

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Tanju Eligüzel, M.Sc.
aus Mühlhausen/Kraichgau

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Tanju Eligüzel, M.Sc.
aus Mühlhausen/Kraichgau

Tag der mündlichen Prüfung: 20.10.2017

Silylaminoverbindungen des Galliums:
Von Derivaten des dreiwertigen Galliums zu
Käfigverbindungen

Gutachter:

Prof. Dr. Gerald Linti

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum zwischen Februar 2014 und August 2017 am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gerald Linti.

*Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker;
er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.*

Marie Curie

anneme ve babama ithafen

(Meinen Eltern gewidmet)

Danksagung

Diese Seiten gehört denjenigen, die mich während meiner Dissertation unterstützt haben und ohne deren Mitwirkung diese Arbeit in dieser Form nicht zustande gekommen wäre.

Meinem Doktorvater Herrn **Prof. Dr. Gerald Linti** gilt der erste Dank. Ich bedanke mich für die interessante Themenstellung sowie die Möglichkeit, diese Arbeit durch die von ihm gewährten Mittel und Freiräume zu absolvieren. Auch für das Durchführen von quantenchemischen Rechnungen und viele anregende fachliche Diskussionen, aber auch für die hervorragende Betreuung.

Karin Stelzer und **Marlies von Schönebeck-Schilli** möchte ich ebenfalls meinen Dank ausdrücken. Sie unterstützten mich bei allen Verwaltungsangelegenheiten innerhalb des Arbeitskreises.

Der nächste Dank gilt zwei Personen, die mehr als nur Kollegen sind. **Philipp Butzug** sorgte unermüdlich für eine gute Atmosphäre - innerhalb aber auch außerhalb des Labors. Danke lieber Philipp für das Messen meiner Kristalle (Weltbester persönlicher Kristallograph) sowie für das Destillieren und Bereitstellen von Lösungsmitteln. Ich habe dich nicht nur als Kollegen gewonnen, sondern auch als guten Freund. **Michael Gast** danke ich für seine große Hilfsbereitschaft und Freundschaft. Wir kennen uns seit dem Bachelorstudium und haben bisher viel Leid und Freude geteilt. Danke lieber Michael für sämtliche Computerangelegenheiten und allem, was zwischen 1 und 0 zu tun hat. Auch für die vielen philosophischen und nicht-chemischen Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre! Mit dir habe ich gerne mein Labor geteilt – schade, dass es auseinandergeht!

Bei den Mitarbeitern der Abteilungen für NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bedanke ich mich für all die Messungen und Hilfe bei analytischen Fragestellungen, ebenso bei den Mitarbeitern der Glasbläserei und der Chemikalienausgabe. Danke an **Emanuel Smarsly** für das Aufnehmen der TGA-DSC-Spektren sowie Danke an **Anna Widera** für das Übernehmen der pulverdiffraktometrischen Messungen.

Darüber hinaus hatte ich einige fleißige Helferlein, denen ich meinen Dank ausdrücken möchte. Danke an **Rouven Pfleger**, **Sören Schuhmacher**, **Marvin Nathusius**, **Hanye Zhang**, **Nguyen Duc Trung**, **Maximilian Bojanowski**, **Christine Hussong** und **Dominik Layer**.

Danke hier nochmal an meine Korrekturleser **Michael Gast, M.Sc.**, **Dr. Andreas Kretzschmar**, **Victoria Eligüzel, M.Sc.** und **Bianca Pokrandt, M.Sc.**

Danke auch an meine (Ex)Kommilitonen **Andreas Kretzschmar** und **Matthias Hussong**, mit denen ich auch während der Promotion viele Mittagspausen geteilt habe. Für den gesamten **AK Comba** möchte ich für die tolle Atmosphäre in 503 aber auch in 275 danken. Insbesondere **Bianca Pokrandt**, mit der ich eine sehr gute Labornachbarschaft pflegen durfte (auch wenn ich oft erschreckt wurde).

Der AK Linti bekommt hier einen besonderen Platz: Danke an jene, die aktuell mit mir arbeiten aber auch gearbeitet haben: **Dr. Julian Anton**, meinem ehemaligen Assistenten, und **Dr. Yasaman Riahi**, die stets herzlich und gut gelaunt mit mir den Arbeitsalltag bestritt. Für angenehme Atmosphäre danke ich an dieser Stelle auch unserem neusten AK-Mitglied, **Philipp Siebenbürger**.

Ohne meine Familie stünde ich jetzt nicht hier. Daher dürfen **meine Eltern** sowie **meine Schwester** nicht fehlen – sie haben immer an mich geglaubt und mich sowohl moralisch als auch finanziell unterstützt.

Der letzte Dank gilt meiner Ehefrau **Victoria**, meiner großen Liebe. Sie hält seit unseres Studiums zu mir und ist seither an meiner Seite, Teil meines Lebens. Es war nicht immer leicht mit mir. Ohne sie wäre ich bestimmt nicht der, der ich jetzt bin und würde nicht diese Zeilen verfassen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Aminogallanen und deren Chemie. Es werden zunächst Silylamine und deren Lithiumsalze in den Vordergrund gestellt. Vertreter dieser Verbindungsklasse werden als sperrige Substituenten in den unterschiedlichsten Bereichen der Chemie eingesetzt. In Bezug auf die vorliegende Arbeit werden sie mit verschiedenen Galliumquellen umgesetzt und sollen zur Bildung von neuen Aminogallanen führen.

Zunächst wird ein Tetrakis(amino)digallan des Typs Ga_2R_4 und dessen Struktur diskutiert, anschließend werden Strukturen niedervalenter Galliumverbindungen vorgestellt und neue Käfigverbindungen erörtert. Die Ergebnisse der heteroleptischen Digallane, zu denen auch das erste Tetra(amino)digallan gehört, folgen im nächsten Kapitel. Zusätzlich zur Strukturbeschreibung werden unter anderem dessen Reaktionsverhalten mit Kohlendioxid sowie Kalium-*tert*-butanolat beschrieben. Neben den niedervalenten Spezies werden die Strukturen von Ga(III)-Verbindungen vorgestellt und diskutiert. Gallane mit mindestens einem Halogensubstituenten sollen mit verschiedenen geeigneten Reduktionsmitteln umgesetzt werden, um indirekt zu niedervalenten Galliumspezies zu gelangen.

Aminoderivate des Ga(III) werden in der Halbleiterindustrie eingesetzt. Diese entwickelt sich von Jahr zu Jahr immer rasanter. Um den Bedarf an hocheffizienten Materialien zu decken, müssen für die individuellen Anwendungsgebiete geeignete Verbindungen entwickelt werden. Ein Teil dieser Arbeit deckt im Rahmen des Verbundprojektes „*Entwicklung von GaInNAs Materialtechnologie für höchsteffiziente Mehrfachsolarzellen für Konzentratorphotovoltaik*“, die Untersuchung von neuen Quellmaterialien für die Epitaxie ab (Kapitel 7.5). Gestützt durch quantenchemische Berechnungen soll ein Präkursor mit verbesserten Eigenschaften maßgeschneidert bzw. Vorhersagen auf mögliche Zersetzungsprodukte getroffen werden.

Abstract

The work mainly focuses on amino gallium compounds and their chemistry. First of all, the synthesis and analysis of silylamines and their salts are shown and discussed. Several crystal structures could be obtained.

Lithiated silylamines and their reactions with different gallium sources are the second part of this work. This class of compounds are used as bulky substituents in different disciplines of chemistry. In relation to the current work their reaction with Ga_2X_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) possibly lead to homoleptic amino digallanes. Novel cage compounds can be obtained by the reaction of these homoleptic digallanes with low valent gallium sources. Their x-ray structures will be discussed as well.

Beyond this the focus is on various types of digallanes with a novel heteroleptic digallane and its reactions with carbon dioxide and potassium-*tert*-butanolate. Crystal structures of Ga(III)-species will be shown afterwards. Those compounds with more than one halide substituent will be treated with reducing agents thus leading to new low valent gallium species.

Amino compounds of Gallium(III) are used in the semiconductor industry which has been developed fast in the last years. It is of great interest to cover the need of high efficient materials through the development of better compounds. As a part of the project '*development of GaInNAs materials for concentrator solar cells for the photovoltaics*' the goal is to examine new precursor materials for the epitaxy (Chapter 7.5). Based on quantum-chemical calculations a further big goal is the synthesis of the ideal precursor or rather the prediction of possible products of decomposition.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung und Zielsetzung.....	1
2.	Kenntnisstand.....	3
2.1	Amide des Lithiums	3
2.1.1	Hexamethyldisilazanid	5
2.2	Tri- und Tetragallane	6
2.3	Digallane	10
2.4	Galium(III)amide	12
2.5	Gallium(III)amide in der Halbleitertechnik.....	15
2.5.1	III-V-Halbleiter.....	15
2.5.2	GalnNAs	16
2.5.3	Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung, MOCVD	19
2.5.4	Frustrierte Lewis Säure-Base-Paare (FLPs)	21
2.6	CO ₂ -Insertion.....	24
3.	Silylamine und Lithiumsilylamide.....	25
3.1	Darstellung der Silylamine.....	25
3.2	Darstellung der Silylamide.....	28
3.2.1	Monomere Silylamide	29
3.2.2	Dimere Silylamide	32
3.2.3	Trimere Silylamide	37
4.	Tetra(amino)digallane.....	39
4.1	Reaktionen	39
4.1.1	Röntgenstrukturanalyse von K 1	41
4.1.2	Röntgenstrukturanalyse von K 2.....	42
4.1.3	Spektroskopische Charakterisierung von K 2	43
5.	Heteroleptische Digallane.....	45
5.1	Reaktionen	45
5.1.1	Reaktionen von K 8 mit CO ₂ und KO ^t Bu	50
5.1.2	Röntgenstrukturanalyse von K 3 – K 5.....	52
5.1.3	Vergleich der Käfigverbindungen K 3-K 5	56
5.1.4	Röntgenstrukturanalysen von K 6 und K 7.....	58
5.1.5	Röntgenstrukturanalyse von K 8.....	60
5.1.6	Röntgenstrukturanalyse von K 9.....	61

5.1.7	Röntgenstrukturanalyse von K 10	63
5.1.8	Spektroskopische Charakterisierungen	65
6.	Trigallane.....	71
6.1	Reaktionen	71
6.2	Röntgenstrukturanalyse von T 1.....	72
7.	Silyl(amino)verbindungen des Gallium(III).....	75
7.1	Reaktionen	75
7.2	Röntgenstrukturanalysen.....	85
7.2.1	Röntgenstrukturanalyse von M 1	85
7.2.2	Röntgenstrukturanalyse von M 2	86
7.2.3	Röntgenstrukturanalyse von M 3	88
7.2.4	Röntgenstrukturanalyse von M 4	89
7.2.5	Röntgenstrukturanalyse von M 5	90
7.2.6	Röntgenstrukturanalyse von M 6	91
7.2.7	Röntgenstrukturanalyse von M 7	93
7.2.8	Röntgenstrukturanalyse von M 8	94
7.2.9	Röntgenstrukturanalyse von M 9	95
7.2.10	Röntgenstrukturanalyse von M 10	96
7.2.11	Röntgenstrukturanalyse von M 11	97
7.2.12	Röntgenstrukturanalyse von M 12	98
7.2.13	Röntgenstrukturanalyse von M 13	99
7.2.14	Röntgenstrukturanalyse von M 14	100
7.3	Spektroskopische Charakterisierungen.....	101
7.3.1	Spektroskopische Charakterisierung von M 2.....	101
7.3.2	Spektroskopische Charakterisierung von M 3.....	102
7.3.3	Spektroskopische Charakterisierung von M 4.....	103
7.3.4	Spektroskopische Charakterisierung von M 6.....	103
7.3.5	Spektroskopische Charakterisierung von M 9.....	103
7.3.6	Spektroskopische Charakterisierung von M 10.....	104
7.3.7	Spektroskopische Charakterisierung von M 11.....	104
7.3.8	Spektroskopische Charakterisierung von M 13.....	105
7.4	Reduktionsreaktionen.....	105
7.4.1	Umsetzungen von Aminogallanen mit Kalium, C ₈ K und Na ₂ [Fe(CO) ₄]	107
7.4.2	Reduktion von M 8 mit C ₈ K zu K 1	108

7.4.3	Reduktion von M 2 mit Kalium zu A 18	109
7.4.4	Röntgenstrukturanalyse von A 18	110
7.5	Ga(III)amide als Präkursoren für die MOCVD	112
7.5.1	Darstellung von Me ₂ Ga(tmp) (18), Et ₂ Ga(tmp) (19) und MeGa(tmp) ₂ (20) 112	
7.5.2	Quantenchemische Berechnungen	113
7.5.3	Thermogravimetrie	118
7.5.4	Pulverdiffraktometrischen Untersuchungen	120
8.	Zusammenfassung und Ausblick	123
9.	Experimenteller Teil	127
9.1	Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysen-methoden	127
9.2	Versuchsbeschreibungen	129
9.2.1	Darstellung der Silylamine	129
9.2.2	Darstellung der Lithiumsilylamide	137
9.2.3	Darstellung der Aminogallane	143
10.	Literaturverzeichnis	163
11.	Anhang	171
11.1	Abkürzungsverzeichnis	171
11.2	Verbindungsverzeichnis	173
11.3	Kristallographische Daten	177

1. Einführung und Zielsetzung

Zum heutigen Stand (Juli 2017) liegt der Maximalwert für die Quanteneffizienz einer Solarzelle bei 46 %.^[1] Bei dieser Rekord-Zelle handelt es sich nicht etwa um eine konventionelle Solarzelle aus kristallinem Silizium, sondern um eine sogenannte Konzentratorsolarzelle (engl.: concentratorphotovoltaics, *CPV*). Solche Zellen sind aus mehreren übereinander gelagerten Adsorptionsschichten zusammengesetzt und sind in der Lage, höhere Effizienz zu bringen, als mono- oder multikristalline Siliziumzellen, die 90 % aller Solarzellen auf dem Markt ausmachen.^[2] CPVs können aus verschiedenen zusammengesetzten Halbleiterkristallen bestehen. Populär sind dabei II-VI-Halbleiter, I-III-VI-Halbleiter aber auch III-V-Halbleiter, zu denen unter anderem die Verbindungen Galliumnitrid (GaN), Galliumphosphid (GaP), Galliumarsenid (GaAs) und Galliumantimonid (GaSb) gehören. III-V Halbleiter bieten gegenüber konventionellen Siliziumhalbleitern einige Vorteile. Sie funktionieren beispielsweise noch bei höheren Temperaturen, wohingegen Silizium-basierte Verbindungen an Effizienz einbüßen. Zudem sind sie in der Lage, sehr hohe Frequenzen in Elektronikgeräten gut zu verarbeiten.^[3] Das bedeutendste Plus für CPVs ist aber immer noch die effizientere Umwandlung von Licht in elektrischen Strom (auch umgekehrt). Diese Eigenschaft ist damit für elektronische und optoelektronische Bauelemente wie LEDs, Photodetektoren und Hochgeschwindigkeits-transistoren von besonders großer Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Chemie des Galliums. Das silberweiße, leicht zu verflüssigende Metall (Smp. 29.76 °C) findet nicht nur in der Halbleiterindustrie Einsatz, auch wenn diese wirtschaftlich den größten Anteil einnimmt.^[4] In der Medizin beispielsweise spielt das Galliumisotop-68 bei der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) eine wichtige Rolle, da es eine Halbwertszeit von 67,6 Minuten aufweist.^[5] Mit der ⁶⁸Ga-dotierten PET-CT lassen sich beispielsweise Strukturen mit gesteigerter Somatostatinrezeptordichte darstellen, indem das radioaktive Nuklid an einen Somatostatin-ähnlichen Stoff koppelt wird.^[6-7]

Hinzu kommen noch weitere Einsatzbereiche: Unter anderem lässt sich Gallium als metallische Schicht auf Glas oder Keramik auftragen und bildet perfekte Spiegel. Mit einem Reflektionsvermögen von bis zu 78 % finden Ga-basierte Spiegel Anwendung in der Raumfahrt als Oberflächenbeschichtung.^[8] Galliumlegierungen haben verschiedene Einsatzgebiete. Wird Gallium unter anderem mit Gadolinium, Eisen, Yttrium, Lithium und Magnesium kombiniert, so lassen sich magnetische Werkstoffe erhalten. Die Legierung mit Vanadium in der Zusammensetzung V_3Ga ist ein Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 16.8 K.^[9] Viele Galliumlegierungen wie Galinstan (**G**allium, **I**ndium, **S**tannum) sind bei Raumtemperatur flüssig und können das giftige Quecksilber oder die sehr reaktiven Natrium-Kalium-Legierungen ersetzen.^[10] Letztere werden beispielsweise als Kühlmittel in Kernreaktoren eingesetzt. Die Verbindungen von Gallium sind in der Halbleitertechnologie von großer Bedeutung. Insbesondere das GaN, welches in blauen LEDs zu finden ist und für deren Entwicklung 2014 der Nobelpreis für Physik verliehen wurde, ist an vielen Forschungseinrichtungen ein brisantes Thema.^[11-12]

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf dem Gebiet der Molekül- und Clusterchemie des Galliums. Die Tatsache, dass die Anzahl polyedrischer Verbindungen des Galliums im Vergleich zur Polyboran-Chemie bislang gering ist, macht die Beschäftigung mit der Chemie subvalenter Galliumverbindungen sehr reizvoll. Im Gegensatz zu Metallatomcluster von Übergangsmetallen sind die des Galliums kaum bekannt und stellt die Übertragung auf das Gallium als große Herausforderung dar.

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Untersuchung von neuartigen und niedervalente Silyl(amino)gallanen. Für die Synthesen sollen verschiedene Synthesewege in Betracht gezogen und untersucht werden – der direkte Weg durch den Einsatz subvalenter Galliumquellen sowie der indirekte Weg über Gallium(III)-Spezies mit anschließender Reduktion. Beide Wege beinhalten den Einsatz von geeigneten Substituenten, in diesem Falle über Silylamide. Hierzu sollen eine Reihe von Silylaminen isoliert und für den oben genannten Zweck eingesetzt werden.

2. Kenntnisstand

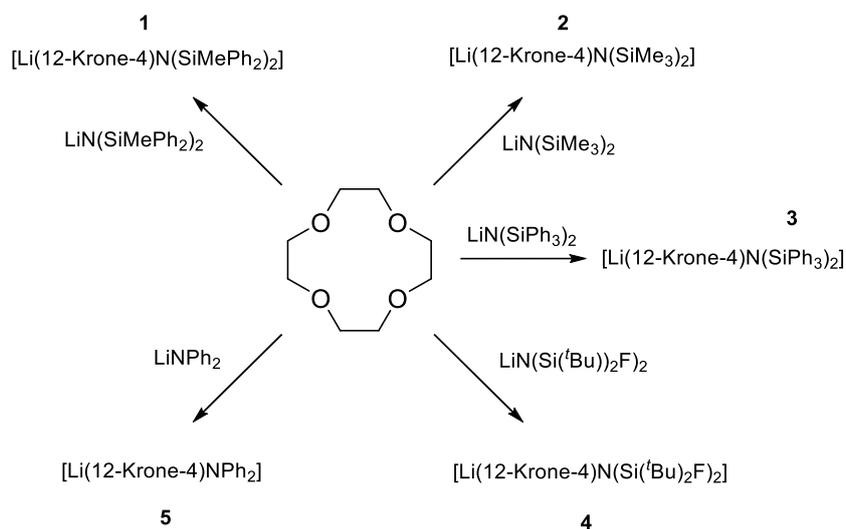
2.1 Amide des Lithiums

Derivate von primären oder sekundären Aminen, bei denen ein Wasserstoffatom durch ein Metall-Atom ersetzt wurde, werden als **Metallamide** bezeichnet (MNHR, MNR₂). Während in den Anfängen der 1980er Amidverbindungen für 57 Metalle bekannt waren, wurden seither eine Vielzahl an neuen Elementen hinzugefügt, Sr, iPr, Er, Rh – um einige zu nennen. So wurden vor 40 Jahren 119 bzw. 317 Verbindungen von Gruppe-I und Gruppe-III-Elementen in Verbindungen mit D-Block Elementen in den Veröffentlichungen angeführt. Heute beträgt die Anzahl an bekannter Verbindungen 263 bzw. 1110. Generell handelt es sich bei dem Metallatom um ein Alkalimetall wie Lithium oder Natrium, denn Aminoderivate von Alkalimetallen bilden die größte Gruppe von allen anderen Metallamiden. In der organischen Chemie werden sie beispielsweise als starke Brønstedbasen für die Halogenabstraktion von Ketoenolaten oder bei Eliminierungs- und Kondensationsreaktionen eingesetzt.^[13]

Der große Vorteil von Lithiumamiden gegenüber anderen Alkalimetallen liegt in der Einfachheit ihrer Synthesen, ausgehend vom jeweiligen Amin und dem kommerziell erwerblichen *n*-Butyllithium. Analoge Reaktionen mit schwereren Metallalkylen sind zwar möglich, jedoch viel schwieriger durchzuführen, was auf ihre erhöhte Reaktivität gegenüber vielen Lösungsmitteln zurückzuführen ist. Zudem besitzen Lithiumalkyle die Eigenschaft, sich besser in vielen Kohlenwasserstoffen zu lösen als ihre schweren Analoga. Erklärt werden kann dies anhand der Größe des Lithiumions: Durch die damit verbundenen vergrößerten Polarisierungskraft ergibt sich ein erhöhter kovalenter Charakter.

Das Stammamid (Li-NH₂) wurde bereits 1894 entdeckt, wobei die Struktur erst im Jahre 1972 crystallographisch bestätigt wurde.^[14-15] Jedoch war zur damaligen Zeit eine Strukturverfeinerung mittels Elektronenbeugung nicht möglich, weswegen eine Charakterisierung durch Neutronenstreuung vorgenommen werden musste. Die räumliche Orientierung NH₂-Gruppe sowie die Kristallpackung der Ionen in der Elementarzelle machten dies unmöglich.^[16]

Heute existieren eine Vielzahl an Lithiumamiden. Die einfachsten von ihnen sind mononuklear. So wurden die ersten monomeren Amide durch den Umsatz des vielzähligen 12-Krone-4-Liganden mit den Lithiumamiden dargestellt. Die dabei entstandenen Verbindungen spannen ein quadratisch-pyramidales Polyeder auf, wobei eine fünffache Koordination des Lithiumions vorliegt (Schema 2.1).



Schema 2.1: Lithiumamid-Komplexe, gebildet durch die Koordination von 12-Krone-4: **1**,^[17] **2**^[18] **3**,^[19] **4**,^[20] **5**.^[17]

Bei sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten kann es sogar vorkommen, dass eine Ionenpaar-Trennung einsetzt (Verbindungen **2** und **4**). Aufgrund der starken Donorfähigkeit des Substituenten (Kronenether) wird durch die Trennung des Ionenpaars ein geringerer sterischer Anspruch mit einer Absenkung der Gesamtenergie realisiert.^[21]

Neben den monomeren Spezies existieren Dimere und Oligomere. Meistens handelt es sich um Derivate von primären Amiden wie $[\{\text{Li}(\text{THF})_2\text{NHPH}\}_2]$ ^[22] oder $[\{\text{Li}(\text{tmeda})\text{-NH}(\text{SiBu}^t_2\text{F})_2\}_2]$.^[23] Zu den bekannten trinuklearen Lithiumamiden gehören $[\{\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[24] sowie $[\{\text{LiN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_3]$,^[25] beide spannen einen planaren sechsgliedrigen Ring aus Li_3N_3 . Auch die Verbindung $[\{\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$, bekannt seit 1969, spannt einen planaren, sechsgliedrigen Ring. Die Li-N-Bindungslänge variiert dabei zwischen 1.98 und 2.02 Å.^[26] Die häufigsten Lithiumamid-Strukturen sind Dimere, wobei diese in Lösung im Gleichgewicht zu anderen Strukturmotiven stehen.^[27] Als Vertreter für einen Li_2N_2 -Ring werden die solvatisierten Verbindungen $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)(\text{NHR})\}_2]$ mit R = Dipp (2,6-Di-*iso*-propylphenyl) oder Mes* angeführt.^[28]

Die Lithiumatome sind über zwei Amide verbrückt, die trigonale Koordination wird durch ein Lösungsmittelmolekül vervollständigt.

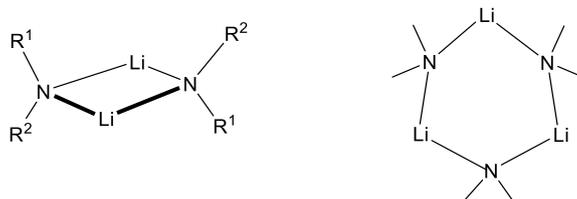
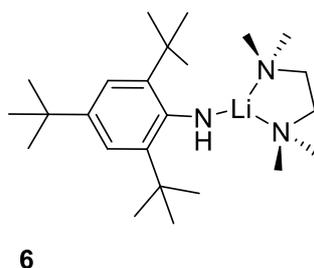


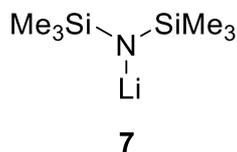
Abbildung 2.1: Aggregationsmotiv für di- bzw. trinukleare Lithiumamide.

Die Darstellung von monomeren Lithiumamiden konnte auch durch die Kombination verschiedener Donorsysteme und eines sterisch anspruchsvollen Amids ermöglicht werden. So zeigt die Struktur $[\text{Li}(\text{NHMe}^*)(\text{tmeda})]$ (**6**) für das Lithium-Atom eine verzerrt-trigonale Struktur mit einer zusätzlichen CH - Li-Wechselwirkung. Die Li-N(Mes^{*})-Bindung (1.897(5) Å) ist dabei deutlich kürzer als die Li-N-Bindung zum Donorsubstituenten tmeda (2.150 Å).^[29]



2.1.1 Hexamethyldisilazanid

Verglichen mit den Aryl-substituierten Lithiumamiden ist das 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazanid **7** deutlich kleiner und weitaus weniger raumerfüllender.

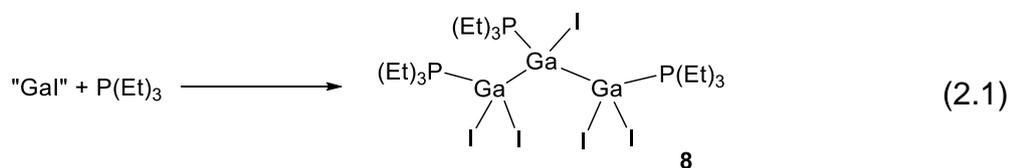


In der niedervalenten Chemie haben Reaktionen von Hexamethyldisilazaniden mit diversen Galliumquellen zu einer großen Anzahl an diversen Clustern, wie z.B. $[\text{Ga}_{22}\text{Br}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}\text{Br}_{10}]^{3-}$,^[30] $[\text{Ga}_{22}\text{Br}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{10}\text{Br}_{10}]^{2-}$,^[30] $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{3-}$,^[31] $[\text{Ga}_6\{\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]^{[32]}$ oder auch $[\text{Li}(\text{THF})][\text{Ga}_6\{\text{O}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ geführt.^[33]

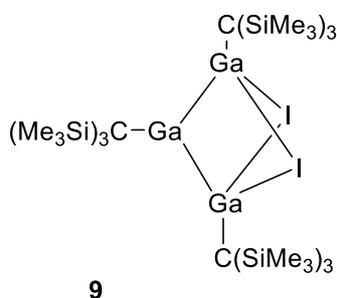
2.2 Tri- und Tetragallane

Die Klasse der Aminogallane umfasst ein weites Spektrum an Erscheinungsmöglichkeiten. Gallium in niederen Oxidationszahlen als Elektronenmangelverbindung ist in der Lage, Käfige, Ringe, Cluster und Ketten zu bilden. Die Isolierung letzterer Klasse ist weitaus schwieriger, da das Bestreben zur Kettenbildung weniger stark ausgeprägt ist.

