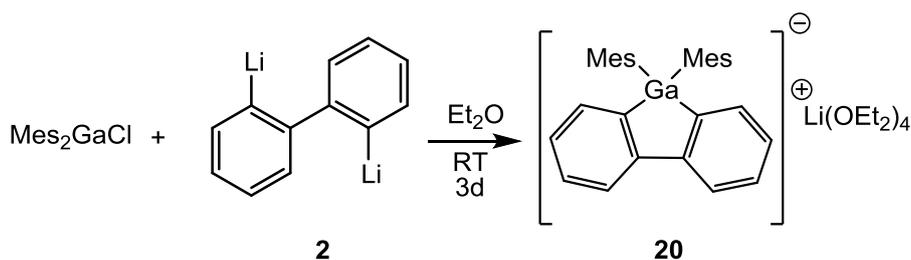
Eine Lösung von (**17**) (1.10 g, 2.64 mmol) in Et₂O (10 ml) wird im geschlossenen Schlenkrohr auf 50-60°C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in Et₂O aufgenommen. Bei -25°C bilden sich farblose Kristalle von (**18**).

Ausbeute: 1.09 g, 1.53 mmol, 58% (bezogen auf eingesetztes (**17**))

¹H NMR (400MHz, C₆D₆): δ = 7.98 ppm (d, 4H, H(2)/H(5)), 7.80 ppm (d, 4H, 6.4 Hz, H(2)/H(5)), 7.66 ppm (d, 4H, 8.14 Hz, H(8)), 7.48 - 7.44 ppm (m, 4H, H(3)/H(4)), 7.35 - 7.31 ppm (m, 4H, H(3)/H(4)), 7.22 – 7.19 ppm (m, 3H, H(9)/H(10)), 2.18 ppm (s, 4H, CH₂ tmeda), 1.90 ppm (s, 12H, CH₃ tmeda)

¹³C{¹H} NMR (100MHz, C₆D₆): δ = 157.6 ppm (C(1)), 150.4 ppm (C(6)), Signal für C(7) nicht detektiert, 138.2 ppm, 137.5 ppm, 136.8 ppm, 133.4 ppm, 132.9 ppm, ppm, 131.5 ppm, 125.6 ppm

7.2.8 Darstellung von 9,9-Di-Mes-9-gallafluorenat (20)



(**2**) (0.52 g, 3.12 mmol) wird in Diethylether vorgelegt und mit Mes_2GaCl (1.07 g, 3.12 mmol) in Diethylether versetzt. Die Reaktionslösung wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine farblose Suspension bildet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum eingengt und die aufkonzentrierte Lösung in einen neuen Kolben überführt. Bei -25°C bilden sich farblose Kristalle von (**20**) die bei Raumtemperatur schmelzen.

Ausbeute: 0.50 g, 0.65 mmol, 21% (bezogen auf eingesetztes Mes_2GaCl)

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, C_6D_6): $\delta = 8.05$ ppm (d, 2H, 7.6 Hz, H(2)/H(5)), 7.36 – 7.28 ppm (m, 4H, H(3)/H(4)), 7.24 ppm (d, 2H, 6.32 Hz, H(2)/H(5)), 6.79 ppm (s, 4H, H(9)), 2.63 ppm (s, 12H, o- CH_3), 2.18 ppm (s, 6H, p- CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100MHz, C_6D_6): $\delta = 158.9$ ppm (C(1)), 150.9 ppm (C(6)), Signal für C(7) nicht detektiert, 145.9 ppm (C(10)), 138.0 ppm (C(8)), 138.1 ppm, 137.0 ppm, 129.5 ppm, 124.2 ppm, 121.1 ppm, 27.2 ppm (o- CH_3), 25.9 ppm (p- CH_3)

Elementaranalyse:

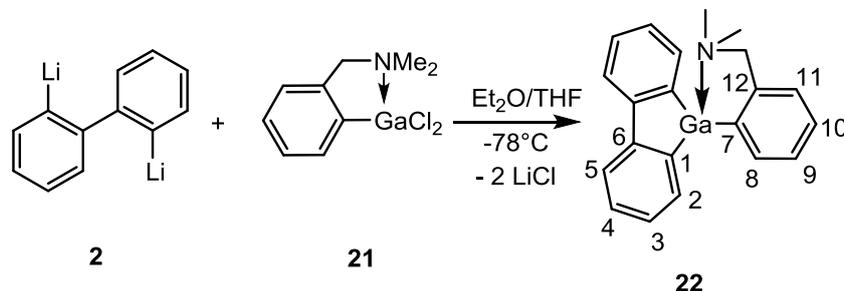
$\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{GaLiO}_4$ (M = 763.73 g/mol):

Berechnet: C: 72.34%, H: 9.24%, Ga: 9.13%, Li: 0.91%, O: 8.38%

Gefunden: C: 71.31%, H: 7.89%,

7.2.9 Darstellung von 9-DMBA-9-gallafluoren (22)

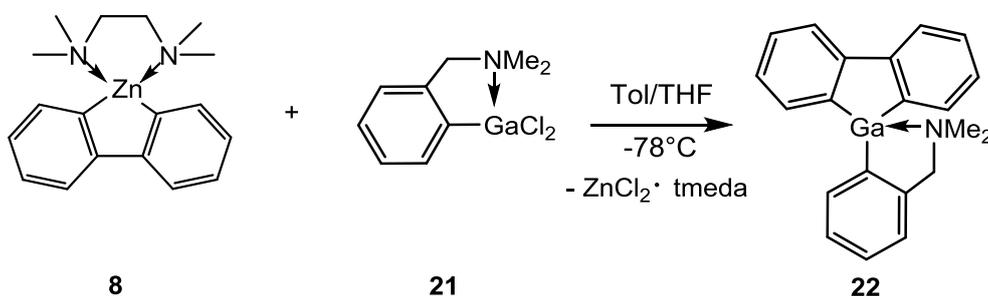
7.2.9.1 Über Salzeliminierung



(21) (0.82 g, 3 mmol) in Et_2O (10 ml) wird zu einer THF Lösung (10 ml) von **(2)** (0.49 g, 3 mmol) bei -78°C gegeben dabei entfärbt sich die gelbe Lösung. Nach 1 h Rühren wird das Kühlbad entfernt und auf RT erwärmen lassen. Anschließend wird für weitere 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum reduziert und entstandenes LiCl abfiltriert. Bei -25°C bilden sich Kristalle von **(22)**.

Ausbeute: 0.66 g, 1.11 mmol, 37% (bezogen auf eingesetztes **(21)**)

7.2.9.2 Alternative Syntheseroute über (8)



(21) (1.37 g, 5 mmol) in Toluol (10 ml) wird zu einer THF Lösung (15 ml) von **(8)** (1.67 g, 5 mmol) bei -78°C gegeben. Nach 1 h rühren wird das Kühlbad entfernt und auf RT erwärmen lassen. Anschließend wird für weitere 16 h gerührt. Das LM wird im Vakuum reduziert. Bei -25°C bilden sich Kristalle von **(22)**.

Ausbeute: 1.12 g, 3.15 mmol, 63% (bezogen auf eingesetztes **(22)**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.04$ ppm (d, 2H, $J = 7.78$ Hz, H(2)/H(5)), 7.60 ppm (m, 1H, H(8)), 7.48 ppm (d, 2H, $J = 7.91$ Hz, H(2)/H(5)), 7.36 ppm (dd, 2H, $J = 7.78$ Hz, H(3)/H(4)), 7.27 ppm (m, 2H, H(3)/H(4)), 7.20-7.17 ppm (m, 2H, H(9)/H(10)), 6.77 ppm (m, 1H, H(11)), $\delta = 3.19$ ppm (s, 2H, CH_2), 1.74 ppm (s, 6H, NMe_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ = 159.6 ppm (C(1)), 158.4 ppm (C(7)), 151.4 ppm (C(6)), 147.1 ppm (C(12)), 138.8 ppm, 136.8 ppm, 130.5 ppm, 129.5 ppm, 127.7 ppm, 126.7 ppm, 125.1 ppm, 122.1 ppm, 67.4 ppm (CH_2) und δ = 46.3 ppm (NMe_2)

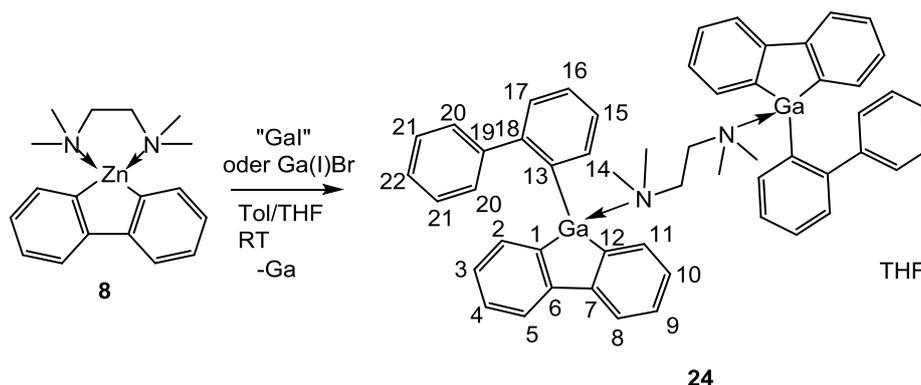
Elementaranalyse:

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{GaN}$ (M = 356.12 g/mol)

Berechnet: C: 70.83%, H: 5.66%, Ga: 19.58%, N: 3.93%

Gefunden: C: 70.75%, H: 6.28%, N: 3.26%

7.2.10 Darstellung von Bis-9-[1,1'-biphenyl]-2-yl-9-gallafluoren (24)



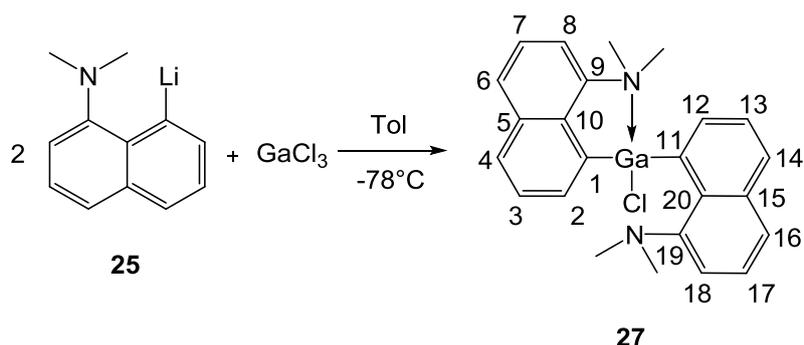
(**8**) (1.70 g, 5.09 mmol) wird in Toluol (15 ml) gelöst und zu frisch hergestelltem "Gal" (1.00 g, 5.09 mmol) gegeben. Die grüne Suspension färbt sich dunkel und wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alternativ wird GaBr in Tol/THF (4/1) dazugegeben. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit n-Hexan versetzt. Nach Filtration der Hexanfraktion wird der Rückstand mit THF versetzt und die Lösung erwärmt. (**24**) kristallisiert bei -25°C in farblosen Prismen.

Ausbeute: 1.06 g, 1.22 mmol, 24% (bezogen auf eingesetztes "Gal")

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.00$ ppm (d, 4H, $J = 7.57$ Hz, H(5)/H(8)), $\delta = 7.95$ ppm (d, 2H, $J = 7.47$ Hz, H(14)), $\delta = 7.85$ ppm (d, 4H, $J = 6.66$ Hz, H(2)/(11)) $\delta = 7.63$ ppm (d, 2H, $J = 7.77$ Hz, H(20)), 7.50 ppm (d, 4H, $J = 7.47$ Hz, H(17)), 7.44 ppm (m, 4H, H(3)/(10)), $\delta = 7.36$ ppm (m, 4H, H(4)/(9)), $\delta = 7.32$ ppm (m, 2H, H(15)), $\delta = 7.19$ ppm („t“, 4H, $J = 7.06$ Hz, H(21)), $\delta = 7.13$ ppm („t“, 2H, $J = 7.57$ Hz, H(16)), $\delta = 7.07$ ppm („t“, 2H, $J = 7.37$ Hz, H(22)), 2.16 ppm (s, 4H, CH_2 , tmeda) bzw. $\delta = 1.96$ ppm (s, 12H, CH_3 , tmeda)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100MHz, C_6D_6): $\delta = 158.3$ ppm (C(1)/C(12)), 157.5 ppm (C(13)), 150.8 ppm (C(6)/C(7)), 139.7 ppm (C(18)), 138.2 ppm (C(19)), 137.9 ppm, 136.6 ppm, 130.1 ppm, 129.8 ppm, 129.6 ppm, 129.3 ppm, 129.1 ppm, 127.5 ppm, 126.1 ppm, 122.0 ppm, 121.4 ppm, 57.2 ppm (CH_2 , tmeda), 49.4 ppm (CH_3 , tmeda)

7.2.11 Darstellung von Di-(DMNA)-Galliumchlorid (27)



(25) (6.8 g, 27 mmol) wird in Toluol (15 ml) vorgelegt und mit GaCl₃ (2.38 g, 13.5 mmol) in Diethylether (20 ml) bei -78°C versetzt. Nach einer Stunde wird das Kühlbad entfernt und die Lösung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit THF aufgenommen. Aus der Lösung kristallisiert (27) bei Raumtemperatur als farblose Kristalle.

Ausbeute: 2.95 g, 6.62 mmol, 49 % (bezogen auf eingesetztes GaCl₃)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 8.54 ppm (dd, 2H, ³J = 7.65 Hz, 6.65 Hz), 7.69 ppm (dd, 2H, ³J = 8.16 Hz, 7.16 Hz), 7.51 ppm (m, 4H), 7.12 ppm (m, 2H), 6.66 (dd, 2H, ³J = 7.53 Hz, 6.78 Hz), Raumtemperatur: 2.29 ppm (bs), 1.45 ppm (bs) 12H, 60°C: 2.07 ppm (bs, 12H)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 158.3 ppm (C(1)/C(11)), 157.5 ppm (C(1)/C(11)), 147.9 ppm (C(9)/C(19)), 147.2 ppm (C(9)/C(19)), 136.7 ppm, 135.9 ppm (C(5)/C(15)), 134.3 ppm (C(5)/C(15)). 134.2 ppm, 133.9 ppm (C(10)/C(20)), 133.7 ppm (C(10)/C(20)), 130.9 ppm, 129.7 ppm, 129.2 ppm, 128.9 ppm, 127.6 ppm, 127.4 ppm, 126.2 ppm, 126.0 ppm, 117.7 ppm, 117.0 ppm, 51.3 ppm (CH₃), 50.3 ppm (CH₃)

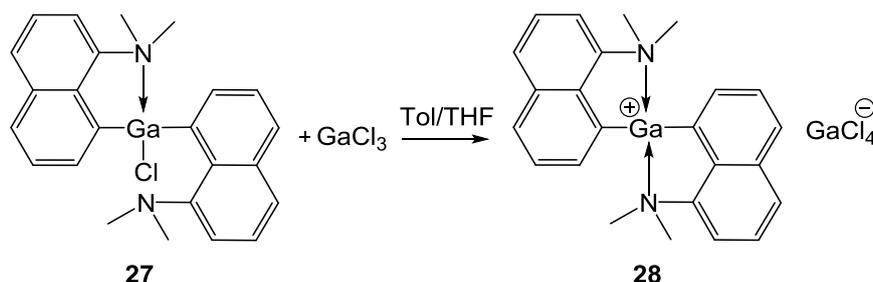
Elementaranalyse:

C₂₄H₂₄ClGa₂N₂ (M = 445.64 g/mol)

Berechnet: C: 64.68%, H: 5.43%, Ga: 15.65%, N: 6.29%, Cl: 7.95%

Gefunden: C: 63.85%, H: 5.34%, N: 6.24%

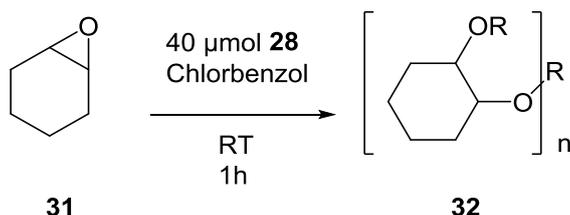
7.2.12 Darstellung von (28)



Verbindung **(28)** (2.23 g, 5 mmol) wird in THF (10 ml) gelöst und mit einer Lösung von GaCl_3 (0.88 g, 5 mmol) in Toluol (15 ml) versetzt. Die Lösung erwärmt sich bei Zugabe und wird fünf Stunden auf 50°C erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in THF aufgenommen. Bei RT bilden sich farblose Kristalle von **(28)**.