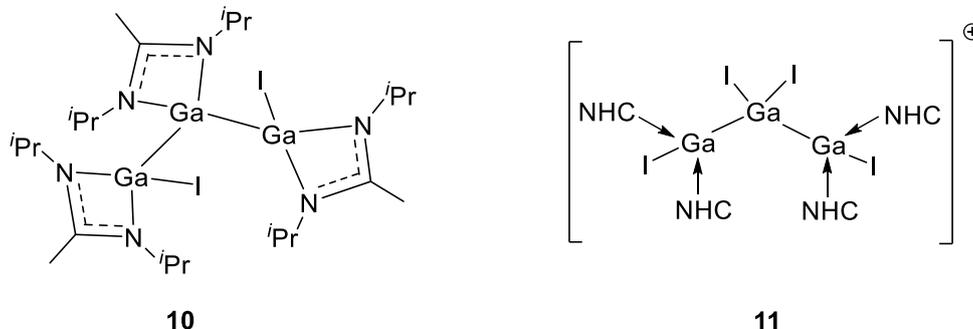
Für offenkettige niedervalente Galliumverbindungen sind nur wenige Beispiele bekannt. Das erste Trigallan wurde von Schnökel *et al.*, vom Typ $\text{Ga}_3\text{I}_5\text{R}_3$ (**8**) isoliert und ließ sich darstellen aus dem Green'schen „Gal“ und Triethylphosphan (Gl. 2.1).^[34]



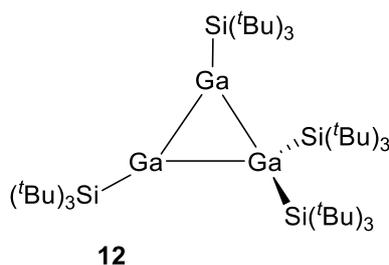
Des Weiteren konnten Linti *et al.* ein monoanionisches Trigallanat darstellen. Mit der Summenformel $[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{Ga-Ga-Ga}(\text{GePh}_3)_3]^-$ liegt eine lineare Anordnung der Galliumatome vor, wobei die terminalen Galliumatome jeweils drei Triphenylgermany-substituenten tragen.^[35] Mit der Verbindung vom Typ $\text{Ga}_3\text{I}_2\text{R}_3$ (**9**) wurde diese Reihe 2004 erweitert. Uhl *et al.* beschrieben dessen Struktur, worin die terminalen Galliumatome zwar eine Oxidationsstufe von +II haben, dessen inneres Galliumatom aber die für die Cluster charakteristische Stufe +I annimmt. Als Substituenten wurden sogenannte Trisylsubstituenten (= $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) eingesetzt.^[36]



Als weitere abgewinkelte Trigallane können das Amidinat stabilisierte Trigallan **10**,^[37] das NHC-stabilisierte monokationische Trigallan $[\text{Ga}_3\text{I}_4(\text{NHC})_4]^+$ (**11**)^[38] und das Cp^* -stabilisierte Trigallan $[(\text{RhCp}^*)_2(\text{GaCp}^*)_3]$ (mit $\text{Cp}^* = \text{pentamethylcyclopentadienyl}$)^[39] angeführt werden.



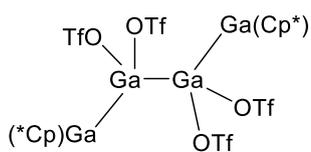
Wird der sterische Anspruch der Substituenten reduziert, so ist es auch möglich, dreigliedrige, zyklische Galliumverbindungen zu isolieren. So konnten die Verbindungen $[\text{Ga}_3(\text{tBu}_3\text{Si})_4]$ (**12**)^[40] und $[\text{Ga}_3\text{Ar}_3]^{2-}$ (Ar = 2,6-Dimesitylphenyl) erfolgreich dargestellt werden.^[41]



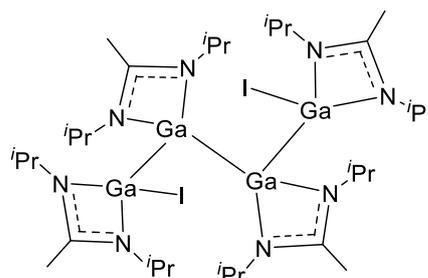
Ein Trigallan des Typs Ga_3R_5 wurde 1999 isoliert. Bei dem eingesetzten Substituenten handelt es sich um das Hexamethyldisilazanid.^[42]

Tetragallane sind viel weniger erforscht, bisher konnten nur wenige Ga_4 -Tetraeder mit der allgemeinen Summenformel Ga_4R_4 isoliert werden. Bedingung für die Ausbildung dieser Polyeder ist das Vorhandensein von großen, raumerfüllenden Substituenten. So führte eine Bandbreite von sperrigen Alkyl- ($\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$),^[43] Silyl- ($\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Et})_3$, Si^tBu_3),^[44-45] Germanyl-Resten ($\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$)^[46] und Amidinen (tmp , $\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{dipp})$)^[33] erfolgreich zur Isolierung von Ga_4 -Tetraeder.

Zu der Klasse der Tetragallane zählen ebenfalls offenkettige Verbindungen. Deren Existenz konnte durch nur sehr wenige Verbindungen belegt werden. Die einzigen zwei bekannten offenkettige Tetragallane sind vom Typ $\text{Ga}_4\text{R}_4\text{R}'_2$ ($\text{R} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, $\text{R}' = \text{Cp}^*$, **13**), welches als Addukt zweier GaCp^* -Einheiten an ein Triflat-substituiertes Digallan beschrieben werden kann,^[47] und vom Typ $\text{Ga}_4\text{I}_2\text{R}_4$ ($\text{R} = (\text{N}^t\text{Pr})_2\text{CMe}$, **14**).^[37]

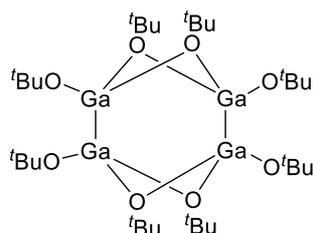


13



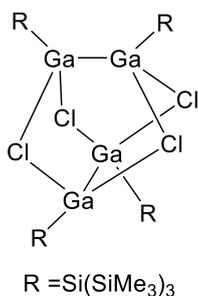
14

Neben den polyedrischen Clustern sowie Ketten und Ringen existieren käfigartige Strukturen. Meist handelt es sich dabei um aus mehreren Einheiten dimerisierten/oligomerisierten Digallanen mit weniger sterisch anspruchsvollen, dafür Lewis-basischen Substituenten. Als Beispiel für eine Verbindung mit Käfigstruktur ist $[\text{Ga}_4(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ (**15**), die durch die Dimerisierung zweier Digallaneinheiten entsteht. Die Sauerstoffatome von vier *tert*-Butoxygruppen verbrücken dabei zwei Galliumatome.^[48]



15

Die Verbindungen RXGa-GaXR mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$,^[49-50] $t\text{Bu}_3\text{Si}$ ^[51] liegen ebenfalls als tetramere $[\text{RXGa}]_4$ (**16**) vor, die über vier Halogenatome verbrückt sind. Auch hier ist das Merkmal von Käfigstrukturen gut erkennbar, die Digallaneinheiten sind verbrückt über Nichtmetallatome bzw. Substituenten. Im Gegensatz zum oberen Cluster sind die Digallanfragmente nicht parallel angeordnet, vielmehr stehen sie fast senkrecht zueinander.



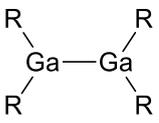
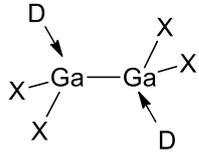
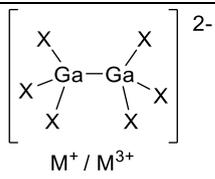
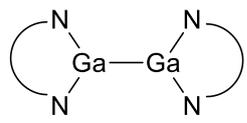
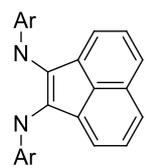
16

Weitere Beispiele für käfigartige Cluster sind unter anderem die Verbindung $\text{Na}_2\text{Ga}_4\text{R}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ und $\text{R}_2\text{Ga}_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{Si}^t\text{Bu}_3$). Die Darstellung beider Verbindungen erfolgte über die Reduktion von $\text{RGaCl}_2 \cdot \text{THF}$ mit Natrium bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$.^[51]

2.3 Digallane

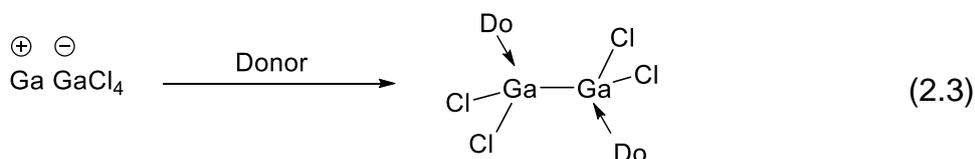
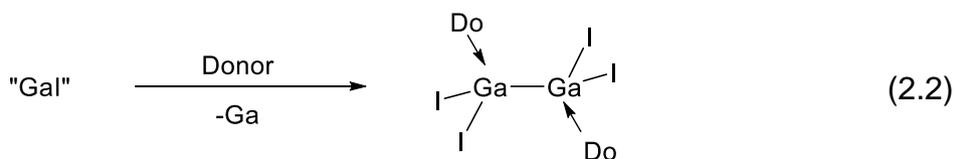
Digallane gehören zu den am ausführlichsten untersuchten Galliumverbindungen. Von dieser Klasse existiert aufgrund von Substitutionsmöglichkeiten durch verschiedene Gruppen in unterschiedlichster Anzahl eine große Bandbreite an Verbindungen. (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Ausgewählte Digallane.

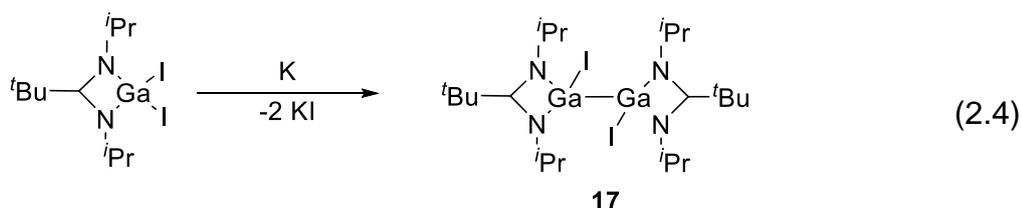
Allgemeine Formel	$\begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \text{R / D / M}^+ / \text{M}^{3+}$	X	Literatur
	O ^t Bu		[48]
	CH(Me ₃ Si) ₂		[52]
	Si(Me ₃ Si) ₃	-	[49,53]
	C ₆ H ₂ -2,4,6-(ⁱ Pr) ₃		[54-55]
	C ₆ H ₂ -2,4,6-(CF ₃) ₃		[56]
	tmp		[57]
	NEt ₃	Cl, Br, I	[58-59]
	NC ₅ H ₃ -3,5-Me ₂	Cl	[60]
	THF	Br, I	[59]
	OP(NMe ₂) ₃	Cl	[61]
	PEt ₃	Cl, Br, I	[34,62]
	PH ^t Bu ₂	I	[63]
	SEt ₂	I	[64]
	tht (Tetrahydrothiophen)	I	[64]
	Dioxan	Cl, Br, I	[65]
	AsEt ₃	I	[66]
	[PHPh ₃] ⁺	Cl, Br, I	[67]
	[Ga(Toluol)] ⁺	OTf	[68]
	[Ga(dmf) ₆] ³⁺	Br	[59]
	(Me ₃ Si)N-C ₅ H ₁₀ -N(SiMe ₃)	-	[48]
		-	[69]
	Ar = C ₆ H ₃ -2,6-(ⁱ Pr) ₂		

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich, können Digallane in Abhängigkeit der Substituenten in fünf Verbindungsklassen unterteilt werden. Zu den Digallanen existieren noch die allgemeinen Strukturen des Typs Ga_2R_4 , $\text{Ga}_2\text{X}_2\text{R}_2$, GaX_4D_2 und $\text{H}_2[\text{Ga}_2\text{X}_6]$. Unter den Ga_2R_4 -Verbindungen befinden sich alkoholat-,^[48] alkyl-,^[52] silyl-,^[49] aryl-^[54-56] oder auch aminosubstituierte Digallane.^[57]

Der sterische Anspruch der Substituenten hat besonderen Einfluss auf die Struktur; liegt eine erhöhte Basizität der Substituenten vor, können Digallane oligomerisieren und dabei Käfigstrukturen bilden. Die Synthese von Digallanen mit der allgemeinen Formel $\text{Ga}_2\text{X}_4\text{Do}_2$ erfolgt beispielsweise durch Reaktion von subvalenten Galliumverbindungen mit entsprechenden Donorverbindungen wie Aminen, Ethern und Phosphanen, die über freie Elektronenpaare verfügen (Gl. 2.2 und 2.3). Es findet dabei eine entsprechende Disproportionierung oder Komproportionierung statt.^[63,65]

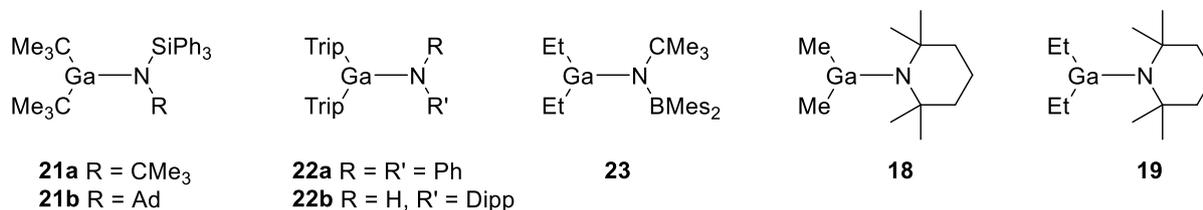


In den Anionen $[\text{Ga}_2\text{X}_6]^{2-}$ übernehmen die beiden zusätzlichen Halogenide bzw. Triflate die Donorfunktion und das Digallan wird zweifach negativ geladen. Die symmetrisch substituierten Verbindungen des Typs R_4Ga_2 können durch die Reaktion von Verbindungen des Typs $\text{Ga}^{\text{I}}\text{X}$, $\text{Ga}^{\text{II}}\text{X}_4\text{D}_2$ oder $\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_3$ mit Alkalimetallverbindungen hergestellt werden.^[48,68-69] Verbindungen des Typs $\text{Ga}_2\text{X}_2\text{R}_2$ können analog zu den Ga_2R_4 -Verbindungen synthetisiert werden.^[53] Auch die Behandlung eines $(\text{GaR})_4$ -Clusters mit $\text{Br}_2/\text{AlBr}_3$ führt zu einem Digallan diesen Typs.^[36] Die Reaktion von RGal_2 ($\text{R} = \text{Dipna}$) mit Kalium führt ebenfalls zur Bildung eines entsprechende Digallans **17** (Gl. 2.4).^[51,70]



2.4 Galium(III)amide

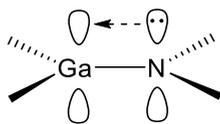
Amino-Verbindungen des Galliums in der Oxidationsstufe III können als Mono-, Bis-, Tris- und Tetrakis(amino)gallanate vorliegen. In der Regel dimerisieren Mono(amino)gallane über die Stickstoffatome über die Bildung eines viergliedrigen Ga_2N_2 -Rings. Eine Dimerisierung lässt sich nur dann verhindern, wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten vorhanden sind und eine Annäherung verhindern. So konnte durch die Anbringung von Adamantyl-, Mesityl-, tmp- oder Tri-*iso*-propylphenylgruppen die Charakterisierung der monomeren Vertreter **18**,^[71] **19**,^[71] **20**,^[71] **21**,^[72] **22**^[72] und **23**^[73] isoliert und charakterisiert werden.



Ad = 1-Adamantyl
 Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl
 Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl
 Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl

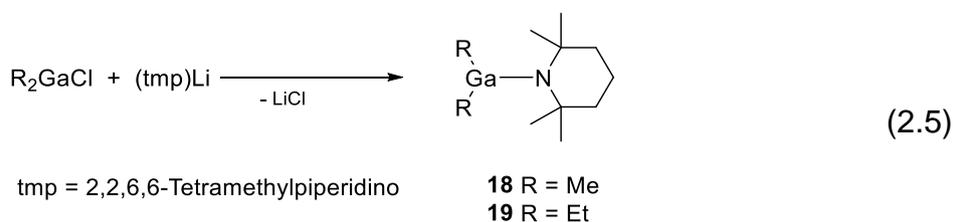
Rein formal sind GaR_3 -Verbindungen durch ein Elektronensextett am Gallium gekennzeichnet und wirken somit gegenüber Lewis-Basen als Lewis-Säuren. Bei sterisch weniger aufwändigen Substituenten kann aufgrund der Donor-Eigenschaften des Stickstoffs die Koordinationszahl am Gallium erhöht werden, indem sich Dimere oder Oligomere bilden.

Damit jedoch eine Absättigung des Galliumzentrums durch π -Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem unbesetzten p-Orbital des Galliums erfolgen kann, müssen Gallium und Stickstoff eine trigonal planare Koordinationsgeometrie einnehmen um somit eine Stabilisierung der Monomere bewirken (Schema 2.2). Dabei entsteht ein planares $(\text{GaN})_2$ -Zentrum mit Ga-N Bindungslänge von 1.96-2.10 Å.^[13]

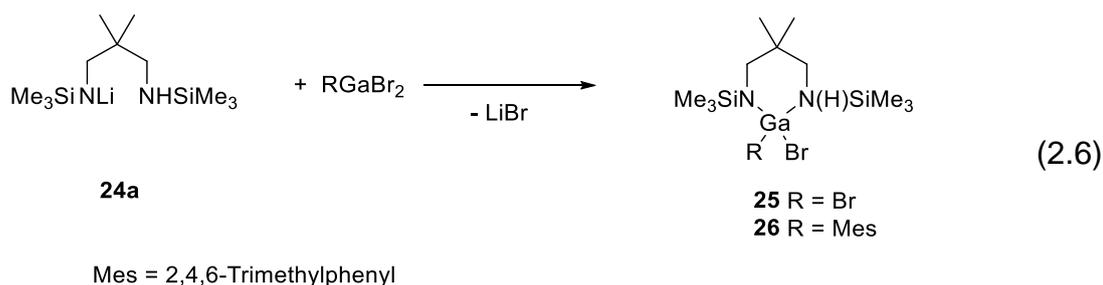

 Schema 2.2: π -Wechselwirkung zwischen Gallium und Stickstoff.

Das einfachste Galliumamid H_2GaNH_3 konnte direkt aus dem Metall und Ammoniak in einer Argonmatrix hergestellt werden.^[74] Unter Normbedingungen liegt das Amid als Trimer vor mit $(\text{GaN})_3$ als Sechsring vor.^[75]

Ein besonderer Substituent ist der sogenannte tmp-Rest (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino). Es eignet sich hervorragend für die Darstellung von Mono- als auch von Bis(amino)gallanen. Gleichung 2.5 beschreibt die die Darstellung beider Mono(amino)gallane **18** und **19**.^[71]



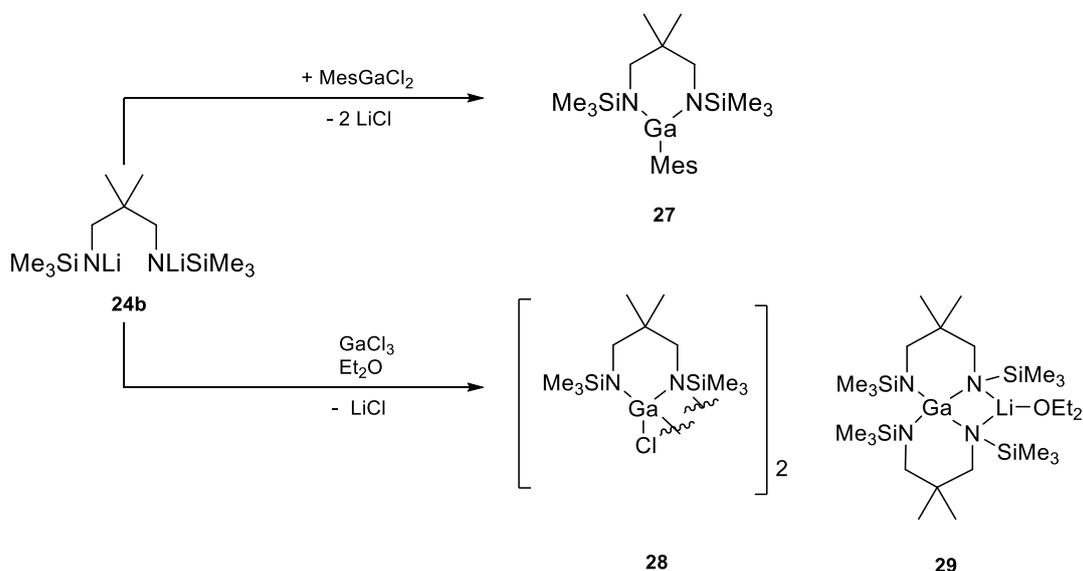
Auch das 2,2-Dimethyl-1,3-bis-[(trimethylsilyl)amino]propan sticht hervor: Dessen Umsetzung in der monolithierten Form **24a** mit Dibromo(mesityl)Gallium bzw. Tribromgallium führt zu zyklischen monomeren Mono(amino)gallanen **25** und **26** (Gl. 2.6).^[76]



Bisamide auf der Basis kleiner Aminogruppen wie beispielsweise der Dimethylaminogruppe liegen ebenfalls dimer vor, wobei ein Ga_2N_2 -Vierring ausgebildet wird.^[77] Der raumerfüllende 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Rest ist jedoch dazu in der Lage, eine Palette entsprechender Bis(amino)gallane tmp_2GaR (R = Cl, Br, OAr, Ph, Me, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$) monomer zu stabilisieren.^[71,78]

Dies erfolgt ausgehend von tmp_2GaCl .^[79] Dilithio-2,2-Dimethyl-1,3-bis-[(trimethylsilyl)amino]-propan **24b** kann dazu eingesetzt werden, um zyklische Bis(amino)gallane darzustellen (siehe Schema 2.3).^[76]

Die Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen MesGaCl_2 führte dabei zu dem entsprechenden Mesityl-substituierten Bis(amino)gallan **27**, welches als Monomer vorliegt. Die Reaktion mit GaCl_3 führte dagegen zu dem dimeren Bis(amino)galliumchlorid **28**. Hierbei konnte zusätzlich das Tetrakis[amino]gallanat **29** isoliert werden.



Schema 2.3: Synthese der Bis(amino)gallane **27** und **28** sowie des Tetrakis[amino]gallanats **29**.

Auch die Trisamide liegen in Abhängigkeit von den Substituenten entweder monomer oder dimer vor. Während die Tris(amino)gallane auf der Basis kleiner Amine als Dimere vorliegen, wie beispielsweise $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ ^[80] oder $[\text{Ga}(\text{NH}^t\text{Bu})_3]_2$ ^[81] konnten bei Verwendung sperriger Amine auch monomere Trisamide wie $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^[81-82] erhalten werden.

2.5 Gallium(III)amide in der Halbleitertechnik

2.5.1 III-V-Halbleiter

Als III-V-Halbleiter werden kristalline Verbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe des Periodensystems (Al, Ga, In) mit den Elementen der fünften Hauptgruppe (N, P, As, Sb) bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fokus auf Galliumnitrid (GaN) gelegt. Von Galliumnitrid existieren zwei Kristallisationstypen. Zum einen das hexagonale α -GaN, das in der Wurtzit-Struktur kristallisiert. Alle Atome sind tetraedrisch angeordnet. Daneben kristallisiert es im kubischen Gitter in der Zinkblendestruktur, auch bekannt als metastabiles β -GaN. Die hexagonale Einheitszelle der Wurtzit-Struktur am Beispiel von Galliumnitrid besteht aus sechs Ga-Atomen sowie sechs N-Atomen, die tetraedrisch mit vier N-Atomen verbunden sind. Die Einheitszelle lässt sich in der Basal-Ebene durch die Gitterkonstanten a und c charakterisieren. Letztere steht zur vollständigen Beschreibung senkrecht zur Gitterkonstante a . In einem idealen Kristall ist die Struktur aus zwei hexagonal dichtesten Kugelpackungen aufgebaut: In c -Richtung bildet sich eine ABABAB-Stapelfolge von Gallium und Stickstoff aus.

Halbleiter lassen sich von Isolatoren und Leitern über die Größe der Bandlücke unterscheiden. Von ersteren ist dann die Rede, wenn die Bandlücke ≤ 3.5 eV beträgt. Ist die Bandlücke größer als 3.5 eV, dann Isolatoren die Rede. Bei Leitern überlappen sich die Leitungs- und Valenzband am Fermi-Niveau, wodurch die elektrische Leitfähigkeit ohne thermische oder optische Anregung ermöglicht wird. Weisen das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum denselben Kristallimpuls auf, d.h. liegen LB-Minimum und VB-Maximum direkt übereinander, spricht man von direkten Halbleitern. Bei indirekten Halbleitern liegen die Extrema bei unterschiedlichen Kristallimpulsen.^[83]

Zu den Direkten gehören vor allem die Elementhalbleiter Germanium und Silizium, aber auch einige III-V-Halbleiter wie GaP und AlAs. Indirekte Halbleiter lassen optische Übergänge nur bei Anwesenheit von Phononen zu, die die Impulserhaltung des Prozesses gewährleisten.^[83] Für optoelektronische Anwendungen sind direkte Halbleiter somit die geeigneteren Materialien. Viele der III-V-Halbleiter, z.B. GaAs, InP und GaN, sind direkte Halbleiter, sie weisen materialabhängig unterschiedlich große Bandlücken auf.

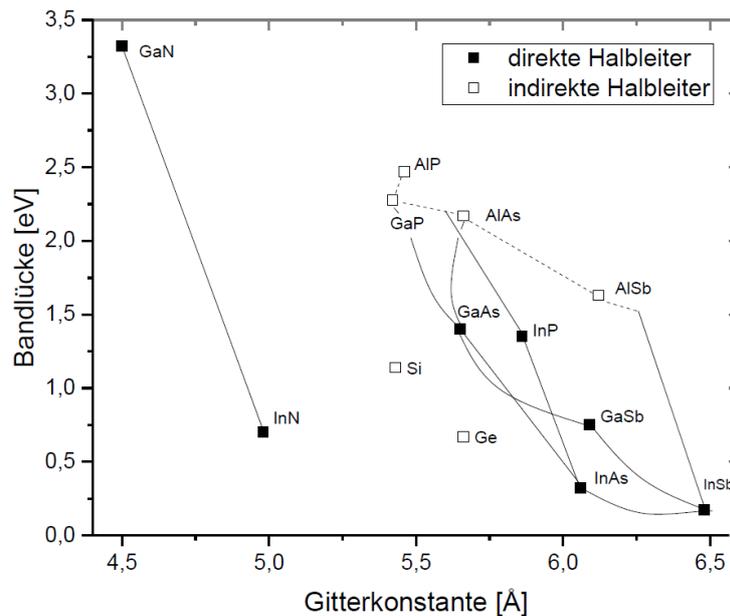


Abbildung 2.2: Bandlücke als Funktion der Gitterkonstante für verschiedene III/V-Halbleiter. Indirekte Halbleiter besitzen in der Abbildung helle Markierungen und sind durch gestrichelte Linien verbunden. Verbindungen mit dunklen Markierungen sind mittels durchgehende Linien verbunden und stellen direkte Halbleiter dar.^[83]

In Abbildung 2.2 ist die Bandlücke verschiedener III-V-Halbleiter gegen die Gitterkonstante aufgetragen. Neben den binären III-V-Verbindungen existiert auch die Möglichkeit, Mischsysteme herzustellen. Diese Systeme enthalten alle gleich viele Gruppe-III-Atome wie Gruppe-V-Atome. Die Abhängigkeit der Bandlücke der ternären (insgesamt drei Atomsorten) Verbindungen ist als leicht gebogene Verbindungslinie (Kurve) zwischen den binären Endpunkten dargestellt. Zur Erzielung hoher Wirkungsgrade macht man sich die Stapelung von Solarzellen zu Nutze. Hierbei werden Solarzellen mit unterschiedlichen Bandlückenenergien übereinander angeordnet. Das Sonnenspektrum wird auf mehrere Solarzellen aufgeteilt und lässt sich dadurch effizienter nutzen (Kapitel 2.5.2).

2.5.2 GaInNAs

Der Wirkungsgrad herkömmlicher Solarzellen ist begrenzt, da sie das einfallende Lichtspektrum der Sonne nur teilweise umsetzen können. Dabei wird der Teil des Sonnenspektrums, der eine kleinere Energie als die Bandlücke des verwendeten Halbleitermaterials besitzt, nicht absorbiert und nicht in Strom umgewandelt. Wird umgekehrt Sonnenlicht mit einer Energie größer als die der Bandlücke absorbiert, wird die Überschussenergie in Wärme umgesetzt.

Nur wenn die Energie des absorbierten Sonnenlichtes mit der Energie der Bandlücke übereinstimmt, kann eine optimale Umwandlung der Strahlung in elektrische Energie erfolgen. Der Wirkungsgrad von Solarzellen lässt sich demnach erheblich erhöhen, wenn mehrere Schichten von unterschiedlichen Halbleitern übereinander abgeschieden werden, sodass der Halbleiter mit dem größten Bandabstand außen und der mit dem geringsten Wert innen liegt (siehe Abbildung 2.3). Derartige Stapelsolarzellen werden bevorzugt in der Raumfahrt eingesetzt.^[84]

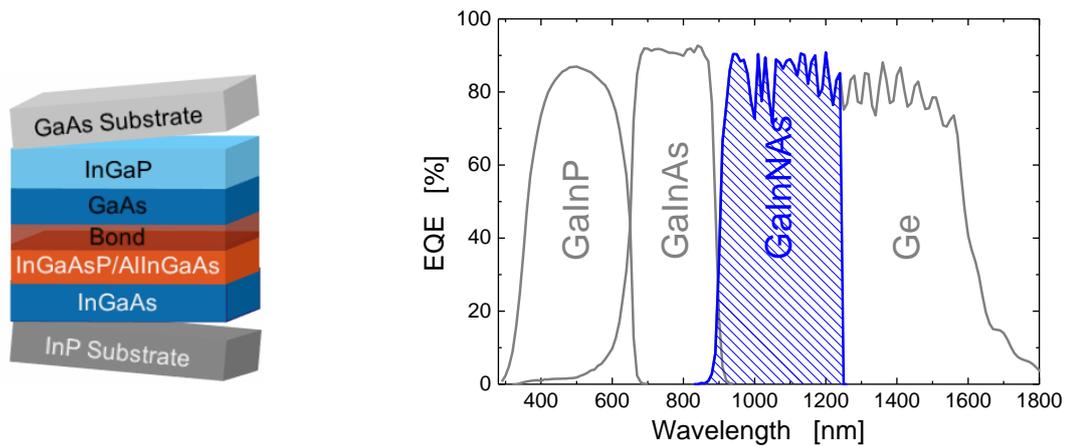


Abbildung 2.3: links: vereinfachte Darstellung einer Stapelsolarzelle; rechts: Wellenlängenbereiche der Absorption der einzelnen Schichten mit Quanteneffizienz.^[85] Auszug aus "25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, EU PVSEC 2010. Proceedings: 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 6-10, September 2010, Valencia, Spain" Abdruckgenehmigung wurde von der Firma AZUR SPACE Solar Power GmbH erteilt.

Sogar der Bau einer Sechsfach-Stapelsolarzelle wird in der Literatur diskutiert.^[84] Tabelle 2.2 beinhaltet die vorgeschlagene Schichtreihenfolge der Halbleitermaterialien sowie deren Bandlücken bei 300 K.

Tabelle 2.2: Schichtenfolge (von innen nach außen) einer Sechsfach-Stapelsolarzelle.^[84]

Halbleitermaterial	Halbleitermaterial Bandlücke in [eV]
Ge	0.67
GaInAs	1.10
GaInAs	1.41
AlGaInAs	1.60
GaInP	1.80
AlGaInP	2.00

Aber auch im Bereich der Telekommunikation findet diese Materialkombination Anwendung. Optische Übertragungssysteme auf Glasfaserbasis haben sich als leistungsfähiger als rein elektronische Systeme erwiesen. In einem derartigen System werden elektronische Signale durch die Verwendung von geeigneten Sendebau-elementen in optische Signale umgewandelt, welche dann mit großer Informationsdichte und hoher Geschwindigkeit über Glasfaserkabel übertragen werden können. Als Sendebau-elemente dienen Laserdioden, die sehr schnell und effizient elektrisch modulierbar sind. Jedoch weisen die Glasfasern eine wellenlängenabhängige Dämpfung und Dispersion auf, wodurch die nutzbaren Wellenlängen für Laser im Wesentlichen auf zwei Telekommunikationsfenster im Bereich von 1300 nm bzw. 1500 nm beschränkt sind.^[83] Im Bereich des Telekom-Fensters bei 1310 nm wurden mittlerweile sehr gute Laser mit dem Materialsystem GaInNAs realisiert.^[86] Im Jahre 1995 wurde es von Kondow *et al.* speziell für Laser vorgeschlagen und ist bis heute Gegenstand intensiver Forschung.^[87-88] Der quaternäre $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Halbleiter entsteht beispielsweise durch Zugabe von geringen Stickstoffkonzentrationen in eine GaInAs-Matrix.

Durch den Einbau von Stickstoff kommt es zu einer Bandlückenverkleinerung, die das Materialsystem sowohl für die Anwendung als auch für die Grundlagenforschung interessant macht. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Veränderung der Bandlücke durch Stickstoff vor allem im Leitungsband stattfindet.

Da Stickstoff im Vergleich zu Arsen einen wesentlich kleineren Atomradius und eine höhere Elektronegativität besitzt, weist GaInNAs eine große Mischungslücke auf und ist nur unter extremen Nichtgleichgewichtsbedingungen als metastabiles System herstellbar.^[83]

Als Darstellungsverfahren wird beispielsweise die MOCVD unter Verwendung von 1,1-Dimethylhydrazin als Stickstoff-Ausgangsstoff eingesetzt. Dabei erfolgt der Einbau von Stickstoff bei extrem niedrigen Temperaturen. Dies ist deshalb von Bedeutung, weil sich GaInNAs als metastabiles

Materialsystem bei höheren Temperaturen entmischen würde.^[89] Da die Herstellung mittels MOCVD aufgrund der Metastabilität ungewöhnlich niedrige Wachstumstemperaturen von 525 °C erfordert, sollten effizient zerlegende, alternative Quellen eingesetzt werden.^[83] Als Nachteil des GaInNAs-Systems werden die mit zunehmendem Stickstoffgehalt und steigender Emissionswellenlänge verschlechterten optischen Eigenschaften gesehen.

2.5.3 Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung, MOCVD

Bei der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung (engl. *metalorganic chemical vapour deposition*) handelt es sich um ein Beschichtungsverfahren, welches vor allem im Bereich der Halbleitertechnik Anwendung findet.^[90] Da die Ausgangsstoffe für Verbindungshalbleiter oft Metalle sind, lassen sie sich nicht bei niedrigen Temperaturen in elementarer Form in die Gasphase sublimieren oder verdampfen. Daher werden bei dieser Methode Präkursor (Vorgängermoleküle) als Ausgangsstoffe in Form metallorganischer Verbindungen (z. B. Trimethylgallium, Trimethylindium) oder als Wasserstoffverbindungen (z. B. Ammoniak, Phosphan, Arsan) zur Verfügung gestellt.^[91] Der Vorteil dieser Verbindungen ist ein moderater Dampfdruck bei Raumtemperatur, der erlaubt sie nahe Normbedingungen zu verdampfen und durch Rohrleitungen zu transportieren.^[92] Die chemischen Prozesse, die während des Wachstums von III-V-Halbleitern im Reaktorinneren ablaufen, sind äußerst komplex und die Reaktionen, die direkt an der Substratoberfläche stattfinden, sind teilweise noch unerforscht. In Abbildung 2.4 ist der Wachstumsprozess vereinfacht dargestellt.

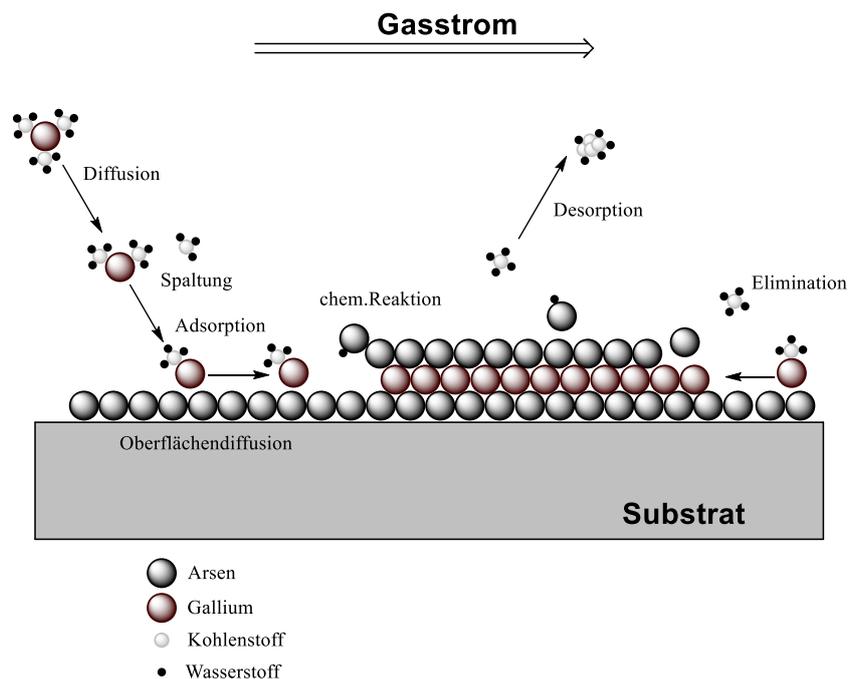


Abbildung 2.4: Vereinfachter Wachstumsprozess bei der MOCVD.^[83]

Die beiden Präkursormoleküle Trimethylgallium und Arsan werden mit einem Wasserstoff- Trägergasstrom getrennt voneinander in den Reaktor eingeführt, wo sie sich nach einigen Zentimetern im Mischungsbereich zusammenkommen.

Direkt über den Substraten ist die radiale Gasgeschwindigkeit sehr gering und es bildet sich eine sogenannte Diffusionsgrenzschicht aus, welche die Gasmoleküle auf dem Weg zur Substratoberfläche durchdringen müssen. Anschließend findet durch Stöße in der Gasphase eine erste Teilzerlegung statt, so dass in der Nähe des Substrates bereits eine große Menge an teilweise zerlegten Verbindungen vorhanden ist. Als Reaktionsprodukt entsteht im wesentlichen Methan. An den Diffusions- und Zerlegungsbereich schließt sich auf der Substratoberfläche der eigentliche Wachstumsbereich an. Die Molekülfragmente adsorbieren an der Oberfläche, wo die verbliebenen Restgruppen abgespalten werden. Die Atome der Gruppe III und V diffundieren auf der Oberfläche, werden von den Atomen der Oberfläche gebunden und werden somit selbst Teil dieser, bevor sie von den nachfolgenden Atomschichten bedeckt werden.

Beim Wachstum von III/V-Verbindungen ist die Komponente der Gruppe V in der Regel durch den höheren Gleichgewichtsdampfdruck charakterisiert. Im so genannten Bubbler (Dampfdrucksättiger) werden die als Ausgangsstoffe verwendeten metallorganischen Verbindungen mithilfe eines Trägergases in einen gesättigten Dampf überführt. Um den Dampfdruck in den Bubbler konstant zu halten, befinden sich diese in temperaturstabilisierten Bädern. Der Partialdruck der einzelnen Präkursorverbindungen im Reaktor wird über den Fluss durch den Bubbler gesteuert. In Abbildung 2.4 ist die Prinzipskizze der gesamten MOCVD-Anlage dargestellt, wobei das Bubbler-System außerhalb des eigentlichen Reaktors am oberen Bildrand zu erkennen ist. [93]

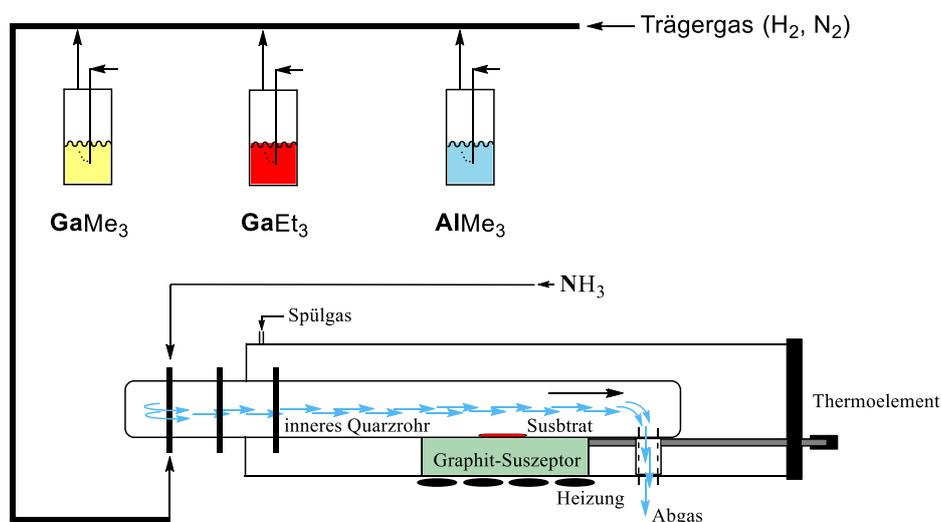


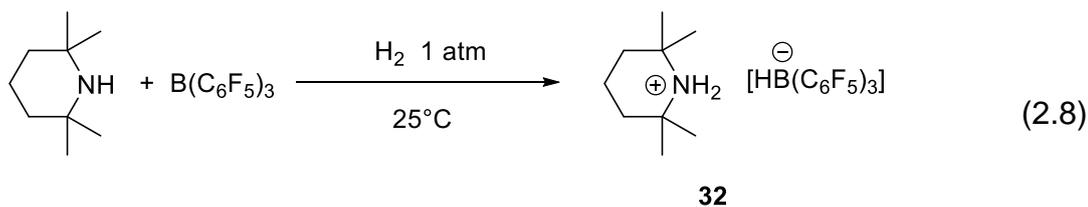
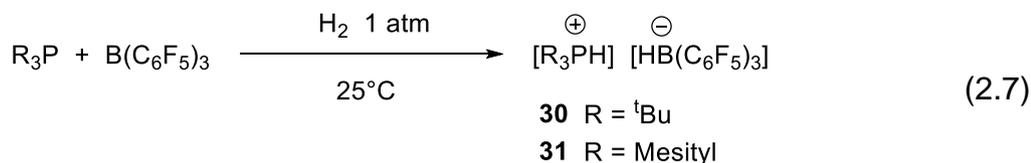
Abbildung 2.5: Prinzipskizze einer MOCVD-Anlage. [93]

2.5.4 Frustrierte Lewis Säure-Base-Paare (FLPs)

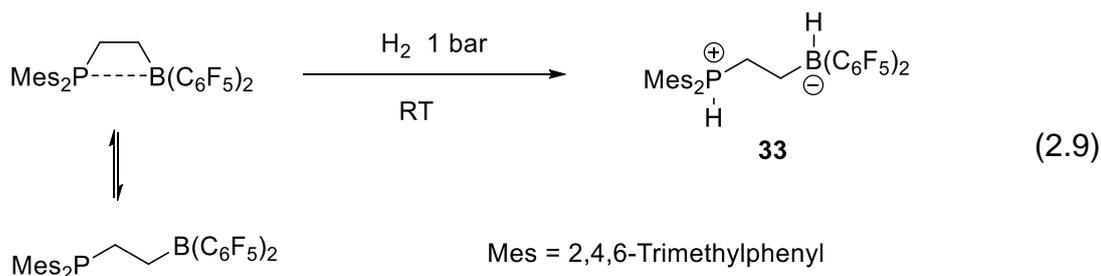
Eine Kombination aus Lewis-Säure und Lewis-Base, bei der die Bildung des Lewis-Säure-Base-Addukts aus sterischen Gründen verhindert wird, wird als "frustriertes Lewis-Säure-Base-Paar" (FLP) bezeichnet.^[94]

Anstelle der üblichen Neutralisationsreaktion, bei der sich ein Lewis-Säure-Base-Addukt bildet, stehen in diesen FLPs sowohl die Lewis-Acidität als auch die Lewis-Basizität für die Durchführung ungewöhnlicher Reaktionen zur Verfügung.^[95-96] Viele FLPs sind in der Lage, Wasserstoff heterolytisch zu spalten. Dabei können sie sowohl aus inter- als auch aus intramolekularen Kombinationen sperriger Lewis-Säuren und Lewis-Basen gebildet werden. Im Jahr 2007 publizierte Stephan *et al.*, dass bei der Herstellung von 1:1 Gemischen von Tri-*tert*-butylphosphan oder Trimesitylphosphan und Tris(pentafluorphenyl)boran selbst bei einer Temperatur von -50 °C keine Adduktbildung beobachtbar war.^[97] Als die Mischungen jedoch einer Wasserstoffatmosphäre von 1 atm ausgesetzt wurden, bildeten sich die Phosphoniumborate **30** und **31** (Gl. 2.7).

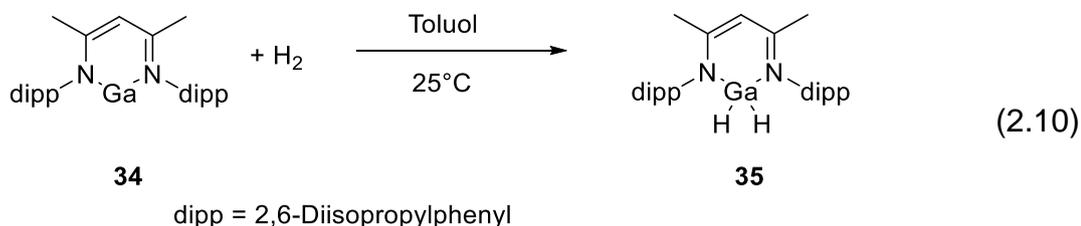
Ebenso kann Wasserstoff mithilfe der intermolekularen FLP-Kombination bestehend aus dem sperrigen Amin 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und Tris(pentafluorphenyl)boran bei Raumtemperatur heterolytisch gespalten werden, wodurch das Ammoniumborat **32** gebildet wird (Gl. 2.8).^[98]



Bei dem intramolekularen FLP $\text{Mes}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ findet die heterolytische Aktivierung von Wasserstoff ebenfalls bereits bei Raumtemperatur statt, wobei das Zwitterion **33** entsteht (Gl. 2.9).^[99] Im Allgemeinen können die resultierenden stabilisierten H^+/H^- -Paare, die durch die heterolytische Spaltung von Wasserstoff entstehen, als metallfreie Katalysatoren für die Hydrierung sperriger Imine, Enamine oder Enolether eingesetzt werden.^[95]



Bertrand konzipierte eine Erweiterung der Auffassung von FLPs, indem er erkannte, dass ein Singulett-Carben eine besondere Form darstellt, bei welchem sich die Lage sowohl des Donors als auch des Akzeptors am selben Atom befinden. Da sich das freie Elektronenpaar und das leere p-Orbital im Falle eines Singulett-Carbens in einer orthogonalen Beziehung befinden, kann keine Neutralisationsreaktion zwischen der Lewis-Säure und der Lewis-Base stattfinden.^[100] Basierend auf dieser Auffassung konnte Bertrand zeigen, dass einige Carbene mit Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden können, woraus ebenfalls eine heterolytische H-H-Bindungsspaltung resultiert. Dieses Konzept, dass ein Singulett-Carben als "one-center"-Analogon eines FLP aufgefasst werden kann, lässt sich auch auf ein Gallium(I)- β -diketoiminat übertragen. Wie in Gl. 2.10 dargestellt, reagiert $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{dipp})\text{CMe}_2\text{CH}\}]$ **34** bei Raumtemperatur mit Wasserstoff zu **35**.^[101]



In Abbildung 2.6 ist das Galliumzentrum von **34** dargestellt, sowie dessen Wechselwirkung mit einem Wasserstoffmolekül. Wie zu erkennen ist, stehen auch hier das leere p-Orbital und das freie Elektronenpaar im rechten Winkel zueinander. Die Analogie von **34** mit einem *N*-heterocyclischen Carben (NHC) wurde bereits zuvor von Jones *et al.* herausgestellt.^[102] Erwähnenswert ist zudem, dass die schwache Ga-H-Bindung die Dehydrogenierung von **35** an Übergangsmetallcarbonylen ermöglicht.^[103-104] Dieses Ergebnis, dass **34** mit Wasserstoff zu **35** reagiert und dieses wiederum hydrogeniert werden kann, ist dahingehend interessant, insofern Wasserstoff bei der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung als Trägergas eingesetzt wird.

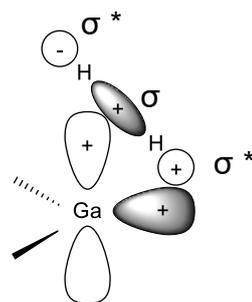
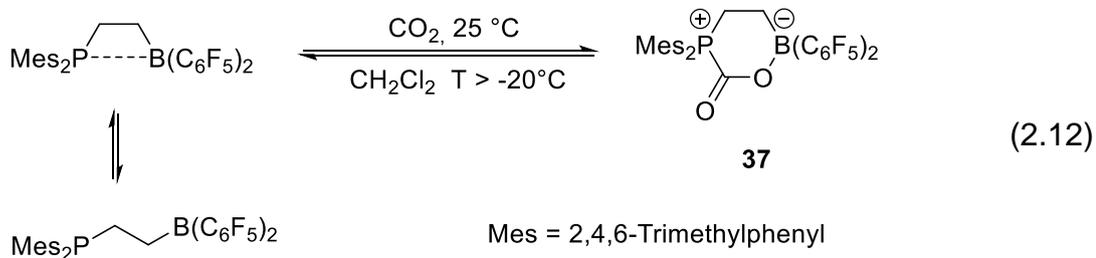
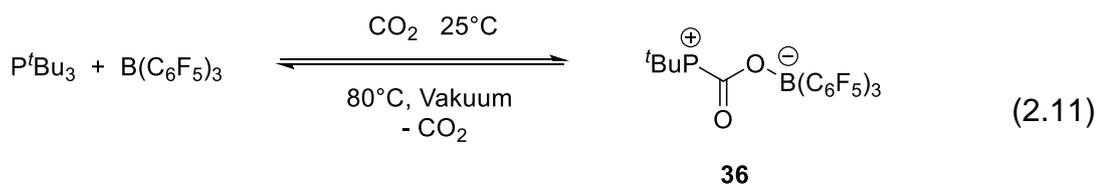


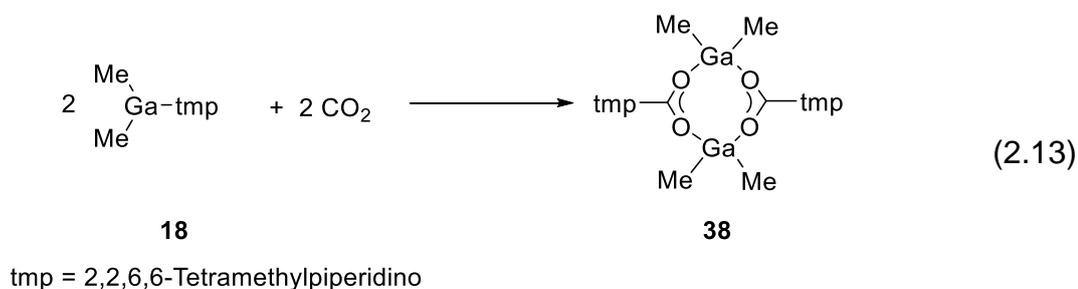
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Wechselwirkung des Galliumzentrums von **35** mit Wasserstoff. (grau: voll besetzte Orbitale, weiß: leere Orbitale).^[100]

FLPs reagieren außerdem mit Alkenen, Carbonylverbindungen und einer Vielzahl anderer kleiner Moleküle, darunter auch Kohlendioxid.^[95] Die reversible Bindung von letzterem kann sowohl durch intermolekulare-, als auch durch intramolekulare FLPs erfolgen (Gl. 2.11).^[105] **36** entsteht dabei aus einer intermolekularen und **37** aus einer intramolekularen FLP-Kombination (Gl. 2.12).

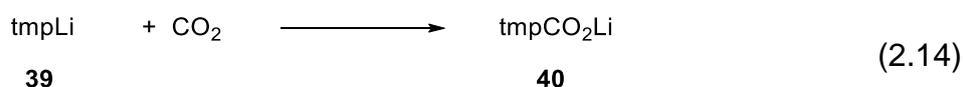


2.6 CO₂-Insertion

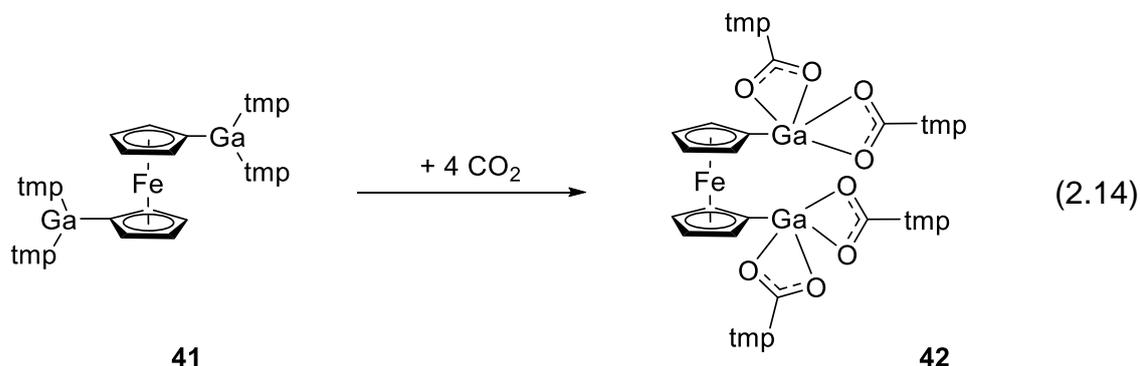
Der Einbau von Kohlendioxid wurde bereits in Kapitel 2.5.4 vorgestellt. Dieser muss nicht zwingendermaßen durch FLPs erfolgen. Die Möglichkeit eines Einbaus von fremden Gruppen wurde für monomere Aminogallane berichtet. **18** reagiert beispielsweise quantitativ mit Kohlendioxid zu **38** (Gl. 2.13).



In diesem Fall kommt es zur Insertion von Kohlendioxid in die Ga-N-Bindung, indem Stickstoff als Lewis-Base mit dem nukleophilen Kohlenstoff wechselwirkt und das Gallium als Lewis-Säure mit dem Sauerstoff.^[106] Der Einbau von CO₂ kann auch zwischen jeder Lewis-Base/Lewis-Säurepaar erfolgen (Gl. 2.14).



Ein weiterer Einbau von Kohlendioxid mit Galliumamiden erfolgte bei der 2008 publizierte Reaktion von dem Bisgallyl-substituierten Ferrocen **41** mit CO₂ zum Ferrocenophane **42** (Gl. 2.14).^[106]



3. Silylamine und Lithiumsilylamide

Die Verbindungsklasse der Silylamine bzw. der Amide ist seit 1997 bekannt. Bei Silylaminen handelt es sich um Verbindungen mit mindestens einer Stickstoff-Silizium-Bindung. Die Salze werden als Silylamide bezeichnet. Die Isolierung der ersten Silylamide wurde durch die Verwendung von polydentaten Donoren wie tmeda (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) realisiert, bei dem eingesetzten Amid handelt es sich um das Hexamethyldisilazanid. Die isolierten Struktur konnte als [(tmeda)LiN(SiMe₃)₂] beschrieben werden (Abbildung 3.1).^[107]

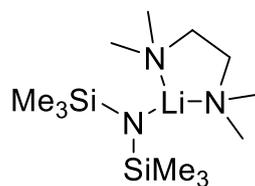
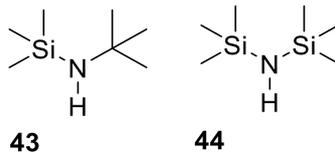


Abbildung 3.1: Struktur des Hexamethylsilazanids mit tmeda als Koordinationspartner.

Der sterische Anspruch des Hexamethyldisilazanids reicht nicht aus, um es als Monomer zu isolieren. Zum Erhalt von monomeren Lithium(silyl)amiden ist die Anwesenheit von sterisch anspruchsvollen Gruppen die wichtigste Bedingung. Zu diesen gehören unter anderem die Verbindungen [Li(THF)₃N(SiMe₂Ph)₂] und [Li(THF)₂N(SiPh₃)₂].^[17] Heute existieren eine Vielzahl an bekannten Silylaminen. Zur Erhöhung des sterischen Anspruchs können Phenylgruppen angebracht werden. Darüber hinaus kann am Siliziumatom eine raumerfüllende Gruppe, wie *iso*-Propyl, die monomere Form begünstigen.