Ausbeute: 1.31 g, 2.10 mmol, 42 % (bezogen auf eingesetztes **(27)**)

Polymerisation von Cyclohexenoxid (**31**)

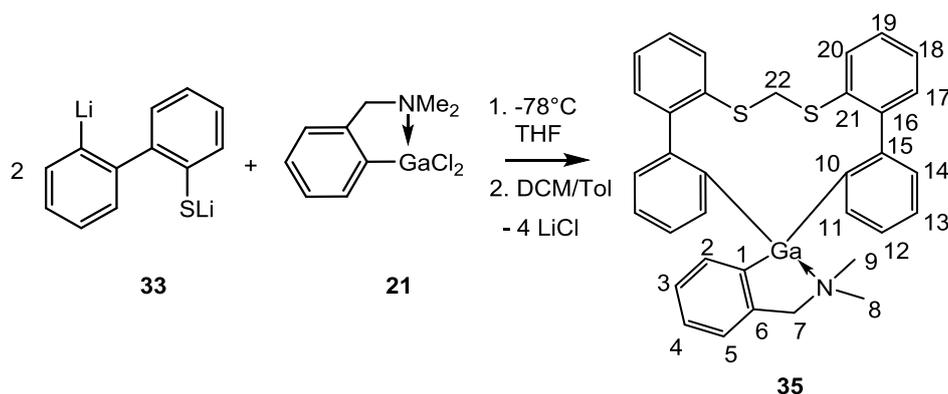


(28) (40 μmol) in Chlorbenzol wird mit **(31)** (ca. 0.6 ml) versetzt und für 1h bei Raumtemperatur und 400 U/min gerührt. Nach einer Stunde wird die Reaktion mit 4 ml Methanol abgebrochen und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der farblose Feststoff wird dreimal mit je 4 ml Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. **(32)** wird als farbloser amorpher Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.91 - 3.40$ ppm (m, 2H), $\delta = 2.25 - 1.91$ ppm (m, 2H), $\delta = 1.90 - 1.48$ ppm (m, 4H), $\delta = 1.46 - 1.17$ ppm (m, 2H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100MHz, C_6D_6): $\delta = 78.9$ ppm, $\delta = 78,5$ ppm, $\delta = 77.1$ ppm, $\delta = 51.7$ ppm, $\delta = 22.15$ ppm, $\delta = 20.14$ ppm

7.2.13 Darstellung von (35)



Biphenyl (2.51 g, 16.3 mmol) wird in THF vorgelegt und mit Lithium (0.26 g, 37 mmol) versetzt. Nach dem sich die Lösung blau gefärbt hat, wird Dibenzothiophen (3.07 g, 16.7 mmol) in THF bei 0°C dazugegeben. Danach werden ca. 50 ml Diethylether über 30 min langsam zu getropft. Nach vier Stunden unter Rühren färbt sich die Lösung rot und ein roter Feststoff fällt aus. Bei -78°C wird (**21**) (3.18 g, 11.6 mmol) in THF (20 ml) zu der anderen Lösung getropft, wobei eine Entfärbung der Lösung auftritt. Zum Auftauen auf RT wird das Kältebad entfernt und der Kolben gegen Sonnenlicht abgedeckt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der rote Rückstand mit Dichlormethan extrahiert und das Extrakt in einen neuen Koben filtriert. Das Dichlormethan wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Bei -25°C bilden sich Kristalle von (**35**).

Ausbeute: 3.07 g, 4.52 mmol, 39% (bezogen auf eingesetztes(**21**))

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.92 ppm (dd, 4H), 7.82 ppm (d, 2H), 7.80 ppm (d, 2H), 7.57 ppm (d, 2H), 7.48 ppm (dd, 2H), 7.34 ppm (d, 2H), 7.32 ppm (dd, 2H), 6.99 ppm (d, 1H), 6.97 ppm (t, 1H), 6.79 ppm (t, 1H), 6.77 ppm (d, 1H), 4.27 ppm (s, 2H, SCH₂S), 3.18 ppm (s, 2H, CH₂), 1.73 ppm (s, 3H, NMe), 1.72 ppm (s, 3H, NMe)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 158.4 ppm (C(1)/C(10)), 157.5 ppm (C(1)/C(10)), 148.1 ppm (C(6)), 144.2 ppm (C(15)), 142.0 ppm (C(16)), 141.9 ppm (C(21)), 138.2 ppm, 137.7 ppm, 136.5 ppm, 131.2 ppm, 129.7 ppm, 127.3 ppm, 126.6 ppm, 125.5 ppm, 124.9 ppm, 123.4 ppm, 122.2 ppm, 122.0 ppm, 67.4 ppm (C(7)), 38.8 ppm (C(22)), 46.7 ppm (C(8)), 46.4 ppm (C(9))

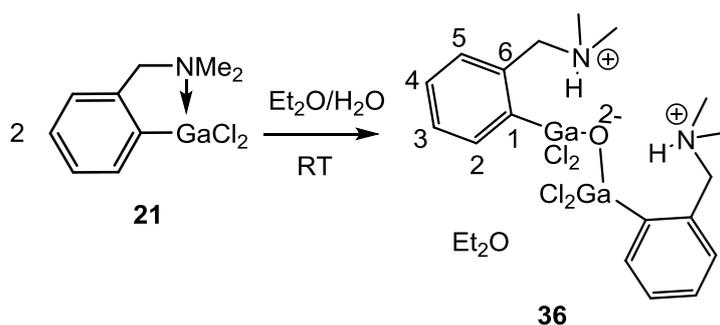
Elementaranalyse:

$C_{34}H_{30}GaNS$ (M = 678.60 g/mol)

Berechnet: C: 72.57%, H: 5.64%, Ga: 10.27%, N: 2.06%, S: 9.45%

Gefunden: C: 72.60%, H 6.68%, N: 0.61%

7.2.14 Darstellung von (36)



(21) (1.41 g, 5.13 mmol) wird in nicht getrockneten Diethylether (~ 2% Wasser) gelöst. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Die Lösungsmittelmenge wird im Ölpumpenvakuum reduziert. Nach einer Woche bei -25°C bildet sich (36) als kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 1.51 g, 2.36 mmol, 46 % (bezogen auf eingesetztes (21))

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.76$ ppm (bs, 2H, $H\text{-N}_{\text{quart}}$) 7.14 - 7.11 ppm (m, 6 H), 6.81 ppm (d, 2 H, $^3J = 6.90$ Hz), 3.51 ppm (s, 4 H, CH_2), 2.14 ppm (s, 12 H, NMe_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 136.8$ ppm (C(1)), 134.7 ppm, 131.2 ppm, 129.6 ppm (C(6)), 129.2 ppm, 128.3 ppm, 64.6 ppm (CH_2), 44.8 ppm (CH_3)

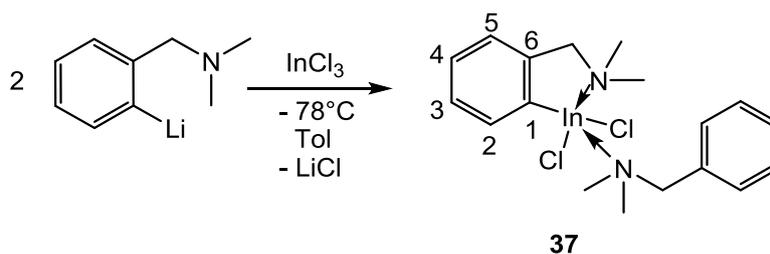
Elementaranalyse:

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{N}_2\text{O}$ (563.93 g/mol)

Berechnet: C: 39.16%, H: 5.02%, N: 4.81%, Cl: 24.34% Ga: 23.93%, O: 2.75%

Gefunden: C: 39.30%, H: 5.41%, N: 4.38%

7.2.15 Darstellung von DMBA-Indiumdichlorid (37)



Zu einer Suspension von InCl_3 (4.42 g, 20 mmol) in Toluol wird bei -78°C lithiiertes DMBA (20 mmol) zugegeben. Nach 1h wird das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung, unter Rühren, über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die gelbe Reaktionslösung wird filtriert und das Filtrat eingengt. Bei RT bilden sich Kristalle von (18).

Ausbeute: 3.82 g, 8.4 mmol, 42% (bezogen auf eingesetztes InCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.08 - 7.05$ ppm (m, 2H, H(3)/H(4)), 6.97 ppm (d, 1H, H(2)/H(5)), 6.85 ppm (d, 1H, H(2)/H(5)), 3.60 ppm (bs, 2H, CH_2), 2.16 ppm (s, 6H, NMe_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.8$ ppm (C(1)), 138.8 ppm (C(6)), 129.1 ppm, 129.0 ppm, 127.8 ppm, 121.5 ppm, 66.3 ppm (CH_2), 45.3 ppm (CH_3)

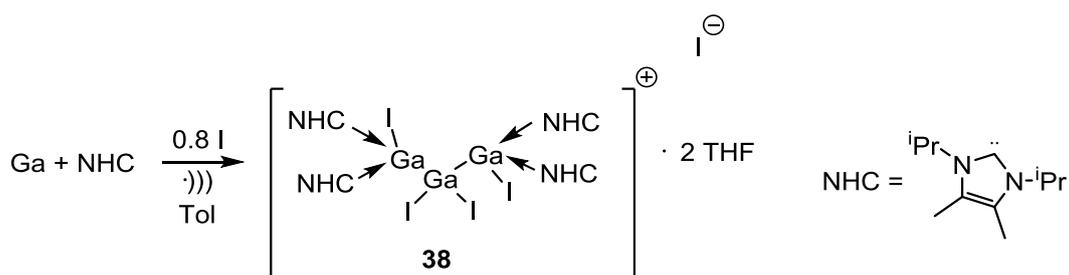
Elementaranalyse:

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{InN}_2$ ($M = 454.04$ g/mol)