3.1 Darstellung der Silylamine

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Silylamine wurden bis auf das *N-tert*-butyl(trimethylsilyl)amin **43** selbst synthetisiert. Abgeleitet von dem 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan **44**, welches seit Jahren erfolgreich in der Chemie für subvalente Verbindungen eingesetzt wird, wurde der Fokus auf Silylamine gelegt. Erste Versuche wurden direkt mit dem Lithium-*N-tert*-butyl(trimethylsilyl)amid nach Umsetzung mit *n*-Butyllithium durchgeführt.



Alle weiteren synthetisierten Silylamine wurden in Anlehnung an diese Amine variiert.^[108-113] So enthalten alle literaturunbekannten Amine größere, raumerfüllende Gruppen (Abbildung 3.2).

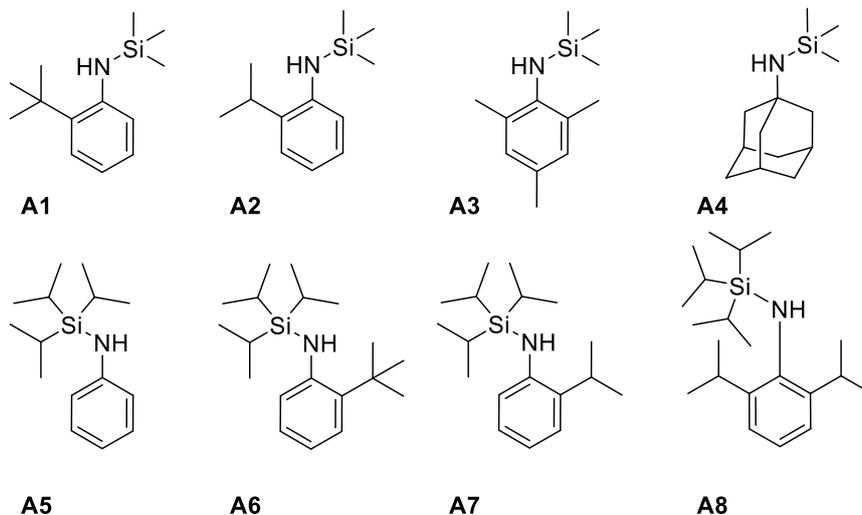
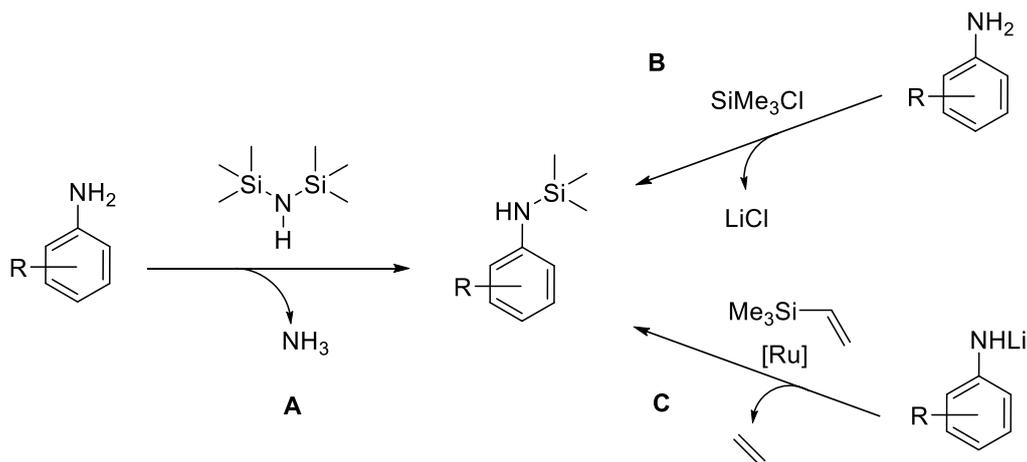


Abbildung 3.2: Überblick über die für die vorliegende Arbeit dargestellten Verbindungen. Zum besseren Überblick werden alle Amine/Amide mit dem Präfix A abgebildet und beschrieben.

Silylamine werden seit 40 Jahren eingesetzt. In der organischen Chemie finden sie den größten Einsatz als Silylierungsmittel für die Darstellung von Polyimiden aber auch für die Produktion von Keramiken basierend auf Siliziumnitriden.^[114] Die Synthese von Silylaminen kann auf mehreren Wegen erfolgen (Schema 3.1). Methode **A** beschreibt die Darstellung ausgehend aus Anilin und dem oben dargestellten Hexamethyldisilazan.

Dabei wird das gewünschte Produkt unter Rückfluss und einem Überschuss an Hexamethyldisilazan in acht bis zehn Stunden erhalten.^[115] Für die Beschleunigung der Reaktion werden in der Regel Pyridin oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel eingesetzt. Die Ausbeuten betragen bis zu 60 %.^[116]



Schema 3.1: Überblick über Darstellungsmöglichkeiten von Silylaminen.

Als Erweiterung von **A** kann das Patent von Lehnert *et al.* angesehen werden.^[114] Sie verbessern die Reaktion, indem auf das Lösungsmittel verzichtet wird. Dafür erfolgt die Reaktion bei hohen Temperaturen und mit „Wofatit 80 OK“ als Kationenaustauscher. Damit verkürzt sich die Reaktionszeit erheblich auf eine Stunde. Die zweite Darstellungsmethode (**B**) geht vom lithiierten Anilin aus, welches äquimolar mit Chlortrimethylsilan umgesetzt wird. Triebkraft dieser Reaktion ist die Salzbildung, welches als Feststoff abgeschieden und dem Gleichgewicht entzogen wird. Es sind Ausbeuten von bis zu 89 % möglich.^[108-109,113] Variante **C** beschreibt den Umsatz von Anilin mit Trimethylvinylsilan. Als Nebenprodukt entsteht dabei Ethylen, das Silylamin lässt sich mit Ausbeuten von bis zu 89 % isolieren. Allerdings lässt sich die Reaktion nicht ohne Einsatz eines Katalysators durchführen. Erst die Anwesenheit von [RuHCl(CO)(PCy₃)₂] als Katalysator mit 3–5 mol % macht die Silylierung möglich.^[111]

Die für die vorliegende Arbeit durchgeführten Synthesen der Amine erfolgten nach Methode **B**. Im Gesamtvergleich ist hier der Syntheseaufwand am geringsten. Die Charakterisierung der Amine erfolgte sowohl durch spektroskopische Untersuchungen, als auch über massenspektrometrische Methoden. Da diese keine Anomalien aufzeigen, werden die Strukturen der Amine nicht weiter diskutiert. Gesammelte Werte können dem Anhang entnommen werden.

3.2 Darstellung der Silylamide

Vor dem Austausch mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Gallium müssen die Amine in ihre Lithiumsalze überführt werden, um unter Eliminierung von LiCl zum Galliumamid zu gelangen. Entweder werden die entsprechenden Silylamine isoliert und mit *n*-Butyllithium unter Kühlung im Trockeneis/*iso*-Propanolbad lithiiert oder die Amine werden *in situ* hergestellt und ohne vorherige Aufarbeitung lithiiert. Während letztere Methode einen großen zeitlichen Vorteil bietet und die Produkte in hoher Reinheit (kristallin) erhalten werden können, wurden alle Amide nach der ersten Methode erhalten. Aufgrund dessen, dass große Mengen an Amid benötigt und eingesetzt wurden und die Silylamine viel stabiler als Silylamide in Hinblick auf Lagerung sind, wurden die Amine im ersten Schritt isoliert und dann im zweiten Schritt portionsweise lithiiert und so nach gewünschter Menge eingesetzt.

Während die Amine über Wochen und Monate stabil im Schlenkkolben gelagert werden können, so lässt sich der Zersetzung (Hydrolyse) der Lithiumamide innerhalb von Sekunden beobachten. Diese hohe Reaktivität macht es unmöglich, die erfolgreich isolierten Amide mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie zu bestätigen. In Abbildung 3.3 sind die Strukturen der isolierten Verbindungen abgebildet.

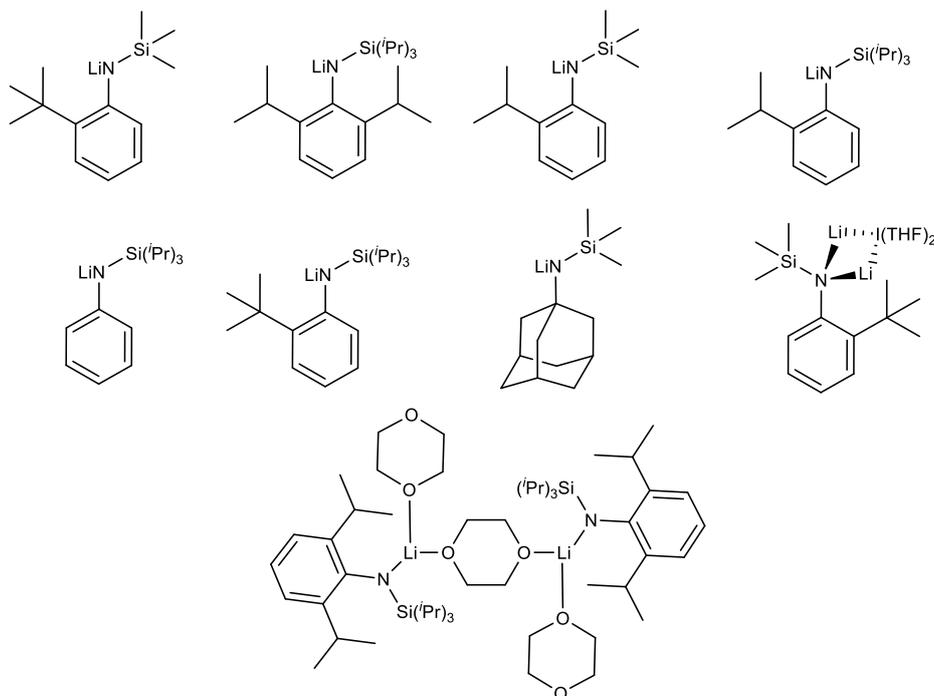


Abbildung 3.3: Überblick über isolierten Lithiumsilylamide.

Nachfolgend werden die Kristallstrukturen der isolierten Lithiumamide im Einzelnen vorgestellt sowie deren Strukturen beschrieben. Auf NMR-spektroskopische Daten wird in diesem Abschnitt nicht weiter eingegangen; alle Signale liegen in den erwarteten Bereichen. Detaillierte Informationen sind dem experimentellen Teil dieser Arbeit zu entnehmen

3.2.1 Monomere Silylamide

3.2.1.1 Röntgenstrukturanalyse von **A 9**

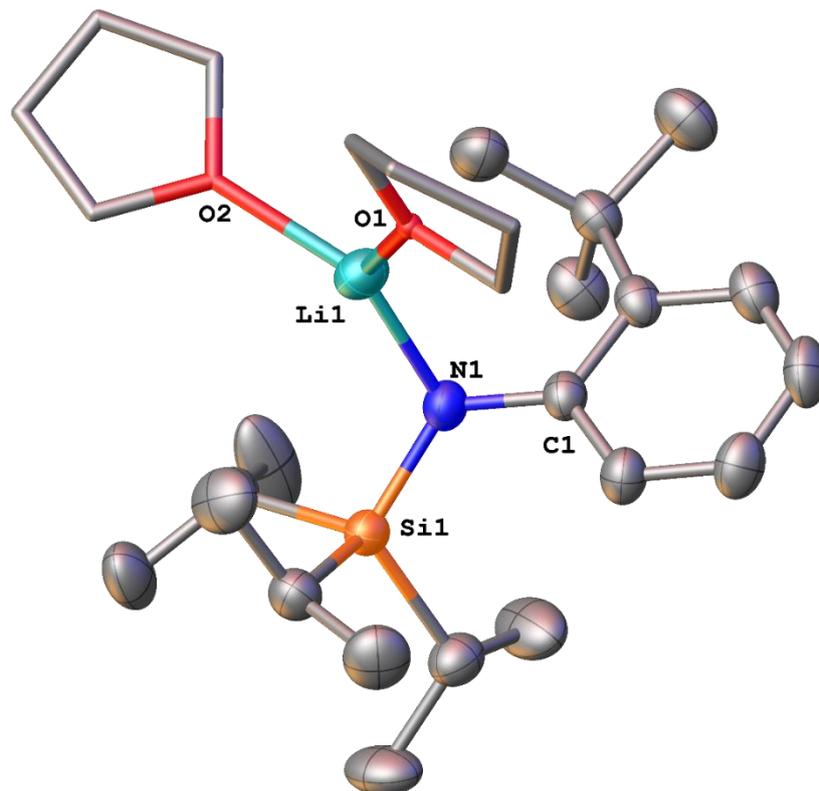


Abbildung 3.4: Molekülstruktur von **A 9**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.700(3), O1-Li1 1.954(7), O2-Li1 2.013(6), N1-Li1 1.990(6), N1-C1 1.384(4); Si1-N1-Li1 115.4(2), C1-N1-Si1 126.3(2), C1-N1-Li1 108.1(3), N1-Li1-O2 135.6(4), O1-Li1-O2 103.9(3), O1-Li1-N1 120.0(3).

A 9 kristallisiert als monomeres THF-Addukt in der Raumgruppe $P2_1$ des monoklinen Kristallsystems. Das Molekül besteht aus einem TIPS substituierten Anilid. Der Stickstoff ist direkt mit dem Lithium verbunden, die N-Li-Bindungslänge beträgt 1.990(6) Å.

Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms spannt ein verzerrt-trigonal-planares Polyeder auf und wird durch die Addition zweier THF-Moleküle gesättigt. Die Li-O-Bindungen haben eine Länge von 1.954(7) und 2.013(6) Å.

Die aufgespannte trigonal-planare Ebene ist um 48.6(1)° verdreht zur trigonal-planaren Ebene, aufgespannt durch das Amid. Die N-Si-Bindung ist 1.700(3) Å, die N-C-Bindung ist 1.384(4) Å lang. Der Li1-N1-Si1-Winkel beträgt 115.4(2)°, der Li1-N1-C1-Winkel beträgt 108.1(3)°.

3.2.1.2 Röntgenstrukturanalyse von A 10

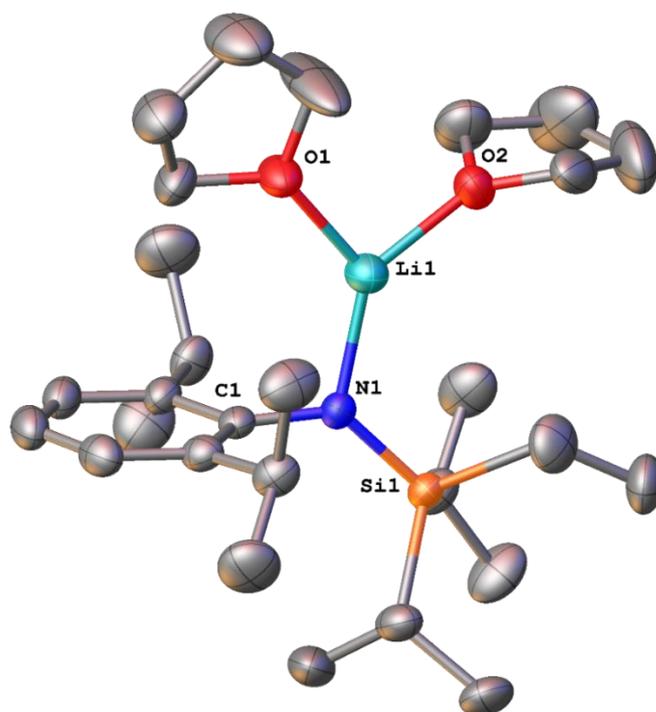


Abbildung 3.5: Molekülstruktur von **A 10**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.688(1), O2-Li1 1.930(3), N1-C1 1.395(2), N1-Li1 1.921(3), O1-Li1 1.936(3); Si1-N1-Li1 122.7(1), C1-N1-Si1 131.7(1), C1-N1-Li1 105.6(1), O2-Li1-O1 99.1(1), N1-Li1-O2 132.5(2), N1-Li1-O1 127.8(2).

A 10 kristallisiert ebenfalls als THF-Addukt. Das Monoamid kristallisiert in Form von farblosen Kristallen in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. **A 10** besteht aus einem Tri-*iso*-propylsilyl-substituierten Anilid, welches über das Stickstoffatom an einem Lithiumatom koordiniert ist. Das Lithiumatom ist umgeben von zwei weiteren THF-Molekülen. Die Li-N-Bindungslänge mit 1.921(3) Å liegt im Fehlerbereich anderer Lithiumsalzen von Silylaminen.^[117-118]

Das Stickstoffatom spannt eine verzerrt-trigonal-planare Ebene auf und die N1-Si1- und N1-C1-Bindungslängen betragen 1.688(1) bzw. 1.395(2) Å. Während der N-Si Abstand sehr gut mit Literaturwerten übereinstimmt, ist die N-C-Bindung vergleichsweise kurz.^[119-120] Der Li-N-Si-Winkel beträgt 122.6(1)°, der Li-N-C-Winkel 105.6(1)°. Auch das Lithiumatom spannt eine verzerrte trigonal-planare Ebene auf: Die Winkel betragen 99.1(1)° für (O2-Li1-O1), 132.5 (2)° für N1-Li1-O2 und 127.8(2)° für N1-Li1-O1. Die Li-O-Bindungen haben eine Länge von 1.936(3) bzw. O2-Li1 1.930(3) Å. Die beiden planaren Ebenen sind zueinander verdreht, der Winkel hierzu beträgt 14.4(1)°.

3.2.1.3 Röntgenstrukturanalyse von A 11

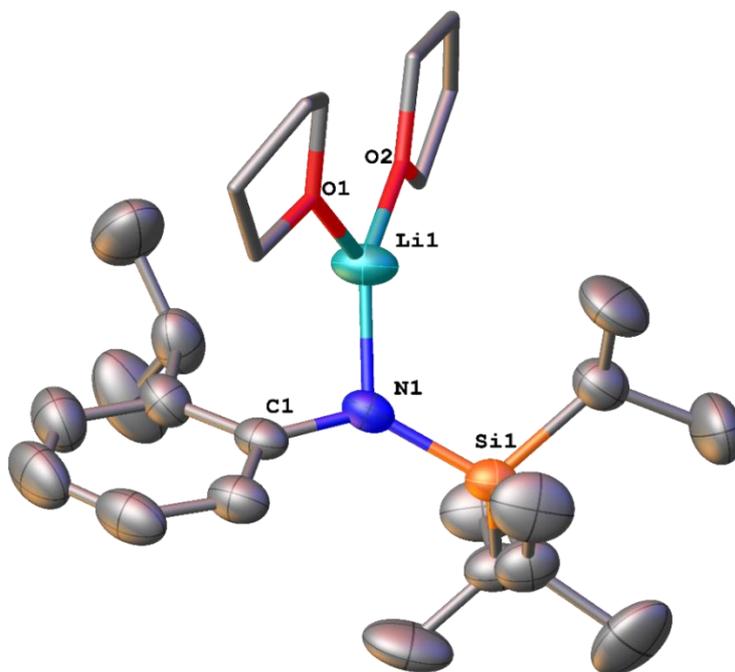


Abbildung 3.6: Molekülstruktur von **A 11**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.769(2), O1-Li1 1.953(5), O2-Li1 1.906(5), N1-C1 1.430(3), N1-Li1 1.849(5); Si1-N1-Li1 120.7(2), C1-N1-Si1 135.3(2), C1-N1-Li1 102.7(2), O2-Li1-O1 112.2(2), N1-Li1-O1 115.7(3), N1-Li1-O2 132.1(3).

Die Verbindung **A 11** kristallisiert bei -32 °C aus THF in der Raumgruppe P1 des triklinen Kristallsystems. Es kristallisiert als THF-Addukt. Die Addition von THF lässt sich durch das Lösungsmittel erklären, aber auch durch die Anwesenheit der Tri-*iso*-propylgruppe, welches aufgrund des großen Raumanspruches eine Dimerisierung verhindert. Das Monoamid zeigt eine Li-N-Bindungslänge von 1.849(5) Å.

Das Lithiumatom wird zwei weitere THF-Moleküle koordiniert. Die Li-O-Bindungen haben eine Länge von 1.953(5) und 1.906(5) Å. Die aufgespannte O-Li-O-Ebene ist um 32.9(2)° zur Si-N-C-Ebene verdreht. Die N-Si-Bindung ist 1.769(2) Å, die N-C-Bindung ist 1.430(3) Å lang. Der Li-N-Si-Winkel beträgt 120.7(2)°, der Li-N-C-Winkel beträgt 102.7(2)°.

3.2.2 Dimere Silylamide

3.2.2.1 Röntgenstrukturanalyse von **A 12**

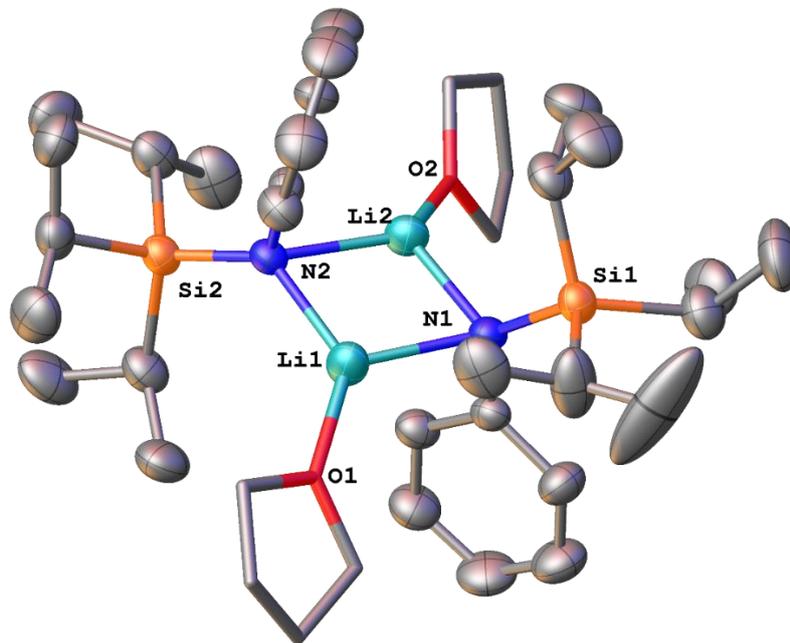


Abbildung 3.7: Molekülstruktur von **A 12**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si2-N2 1.710(2), Si1-N1 1.724(2), O2-Li2 1.920(5), O1-Li1 1.937(5), N2-Li1 2.032(6), N2-Li2 2.087(5), N1-Li1 2.094(5), N1-Li2 2.032(5); N2-Li1-N1 105.0(2), N1-Li2-N2 105.2(2), Li1-N2-Li2 74.7(2), Li2-N1-Li1 74.5(2).

A 12 kristallisiert bei -32 °C aus THF in der Raumgruppe *Pbca* des orthorhombischen Kristallsystems. **A 12** kristallisiert als Dimer. Beide Lithiumatome sind über zwei Stickstoffatome verbrückt, die trigonale Koordination wird durch ein Lösungsmittelmolekül vervollständigt. Obwohl das Amid eine Tri-*iso*-propylsilylgruppe trägt, kristallisiert es nicht als monomer. Der Grund hierfür ist auf die sterisch weniger anspruchsvollen Phenylgruppen zurückzuführen.

Der Li1-Li2-Abstand beträgt 2.499(7) Å, der N1-N2-Abstand 3.273(3) Å. Die exozyklischen Bindungen betragen 1.710(2) und 1.724(2) Å für N-Si und 1.920(5) und 1.937(5) Å für O-Li.

Diese Werte decken sich gut mit anderen literaturbekannten Dimeren.^[121-122] Die endozyklischen Bindungslängen alternieren zwischen 2.094(5) und 2.032(5) Å. Winkel sind schwach alternierend: N2-Li1-N1 105.0(2), N1-Li2-N2 105.2(2). Auch bei dieser Verbindung ist ein deutlich kleinerer Li-N-Li-Bindungswinkel als ein N-Li-N-Bindungswinkel zu beobachten. Der Ring zeigt eine leicht abgewinkelte Struktur mit einem Winkel von 7.0(3)°. Diese zusätzliche Koordination der Lithiumatome führt zu kleineren N-Li-N-Winkeln von 105.0(2) und 105.2(2)°.

3.2.2.2 Röntgenstrukturanalyse von A 13

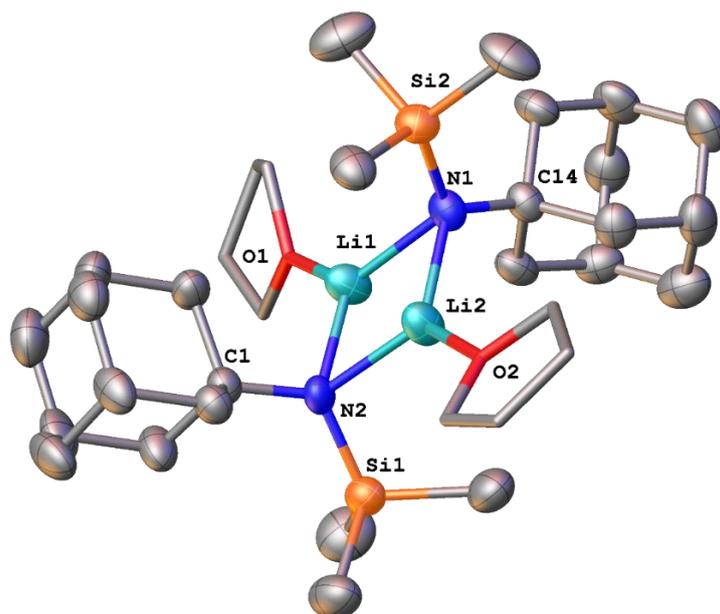


Abbildung 3.8: Molekülstruktur von **A 13**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si2-N2 1.707(4), Si1-N1 1.711(4), O2-Li2 1.953(8), O1-Li1 1.946(8), N2-Li1 2.063(11), N2-Li2 2.082(9), N1-Li1 2.065(9), N1-Li2 2.074(10); N2-Li1-N1 108.2(4), N1-Li2-N2 108.0(4), Li1-N2-Li2 71.8(4), Li2-N1-Li1 72.0(4).

Verbindung **A 13** kristallisiert bei -32 °C aus THF in der Raumgruppe P2₁/c des monoklinen Kristallsystems. Die als Dimer vorkommende Verbindung besteht aus einem Li₂N₂-Fragment, in dem jedes Lithium von einem zusätzlichen THF-Molekül abgesättigt ist. Die Lithiumatome sind über Stickstoffatome verbrückt, die trigonale Koordination wird durch ein Lösungsmittelmolekül vervollständigt.

Der Li1-Li2-Abstand beträgt 2.431(11) Å, der N1-N2-Abstand 3.353(7) Å. Die N-Li Bindungen variieren zwischen 2.063(11) und 2.082(9) Å. Im Gegensatz zu den anderen Dimeren liegt hier keine Alternanz vor, alle vier Verbindungen sind nahezu gleich lang. Die Li-N-Li-Winkel betragen 71.8(4) und 72.0(4)°. Dadurch resultieren für die N-Li-N-Winkel 108.0(4)° und 108.4(4)°. Die exozyklischen Bindungslängen betragen 1.707(4) und 1.711(4) Å für N-Si und 1.953(8) bzw. 1.946(8) Å für O-Li. Die Bindungslängen – und Winkel sind ähnlich der der vorherigen Dimere und finden große Übereinstimmungen mit den in der Literatur publizierten Kristallstrukturen.^[123]

3.2.2.3 Röntgenstrukturanalyse von A 14

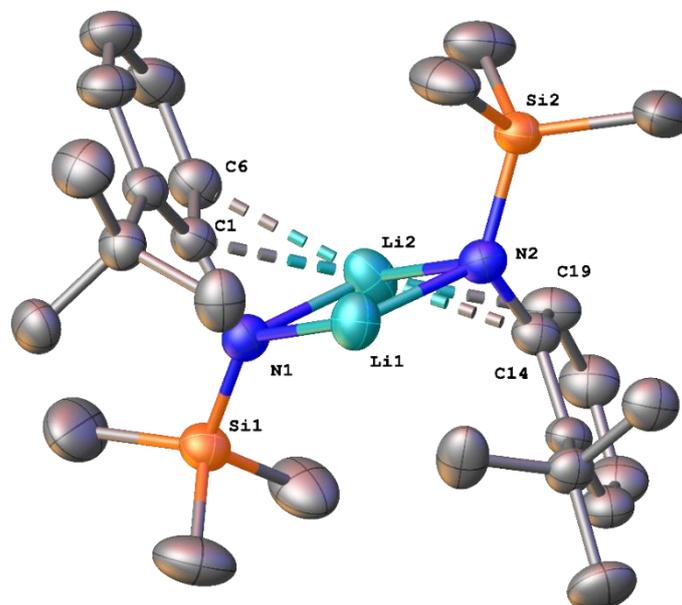


Abbildung 3.9: Molekülstruktur von **A 14**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.706(3), Si2-N2 1.707(3), N1-C1 1.420(5), N2-C14 1.407(5), N1-Li1 1.958(8), N1-Li2 1.996(9), N2-Li1 1.955(9), N2-Li2 2.076(8), Li1-Li2 2.376(12); Si1-N1-Li1 130.2(3), Si1-N1-Li2 108.9(3), C1-N1-Si1 123.8(3), C1-N1-Li1 105.7(3), C1-N1-Li2 90.3(3), Li1-N1-Li2 73.9(3), Li1-N2-Li2 72.2(3), N2-Li1-N1 110.1(4), N2-Li1-Li2 56.3(3), N2-Li2-Li1 51.6(3), N1-Li2-N2 103.9(4), Si2-N2-Li1 123.2(3), Si2-N2-Li2 110.3(3), C14-N2-Si2 124.4(3).