Berechnet: C: 47.50%, H: 5.54%, In: 25.23%, N: 6.16%, Cl: 15.58%

Gefunden: C: 46.33%, H 5.45%, N: 6.07%

7.2.16 Darstellung von (38)



In einem Schlenkrohr werden Galliummetall (1.30 g, 18.7 mmol) und NHC (3.37 g, 18.7 mmol) in Toluol (20 ml) vorgelegt und 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt bis sich eine graue Suspension bildet. In einem zweiten Schlenkrohr wird Iod (1.90 g, 15 mmol) in Toluol (30 ml) gelöst. Die Iodlösung wird zu der Gallium/NHC-Suspension, während sie im Ultraschallbad steht, gegeben und über Nacht im Ultraschallbad gelassen. Es bildet sich eine graue Suspension. Am nächsten Tag wird die überstehende orange Lösung vom grauen Niederschlag abfiltriert und in einen neuen Kolben überführt. Der graue Rückstand wurde mit THF (10 ml) extrahiert. Aus beiden Lösung kristallisiert (**38**) als farblose Plättchen bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 4.15 g, 2.4 mmol, 13% (bezogen auf eingesetztes Galliummetall)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 4.49 ppm (d, 8H, ³J = 6.78 Hz), 2.20 ppm (s, 24H), 1.62 (d, 48H, ³J = 6.78 Hz)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 180.4 ppm (C_{Carben}), 119.3 (C_{quart.}), 60.4 ppm (C_{iPr}), 31.9 ppm (C_{iPr}), 17.9 ppm (CH₃)

8 Literaturverzeichnis

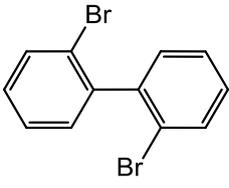
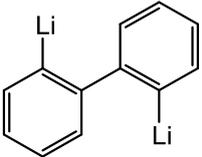
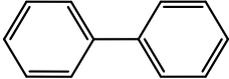
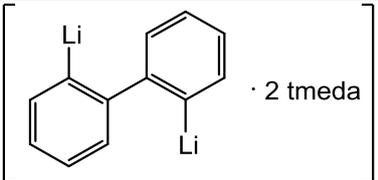
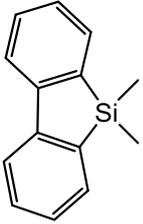
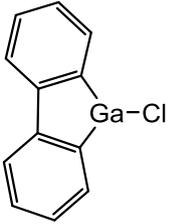
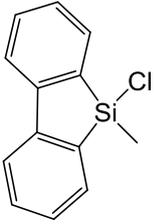
- 1 Pankove, J.I.; Miller, E.A.; Richman, D.; Berkeyheiser, J.E. *Journal of Luminescence* **1971**, *4*, 63-66.
- 2 Lin, L.; Woods, G.T.; Callcott, T.A. *Physical Review B* **2001**, *63*, 235107.
- 3 Alferov, Z.I. *Reviews of Modern Physics* **2001**, *73*, 767-782.
- 4 Tang, C.W.; VanSlyke, S.A. *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913-915.
- 5 D'Andrade, B.W.; Forrest, S.R. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1585-1595.
- 6 Kamtekar, K.T.; Monkman, A.P.; Bryce, M.R. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 572-582.
- 7 Yi-Lu, C.; Zheng-Hong, L. *Display Technology, Journal of* **2013**, *9*, 459-468.
- 8 Sato, Y.; Ichinosawa, S.; Kanai, H. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **1998**, *4*, 40-48.
- 9 Bellmann, E.; Shaheen, S.E.; Thayumanavan, S.; Barlow, S.; Grubbs, R.H.; Marder, S.R.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 1668-1676.
- 10 Duarte, F.J.; Liao, L.S.; Vaeth, K.M. *Opt. Lett.* **2005**, *30*, 3072-3074.
- 11 Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, R.N.; Mackay, K.; Friend, R.H.; Burns, P.L.; Holmes, A.B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- 12 Yu, W.-L.; Pei, J.; Huang, W.; Yu, W.-L.; Pei, J.; Cao, Y.; J. Heeger, A.; Cao, Y.; J. Heeger, A. *Chemical Communications* **1999**, 1837-1838.
- 13 Scherf, U.; List, E.J.W. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 477-487.
- 14 O'Brien, D.F.; Baldo, M.A.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 442-444.
- 15 Yang, X.; Neher, D.; Hertel, D.; Däubler, T.K. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 161-166.
- 16 Baldo, M.A.; Lamansky, S.; Burrows, P.E.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 4-6.
- 17 Adachi, C.; Baldo, M.A.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 5048-5051.
- 18 Baldo, M.A.; O'Brien, D.F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. *Nature* **1998**, *395*, 151-154.
- 19 Baldo, M.A.; O'Brien, D.F.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. *Physical Review B* **1999**, *60*, 14422-14428.
- 20 Hückel, E. *Z. Physik* **1931**, *70*, 204-286.
- 21 Linti, G.; Zessin, T. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 5591-5598.
- 22 Zessin, T.; Anton, J.; Linti, G. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 2224-2232.
- 23 Hardman, N.J.; Eichler, B.E.; Power, P.P. *Chemical Communications* **2000**, 1991-1992.
- 24 Jones, C.; Junk, P.C.; Platts, J.A.; Stasch, A. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 2206-2207.
- 25 Cui, C.; Roesky, H.W.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M.; Hao, H.; Cimpoesu, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 4274-4276.
- 26 Hill, M.S.; Hitchcock, P.B. *Chemical Communications* **2004**, 1818-1819.
- 27 Baker, R.J.; Farley, R.D.; Jones, C.; Kloth, M.; Murphy, D.M. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 3844-3850.
- 28 Baker, R.J.; Jones, C.; Kloth, M.; Platts, J.A. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 2660-2663.
- 29 Schmidt, E.S.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 505-507.
- 30 Jones, C.; Junk, P.C.; Platts, J.A.; Rathmann, D.; Stasch, A. *Dalton Transactions* **2005**, 2497-2499.
- 31 Thomas, S.W.; Joly, G.D.; Swager, T.M. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1339-1386.
- 32 Tracy, H.J.; Mullin, J.L.; Klooster, W.T.; Martin, J.A.; Haug, J.; Wallace, S.; Rudloe, I.; Watts, K. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 2003-2011.
- 33 Manuel, G.; Bertrand, G.; El Anba, F. *Organometallics* **1983**, *2*, 391-394.
- 34 Gross, M.; Muller, D.C.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U.; Neher, D.; Brauchle, C.; Meerholz, K. *Nature* **2000**, *405*, 661-665.
- 35 Agou, T.; Wasano, T.; Jin, P.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 10031-10034.
- 36 Gabbert, G.; Pritzkow, H.; Kaschke, M.; Siebert, W. *Chemische Berichte* **1994**, *127*, 1363-1368.

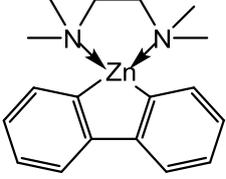
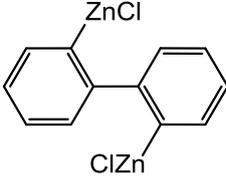
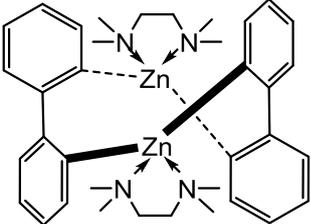
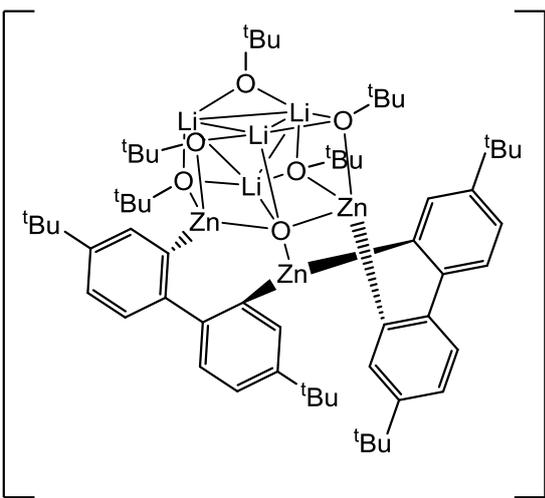
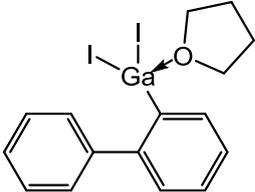
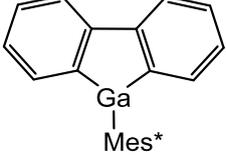
- 37 Braunschweig, H.; Kupfer, T. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 10903-10914.
- 38 Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2014**, n/a-n/a.
- 39 Herberich, G.E.; Greiß, G.; Heil, H.F. *Angewandte Chemie* **1970**, *82*, 838-839.
- 40 Ashe, A.J.; Shu, P. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 1804-1805.
- 41 Ashe, A.J.; Al-Ahmad, S.; Kampf, J.W. *Angewandte Chemie* **1995**, *107*, 1479-1481.
- 42 Burns, D.M.; Iball, J. *Nature* **1954**, *173*, 635-635.
- 43 Bordwell, F.G. *Accounts of Chemical Research* **1988**, *21*, 456-463.
- 44 Neher, D. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 1365-1385.
- 45 Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691.
- 46 Ahn, J.H.; Wang, C.; Perepichka, I.F.; Bryce, M.R.; Petty, M.C. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 2996-3001.
- 47 Chan, K.L.; McKiernan, M.J.; Towns, C.R.; Holmes, A.B. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7662-7663.
- 48 Allard, N.; Aich, R.d.B.; Gendron, D.; Boudreault, P.-L.T.; Tessier, C.; Alem, S.; Tse, S.-C.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2328-2333.
- 49 Liu, Y.; Ballweg, D.; Müller, T.; Guzei, I.A.; Clark, R.W.; West, R. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12174-12181.
- 50 Chen, R.-F.; Zhu, R.; Fan, Q.-L.; Huang, W. *Organic Letters* **2008**, *10*, 2913-2916.
- 51 Zhang, S.; Chen, R.; Yin, J.; Liu, F.; Jiang, H.; Shi, N.; An, Z.; Ma, C.; Liu, B.; Huang, W. *Organic Letters* **2010**, *12*, 3438-3441.
- 52 Hübner, A.; Diefenbach, M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Holthausen, M.C.; Wagner, M. *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 12682-12686.
- 53 Köster, R.; Benedikt, G. *Angewandte Chemie* **1963**, *75*, 419-419.
- 54 Narula, C.K.; Nöth, H. *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *281*, 131-134.
- 55 Hong, H.; Chung, T.C. *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*, 58-64.
- 56 Biswas, S.; Oppel, I.M.; Bettinger, H.F. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 4499-4506.
- 57 Eisch, J.J.; Kaska, W.C. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 1501-1502.
- 58 Eisch, J.J.; Kaska, W.C. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 2976-2983.
- 59 Decken, A.; Gabbaie, F.P.; Cowley, A.H. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 3853-3854.
- 60 Matsumoto, T.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 4211-4214.
- 61 Chen, R.-F.; Fan, Q.-L.; Zheng, C.; Huang, W. *Organic Letters* **2005**, *8*, 203-205.
- 62 Gilman, H.; Gorsich, R.D. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 6380-6381.
- 63 Neugebauer, W.; Kos, A.J.; von Ragué Schleyer, P. *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *228*, 107-118.
- 64 Schlosser, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 376-393.
- 65 Schlosser, M.; Mangano, G.; Leroux, F. *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, *2004*, 1014-1017.
- 66 Bent, H.A. *Journal of Chemical Education* **1960**, *37*, 616.
- 67 Kraus, C.A.; Toonder, F.E. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1933**, *19*, 292-298.
- 68 Mueller, E.; Piquet, C.; Bernardinelli, G.; Williams, A.F. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 849-855.
- 69 Iyoda, M.; Humayun Kabir, S.M.; Vorasingha, A.; Kuwatani, Y.; Yoshida, M. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 5393-5396.
- 70 Westerhausen, M.; Oßberger, M.W.; Alexander, J.S.; Ruhlandt-Senge, K. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 2836-2841.
- 71 Westerhausen, M.; Rademacher, B.; Poll, W. *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *421*, 175-188.
- 72 *TURBOMOLE V6.2 2010, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.*
- 73 Weigend, F.; Häser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 143-152.
- 74 Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297-3305.
- 75 Weigend, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 4285-4291.
- 76 Treutler, O.; Ahlrichs, R. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 346-354.
- 77 Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor Chem Acta* **1997**, *97*, 119-124.
- 78 Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chemical Physics Letters* **1995**, *242*, 652-660.

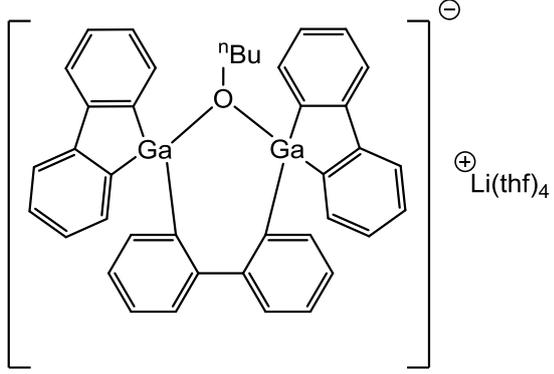
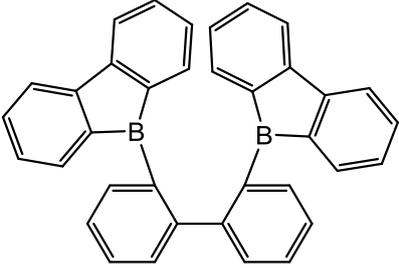
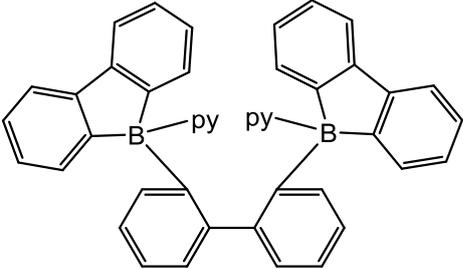
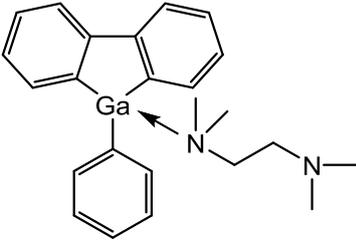
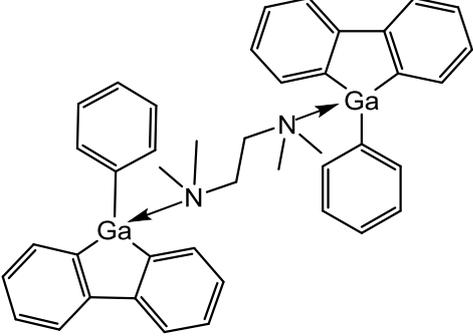
- 79 Deglmann, P.; May, K.; Furche, F.; Ahlrichs, R. *Chemical Physics Letters* **2004**, *384*, 103-107.
- 80 Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165-169.
- 81 Ahlrichs, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 5119-5121.
- 82 Beachley, O.T.; Churchill, M.R.; Pazik, J.C.; Ziller, J.W. *Organometallics* **1987**, *6*, 2088-2093.
- 83 Beachley, O.T.; Churchill, M.R.; Pazik, J.C.; Ziller, J.W. *Organometallics* **1986**, *5*, 1814-1817.
- 84 Schulz, S.; Pusch, S.; Pohl, E.; Dielkus, S.; Herbst-Irmer, R.; Meller, A.; Roesky, H.W. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 3343-3346.
- 85 Schmidbaur, H.; Findeiss, W. *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 752-753.
- 86 Köster, R.; Benedikt, G.; Fenzl, W.; Reinert, K. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1967**, *702*, 197-223.
- 87 Hübner, A.; Diehl, A.M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 6827-6833.
- 88 Cowley, A.H.; Gabbaï, F.P.; Decken, A. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 1370-1372.
- 89 Malone, J.F.; McDonald, W.S. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1970**, 3362-3367.
- 90 Petrie, M.A.; Power, P.P.; Dias, H.V.R.; Ruhlandt-Senge, K.; Waggoner, K.M.; Wehmschulte, R.J. *Organometallics* **1993**, *12*, 1086-1093.
- 91 Vohs, J.K.; Downs, L.E.; Barfield, M.E.; Goodwin, S.D.; Robinson, G.H. *Polyhedron* **2002**, *21*, 531-534.
- 92 Isom, H.S.; Cowley, A.H.; Decken, A.; Sissingh, F.; Corbelin, S.; Lagow, R.J. *Organometallics* **1995**, *14*, 2400-2406.
- 93 Green, M.L.H.; Mountford, P.; Smout, G.J.; Speel, S.R. *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763-2765.
- 94 Beaupré, S.; Boudreault, P.-L.T.; Leclerc, M. *Advanced Materials* **2010**, *22*, E6-E27.
- 95 Hair, G.S.; Battle, S.L.; Decken, A.; Cowley, A.H.; Jones, R.A. *Inorganic Chemistry* **1999**, *39*, 27-31.
- 96 Bochmann, M.; Dawson, D.M. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 2226-2228.
- 97 Wehmschulte, R.J.; Steele, J.M.; Young, J.D.; Khan, M.A. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1470-1471.
- 98 S. Penczek; P. Kubisa; Matyjaszewski, K. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1982**, *86*, 573-573.
- 99 Chisholm, M.H.; Crandall, J.K.; McCollum, D.G.; Pagel, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5744-5746.
- 100 Rudawska, K.; Ptasiewicz-Bak, H. *Journal of Coordination Chemistry* **2003**, *56*, 1567-1574.
- 101 Düniges, E.; Schmidbauer, H., *Handbuch der präparativen Chemie Band II*. Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, **1962**.
- 102 Stafford, P.R.; Rauchfuss, T.B.; Verma, A.K.; Wilson, S.R. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *526*, 203-214.
- 103 Holleman Arnold; Nils, W., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Vol. 102. de Gruyter: Berlin, **2007**.
- 104 Uhl, W.; Graupner, R.; Hahn, I.; Saak, W. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1999**, *625*, 1113-1118.
- 105 Anton, J. *Diplomarbeit* **2011**,
- 106 Kempter, A.; Gemel, C.; Fischer, R.A. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7279-7285.
- 107 Hahn, F.E.; Jahnke, M.C. *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 3166-3216.
- 108 Dröge, T.; Glorius, F. *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 7094-7107.
- 109 Hopkinson, M.N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- 110 Quillian, B.; Wei, P.; Wannere, C.S.; Schleyer, P.v.R.; Robinson, G.H. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3168-3169.
- 111 Baker, Robert J.; Bettentrup, H.; Jones, C. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, *2003*, 2446-2451.
- 112 Kuhn, N.; Kratz, T. *Synthesis* **1993**, *1993*, 561-562.
- 113 Macrae, C.F.; Edgington, P.R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G.P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *Journal of Applied Crystallography* **2006**, *39*, 453-457.
- 114 Macrae, C.F.; Bruno, I.J.; Chisholm, J.A.; Edgington, P.R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P.A. *Journal of Applied Crystallography* **2008**, *41*, 466-470.
- 115 Schnepf, A.; Doriat, C. *Chemical Communications* **1997**, 2111-2112.