Die Verbindung **A 14** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe P1 des triklinen Kristallsystems, mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Es liegt als Dimer vor, in dem die Lithiumatome über zwei Stickstoffatome verbrückt sind und Li₂N₂-Ring gebildet wird. Zusätzlich wird zwischen den Phenylringen und Li₂ eine η²-Wechselwirkung aufgebaut.

Der transannulare Li1-Li2-Abstand beträgt 2.376(12) Å, wohingegen der N1-N2-Abstand mit 3.205(5) Å deutlich größer ist. Daraus resultieren für Li-N-Li Winkel von 73.9(3)° und 72.2(3)°. Die N-Li-N-Winkel sind dagegen mit 110.1(4)° und 103.9(4)° deutlich weiter. Die Li-N-Bindungen betragen für N1-Li1 1.958(8) bzw. für N1-Li2 1.996(9) Å. Diese Werte decken sich gut mit ähnlichen Dimeren.^[124] Beide Stickstoffatome sind vierfach gebunden (tetraedrisch). Für die N-Si-Bindungen lassen sich Längen von 1.706(3) Å (Si1-N2) bzw. 1.707(3) Å (Si2-N2) finden, was typisch für N-Si-Bindungen ist.^[125]

3.2.2.4 Röntgenstrukturanalyse von A 15

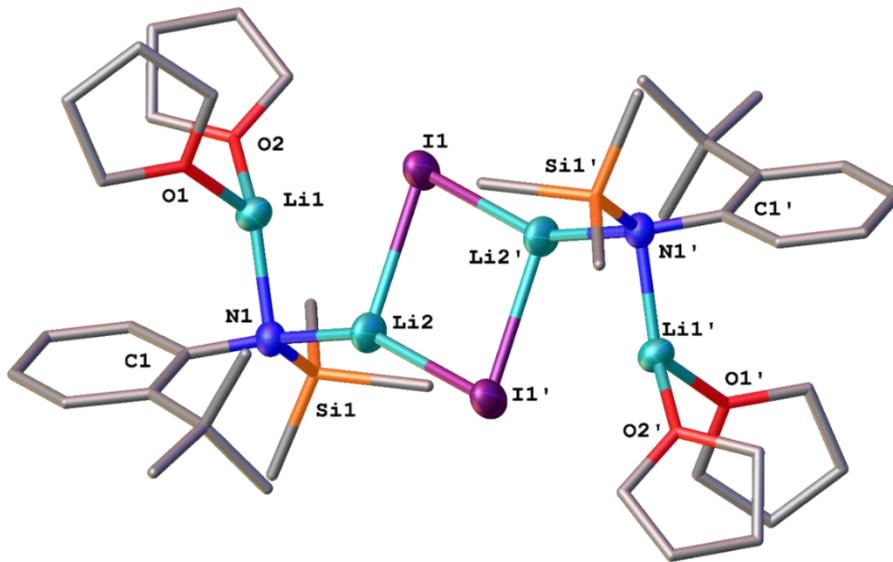


Abbildung 3.10: Molekülstruktur von **A 15**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-Li2 2.807(7), I1-Li2' 2.793(6), O1-Li1 1.984(8), O2-Li1 1.940(7), N1-Li1 2.070(6), N1-Li2 1.977(6), Si1-N1 1.718(3); Li2'-I1-Li2 78.4(2), I1-Li2-I1' 101.5(2), Si1-N1-Li1 116.5(3), Si1-N1-Li2 99.7(3), C1-N1-Si1 117.2(2), C1-N1-Li1 92.1(2), C1-N1-Li2 136.9(4), Li2-N1-Li1 90.5(3), O1-Li1-N1 121.8(4), O2-Li1-O1 100.2(3), O2-Li1-N1 126.9(4), I1'-Li2-I1 101.5(2), N1-Li2-I1 104.6(3).

A 15 kristallisiert aus THF bei -32 °C in der Raumgruppe P1 des triklinen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus einem Li₂I₂-Ring, wobei die Lithiumatome zusätzlich an je ein Stickstoff koordiniert sind. Im Vergleich zu den vergleichbaren Lithiumamiden liegt am Stickstoff durch die Addition eines Li(THF)₂-Fragments eine verzerrt-tetraedrische Koordination vor. Die N1-Li1 und N1-Li2-Bindungen sind 2.070(6) und 1.977(6) Å lang, die Li1-N1-N2-Winkel betragen 90.5(3)° und decken sich sehr gut mit Werten bekannter Verbindungen.^[126-127]

Im $\text{Li}_2\text{Li}'$ -Ring liegen der transannulare $\text{I1-I1}'$ -Abstand bei $4.337(1)$ Å und der $\text{Li2-Li2}'$ -Abstand bei $3.542(12)$ Å. Für den $\text{Li2}'\text{-I1-Li2}$ -Winkel ergibt sich ein Wert von $78.4(2)^\circ$, daraus resultiert für den $\text{I1-Li2-I1}'$ -Winkel ein größerer Wert von $101.5(2)^\circ$. Für das verzerrte Tetraeder ergeben sich die Winkel $116.5(3)^\circ$ (Si1-N1-Li1), $99.7(3)^\circ$ (Si1-N1-Li2), $117.2(2)^\circ$ (C1-N1-Si1), $117.2(2)^\circ$ (C1-N1-Si1) und $92.1(2)^\circ$ für C1-N1-Li1 .

3.2.2.5 Röntgenstrukturanalyse von A 16

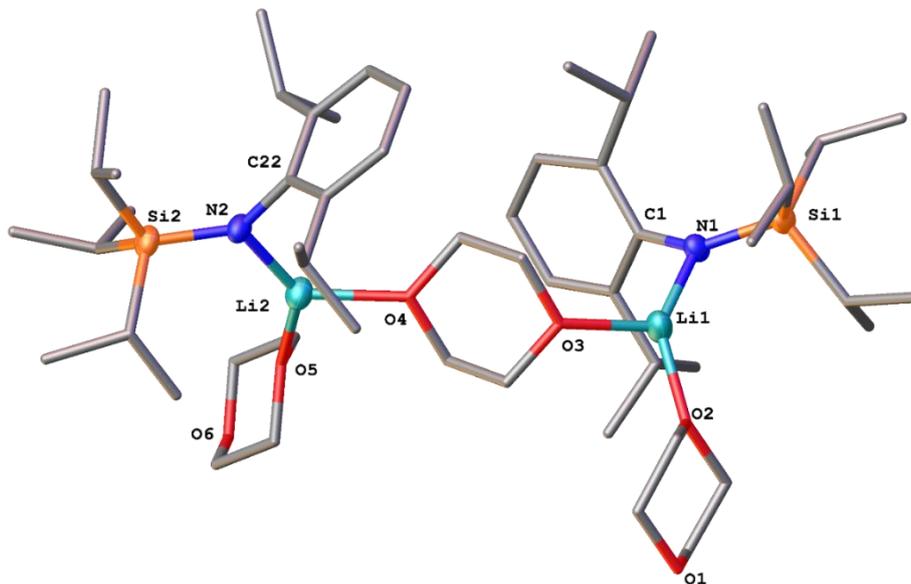


Abbildung 3.11: Molekülstruktur von **A 16**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 $1.684(2)$, Si2-N2 $1.684(2)$, O2-Li1 $1.955(5)$, O3-Li1 $1.943(4)$, O4-Li2 $1.967(4)$, O5-Li2 $1.981(5)$, N1-C1 $1.394(3)$, N1-Li1 $1.937(4)$, N2-C22 $1.402(3)$, N2-Li2 $1.916(4)$; Si1-N1-Li1 $114.2(2)$, C1-N1-Si1 $140.6(2)$, C1-N1-Li1 $105.1(2)$, Si2-N2-Li2 $121.2(2)$, C22-N2-Si2 $133.4(2)$, C22-N2-Li2 $105.1(2)$, O3-Li1-O2 $96.4(2)$, N1-Li1-O2 $141.9(2)$, N1-Li1-O3 $121.6(2)$, O4-Li2-O5 $100.0(2)$, N2-Li2-O4 $123.7(2)$, N2-Li2-O5 $135.9(2)$.

A 16 kristallisiert aus *n*-Hexan bei -32 °C in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus zwei über ein Dioxan verbrückte Lithiumamid-Fragmenten. Das Tri-*iso*-propyl substituierte Amid kristallisiert zwar aus THF als Monomer aus, in Anwesenheit von Dioxan aber als Dimer. Jedes Lithiumatom spannt eine verzerrt-trigonal-planare Ebene auf. Zusätzlich zum Stickstoff ($1.937(4)$ und $1.916(4)$ Å) und zum verbrückenden Dioxan (O3-Li1 $1.943(4)$ und O4-Li2 $1.967(4)$ Å) wird das Lithium durch ein terminales Dioxan gesättigt.

Die Bindungslängen hier betragen für O2-Li1 1.955(5) Å und für Li2-O5 1.981(5) Å. Diese Li-O_(Dioxan) Bindungslängen sind sehr gut vergleichbar mit den Li-O_(THF)-Bindungen aus den vorher Beschriebenen Verbindungen und decken sich mit anderen vergleichbaren Verbindungen.^[128-129] Die Stickstoffatome sind dreifach gebunden und spannen ebenfalls eine verzerrt-trigonal-planare Ebene auf. Der Li-N-C-Winkel beträgt 105.16(19) bzw. 133.4(2)°, der Li1-N1-Si1-Winkel beträgt 114.2(2)° bzw. 121.2(2)°.

3.2.3 Trimere Silylamide

3.2.3.1 Röntgenstrukturanalyse von A 17

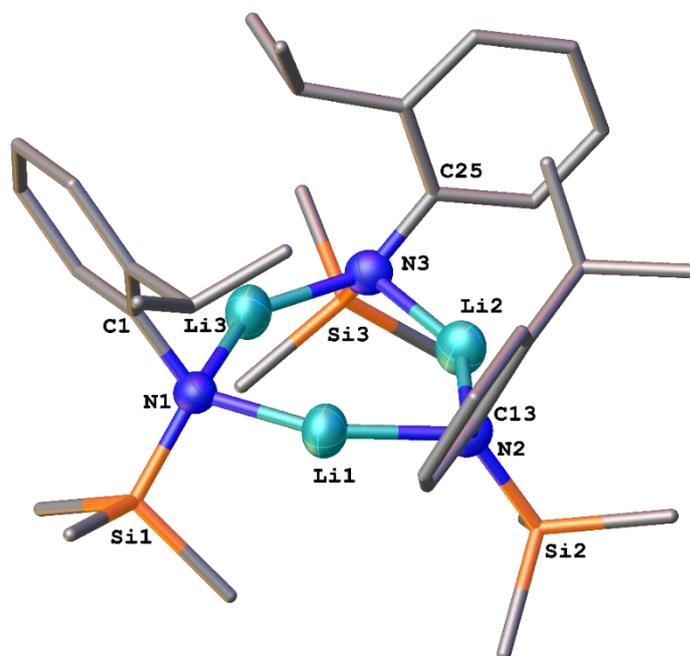


Abbildung 3.12: Molekülstruktur von **A 17**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.713(4), Si2-N2 1.716(4), Si3-N3 1.718(5), N1-C1 1.423(5), N1-Li1 1.959(9), N1-Li3 2.014(11), N2-C13 1.402(6), N2-Li1 2.014(9), N2-Li2 1.932(11), N3-C25 1.429(6), N3-Li2 2.027(10), N3-Li3 1.944(10); N1-Si1-C11 106.1(2), N1-Si1-C12 113.6(3), N1-Si1-C10 114.9(3), C11-Si1-C10 108.6(3), C12-Si1-C11 107.0(3), C12-Si1-C10 106.3(4), C13-N2-Si2 115.9(3), C1-N1-Si1 114.6(3), C25-N3-Si3 116.1(3), Si1-N1-Li3 128.1(4), Si1-N1-Li1 102.8(3), Si2-N2-Li2 101.9(3), Si2-N2-Li1 127.8(3), Si3-N3-Li2 125.4(3), Si3-N3-Li3 102.0(4), Li1-N1-Li3 94.2(4), Li3-N3-Li2 96.6(4), Li2-N2-Li1 92.9(4), N2-Li2-N3 145.2(5), N3-Li3-N1 143.2(5), N1-Li1-N2 147.5(6).

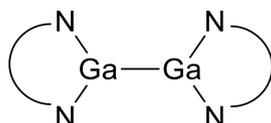
Verbindung **A 17** kristallisiert als Trimer bei -32 °C aus THF in der Raumgruppe P1 des triklinen Kristallsystems. Das Trimer besteht aus einem sechsgliedrigen Ring und zeigt strukturelle Ähnlichkeiten zur Verbindung $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ mit Li-N Bindungslängen zwischen 1.94 und 2.03 Å , wobei sich eine längere Bindung immer mit einer kürzeren abwechselt.

Sowohl die N-Si-Bindungslängen mit 1.71 Å , als auch die N-C-Bindungslänge mit 1.42 Å liegen in den erwarteten Bereichen und finden große Übereinstimmungen mit der Literatur. Die aufgespannten N-Li-N-Winkel betragen $145.2(5)^\circ$ für N2-Li2-N3, $143.2(5)^\circ$ für N3-Li3-N1 und $147.5(6)^\circ$ für N1-Li1-N2. Alle drei Stickstoffatome sind vierfach gebunden. Jeweils zwei Lithiumatome im Ring sowie SiMe_3 -Gruppe und Phenylring. Die endozyklischen N-Li-N-Winkel betragen im Mittel $94.6(10)^\circ$. Damit weichen sie deutlich von der Planarität ab und sie sind nahezu rechtwinklig.

Die Bildung von agostischen $\text{Li} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkung werden von den sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylgruppen begünstigt. Am Siliziumatom herrscht eine partial δ^+ -Ladung, an der Methylgruppe eine δ^- -Ladung, was zur Ausbildung einer Wechselwirkung mit dem elektropositiven Lithium führt.

4. Tetra(amino)digallane

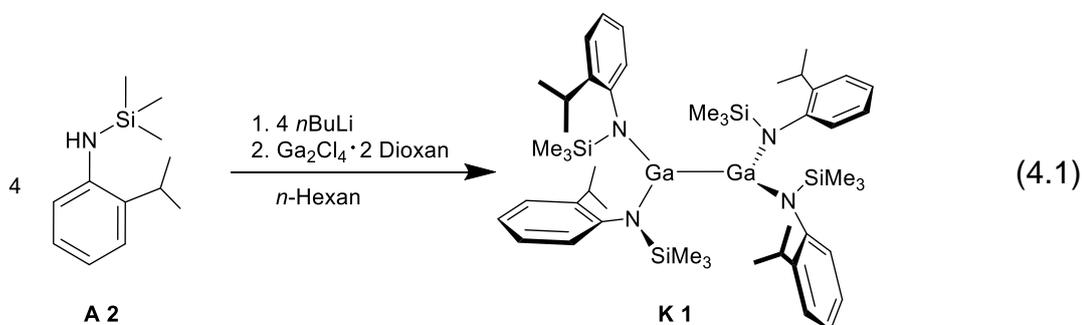
Bislang existieren nur sehr wenige Aminodigallane, bei denen es sich hauptsächlich um disubstituierte Digallane mit Chelatsubstituenten handelt. Diese sind vom Typ Ga_2R_2 , wobei jedes Galliumatom an zwei Stickstoffatome gebunden ist.



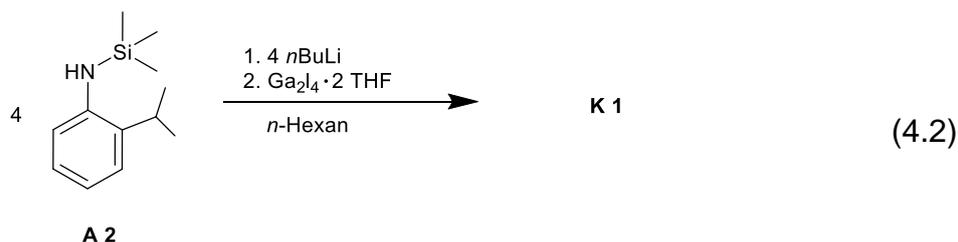
Durch Derivate des Diaminopropan^[48] bzw. des Acenaphthens^[69] konnten bisher Strukturen erhalten werden. Vom Typ Ga_2R_4 sind bisher noch weniger Beispiele bekannt. Bislang existiert nur die Struktur von Ga_2tmp_4 . Dessen Reaktion ging aber nicht durch die Umsetzung von Lithium-tmp mit $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan aus. Es wurde aus der Umsetzung von tmp_2GaCl mit Kalium als Reduktionsmittel erhalten.^[57] In diesem Kapitel wird diese Reihe erweitert und die Reaktionen von Gallium(II)halogeniden mit Silylamiden beschrieben.

4.1 Reaktionen

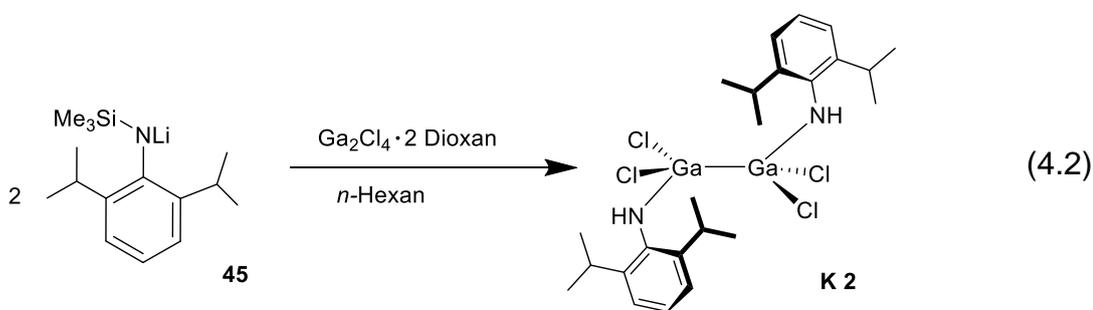
Die Umsetzung des $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan mit weiteren Lithiumsilylamiden sollte zur Isolierung weiterer Digallane führen. Dabei wurden Reaktionsbedingungen variiert sowie verschiedene Lithiumamide eingesetzt. Aus der 4:1 Umsetzung von **A 2** zu Gallium(II)chlorid über Nacht ließ sich **K 1**, das Tetrakis[2-*iso*-propylphenyl-(trimethylsilyl)amino]digallan, isolieren (Gl. 4.1).



Auch die Variation der Galliumquelle, nämlich $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ führte mit dem Umsatz von **A 2** zum oben beschriebenen Digallan (Gl. 4.2).



Aus der Umsetzung von Lithium-2,6-Diisopropylphenyltrimethylsilylamid mit Gallium(II)-chlorid konnten wenige Kristalle von **K 2** als Nebenprodukt erhalten werden. Hierbei handelt es sich um das Ga_2Cl_4 , an das zwei Anilide koordinieren. Es fand bei dieser Reaktion ein Donoraustausch (Gl. 4.2) statt, die Reaktion wurde bei 0°C durchgeführt.



Wiederholte Versuche mit verkürzter Reaktionszeit führten bisher nicht zum Erhalt von Tetrakis(amino)digallanen. Weder durch die Variation der Temperatur, noch durch die Veränderung der Reaktionsdauer konnten Kristallstrukturen von weiteren tetrasubstituierten Digallanen erhalten werden. Da die Bildung von farblosem Feststoff beobachtet werden konnte, ist davon auszugehen, dass sich mehrfachsubstituierte Digallane gebildet haben. Die Analyse des Feststoffes bestätigte die stöchiometrische Bildung von Lithiumchlorid, welches das Produkt aus der Umsetzung von Gallium(II)chlorid mit Lithiumamid ist.

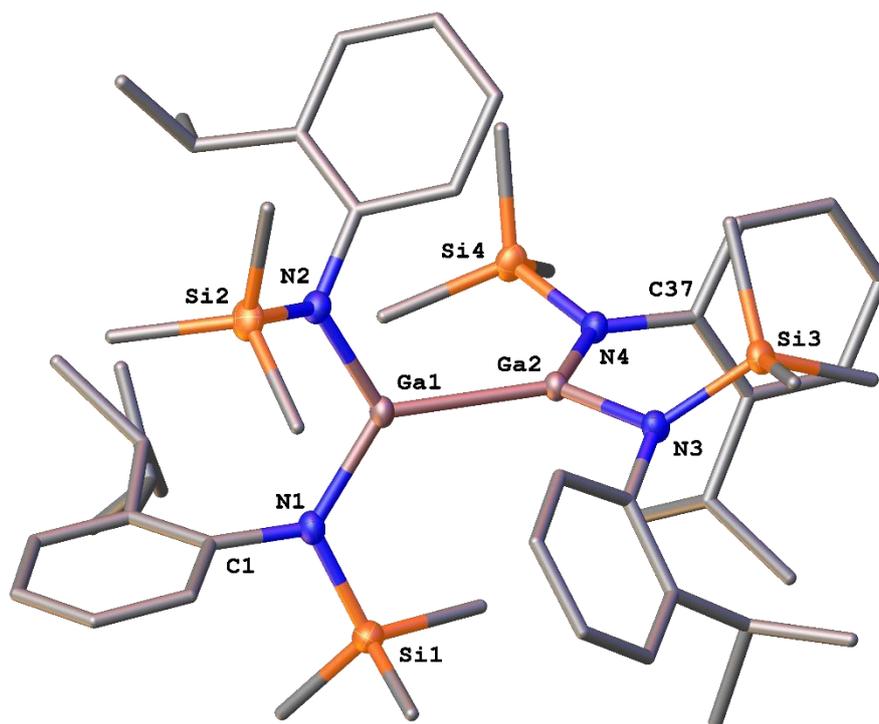
4.1.1 Röntgenstrukturanalyse von **K 1**

Abbildung 4.1: Molekülstruktur von **K 1**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Ga2 2.451(1), Ga1-N1 1.871(2), Ga1-N2 1.885(2), Ga2-N3 1.879(2), Ga2-N4 1.866(2), Si1-N1 1.746(2), Si2-N2 1.744(2), Si3-N3 1.754(2), Si4-N4 1.751(2), N1-C1 1.437(3), N2-C13 1.440(3), N3-C25 1.451(3), N4-C37 1.434(3); N1-Ga1-Ga2 124.2(1), N1-Ga1-N2 118.7(1), N2-Ga1-Ga2 117.0(1), N3-Ga2-Ga1 119.2(1), N4-Ga2-Ga1 122.7(1), N4-Ga2-N3 117.9(1).

Die Verbindung **K 1** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Das Molekül besteht aus zwei Galliumatomen, die ein Digallan bilden. Jedes Galliumatom ist dabei von zwei Substituenten umgeben. Jedes Galliumatom ist dreifach gebunden und liegt in einer gewinkelten Geometrie vor. Die Ga-Ga-Bindungslänge liegt mit $2.451(4)\text{ Å}$ im erwarteten Bereich und deckt sich mit vergleichbaren Digallanen.^[52] Die Ga-N-Bindungen liegen im Durchschnitt bei $1.875(13)\text{ Å}$ und zeigen keine Anomalien. Auch für die Stickstoffatome liegt eine Dreifachbindung vor, das aufgespannte Ebene ist ein verzerrt-trigonal planare Ebene. Die N-Ga-N-Ebenen stehen zueinander in einem Winkel von $93.5(1)^\circ$, sie stehen also fast orthogonal zueinander. Die aufgespannten N-Ga-N-Winkel betragen $118.7(1)^\circ$ und $117.9(1)^\circ$ und weichen nur merklich vom idealen trigonalen planaren Bindungswinkel von 120° ab.

4.1.2 Röntgenstrukturanalyse von **K 2**

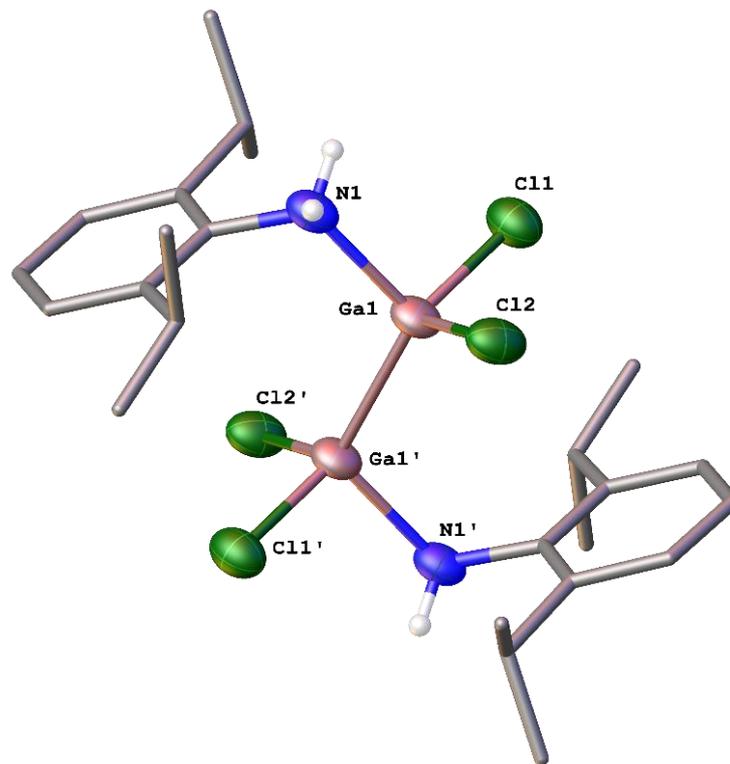


Abbildung 4.2: Molekülstruktur von **K 2**. Die C-H-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Ga1' 2.403(1), Ga1-Cl2 2.201(2), Ga1-Cl1 2.194(2), Ga1-N1 2.067(5); N1-Ga1-Ga1' 112.2(1), Cl1-Ga1-Cl2 106.3(1), N1-Ga1-Cl2 98.9(2), N1-Ga1-Cl1 100.0(2), Cl2-Ga1-Ga1' 118.0(1), Cl1-Ga1-Ga1' 118.0(1).

Die Verbindung **K 2** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $P1$ des triklinen Kristallsystems. Bei der Verbindung handelt es sich um Ga_2Cl_4 mit zwei Anilinmolekülen als Donoren. Die Ga-Ga-Bindungslänge liegt mit $2.403(1)\text{ Å}$ im erwarteten Bereich und deckt sich nahezu mit dem von Beamish *et al.* publizierten $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ Dioxan}$.^[130] Auch die Ga-Cl-Bindungen mit $2.201(2)$ bzw. $2.194(2)\text{ Å}$ liegen im erwarteten Bereich. Verglichen zum Dioxan-stabilisierten Digallan sind die Ga-Cl-Bindungen ein wenig länger. Aufgrund dessen, dass hier über ein Stickstoffatom stabilisiert wird, ist die Ga-Donor-Bindungslänge erwartungsgemäß kürzer ($d_{\text{Ga1-N1}} 2.067(5)\text{ Å}$). Die Galliumatome sind vierfach gebunden und spannen ein verzerrt-tetraedrisches Polyeder auf.

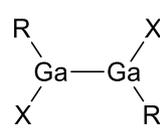
4.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von **K 2**

Im ^1H -NMR-Spektrum von **K 2** sind im aromatischen Bereich zwei Signalgruppen bei $\delta = 6.88$ und 6.79 ppm zu sehen. Ersteres Signal mit einem Integral von 2H lässt sich den Wasserstoffatomen an der *meta*-Position zuordnen, das zweite Signal mit einem Integral von 1H dem Wasserstoffatom in der *para*-Position. Die Stickstoff-Protonen sind im Spektrum bei $\delta = 5.38$ ppm sichtbar, sie besitzen ein Integral von 2H. Die zwei iso-Propylgruppen erzeugen bei $\delta = 2.69$ ppm ein Septett mit einem Integral von 2H. Die Protonen der CH_3 -Gruppen sind im Spektrum bei $\delta = 1.04$ ppm mit einem Integral von 12H zu sehen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die tertiären Kohlenstoffatome bei $\delta = 147.6$ und 145.3 ppm zu sehen, gefolgt von den restlichen aromatischen Kohlenstoffatomen ($\delta = 128.9$ und 125.0 ppm). Die Kohlenstoffatome der TIPS-Gruppe erzeugen die Signale bei $\delta = 28.9$ und 23.8 ppm. Das ^{71}Ga -NMR-Spektrum zeigt das dazugehörige Signal bei $\delta = -248$ ppm.

5. Heteroleptische Digallane

Bei heteroleptischen Digallanen handelt es sich um Digallane mit mindestens zwei verschiedenen Substituenten. Dabei können die Substituenten variieren, es wurden bisher Strukturen silyl- und alkylsubstituierter Digallane erhalten (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Heteroleptische Digallane.

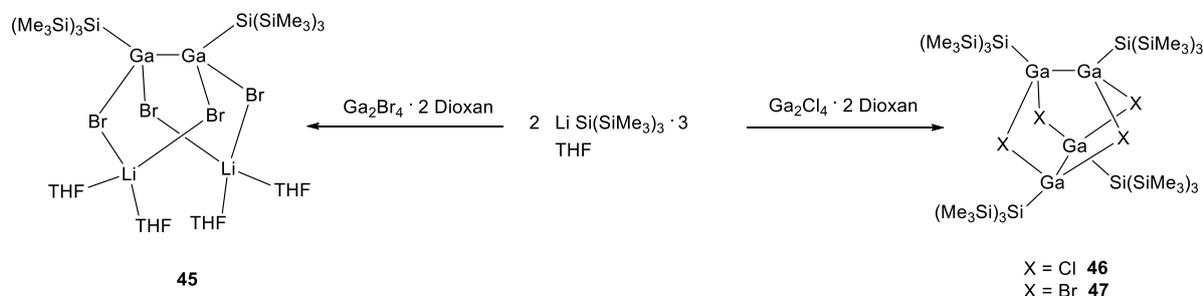
Allgemeine Formel	 / R / D / M ⁺ / M ³⁺	X	Literatur
	Si(Me ₃ Si) ₃	Cl, Br	[50,53]
	C(Me ₃ Si) ₃	Br, I	[36]
	Si ^t Bu ₃	Cl	[51]
	C ₆ H ₂ -2,4,6- ^t Bu ₃	Cl	[131]
	C ₆ H ₃ -2,6-(dipp) ₂	I	[132]
	C ₆ H ₃ -2,6-(C ₆ H ₂ -2,4,6- ⁱ Pr ₃) ₂	I	[133]
	(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr)NCN(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr)	I	[134]
	(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr)NC(^t Bu)N(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr)	I	[134]
	(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr)NC(Me)N(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr)	I	[134]
	(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr)NC ₂ N(C ₆ H ₃ -2,6- ⁱ Pr)	Br, I	[135]

Für die Erweiterung der obigen Tabelle wurden Digallane mit Lithiumsilylamiden umgesetzt. Bislang sind nur wenige heteroleptische Aminodigallane bekannt. Bei diesen handelt es sich ausschließlich um Bis(diazabutadienyl)- und Bis(amidinato)digallane. Bei beiden Substituenten handelt es sich um Chelatgruppen. Strukturen von Digallanen mit chelatfreien Substituenten sind bisher nicht erforscht und sind Hauptgegenstand dieses Kapitels.

5.1 Reaktionen

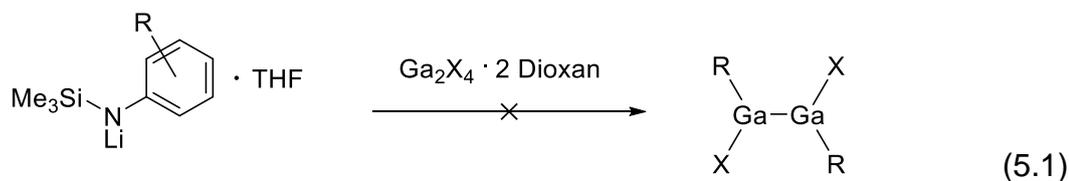
Die Umsetzung von Ga₂Cl₄ · 2 Dioxan mit zwei bzw. vier Äquivalenten an Substituenten in *n*-Hexan führt unter Salzeliminierung zu di- bzw. tetrasubstituierten Digallanen. Die Besonderheit dieser Verbindungen ist, dass die eingesetzten Substituenten eine Dimerisierung ermöglichen.

Neben der Wahl der Reste ist entscheidend, ob eine Aggregation mit oder ohne Salz erfolgt. Der Umsatz von Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid mit $\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot 2$ Dioxan ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) führte sowohl zum Digallan **45** als LiBr-Addukt, aber auch zu den Käfigstrukturen **46** und **47** (Schema 5.1).



Schema 5.1: Bildung von **45**, **46** und **47**.^[136]

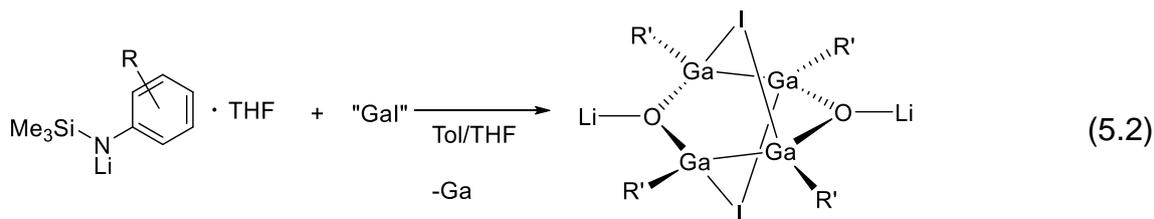
In der vorliegenden Arbeit wurden analoge Reaktionen mit den Lithiumsilylamiden durchgeführt. Während aus der Umsetzung von $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Dioxan mit dem Li-Salz im Verhältnis 1:4 tetrasubstituierte Aminodigallane erhalten werden konnten, war die Isolation von zweifach substituierter Digallanen nicht möglich (Gl. 5.1). In den Spektren aus $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten sind Signale mit dem Aufspaltungsmuster von Silylamiden erkennbar, jedoch war eine komplette Charakterisierung nicht durchführbar.



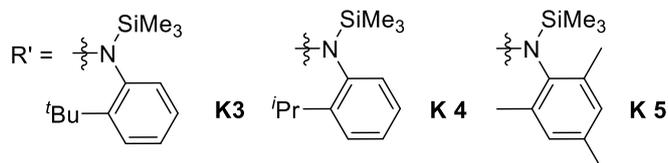
$\text{R} = \textit{i}\text{Pr}, \textit{t}\text{Bu}, \text{Me}$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Interessanterweise können analoge, käfigartige Cluster aus dem Green'schen „Gal“ und der 1:1 Umsetzung mit einigen in Kapitel 3 vorgestellten Lithiumsilylamiden erhalten werden (**K 3**, **K 4**, **K 5**). So können, an dieser Stelle, die Kristallstrukturen von vier Käfigstrukturen vorgestellt werden. Die erhaltenen Verbindungen werden typischerweise in einem Lösungsmittelgemisch von 3 Teilen Toluol und 2 Teilen THF zur Reaktion gebracht. Dabei werden die Reaktionspartner zeitnah dargestellt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt (Gl. 5.2).

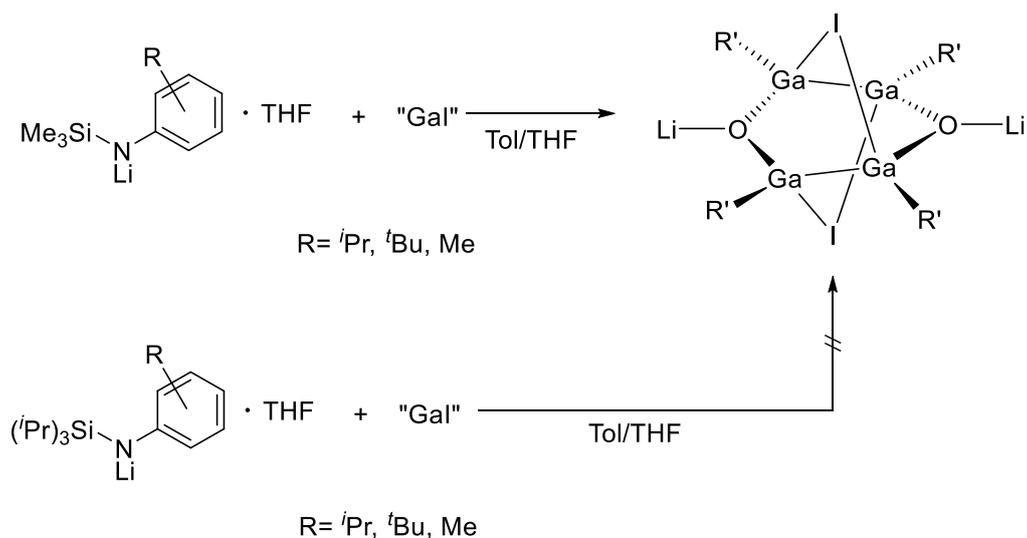


R = *i*Pr, *t*Bu, Me



Die isolierten Cluster zeigen große Gemeinsamkeiten mit den in der Einleitung vorgestellten Strukturen **15** und **16**, diese bestehen aus zwei verbrückten heteroleptischen Digallaneinheiten, die über Iod und Oxido verbrückt sind. Im Falle von **15** und **16** sind es Chlorid- bzw. *tert*-Butanolat-Substituenten. Des Weiteren können die Verbindungen **K 3-K 5** als Kombination beider Strukturen beschrieben werden. Während in **15** die Digallaneinheiten nahezu parallel zueinanderstehen und in **16** fast exakt kreuzförmig, zeigen **K 3-K 5** eine leichte Torsion zueinander.

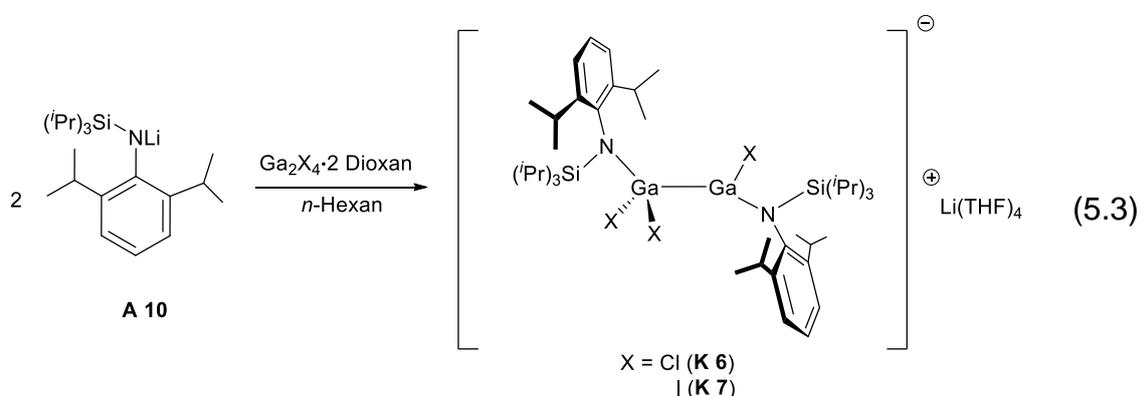
Die Kombination aus richtigem Raumanpruch der Substituenten sowie die Anwesenheit von Lithium (bedingt durch das Amid) begünstigen die Bildung der Verbindungen **K 3-K 5** in besonderem Maße. Im Vergleich dazu führen Umsetzungen mit Tri-*iso*-propyl substituierten Amiden nicht zu käfigartigen Strukturen. Hier ist der Raumanpruch der TIPS-Gruppe deutlich zu groß (Schema 5.2).



Schema 5.2: SiMe_3 -substituierte Amide führen zu Käfigstrukturen, $\text{Si}(\textit{i}\text{Pr})_3$ -substituierte nicht.

Aus den Umsetzungen von „Gal“ mit $\text{Si}(\textit{i}\text{Pr})_3$ -substituierten Amiden gehen Strukturen von Ga(III)amide hervor. Bei Reaktionen mit dem Green'schen „Gal“ tritt zu gewissen Teilen immer eine Disproportionierung auf. $\text{Si}(\textit{i}\text{Pr})_3$ -substituierte Amide sind zu sperrig, sodass die Bildung des Käfigs nicht wie oben erfolgen kann und stattdessen Aminoderivate des dreiwertigen Galliums erhalten werden (Siehe Kapitel 7).

In Kapitel 4 wurde die Synthese eines Tetrakis[amino]gallans durch Umsetzungen von Ga(II)halogeniden mit einem TMS-substituierten Amid beschrieben. Eine Vergrößerung des Raumanpruchs, die Anbringung von TIPS-Gruppen, hat zu Folge, dass maximal zwei Silylamidogruppen am Digallan binden (Gl. 5.3).



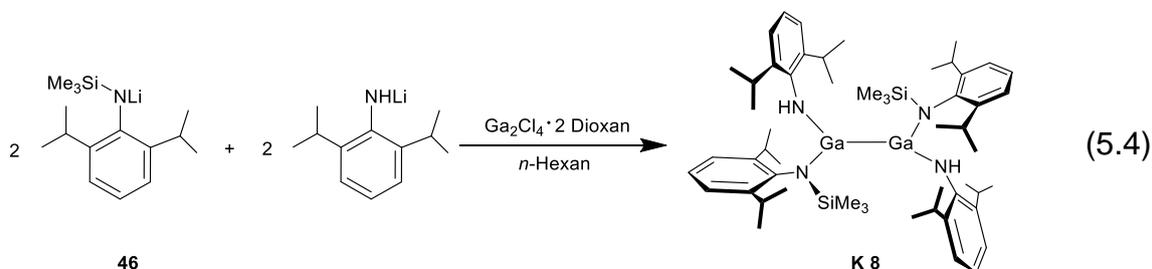
Die Kristallstrukturen von zwei weiteren heteroleptischen Digallanen konnte beschrieben werden. Als Amid mit zwei Tri-*iso*-propylgruppen wurde **A 10** jeweils mit

den Ga(II)halogeniden umgesetzt. Aus dem THF-Extrakt konnten **K 6** und **K 7** erhalten werden.

Nachdem aus einer 1:1 Umsetzung keine Kristallstrukturen erhalten werden konnten, wurde das Reaktionsverhältnis sukzessive zu Gunsten der Lithiumamide erhöht. Schließlich gingen aus den 2:1 sowie 4:1 Verhältnis (Amid zu Gallan) Aminsubstituierte Halogendigallanate hervor. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, dass sich durch die zusätzliche Koordination von LiX (X = Cl, I) die anionische Varianten des Gallans bilden.

Spektroskopische Untersuchungen zeigten aber, dass die Verbindung in Lösung nicht anionisch vorliegt, vielmehr sorgt das zusätzliche LiX für eine bessere Kristallisation. Das THF, welches in den vorherigen Reaktionen nicht eingesetzt wurde, wirkt sich als Lösungsmittel mit Donoreigenschaften zusätzlich positiv auf das Kristallisationsverhalten aus. Die Durchführung der Synthese unter THF-freien Bedingungen führte nicht zu kristallinen Verbindungen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass mehrere Spezies nebeneinander in der Lösung vorliegen müssen, jedoch konnte eine genaue Identifizierung der Produkte nicht durchgeführt werden.

In der Bachelorarbeit von M. Nathusius konnte im Rahmen dieser Dissertation die Bildung eines Tetra(amino)-substituierten Digallans **K 8** beschrieben werden.^[137] Dessen Bildung ist das Resultat einer unvollständigen Silylierung des Trimethylsilylsubstituierten Di-*iso*-propylanilins. Die Frage nach der Reproduzierbarkeit von **K 8** über andere Wege führte zur Umsetzung von Ga₂Cl₄ · 2 Dioxan mit je äquimolarer Menge an Lithium-2,6-Di-*iso*-propylanilid und Lithium-2,6-Di-*iso*-propylphenyl(trimethylsilyl)amid (**46**) (Gl. 5.4).



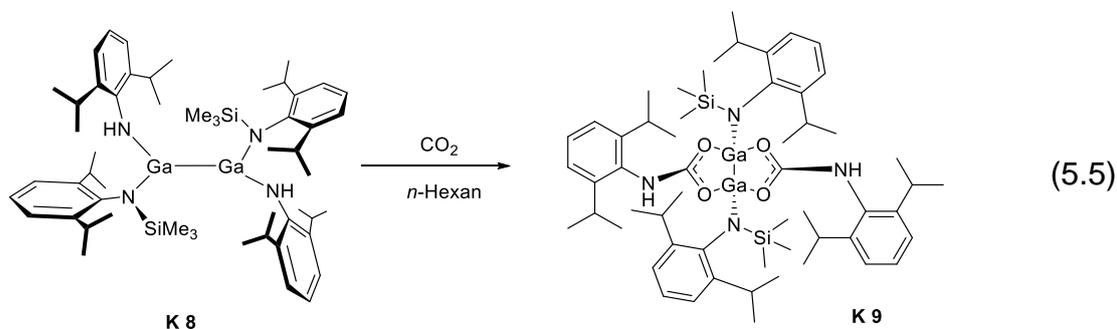
Durch die simultane Zugabe von Lithiumsalzen bei -78 °C zur Digallan-Suspension in *n*-Hexan konnte so die Ausbeute auf 24 % erhöht werden.

Aus der 4:1 Reaktion von Lithium-2,6-Di-*iso*-propylphenyl-(trimethylsilyl)amid mit Ga_2Cl_4 konnte das erwartete Tetrakis(amino)digallan nicht erhalten werden. NMR-Untersuchungen zeigen zwar für das Silylamid typische Signale, jedoch konnte eine genaue Charakterisierung nicht durchgeführt werden.

5.1.1 Reaktionen von **K 8** mit CO_2 und KO^tBu

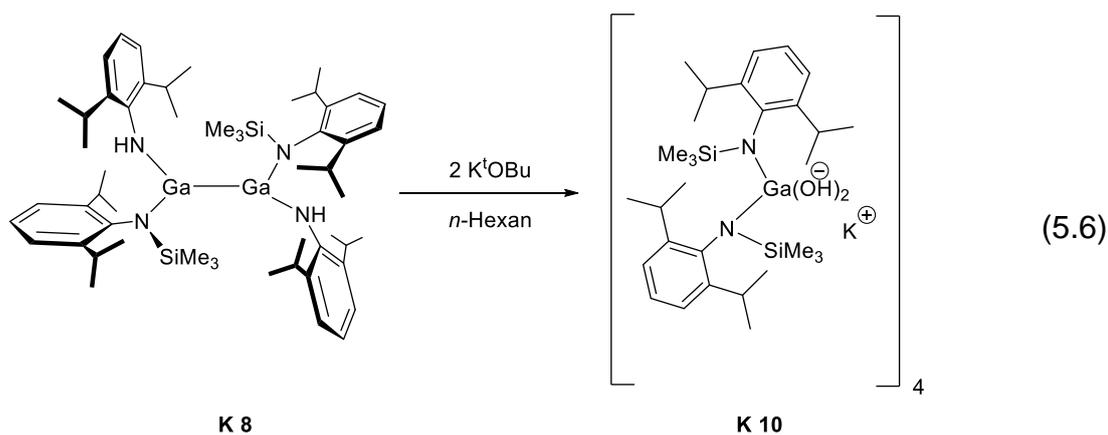
Aufgrund der Substitution von **K 8** durch zwei verschiedene Gruppen stellt sich die Frage über dessen Reaktivität gegenüber Kohlenstoffdioxid und Kalium-*tert*-butanolat.

Kristalle von **K 8** wurden in *n*-Hexan gelöst und diese bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Überschuss an Trockeneis versetzt. Beim Auftauen auf Raumtemperatur begann die Lösung sich leicht zu trüben, woraufhin die Reaktionslösung spektroskopisch untersucht wurde. Nachdem keine Veränderungen im ^1H -Spektrum zu sehen waren, wurde erneut Trockeneis zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Aufkonzentrieren auf ca. 15 mL und Lagern bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ wurden mehrere Kristalle von **K 9** (Gl. 5.5) erhalten.



Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, dass sich zwei CO_2 -Einheiten zwischen Digallan und Anilid eingelagert haben. Vor der Umsetzung lag das Gallium dreifach gebunden vor, in **K 10** liegt dagegen eine vierfache Koordination vor. Das Interessante an der Verbindung ist die Tatsache, dass sich das CO_2 selektiv eingelagert hat.

Da der Einsatz von CO₂ zu dessen selektiver Insertion führte, wurde **K 8** in einer weiteren Reaktion mit Kalium-*tert*-butanolat umgesetzt, um eine Deprotonierung an den Stickstoffatomen zu realisieren. Anstelle einer Deprotonierung bildete sich ein [OH-Ga-OH-K]₄-Gerüst, wobei an jedem Galliumatom die Koordination zweier 2,6-Di-*iso*-propylphenyl(trimethylsilyl)amide vorliegt (Gl. 5.6).



Für die Reaktion wurden Kristalle von **K 8** in *n*-Hexan gelöst und bei -78 °C mit Kalium-*tert*-butanolat im Verhältnis von 1:2 umgesetzt. Das Auftauen erfolgt langsam ohne das Trockeneisbad zu entfernen – es wurde für insgesamt acht weitere Stunden gerührt. Das Entfernen des Lösungsmittels sowie aller volatilen Bestandteile und eine anschließende Extraktion mit *n*-Hexan ließ wenige Kristalle von **K 10** wachsen.

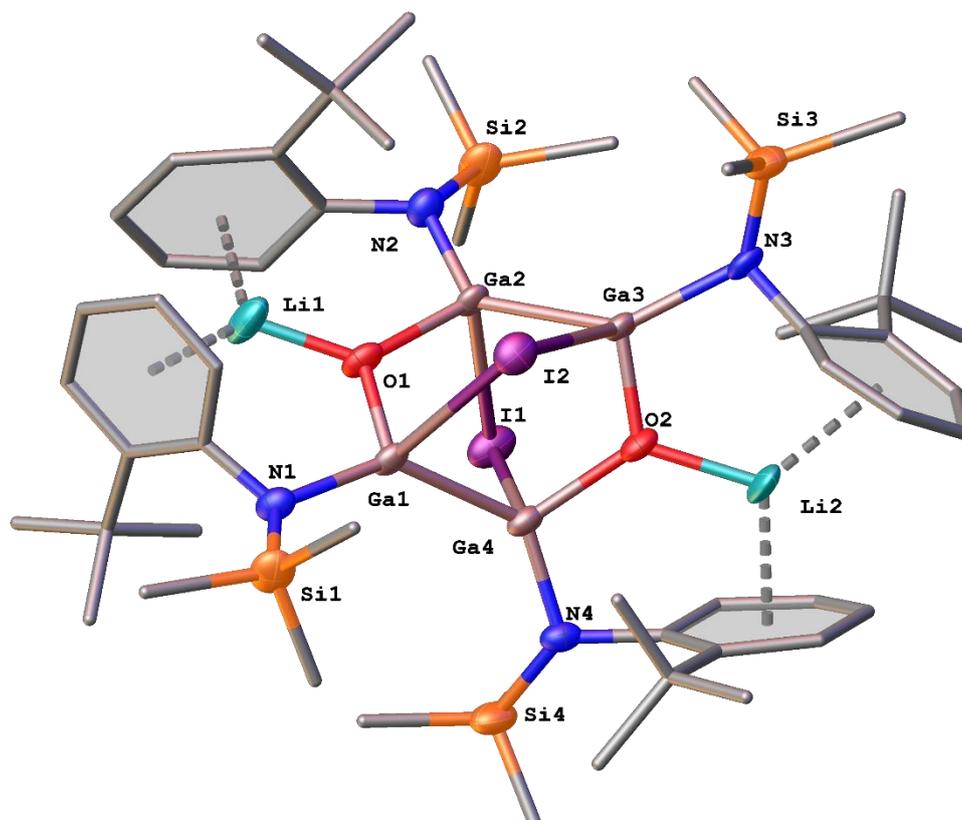
5.1.2 Röntgenstrukturanalyse von **K 3** – **K 5**

Abbildung 5.1: Molekülstruktur von **K 3**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-Ga2 2.896(2), I1-Ga4 2.710(2), I2-Ga1 3.018(2), I2-Ga3 2.908(2), Ga2-Ga3 2.424(2), Ga1-Ga4 2.429(2), Ga2-O1 1.970(11), Ga1-O1 1.707(8), Ga2-N2 1.748(11), Ga1-N1 1.998(13), Ga1-Li1 2.97(3), Ga3-O2 1.751(9), Ga4-O2 1.996(11), Ga3-N3 2.047(14), Ga3-Li2 3.070(2), Ga4-N4 1.795(11), Si1-N1 1.669(11), Si2-N2 1.751(13), Si3-N3 1.779(13), Si4-N4 1.839(14), O2-Li2 1.870(3), O1-Li1 1.750(3); Ga4-I1-Ga2 72.3(1), Ga3-I2-Ga1 81.0(1), O1-Ga2-Ga3 116.2(3), O2-Ga4-Ga1 111.5(3), O1-Ga1-Ga4 104.9(3), O2-Ga3-Ga2 102.2(3), O1-Ga1-N1 107.8(5), O2-Ga3-N3 109.6(5), N4-Ga4-O2 108.3(5), N2-Ga2-O1 104.1(5), Ga3-O2-Ga4 116.1(5), Ga1-O1-Ga2 112.6(5).

Die Verbindung **K 3** kristallisiert bei -32 °C aus Toluol in der Raumgruppe $P2_1$ des monoklinen Kristallsystems. Neben **K 3** befinden sich zusätzlich zwei Toluolmoleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle, bedingt durch den Einsatz von Toluol als Lösungsmittel. Das Gerüst von **K 3** setzt sich zusammen aus zwei Digallaneinheiten, die durch zwei Sauerstoffatome und zwei Iodatome verbrückt sind. Die Digallaneinheiten stehen im Vergleich zu **15** und **16** windschief zueinander, sie sind im Winkel von $57.7(1)^\circ$ zueinander verdreht. Die Ga-I Bindungslängen liegen zwischen $2.710(2)$ bis $3.018(2)$ Å.

Verglichen mit einer typischen terminalen Gallium-Iod-Bindung sind diese Werte zwar größer, allerdings waren sie auch zu erwarten.^[138] Bedingt durch die Verbrückung hätte eine Verkürzung der Ga-I-Bindungen eine Erhöhung der Spannung im Käfig zur Folge. Ähnliche Verbindungen mit verbrückenden Iodatomen wie im $[\text{Ga}_3\text{I}_2\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]$ zeigen vergleichbare Werte.^[36]

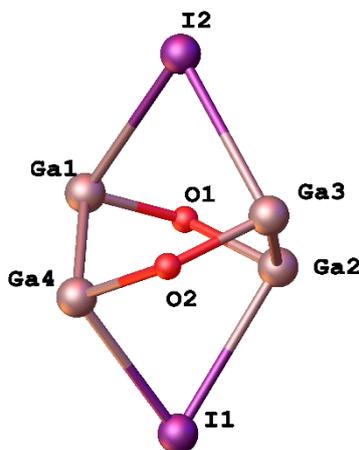


Abbildung 5.2: Frontansicht auf das $\text{Ga}_4\text{I}_2\text{O}_2$ -Gerüst.

Die Ga-Ga-Bindungslängen mit 2.424(2) bzw. 2.429(2) Å decken sich gut mit den Werten anderer Digallane.^[51,139] Durch die Verbrückung der Galliumatome durch Iod wird ein Winkel von 72.3 (1)° bzw. 81.0(1)° aufgespannt. Dafür sind für die Ga-O-Ga-Winkel größere Werte von 116.1(5)° und 112.6(5)° zu finden. Ursache dafür kann in der äußeren Umgebung des Käfigs gefunden werden. Jedes Galliumatom trägt eine *tert*-Butyl substituierte TMS- C_6H_4 -Gruppe. Diese besitzt eine hohe Raumfüllung, sodass die Ga_2 -Einheiten sich auf 3.062(1)–3.182(1) Å annähern können. Die Gallium-Stickstoff-Bindungsabstände variieren dabei zwischen 1.748(11) und 2.047(14) Å. Zwar ist der Substituent am Phenylring immer nach außen gerichtet, die Phenylringe sind dennoch verdreht.