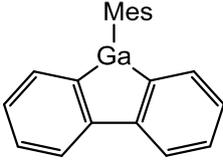
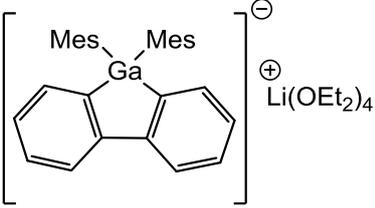
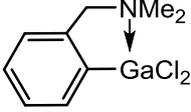
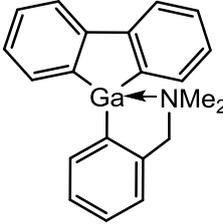
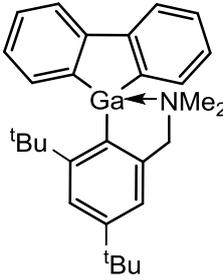
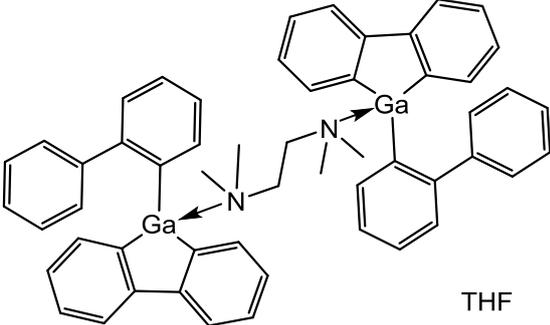
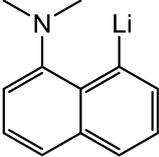
- 116 Linti, G.; Rodig, A.; Köstler, W. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, *627*, 1465-1476.
- 117 Yurkerwich, K.; Buccella, D.; Melnick, J.G.; Parkin, G. *Chemical Science* **2010**, *1*, 210-214.

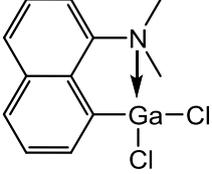
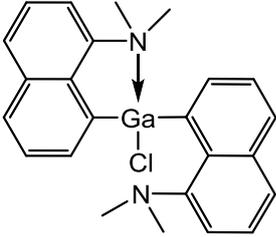
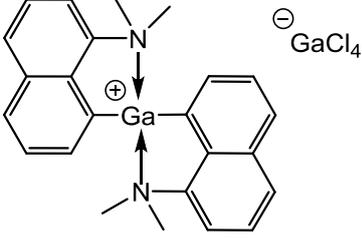
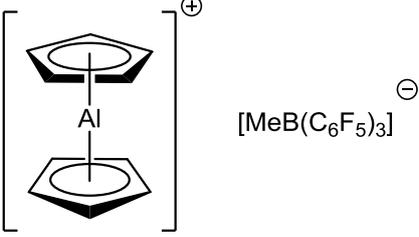
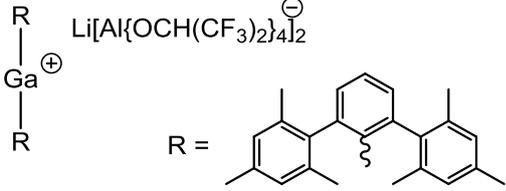
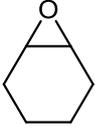
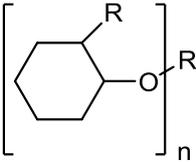
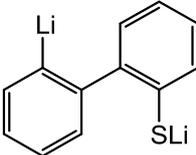
9 Strukturverzeichnis

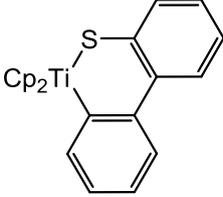
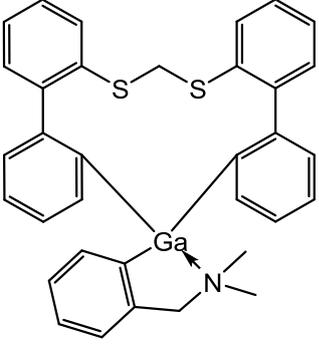
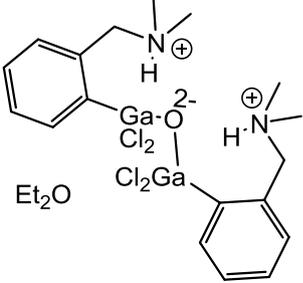
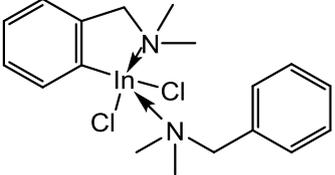
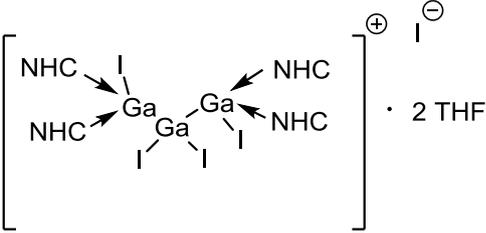
	1	2,2'-Dibromobiphenyl
	2	2,2'-Dilithiobiphenyl ⁶²
	3	Biphenyl
	4	2,2'-Dilithiobiphenyl · tmeda ⁶³
	5	9,9-Dimethyl-9-silafluoren ⁶⁵
	6	9-Chloro-9-gallafluoren
	7	9-Chloro-9-Methyl-9-silafluoren

	8	9-Zinkfluoren
	9	2,2'-Dizinkchlorobiphenyl ⁶⁹
	10	$(C_{12}H_8Zn \cdot tmeda)_2$
	11	$[(Li_4Zn_3O(O^tBu)_5)(^tBuBiph)_2]^-$ $Li^+(THF)_4$ n-Hexan
	12	[1,1'-biphenyl]-2-yl-galliumdiodid
	13	9-(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-9-gallfluoren ⁵⁹

	14	2.2'-Bis(9-gallafluoren-9-yl)-biphenyl
	15	2.2'-Bis(9-borafluoren-9-yl)-biphenyl ^{56,86,87}
	16	2.2'-Bis(9-borafluoren-9-yl)-biphenyl • 2 py ^{56,86,87}
	17	9-Phenyl-9-gallafluoren
	18	Bis-9-Phenyl-9-gallafluoren

	19	9-Mesityl-9-gallafluoren
	20	9,9-Bis-mesityl-9-gallatafluoren
	21	DMBAGaCl ₂ ⁹²
	22	9-DMBA-9-gallafluoren
	23	9-Mamx-9-gallafluoren ⁶⁰
	24	Bis-9-[1,1'biphenyl]-2-yl-9-gallafluoren
	25	DMNALi ⁹⁵

	26	DMNAGaCl ₂ ⁹⁵
	27	(DMNA) ₂ GaCl ₂
	28	[(DMNA) ₂ Ga] ⁺ [GaCl ₄] ⁻
	29	[Cp ₂ Al] ⁺ [MeB(C ₆ F ₅) ₃] ⁻ ⁹⁶
	30	[(2,6-Mes ₂ C ₆ H ₃) ₂ Ga] ⁺ [Li{Al{OCH(CF ₃) ₂ } ₄ } ₂] ⁻ ⁹⁷
	31	Cyclohexenoxid
	32	Poly(cyclohexenoxid)
	33	Li ₂ DBT ¹⁰²

	34	Cp ₂ TiSC ₁₂ H ₈
	35	DMBAGa(SC ₁₂ H ₈) ₂
	36	(H ⁺ DMBAGaCl ₂) ₂ O ²⁻
	37	DMBA-Indiumdichlorid • DMBA
	38	NHC-stabilisiertes monokationisches Trigallan

10 Kristallographische Daten

Bezeichnung	(7)
Summenformel	C ₁₃ H ₁₁ Cl Si
Molare Masse [g/mol]	230.76
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	
a [Å]	8.9385(18)
b [Å]	10.514(2)
c [Å]	12.935(3)
α [°]	77.64(3)
β [°]	83.91(3)
γ [°]	89.53(3)
Zellvolumen [Å ³]	1180.6(4)
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.298
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.388
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.9694 / 0.9887
F(000) [e]	480
Kristallgröße [mm ³]	0.324 x 0.245 x 0.134
θ [°]	2.66 .. 30.41
Indexbereiche	-12 <= h <= 12 -14 <= k <= 14 -17 <= l <= 18
Beobachtete Reflexe	14176
Unabhängige Reflexe	6495
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3469
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 30.41^\circ$; 90.9%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	6495 / 0 / 271
Goodness of fit	0.965
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	0.0637
	0.1680
R-Werte (alle Daten)	0.1150
	0.1866
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.546 / -0.967
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1000, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(8)
Summenformel	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ Zn
Molare Masse [g/mol]	333.76
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	rhombohedral
Raumgruppe	R $\bar{3}$
Zelldimensionen	
a [Å]	22.138(3)
b [Å]	22.138(3)
c [Å]	20.575(4)
α [°]	90.00
β [°]	90.00
γ [°]	120.00
Zellvolumen [Å ³]	8733(2)
Z	18
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.142
Absorptionskoeffizient [1/mm]	1.262
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.9734 / 0.9905
F(000) [e]	3168
Kristallgröße [mm ³]	0.365 x 0.360 x 0.241
θ [°]	2.34 .. 28.20
Indexbereiche	-29 <= h <= 29 -28 <= k <= 27 -15 <= l <= 27
Beobachtete Reflexe	17115
Unabhängige Reflexe	4652
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2017
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 28.20^\circ$; 97.2%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	4652 / 0 / 190
Goodness of fit	1.041
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	0.0767 0.2057
R-Werte (alle Daten)	0.1410 0.2240
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.228 / -0.571
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1000, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(10)
Summenformel	C ₄₃ H ₅₆ N ₄ Zn ₂
Molare Masse [g/mol]	379.83
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	C2/m
Zelldimensionen	
a [Å]	19.665(4)
b [Å]	11.421(2)
c [Å]	17.984(4)
α [°]	90.00
β [°]	104.78(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	3905.6(14)
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.292
Absorptionskoeffizient [1/mm]	1.263
Absorptionskorrektur	not applied
Transmissionsfaktoren	? / ?
F(000) [e]	1608
Kristallgröße [mm ³]	? x ? x ?
θ [°]	2.92 .. 28.00
Indexbereiche	-24 ≤ h ≤ 25 -15 ≤ k ≤ 15 -23 ≤ l ≤ 23
Beobachtete Reflexe	18727
Unabhängige Reflexe	4492
Reflexe mit I>2σ(I)	3450
Vollständigkeit der Daten	θ = 28.00 °; 95.6%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	4492 / 1 / 246
Goodness of fit	0.720
R-Werte (I>2σ(I))	0.0313 0.0785
R-Werte (alle Daten)	0.0442 0.0840
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.554 /-0.642
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0791, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(11)
Summenformel	C ₈₂ H ₁₃₉ Li ₅ O ₁₀ Zn ₃
Molare Masse [g/mol]	1515.74
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	
a [Å]	14.532(3)
b [Å]	15.447(3)
c [Å]	20.611(4)
α [°]	88.94(3)
β [°]	81.82(3)
γ [°]	75.24(3)
Zellvolumen [Å ³]	4427.7(15)
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.137
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.856
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.7270 / 0.8714
F(000) [e]	1632
Kristallgröße [mm ³]	0.485 x 0.372 x 0.170
θ [°]	2.73 .. 30.62
Indexbereiche	-20 <= h <= 20 -21 <= k <= 21 -29 <= l <= 28
Beobachtete Reflexe	53538
Unabhängige Reflexe	24525
Reflexe mit I>2 σ (I)	5244
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 30.62^\circ$; 89.8%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	24525 / 20 / 901
Goodness of fit	0.583
R-Werte (I>2 σ (I))	0.0490 0.0870
R-Werte (alle Daten)	0.2305 0.1258
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.525 /-0.510
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0274, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(12)
Summenformel	C ₁₆ H ₁₇ Ga I ₂ O
Molare Masse [g/mol]	548.82
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	
a [Å]	9.5254(19)
b [Å]	13.526(3)
c [Å]	14.426(3)
α [°]	90.00
β [°]	107.68(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	1770.9(6)
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2.058
Absorptionskoeffizient [1/mm]	5.034
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.1465 / 0.2582
F(000) [e]	1032
Kristallgröße [mm ³]	0.51 x 0.45 x 0.32
θ [°]	2.11 .. 25.97
Indexbereiche	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 15 -17 ≤ l ≤ 17
Beobachtete Reflexe	13843
Unabhängige Reflexe	3347
Reflexe mit I>2σ(I)	2772
Vollständigkeit der Daten	θ = 25.97 °; 96.5%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	3347 / 0 / 181
Goodness of fit	1.025
R-Werte (I>2σ(I))	0.0390 0.0943
R-Werte (alle Daten)	0.0458 0.0964
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.496 /-2.248
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0616, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(14)
Summenformel	C ₅₆ H ₆₅ Ga ₂ Li O ₅
Molare Masse [g/mol]	964.46
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zelldimensionen	
a [Å]	12.557(3)
b [Å]	19.494(4)
c [Å]	20.949(4)
α [°]	90.00
β [°]	102.83(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	5000.2(17)
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.281
Absorptionskoeffizient [1/mm]	1.124
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.7302 / 0.8585
F(000) [e]	2024
Kristallgröße [mm ³]	0.278 x 0.273 x 0.128
θ [°]	2.32 .. 25.00
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14 -23 ≤ k ≤ 23 -24 ≤ l ≤ 24
Beobachtete Reflexe	35851
Unabhängige Reflexe	8463
Reflexe mit I>2σ(I)	3156
Vollständigkeit der Daten	θ = 25.00 °; 96.2%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	8463 / 0 / 577
Goodness of fit	0.696
R-Werte (I>2σ(I))	0.0585 0.1228
R-Werte (alle Daten)	0.1496 0.1512
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.686 /-0.391
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0647, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(17)
Summenformel	C ₂₄ H ₂₉ Ga N ₂
Molare Masse [g/mol]	415.21
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	orthorhombic
Raumgruppe	Pbca
Zelldimensionen	
a [Å]	16.161(3)
b [Å]	7.0822(14)
c [Å]	37.327(8)
α [°]	90.00
β [°]	90.00
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	4272.2(15)
Z	8
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.291
Absorptionskoeffizient [1/mm]	1.298
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.7299 / 0.8654
F(000) [e]	1744
Kristallgröße [mm ³]	0.251 x 0.189 x 0.09
θ [°]	2.75 .. 30.69
Indexbereiche	-23 ≤ h ≤ 23 -10 ≤ k ≤ 10 -53 ≤ l ≤ 53
Beobachtete Reflexe	39754
Unabhängige Reflexe	6520
Reflexe mit I>2σ(I)	3211
Vollständigkeit der Daten	θ = 30.69 °; 98.3%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	6520 / 6 / 323
Goodness of fit	1.089
R-Werte (I>2σ(I))	0.0729 0.1780
R-Werte (alle Daten)	0.1314 0.2149
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.967 /-0.696
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1000, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(18)
Summenformel	C ₄₂ H ₄₂ Ga ₂ N ₂
Molare Masse [g/mol]	714.22
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$
Zelldimensionen	
a [Å]	26.075(4)
b [Å]	26.075(4)
c [Å]	13.552(3)
α [°]	90.00
β [°]	90.00
γ [°]	120.00
Zellvolumen [Å ³]	7980(2)
Z	9
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.338
Absorptionskoeffizient [1/mm]	1.551
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.7920 / 0.9106
F(000) [e]	3330
Kristallgröße [mm ³]	0.165 x 0.132 x 0.068
θ [°]	2.71 .. 24.99
Indexbereiche	-30 <= h <= 30 -30 <= k <= 30 -16 <= l <= 16
Beobachtete Reflexe	19270
Unabhängige Reflexe	3116
Reflexe mit I>2 σ (I)	1661
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 24.99^\circ$; 99.9%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	3116 / 0 / 208
Goodness of fit	0.767
R-Werte (I>2 σ (I))	0.0477 0.1067
R-Werte (alle Daten)	0.1053 0.1234
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.470 /-0.318
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0592, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(20)
Summenformel	C ₄₆ H ₇₀ Ga Li O ₄
Molare Masse [g/mol]	763.68
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2/m
Zelldimensionen	
a [Å]	14.325(3)
b [Å]	10.197(2)
c [Å]	15.378(3)
α [°]	90.00
β [°]	99.17(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	2217.7(8)
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.144
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.659
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.7625 / 0.8543
F(000) [e]	824
Kristallgröße [mm ³]	0.498 x 0.353 x 0.326
θ [°]	2.69 .. 30.54
Indexbereiche	-20 ≤ h ≤ 20 -14 ≤ k ≤ 14 -21 ≤ l ≤ 21
Beobachtete Reflexe	25997
Unabhängige Reflexe	12822
Reflexe mit I>2σ(I)	7072
Vollständigkeit der Daten	θ = 30.54 °; 98.3%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	12822 / 2 / 470
Goodness of fit	0.878
R-Werte (I>2σ(I))	0.0528 0.1233
R-Werte (alle Daten)	0.1062 0.1472
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.672 /-0.656
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0788, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(22)
Summenformel	C ₂₁ H ₂₀ Ga N
Molare Masse [g/mol]	356.10
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	
a [Å]	7.2708(15)
b [Å]	14.000(3)
c [Å]	18.309(4)
α [°]	69.46(3)
β [°]	85.53(3)
γ [°]	89.64(3)
Zellvolumen [Å ³]	1739.5(6)
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.360
Absorptionskoeffizient [1/mm]	1.581
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.6407 / 0.8149
F(000) [e]	736
Kristallgröße [mm ³]	0.284 x 0.266 x 0.132
θ [°]	2.81 .. 25.00
Indexbereiche	-8 <= h <= 8 -16 <= k <= 16 -21 <= l <= 21
Beobachtete Reflexe	12651
Unabhängige Reflexe	5776
Reflexe mit I>2 σ (I)	3582
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 25.00^\circ$; 94.2%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	5776 / 0 / 415
Goodness of fit	0.784
R-Werte (I>2 σ (I))	0.0341 0.0675
R-Werte (alle Daten)	0.0650 0.0723
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.685 /-0.246
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0248, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(24)
Summenformel	C ₅₈ H ₅₈ Ga ₂ N ₂ O
Molare Masse [g/mol]	938.50
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	
a [Å]	13.378(3)
b [Å]	14.000(3)
c [Å]	15.172(3)
α [°]	86.00(3)
β [°]	82.41(3)
γ [°]	68.77(3)
Zellvolumen [Å ³]	2625.0(9)
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.187
Absorptionskoeffizient [1/mm]	1.065
Absorptionskorrektur	not applied
Transmissionsfaktoren	? / ?
F(000) [e]	980
Kristallgröße [mm ³]	? x ? x ?
θ [°]	2.64 .. 30.47
Indexbereiche	-19 <= h <= 17 -19 <= k <= 19 -20 <= l <= 19
Beobachtete Reflexe	31387
Unabhängige Reflexe	14396
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7082
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 30.47^\circ$; 90.1%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	14396 / 0 / 617
Goodness of fit	0.873
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	0.0553 0.1399
R-Werte (alle Daten)	0.1254 0.1648
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.981 / -1.243
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0832, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(27)
Summenformel	C ₂₄ H ₂₄ Cl Ga N ₂
Molare Masse [g/mol]	445.62
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zelldimensionen	
a [Å]	11.138(2)
b [Å]	9.3808(19)
c [Å]	19.766(4)
α [°]	90.00
β [°]	94.15(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	2059.8(7)
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.437
Absorptionskoeffizient [1/mm]	1.477
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.6500 / 0.8764
F(000) [e]	920
Kristallgröße [mm ³]	0.405 x 0.266 x 0.084
θ [°]	2.40 .. 25.00
Indexbereiche	-13 ≤ h ≤ 13 -11 ≤ k ≤ 11 -23 ≤ l ≤ 23
Beobachtete Reflexe	14459
Unabhängige Reflexe	3627
Reflexe mit I>2σ(I)	2313
Vollständigkeit der Daten	θ = 25.00 °; 99.9%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	3627 / 0 / 253
Goodness of fit	0.755
R-Werte (I>2σ(I))	0.0353 0.0746
R-Werte (alle Daten)	0.0649 0.0801
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.626 /-0.371
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0405, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(28)
Summenformel	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₄ Ga ₂ N ₂
Molare Masse [g/mol]	621.69
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zelldimensionen	
a [Å]	12.007(2)
b [Å]	17.780(4)
c [Å]	12.371(3)
α [°]	90.00
β [°]	103.21(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	2571.2(9)
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.606
Absorptionskoeffizient [1/mm]	2.527
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.5503 / 0.7808
F(000) [e]	1248
Kristallgröße [mm ³]	0.295 x 0.179 x 0.096
θ [°]	2.13 .. 25.00
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14 -21 ≤ k ≤ 21 -14 ≤ l ≤ 14
Beobachtete Reflexe	18284
Unabhängige Reflexe	4522
Reflexe mit I>2σ(I)	2886
Vollständigkeit der Daten	θ = 25.00 °; 100%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	4522 / 0 / 307
Goodness of fit	0.838
R-Werte (I>2σ(I))	0.0444 0.0983
R-Werte (alle Daten)	0.0738 0.1062
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.691 /-0.503
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0635, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(35)
Summenformel	C ₄₁ H ₃₈ Ga N S ₂
Molare Masse [g/mol]	678.56
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$
Zelldimensionen	
a [Å]	41.609(6)
b [Å]	41.609(6)
c [Å]	10.199(2)
α [°]	90.00
β [°]	90.00
γ [°]	120.00
Zellvolumen [Å ³]	15293(4)
Z	18
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.326
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.963
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.5402 / 0.7747
F(000) [e]	6372
Kristallgröße [mm ³]	0.363 x 0.130 x 0.09
θ [°]	2.85 .. 30.61
Indexbereiche	-59 <= h <= 56 -59 <= k <= 59 -14 <= l <= 14
Beobachtete Reflexe	61530
Unabhängige Reflexe	10332
Reflexe mit I>2 σ (I)	3620
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 30.61^\circ$; 98.7%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	10332 / 0 / 449
Goodness of fit	0.747
R-Werte (I>2 σ (I))	0.0454 0.0896
R-Werte (alle Daten)	0.1674 0.1290
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.522 /-1.174
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0399, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(36)
Summenformel	C ₂₂ H ₃₆ Cl ₄ Ga ₂ N ₂ O ₂
Molare Masse [g/mol]	641.77
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zelldimensionen	
a [Å]	9.3000(19)
b [Å]	33.447(7)
c [Å]	9.5073(19)
α [°]	90.00
β [°]	102.82(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	2883.5(10)
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.478
Absorptionskoeffizient [1/mm]	2.260
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.54850 / 0.71959
F(000) [e]	1312
Kristallgröße [mm ³]	0.38 x 0.38 x 0.20
θ [°]	2.77 .. 30.52
Indexbereiche	-13 ≤ h ≤ 13 -45 ≤ k ≤ 47 -12 ≤ l ≤ 11
Beobachtete Reflexe	31680
Unabhängige Reflexe	8277
Reflexe mit I>2σ(I)	3160
Vollständigkeit der Daten	θ = 30.52 °; 93.8%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	8277 / 0 / 303
Goodness of fit	0.744
R-Werte (I>2σ(I))	0.0620
	0.1270
R-Werte (alle Daten)	0.1638
	0.1533
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.889 /-0.968
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0594, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(37)
Summenformel	C ₁₈ H ₂₅ Cl ₂ In N ₂
Molare Masse [g/mol]	455.12
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	
a [Å]	9.4992(19)
b [Å]	9.4424(19)
c [Å]	22.291(5)
α [°]	90.00
β [°]	91.61(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	1998.6(7)
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.513
Absorptionskoeffizient [1/mm]	1.451
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.7274 / 0.9016
F(000) [e]	920
Kristallgröße [mm ³]	0.229 x 0.221 x 0.072
θ [°]	2.78 .. 30.39
Indexbereiche	-13 ≤ h ≤ 13 -12 ≤ k ≤ 13 -31 ≤ l ≤ 31
Beobachtete Reflexe	23086
Unabhängige Reflexe	5870
Reflexe mit I>2σ(I)	2938
Vollständigkeit der Daten	θ = 30.39 °; 97.1%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	5870 / 0 / 212
Goodness of fit	0.742
R-Werte (I>2σ(I))	0.0383 0.0703
R-Werte (alle Daten)	0.1015 0.0801
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.934 /-1.540
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0296, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