Dies hat zur Folge, dass die Ga-N-Bindungen in größerem Maße variieren. Die Besonderheit dieser Käfigstruktur ist in der Anordnung der Phenylsubstituenten zu finden. Denn jedes Sauerstoffatom koordiniert an ein zusätzliches Lithiumatom. Durch dessen positive Ladung kann zwischen einem Lithium und zwei Phenylgruppen eine π -Wechselwirkung entstehen. Dadurch ergibt sich ein mittlerer Lithium-Kohlenstoff-Abstand von 2.646(19) Å, mit einer Haptizität von 3.

Die Verbindung **K 4** kristallisiert bei -32 °C in der Raumgruppe $C2/c$ des monoklinen Kristallsystems. Es konnte aus *n*-Hexan erhalten werden, welches nicht in den Kristall eingebaut wurde.

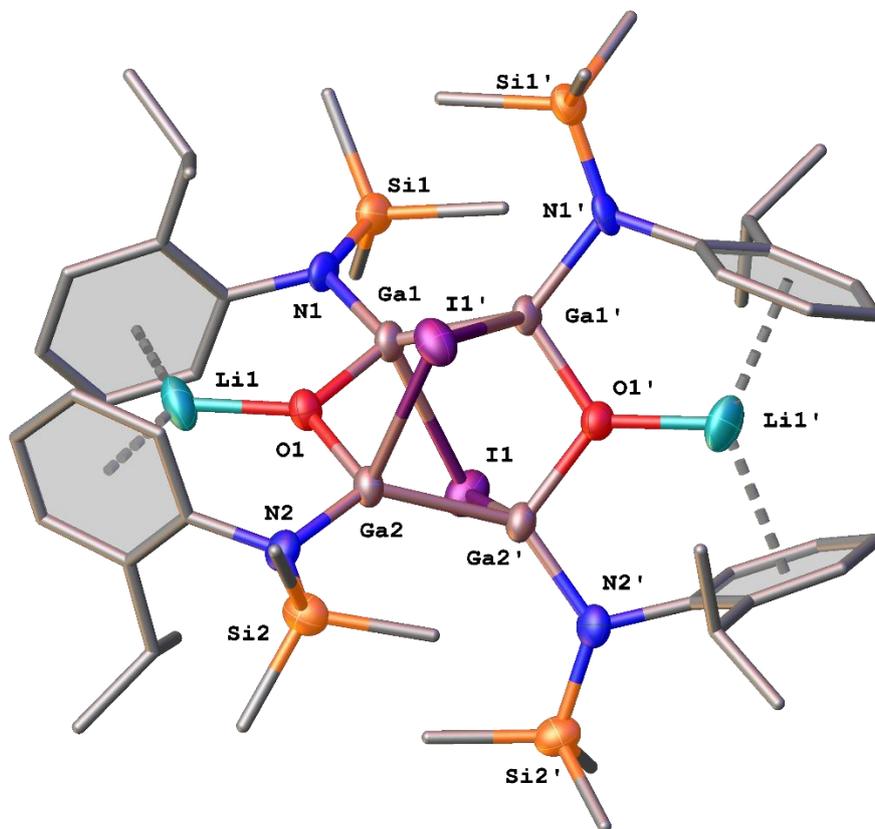


Abbildung 5.3: Molekülstruktur von **K 4**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-Ga1 2.925(1), I1-Ga2' 2.935(2), Ga1-Ga1' 2.420(2), Ga2-Ga2' 2.417(2), Ga1-O1 1.830(5), Ga2-O1 1.838(6), Ga1-N1 1.885(6), Ga2-N2 1.831(7), Si1-N1 1.709(7), Si2-N2 1.730(7); Ga1-I1-Ga2' 71.9(1), O1-Ga2-Ga2' 109.8(2), O1-Ga1-Ga1' 109.0(2), O1-Ga1-N1 108.3(3), Ga1-O1-Ga2 109.4(3), Li1-O1-Ga1 124.7(7), Li1-O1-Ga2 125.8(7).

Die Käfigstruktur zeigt sehr große Ähnlichkeiten zur Ersteren, lediglich die *tert*-Butylgruppen an den C_6H_4 -Gruppen wurden durch *iso*-Propylgruppen ersetzt. Für die Ga-I-Bindungsabstände ergeben sich Abstände von 2.930(1) und 2.979(1) Å.

Die Größenordnung lässt sich dabei sehr gut mit der aus der vorherigen Verbindung vergleichen. Während die Ga1-Ga1'-Bindung 2.420(2) Å beträgt, ergibt sich für den Ga2-Ga2'-Abstand ein Wert von 2.417(2) Å. Die Ga-I-Winkel betragen jeweils 71.9(1)°, die Ga-O-Ga-Atome spannen einen Winkel von 109.4(3)° auf. Auch hier sind die *iso*-Propylgruppen nach außen gerichtet.

Die Lithiumatome sind umgeben von jeweils zwei Phenylringen, wobei die Ausrichtung der Ringe in Richtung der Lithiumatome erfolgt, sodass eine π -Wechselwirkung entsteht. Während die Abstände aus **K 4** im Durchschnitt 2.342(125) Å betragen, liegen hier die Abstände bei im Mittel bei 2.376(7) Å.

K 5 kristallisiert bei -32 °C in der Raumgruppe C2/c des monoklinen Kristallsystems. Die Struktur von **K 5** ist analog zu den vorherigen Käfigen. Der sterische Anspruch an den Phenylgruppen wurde erneut reduziert, die Mesitylgruppen erlauben trotz Ähnlichkeit in der Struktur eine erhöhte Annäherung der Ga₂-Einheiten.

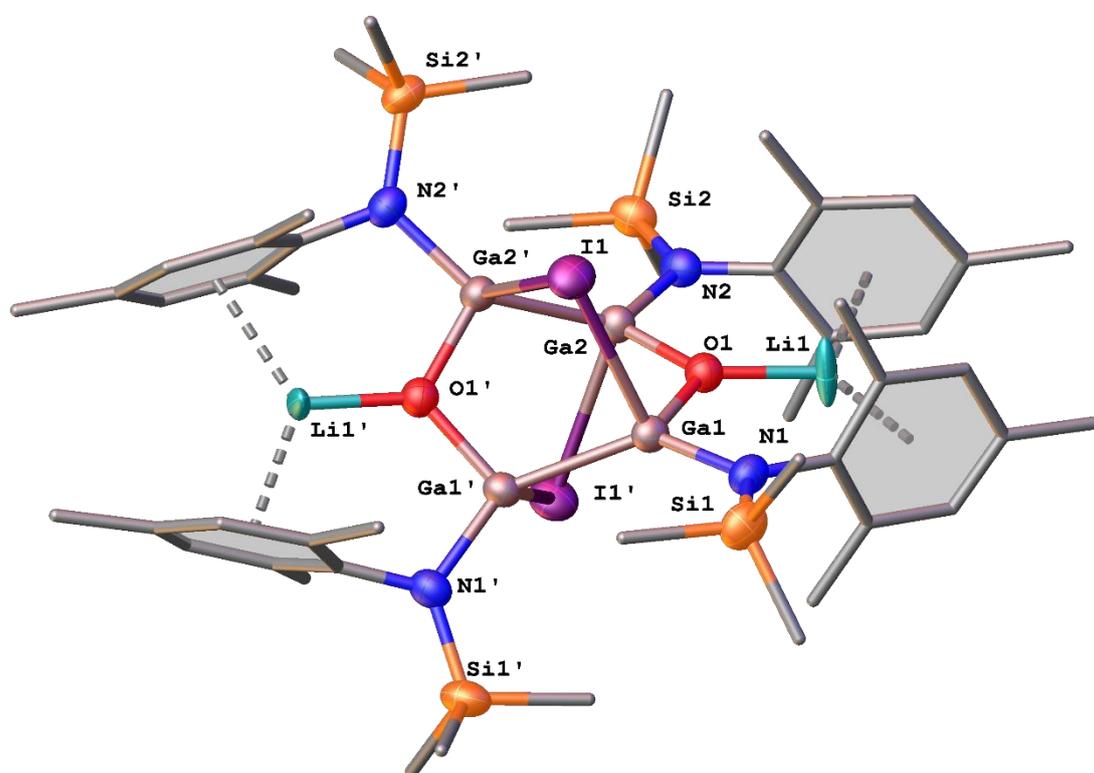


Abbildung 5.4: Molekülstruktur von **K 5**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-Ga1' 2.949(1), I1-Ga2 2.950(1), Ga1-Ga1' 2.432(2), Ga2-Ga2' 2.438(2), Ga1-O1 1.854(4), Ga2-O1 1.841(4), Ga1-N1 1.876(4), Ga2-N2 1.884(4), Si1-N1 1.727(5), Si2-N2 1.721(5); Ga1-I1-Ga2' 73.6(1), O1-Ga2-Ga2' 111.7(1), O1-Ga1-Ga1' 111.4(1), O1-Ga1-N1 103.3(2), Ga1-O1-Ga2 109.6(2), Li1-O1-Ga1 125.6(3), Li1-O1-Ga2 124.3(3).

Es lassen sich Werte von 2.432(2) bzw. 2.438(2) Å für die Ga-Ga-Bindungen finden, was in der Größenordnung für eine typische Ga-Ga-Einfachbindung ist. Die Bindungslängen für die zweifach gebundenen Iodatome liegen bei 2.949(1) und 2.9508(8) Å, der Abstand beider Digallaneinheiten beträgt 3.020(1) Å.

Dafür stehen die Ga-Ga-Bindungen zueinander im Winkel von $55.2(1)^\circ$, während die Verdrehung für **K 5** $60.3(1)^\circ$ beträgt. Durch die weniger starke Drehung können sich die Digallane nicht stark genug annähern. Für die π -Wechselwirkungen konnten Werte von $2.495(10)$ bzw. $2.324(12)$ gemessen werden. Auch in **K 5** spannen die Geometrien an den Stickstoffatomen eine verzerrt-trigonal-planare Ebene auf. Die Ga-N-Bindungen reichen von $1.877(5)$ bis $1.882(4)$ Å. Der Vergleich dieser Werte mit denen aus den vorherigen Strukturen zeigt keine signifikanten Unterschiede.

5.1.3 Vergleich der Käfigverbindungen K 3-K 5

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel. Alle Werte sind Durchschnittswerte. Bei **K 3**, **K 4** und **K 5** handelt es sich um die Käfigstrukturen. Die Einträge $d(1-2)$ geben Bindungslängen sowie Abstände zweier Gruppen in Å an. $\sphericalangle(1-2-3)$ gibt den aufgespannten Winkel in $^\circ$ an. $\text{H}(1-2)$ gibt die Torsion zweier Einheiten zueinander an.

		K 3	K 4	K 5
1	$\emptyset d_{(\text{Ga-I})}$ [Å]	2.883(12)	2.930(7)	2,950(1)
2	$\emptyset d_{(\text{Ga-Ga})}$ [Å]	2.426(4)	2.419(2)	2.435(4)
3	$\emptyset \sphericalangle_{(\text{Ga-O-Ga})}$ [$^\circ$]	114.3(24)	109.4(1)	109.6(1)
4	$\emptyset \sphericalangle_{(\text{Ga-I-Ga})}$ [$^\circ$]	61.6(270)	71.9(1)	73.6(1)
5	$\emptyset d_{(\text{Ga2-Ga2})}$ [Å]	3.122(84)	2.993(5)	3.020(1)
6	$\text{H}_{(\text{Ga2-Ga2})}$ [$^\circ$]	57.7(1)	60.3(3)	55.2(1)
7	$\emptyset d_{(\text{Li...Ph})}$ [Å]	2.291(170)	2.376(10)	2.444(72)
8	$\emptyset d_{(\text{Ga-N})}$ [Å]	1.896(210)	1.858(38)	1.880(5)

Dieser Vergleich erklärt eventuelle Unterschiede, die durch die Substituenten verursacht werden. Bedingt durch die Wahl der Silylamide sind unterschiedlich große Ga-I und Ga-Ga-Bindungslängen zu finden. Durch den unterschiedlich großen sterischen Anspruch der Substituenten (absteigend **K 3** > **K 4** > **K 5**) lässt sich eine Abnahme der Ga-N-Bindungslänge erkennen.

Der Mesitylrest in **K 5** beispielsweise verursacht eine viel schwächere Hinderung. Aufgrund dessen ist für **K 5** die schwächste Verdrehung der Ga-Ga-Fragmente zueinander zu finden (Eintrag 6). Das bedeutet, beide Ga-Fragmente unterscheiden sich durch den Grad der Torsion (vgl. Abbildung 5.5).

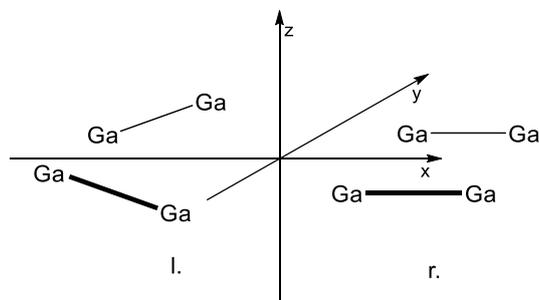


Abbildung 5.5: Vergleich zweier paralleler Ga₂-Fragmente ohne (l.) und mit Torsion (r.).

Auffällig sind die Li-Ar-Abstände, die mit steigender Raumfüllung kleiner werden. Gemäß steigender Raumaufüllung wird der Abstand zwischen Lithium und den Phenylringen kleiner, hier liegt also ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang vor.

5.1.4 Röntgenstrukturanalysen von K 6 und K 7

Die Verbindung **K 6** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems. Der Kristall besteht aus einem zweifach mit **A 10** substituiertes Gallanat mit einem $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ -Fragment als Gegenkation.

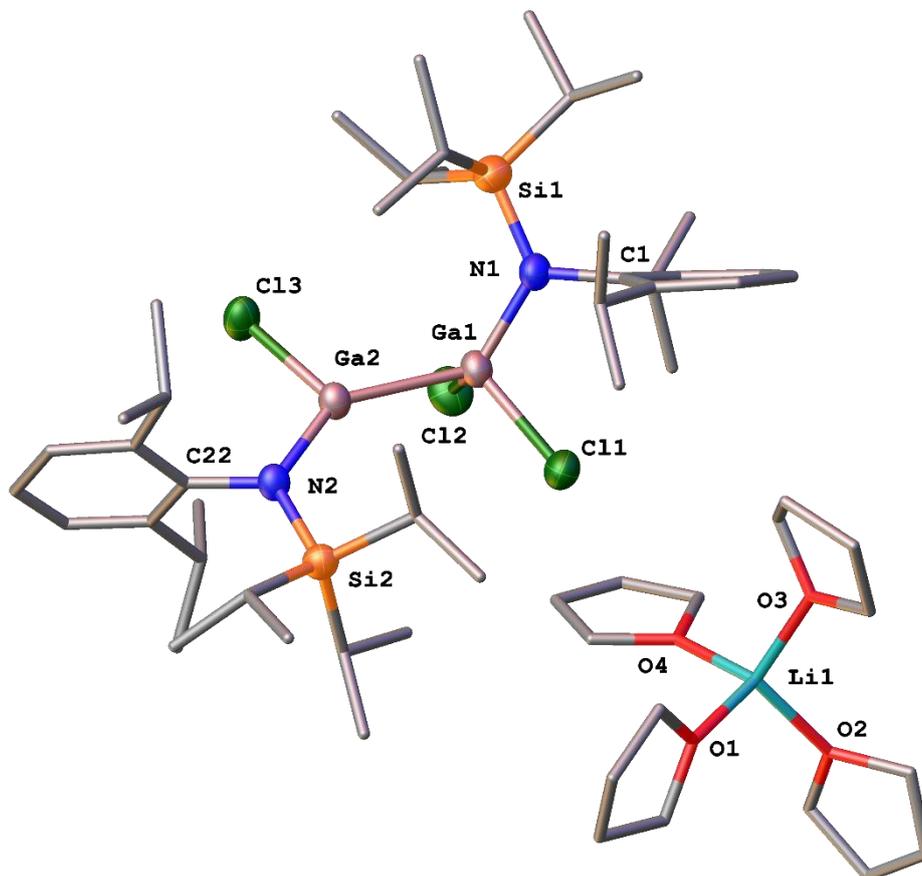


Abbildung 5.6: Molekülstruktur von **K 6**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Ga2 2.469(1), Ga1-Cl1 2.220(1), Ga1-Cl2 2.267(1), Ga1-N1 1.891(4), Ga2-Cl3 2.221(1), Ga2-N2 1.861(3), Si1-N1 1.748(4), Si2-N2 1.777(4), N1-C1 1.461(6), N2-C22 1.448(6), O1-Li1 1.911(11), O2-Li1 1.907(11), O3-Li1 1.934(11), O4-Li1 1.962(12); Cl1-Ga1-Ga2 111.3(1), Cl2-Ga1-Ga2 93.8(1), Cl3-Ga2-Ga1 113.0(1), Cl1-Ga1-Cl2 102.6(1), N1-Ga1-Cl1 105.5(1), N1-Ga1-Cl2 114.5(1), N1-Ga1-Ga2 126.5(1), N2-Ga2-Ga1 141.0(1), N2-Ga2-Cl3 104.9(1), O1-Li1-O3 105.7(5), O1-Li1-O4 107.1(5), O2-Li1-O1 109.0(6), O2-Li1-O3 112.1(6), O2-Li1-O4 107.9(5), O3-Li1-O4 114.8(6).

Die Galliumatome unterscheiden sich in ihrer Koordinationszahl. Während Ga1 in einer vierfach gebunden ist, ist Ga2 von drei Atomen umgeben. Der Ga-Ga-Bindungsabstand beträgt $2.469(7)\text{ Å}$ und liegt damit im erwarteten Bereich. Die Ga-Cl1/Cl2-Bindungen sind im Durchschnitt $2.236(60)\text{ Å}$ lang. Damit sind sie im Vergleich zum $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{ Dioxan}$ oder Di-pyrazolato substituierten Digallan länger.^[130,140]

Die Ga-N-Bindungen betragen 1.891(4) bzw. 1.861(3) Å und stimmen sehr gut mit Werten anderer Gallane mit terminalen Aminresten überein.^[141] Auch das Lithium wird tetraedrisch von vier THF-Molekülen umgeben. Die Li-O-Bindungslängen reichen von 1.907(11) bis 1.962(12) Å, die O-Li-O-Winkel weichen merklich vom Tetraederwinkel ab, lassen sich im Bereich der Winkel gut mit ähnlichen Strukturen vergleichen.^[142-143]

Die Verbindung **K 7** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe P2₁/n des monoklinen Kristallsystems. Der Kristall zeigt ähnliche Zellparameter wie **K 6**.

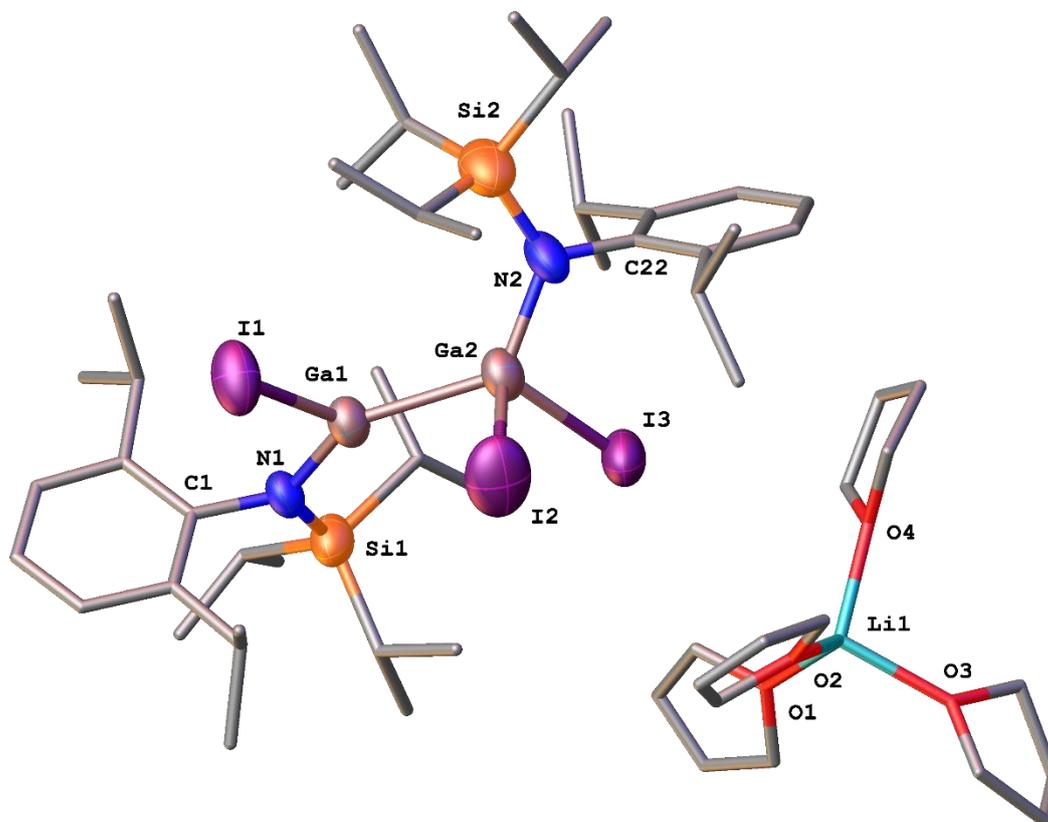


Abbildung 5.7: Molekülstruktur von **K 7**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I3-Ga2 2.5879(12), I2-Ga2 2.6733(13), I1-Ga1 2.6007(12), Ga1-Ga2 2.4930(12), Ga1-N1 1.881(6), Ga2-N2 1.914(7), Si1-N1 1.756(7), Si2-N2 1.765(8), N1-C1 1.471(9), O1-Li1 1.84(2), O2-Li1 1.89(2), O3-Li1 1.94(3), O4-Li1 1.93(2); Ga2-Ga1-I1 113.01(4), N1-Ga1-I1 105.3(2), N1-Ga1-Ga2 140.8(2), I3-Ga2-I2 98.8(1), Ga1-Ga2-I3 114.3(1), Ga1-Ga2-I2 88.5(1), N2-Ga2-I3 105.3(2), N2-Ga2-I2 117.8(2), N2-Ga2-Ga1 128.0(2), O1-Li1-O2 112.0(12), O1-Li1-O3 109.6(11), O1-Li1-O4 120.2(13), O2-Li1-O3 106.0(13), O2-Li1-O4 104.8(11), O4-Li1-O3 103.1(12).

Auch hier ist zusätzlich zum einfach negativ geladenen Digallan ein $\text{Li}(\text{THF})_4$ -Tetraeder zu finden. Das Digallanat selbst besteht aus dem Ga_2 -Fragment, welches an je einem Gallium **A 10** substituiert ist. $\text{Ga}1$ ist an ein Iodatombunden, $\text{Ga}2$ dagegen an zwei. Somit ist $\text{Ga}2$ umgeben von vier Atomen.

Die Umgebung an $\text{Ga}1$ ist verzerrt-trigonal planar. Der mittlere Ga-I -Abstand beträgt $2.620(46)$ Å, die aufgespannten Winkel reichen von $98.8(1)^\circ$ (I3-Ga2-I2) bis $140.8(1)^\circ$ (N1-Ga1-Ga2). Die Ursache an der Verzerrung lässt sich dadurch erklären, dass am Gallium verschiedene Substituenten gebunden sind. Selbiges gilt für $\text{Ga}1$: Hier werden Winkel von $105.3(1)^\circ$ bis $140.8(2)^\circ$ aufgespannt. Auch in **K 7** ist das von den THF-Molekülen und Lithiumion aufgespannte Polyeder ein Tetraeder, bei dem alle Bindungslängen und -winkel große Übereinstimmung mit **K 6** und anderen vergleichbaren Verbindungen finden.

5.1.5 Röntgenstrukturanalyse von **K 8**

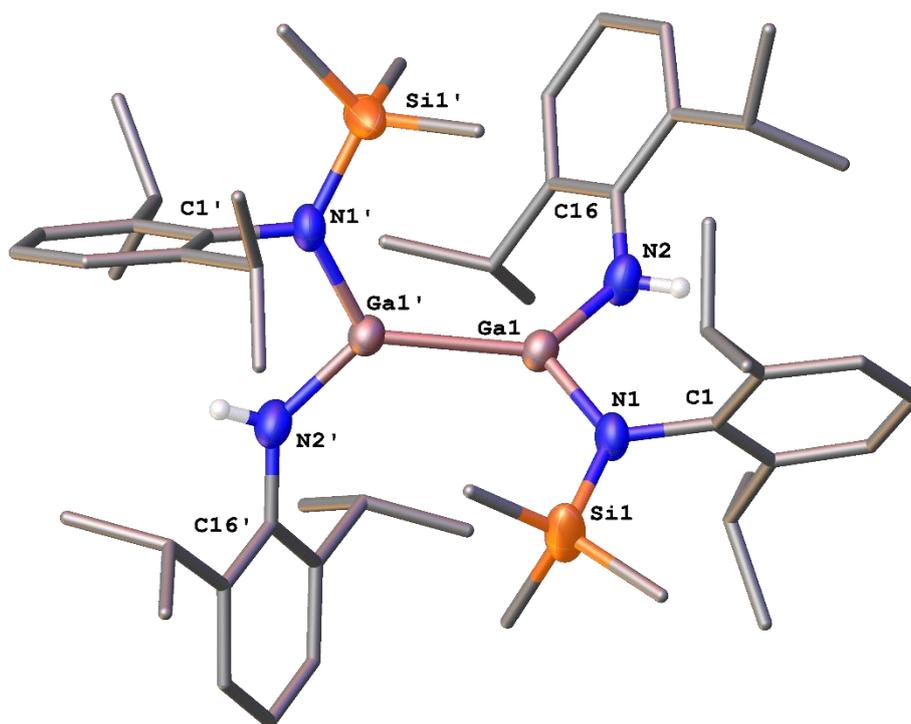


Abbildung 5.8: Molekülstruktur von **K 8**. Die CH -Atome mit der Ausnahme der an den Stickstoffatomen wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Ga1' 2.439(1), Ga1-N1 1.842(3), Ga1-N2 1.822(3), Si1-N1 1.751(3), N1-C1 1.460(4), N2-C16 1.428(4); N1-Ga1-Ga1' $122.8(1)$, N2-Ga1-Ga1' $129.2(1)$, N2-Ga1-N1 $107.8(1)$, C16-N2-Ga1 $135.4(2)$, C1-N1-Ga1 $116.8(2)$.

Die Verbindung **K 8** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $C2/c$ monoklinen Kristallsystems. Das heteroleptische Digallan ist durch zwei verschiedene Gruppen substituiert, die jeweils an einem Galliumatom binden. Die dreifach gebundenen Galliumatome haben einen Bindungsabstand von $2.439(1)\text{ Å}$.

Diese Bindung ist im Vergleich zu Ga_2tmp_4 , einem weiteren Tetrakis(amino)digallan, deutlich kürzer.^[57] Die N-Ga-N-Ebenen sind zueinander um $20.5(1)^\circ$ verdreht. Die Ga-N-Bindungen haben eine Länge von $1.842(3)$ bzw. $1.822(3)\text{ Å}$. Das Fehlen der Siliziumatome macht sich in dem aufgespannten Ga-N-C-Winkel bemerkbar. Während die TMS substituierte Gruppe einen Winkel von $116.8(2)^\circ$ aufspannt, beträgt der gleiche Winkel für das unsubstituierte Anilid $135.4(2)^\circ$. Da der sterische Anspruch deutlich verringert wurde, wird die Aryl-Gruppe deutlich weniger abgeknickt (größerer C-N-Ga Winkel von $135.4(2)^\circ$).

5.1.6 Röntgenstrukturanalyse von **K 9**

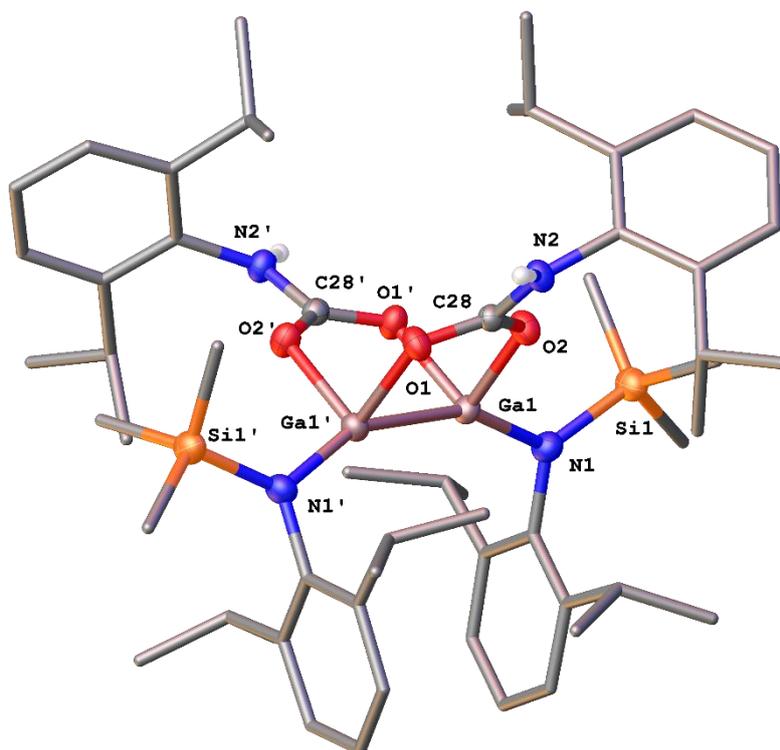


Abbildung 5.9: Molekülstruktur von **K 9**. Die CH-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Ga1' $2.365(1)$, Ga1'-O1 $1.981(2)$, Ga1-O2' $1.981(2)$, Ga1-N1 $1.842(2)$, N2-C28 $1.354(3)$, O1-C28 $1.273(3)$, O2-C28 $1.276(3)$; O2'-Ga1-O1 $96.2(1)$, O1-C28-O2 $125.8(2)$, N1-Ga1-Ga1' $155.0(1)$, O1-Ga1-Ga1' $88.6(1)$, O2'-Ga1-Ga1' $88.6(1)$.

Die Verbindung **K 9** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der der Raumgruppe $C2/c$ des monoklinen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus einer Digallaneinheit mit zwei CO_2 -Fragmenten, die über die Sauerstoffatome am Digallan binden. Beide CO_2 -Fragmente sind je an ein Galliumatom gebunden. Neben den Sauerstoffatomen sind die Galliumatome an je ein 2,6-Di-*iso*-propylphenyl(trimethylsilyl)amid gebunden. An den Kohlenstoffatomen der CO_2 -Einheiten befinden sich noch 2,6-Di-*iso*-propylanilide, die vor dem Einbau eine Ga-N-Bindung bildeten. Der Ga-Ga-Bindungsabstand beträgt $2.365(1)\text{ \AA}$. Dieser ist im Vergleich zu **K 8** ($2.439(1)\text{ \AA}$) deutlich kürzer. Dessen Ursache kann am koordinierenden CO_2 gesehen werden. Die CO_2 -Einheiten und das Digallan bilden zwei planare Ga_2CO_2 -Ringe mit einem Dachwinkel von $96.2(1)^\circ$ (Abbildung 5.10).

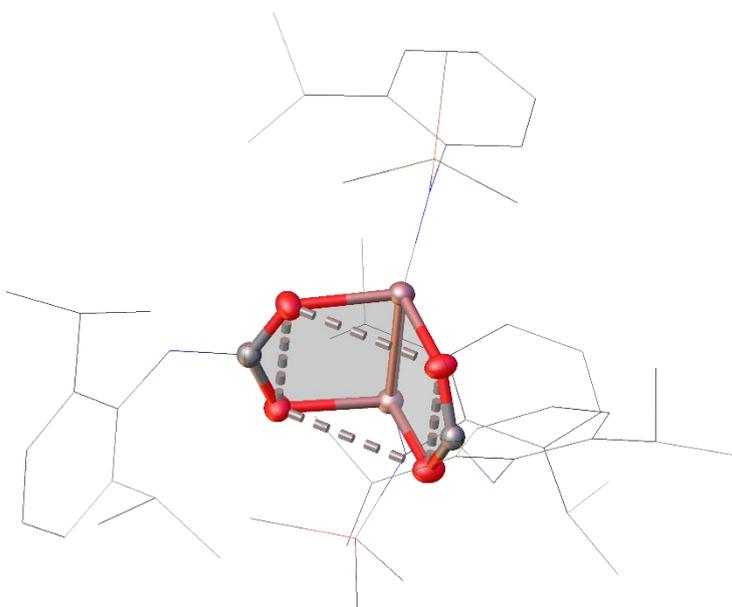


Abbildung 5.10. Ga_2CO_2 -Ringe mit einem Dachwinkel.

Die beiden graugefärbten Flächen spannen einen Winkel von $96.2(1)^\circ$ auf, die Ga-O-Bindungslängen betragen $1.981(2)$ und $1.981(2)\text{ \AA}$. Diese Werte sind leicht kürzer als die Werte in vergleichbaren Dicarboxylatodigalliumverbindungen.^[144-145] Die Ga-N-Bindungen betragen Ga1-N1 $1.842(2)\text{ \AA}$, die C_{CO_2} -N-Bindungen dagegen $1.354(3)\text{ \AA}$. Verglichen mit ähnlichen Molekülen mit CO_2 -Einbau ist die C-N-Bindung länger, was vermutlich an der Größe des Anilidsubstituenten liegt.^[146-147] Die O-C-O-Winkel stimmen mit $125.8(2)^\circ$ gut mit bekannten, ähnlichen Verbindungen wie dem $\{[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2](\text{tmp}_2\text{Ga})_2\}$ überein.^[106,148]

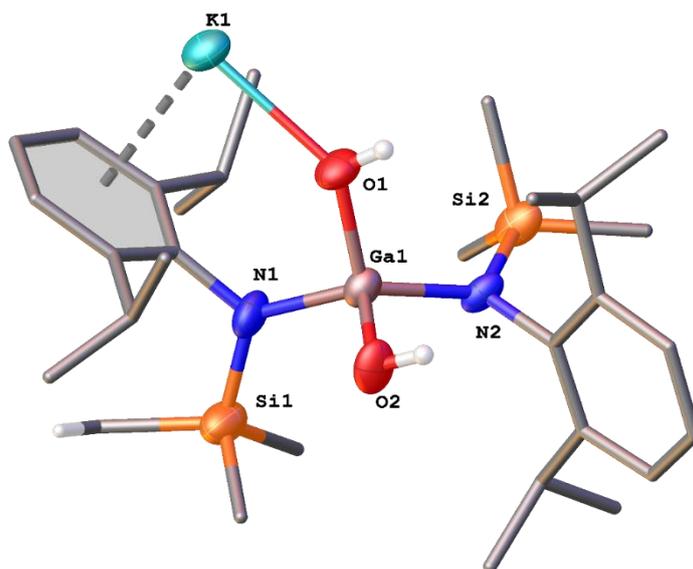
5.1.7 Röntgenstrukturanalyse von **K 10**

Abbildung 5.11: Molekülstruktur von **K 10**. Die *CH*-Atome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-O2 1.857(6), Ga1-N2 1.903(7), Ga1-O1 1.856(8), Ga1-N1 1.914(8), K1-O1 2.590(7), Si1-N1 1.745(11), Si2-N2 1.736(8); O2-Ga1-N2 102.4(3), O2-Ga1-N1 109.6(3), N2-Ga1-N1 123.9(4), O1-Ga1-O2 108.9(4), O1-Ga1-N2 110.0(4), O1-Ga1-N1 101.6(4), Si2-N2-Ga1 124.1(4), C16-N2-Ga1 117.3(5), C16-N2-Si2 117.0(5), Ga1-O1-K1 137.5(3), Si1-N1-Ga1 123.7(5), C1-N1-Ga1 118.7(8), C1-N1-Si1 116.0(6).

Verbindung **K 10** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe *C2/c* des monoklinen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus vier [O-Ga-O-K]-Fragmenten, die zu einem Ring aggregiert sind. Jede Untereinheit besteht aus einem Galliumatom in der Oxidationsstufe +III, an das zwei Hydroxidgruppen sowie zwei Stickstoffatome binden. Am Stickstoff befinden sich jeweils eine Trimethylsilylgruppe sowie ein 2,6-Di-*iso*-propylphenylrest. Durch die vier Bindungspartner ergibt sich für jedes Galliumatom tetraedrisches Polyeder, wobei die O-Ga-O-Winkel mit $108.9(4)^\circ$ deutlich kleiner sind als die N-Ga-N-Winkel mit $123.9(4)^\circ$. Die Gallium-Sauerstoff bzw. Stickstoff-Bindungen haben keine außergewöhnlichen Werte. An den Sauerstoffatomen befinden sich Kaliumatome, welche mit im Ring eingebaut sind. Die Ausrichtung der Phenylringe der Substituenten erfolgt dabei so, dass die Ausbildung einer π -Wechselwirkung mit dem Kalium erfolgen kann.

Mit einem mittleren Abstand von $2.898(8)$ Å ist der Kalium-Aryl deutlich größer als die Wechselwirkungen in anderen Verbindungen der vorliegenden Arbeit. So betragen die Li-Aryl-Abstände in den käfigartigen Clustern $2.195(1)$ bis $2.495(10)$ Å und der Abstand in **K 10** $2.456(1)$ Å. Die Ursache dieser Diskrepanz liegt darin, dass es sich bei dem Alkalimetall in **K 10** um Kalium handelt, während die Verbindungen zuvor ein Lithium enthalten. Dieses ist von Natur aus kleiner als Kalium. Abbildung 5.12 zeigt die vereinfachte Darstellung des Rings. Im Ring beträgt der transannulare K 2-K 2'-Abstand $11.927(4)$ Å, der transannulare K 1-K 1'-Abstand beträgt $9.632(4)$ Å. Für die Galliumatome ergibt sich ein mittlerer Abstand von $10.758(15)$ Å.

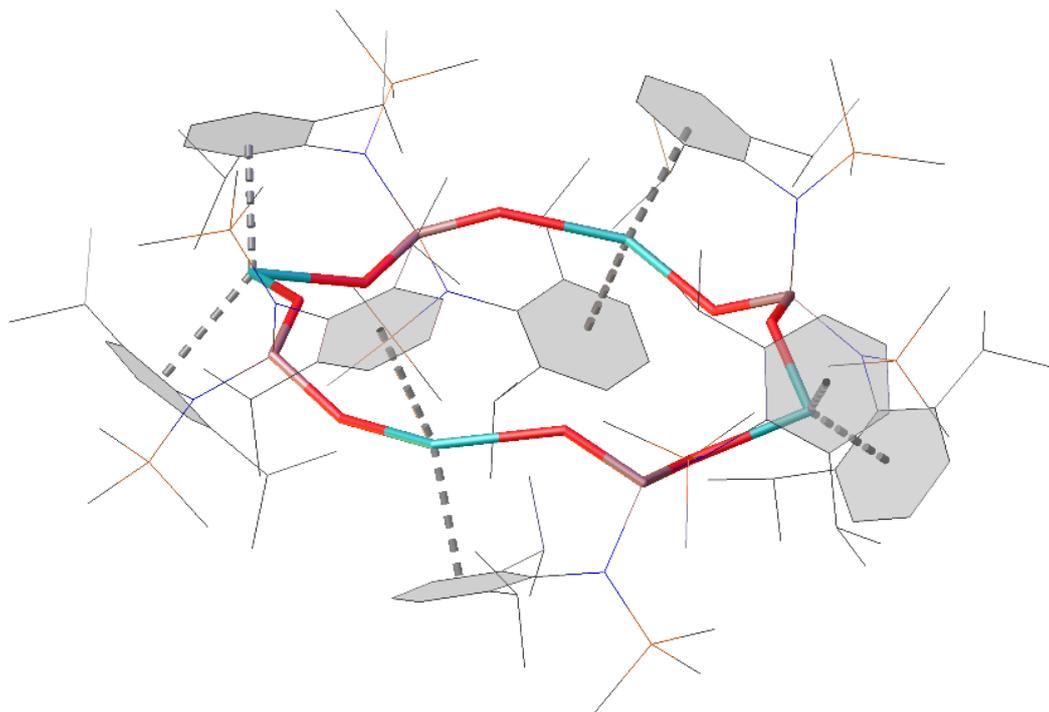


Abbildung 5.12: Vereinfachte Darstellung des aggregierten Rings.

5.1.8 Spektroskopische Charakterisierungen

5.1.8.1 Spektroskopische Charakterisierung von **K 3-K 5**

Das ^1H -NMR-Spektrum von **K 3** zeigt für den aromatischen Bereich vier Dubletts mit Intensitäten von 1H ($\delta = 7.23, 7.03, 6.80$ und 6.38 ppm), die den Wasserstoffatomen am Phenylring zugeordnet werden können. Die *tert*-Butylgruppe an der *ortho*-Position erzeugt ein Singulett bei $\delta = 1.26$ ppm und einem Integral von 9H. Den Methylgruppen am Silizium ist das Singulett bei $\delta = 0.30$ ppm zuzuordnen, ebenfalls mit einem Integral von 9H. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **K 3** zeigt ebenfalls die für die $^t\text{BuC}_6\text{H}_4$ -Gruppe typischen Signale bei $\delta = 159.0, 142.5, 126.1, 125.6, 117.7$ und 116.9 ppm. Der *tert*-Butylgruppe können zwei Signale bei $\delta = 28.9$ ppm und 28.4 ppm zugeordnet werden, das verbleibende Signal bei $\delta = 0.2$ ppm den Kohlenstoffatomen am Silizium. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt das Singulett bei $\delta = 0.3$ ppm. Im ^{71}Ga -NMR-Spektrum lässt sich das Gallium bei einer Verschiebung von $\delta = -406$ ppm finden. Die Hochfeldverschiebung wird durch die elektronegativen Substituenten am Gallium verursacht, während Trialkyl-substituierte Gallane eine Tieffeldverschiebung von bis zu $\delta = 700$ ppm erfahren.

Analog zur oberen Charakterisierung weist das ^1H -NMR-Spektrum von **K 4** ein sehr ähnliches Aufspaltungsmuster. Den Wasserstoffatomen am Phenylring können Signalgruppen mit je einem Integral von 1H bei $\delta = 7.19, 7.10, 6.92$ und 6.86 ppm zugeordnet werden. Die *iso*-Propylgruppe erzeugt zwei Signale im Spektrum. Ein Multiplett mit einem Integral von 1H für das sekundäre Wasserstoffatom (theoretisches Aufspaltungsmuster Septett) bei $\delta = 2.71$ ppm und ebenfalls ein Multiplett bei $\delta = 1.12$ ppm für die primären Wasserstoffatome. Die erwarteten Aufspaltungen bleiben aufgrund von Überlagerung von Signalen aus. Für die TMS-Gruppe ist ein Singulett bei $\delta = 0.2$ ppm zu finden, ein Integral von 9H weist auf die Wasserstoffatome der drei Methylgruppen hin. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **K 4** zeigt im Tieffeldbereich sechs Signale, die alle den aromatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Die quartären Kohlenstoffatome erzeugen die Signale bei $\delta = 151.1$ und 42.3 ppm, die übrigen aromatischen Signale bei $\delta = 127.2, 126.2, 119.2$ und 116.6 ppm. Den *iso*-Propylgruppen sind die zwei Signale bei $\delta = 28.2$ (CHCH_3) und 22.8 ppm (CHCH_3) zuzuordnen, für die TMS-Gruppe das Signal bei 0.6 ppm. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist das Signal für Silizium bei $\delta = 0.2$ ppm zu finden, das ^{71}Ga -NMR-Spektrum zeigt das Signal für den Tetra(amino) substituierten Käfig bei $\delta = -526$ ppm.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **K 5** sind aufgrund der Punktsymmetrie (C_{2v}) der Mesitylgruppen weniger Signale zu finden. Bei einer Verschiebung von $\delta = 6.83$ ppm sind die aromatischen Wasserstoffatome zu sehen, als ein Septett mit einem Integral von 2H. Die Wasserstoffatome der Methylsubstituenten am Aromaten erzeugen je ein Singulett bei $\delta = 2.19$ ppm (*para*-Methyl) mit einem Integral von 3H und bei $\delta = 2.18$ ppm (*ortho*-Methyl). Ähnlich wie in den vorherigen ^1H -NMR-Spektren sind die Signale der TMS-Gruppen bei $\delta = 0.20$ ppm mit einem Integral von 9H zu sehen. Als Aufspaltungsmuster ergibt sich auch hier ein Singulett. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind drei Signale bei $\delta = 143.2$, 139.8 , 132.6 ppm den quartären Kohlenstoffatomen im Aromaten zuzuordnen. Das Signal für den Kohlenstoff in *meta*-Position ist im Spektrum bei $\delta = 129.5$ ppm zu sehen. Für die Methylsubstituenten lassen sich zwei Signale finden: bei $\delta = 21.0$ und 20.2 ppm. Die Kohlenstoffatome der TMS-Gruppe erzeugen das einzelne Signal bei $\delta = 1.3$ ppm. Bei Betrachtung des ^{29}Si -NMR-Spektrums ist das dazugehörige Signal bei $\delta = 0.3$ ppm zu finden. Im ^{71}Ga -NMR-Spektrum lässt sich für die äquivalenten Galliumatome das Signal bei $\delta = -400$ ppm finden.

Insgesamt zeigen alle Spektren ihre Signale in den erwarteten Bereichen. Verglichen mit ihren Vorstufen, den Silylaminen, erfahren die Protonen eine leichte Tieffeldverschiebung. Dies lässt sich dadurch begründen, dass durch die Abstraktion der Protonen am Stickstoff als Folge der Erhöhung der negativen Ladungsdichte eine Entschirmung auftritt und eine Verschiebung in Richtung höhere ppm-Werte auftritt. Deutlich zu erkennen ist die Hochfeldverschiebung in den ^{71}Ga -NMR-Spektren. Je mehr Donor-Substituenten am Gallium sind, desto mehr erfährt es an Tieffeldverschiebung.

5.1.8.2 Spektroskopische Charakterisierung von **K 6** und **K 7**

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **K 6** sind im aromatischen Bereich zwei Signale zu sehen. Das erste Signal bei $\delta = 7.05$ ppm ist ein Dublett mit einem Integral von 2H und ist den Wasserstoffatomen in der *meta*-Position zuzuordnen. Dem Wasserstoffatom in der *para*-Position kann das Triplet bei $\delta = 6.91$ ppm mit einem Integral von 2H zugeordnet werden. Die *iso*-Propylgruppen erzeugen ein Septett bei $\delta = 2.72$ ppm mit einem Integral von 2H und einer $^3J_{\text{HH}}$ - Kopplungskonstante von 6.8 Hz. Weiterhin existieren die Wasserstoffatome der Methylgruppen, welche ein Dublett mit einem Integral von 12H bei $\delta = 1.16$ ppm erzeugen. Für die TIPS-Gruppen am Silizium ergibt sich eine breite Signalgruppe aufgrund von Überlagerung. Zusammen besitzen sie ein Integral von 21H.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ergeben die tertiären Kohlenstoffatome bei $\delta = 140.4$ und 133.1 ppm eine Resonanz, gefolgt von den restlichen aromatischen Kohlenstoffatomen ($\delta = 123.5$ und 119.8 ppm). Darauf folgen die *iso*-Propylgruppen bei $\delta = 28.5$ und $\delta = 23.0$ ppm. Im Hochfeldbereich sind die Signale der TIPS-Gruppe zu sehen. Diese erzeugen je ein Signal bei $\delta = 18.3$ und $\delta = 13.0$ ppm.

Im $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektrum ist das Si-Signal bei $\delta = 0.3$ ppm zu finden. Die Galliumatome im $^{71}\text{Ga-NMR}$ Spektrum erzeugen ein Signal im negativen Bereich bei $\delta = -360$ ppm. Aus dem Spektrum kann geschlussfolgert werden, dass das Gallanat in Lösung in ein neutrales Gallan übergeht, da die im Spektrum erzeugten Signale äquivalent sind.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **K 7** ist dem von **K 6** sehr ähnlich. Für die Wasserstoffatome am Phenylring lässt sich bei einer Verschiebung von $\delta = 7.10$ ppm eine Signalgruppe mit einem Integral von 3H finden. Hier überlagern sich die Signale der aromatischen Wasserstoffatome. Bei $\delta = 3.55$ ppm wird ein Multiplett mit einem Integral von 2H erzeugt, welche den $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen zugeordnet werden kann. Die zur *iso*-Propylgruppe gehörenden Methylwasserstoffatome sind im Spektrum bei $\delta = 1.23$ zu finden. Das erzeugte Signal ist ein Dublett mit der Intensität 12H. Die Signale der TIPS-Gruppe überlagern sich wie in **K 6**, somit ergibt sich für die Verschiebung von $\delta = 1.14$ - 1.07 ppm ein breites Multiplett mit einem Integral von 21H. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt im Tieffeldbereich aromatische Signale. Die quartären Kohlenstoffatome erfahren die stärkste Verschiebung ($\delta = 142.6$ ppm und $\delta = 139.7$ ppm).

Die Kohlenstoffatome in *para*- und *meta*-Position erzeugen die Signale bei $\delta = 122.6$ bzw. $\delta = 122.2$ ppm. Die Signale bei $\delta = 30.8$ und $\delta = 22.6$ ppm lassen sich den CH und CH₃-Gruppen der iso-Propylgruppen in *ortho*-Position zuordnen. Die zur TIPS-Gruppe gehörenden Kohlenstoffatome werden im Hochfeldbereich bei $\delta = 17.7$ ppm (tertiäres Kohlenstoffatom) und $\delta = 12.8$ ppm (primäres Kohlenstoffatom) erzeugt. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt das zugehörige Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 0.3$ ppm. Im ⁷¹Ga-NMR-Spektrum lässt das Ga-Signal im negativen Bereich bei einer Verschiebung von $\delta = -332$ ppm finden.

Die Spektren von **K 6** sind denen von **K 7** sehr ähnlich. Bis auf kleine Diskrepanzen in den chemischen Verschiebungen erzeugen sie die gleichen Muster, wenn gleich die erwarteten Dubletts oder Tripletts auf Grund von Signalüberlagerungen nicht immer zu sehen sind.

5.1.8.3 Spektroskopische Charakterisierung von **K 8**

Das ¹H-NMR-Spektrum von **K 8** zeigt im aromatischen Bereich zwei Signalgruppen bei $\delta = 7.08$ und 6.92 ppm, welche durch Überlagerung von mehreren Signalen entstehen. Erstgenanntes Gruppe mit einem Integral von 3H wird von den Wasserstoffatomen der Aryl-Gruppe des unsubstituierten Amids erzeugt. Die Wasserstoffatome des SiMe₃substituierten Amids erzeugen ein analoges Signal bei leichter Hochfeldverschiebung. Ähnliches Verhalten lässt sich für die Di-iso-propylgruppen beschreiben. Die Wasserstoffatome der CH(CH₃)₂-Gruppen erzeugen je ein Multiplett bei $\delta = 3.45$ bzw. 2.63 ppm mit einem Integral von 2H. Die dazugehörigen Signale der Methylprotonen sind im Spektrum bei $\delta = 1.20$ und 1.14 ppm als Dublett zu sehen, die ³J_{HH}-Kopplungskonstante beträgt für beide Signale 6.8 Hz. Das NH-Signal taucht im Spektrum bei $\delta = 3.18$ ppm als breites Signal mit einem Integral von 1H auf.

Das ¹³C-NMR zeigt ein ähnliches Verhalten der Gruppen zueinander. Die Kohlenstoffatome in *ipso*-Position sind bei $\delta = 145.2$ und 145.0 ppm zu finden, die restlichen quartären Kohlenstoffatome bei $\delta = 128.5$ und 128.3 ppm. Weitere CH-Kohlenstoffatome sind im Spektrum bei $\delta = 124.7$ bzw. 124.6 und $\delta = 123.7$ bzw. 123.5 ppm zu sehen. Im Hochfeldbereich lassen sich die Signale bei $\delta = 28.8$ bzw. 28.5 ppm und $\delta = 24.2$ bzw. 23.0 ppm den CH- und CH₃-Gruppen der TIPS-Gruppe zuordnen.

Die Signale der SiMe₃-Gruppe sind im Spektrum bei 1.1 ppm zu finden. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt das dazugehörige Signal bei $\delta = 0.1$ ppm.

5.1.8.4 Spektroskopische Charakterisierung von K 10

Im ¹H-NMR Spektrum von **K 10** sind im aromatischen Bereich die Wasserstoffatome der Phenylringe bei einer Verschiebung von $\delta = 7.12$ - 7.06 ppm als eine breite Signalgruppe zu sehen. Die aliphatischen Wasserstoffatome der *iso*-Propylgruppen folgen bei $\delta = 3.45$ ppm und $\delta = 1.20$ ppm. Ersteres Signal ist als Signalgruppe zu sehen, obwohl ein Septett zu erwarten wäre. Auch hierfür ist die Überlagerung von mehreren Signalen der Grund. Den Protonen der Methylgruppen lässt sich das Dublett mit einem Integral von 12H zuordnen. Im Hochfeldbereich kann das einzelne Signal mit einem Integral von 9H der Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden. Auch das ¹³CNMR-Spektrum zeigt alle Signale in den erwarteten Bereichen. Neben den aromatischen Kohlenstoffatomen bei $\delta = 145.0$, 140.1 , 124.6 und $\delta = 123.7$ ppm sind die Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppen bei $\delta = 28.8$ ppm und $\delta = 24.2$ ppm zu sehen. Den Methylgruppen am Silizium lässt sich das Signal bei $\delta = 1.2$ ppm zuordnen.

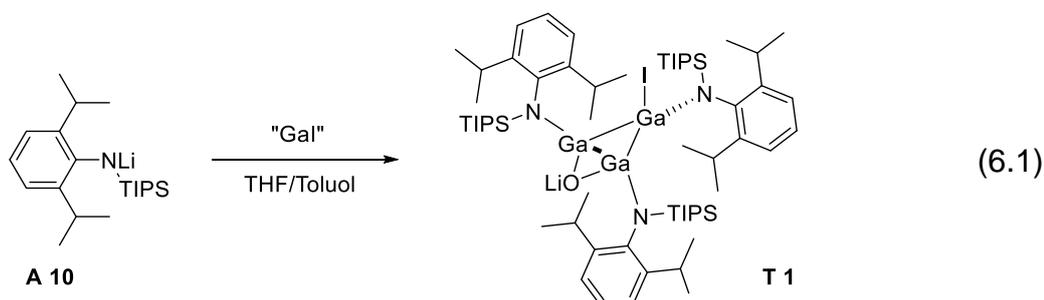
Im ²⁹Si-NMR-Spektrum ist das entsprechende Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 0.2$ ppm sichtbar, das ⁷¹Ga-NMR-Spektrum zeigt das analoge Signal bei $\delta = -190$ ppm.

6. Trigallane

Die Anzahl von Trigallanen ist sehr klein. 2011 beschrieb T. Zessin die Synthese Amidinat-stabilisierter Trigallane.^[37] Als Galliumquelle für seine Synthesen verwendete er Green'sches „Gal“, welches auch in den meisten Reaktionen der vorliegenden Arbeit als Galliumquelle eingesetzt wird. Zessin setzte den Einsatz von sterisch chelatisierenden Substituenten voraus. Durch sogenannte Amidinate, welche als Stickstoffanaloga von Carbonsäuren angesehen werden können, gelang ihm eine maßgeschneiderte Abschirmung der Galliumatome.

6.1 Reaktionen

Durch den Umsatz von dem Green'schen „Gal“ mit **A 10**, einem TIPS-substituierten Lithiumamid konnte das zyklische $[Ga_3(iPrPh-NSi(iPr)_3)_2]$ **T 1** erhalten werden. Diese wird bei einer verkürzten Reaktionszeit von nur 90 Minuten bei Raumtemperatur erhalten (Gl 6.1).



Der Versuch, den sterischen Anspruch leicht zu verringern und dadurch analoge Amide einzusetzen, führte nicht zum Erhalt von weiteren Trigallanen. Vermutlich wirken sich die zwei *iso*-Propylgruppen am Aromaten auf eine verbesserte Kristallisation aus. Insbesondere das Vorhandensein einer