Bezeichnung	(38)
Summenformel	$C_{52} H_{96} Ga_3 I_5 N_8 O_2$
Molare Masse [g/mol]	1709.03
Messtemperatur [K]	200(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	
a [Å]	17.492(4)
b [Å]	18.088(4)
c [Å]	22.760(5)
α [°]	90.00
β [°]	96.89(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [Å ³]	7149(2)
Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.588
Absorptionskoeffizient [1/mm]	3.320
Absorptionskorrektur	numerical
Transmissionsfaktoren	0.3786 / 0.5021
F(000) [e]	3352
Kristallgröße [mm ³]	0.420 x 0.269 x 0.251
θ [°]	2.13 .. 28.15
Indexbereiche	-22 <= h <= 23 -23 <= k <= 23 -30 <= l <= 30
Beobachtete Reflexe	69121
Unabhängige Reflexe	17371
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8911
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 28.15^\circ$; 99.2%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Beschränkungen/Parameter	17371 / 0 / 631
Goodness of fit	0.750
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	0.0465 0.1305
R-Werte (alle Daten)	0.1006 0.1492
Restelektronendichte [e/Å ³]	2.311 /-0.725
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1000, w2 = 0.0000
Gerätetyp	STOE IPDS I

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Über fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen des Galliums“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift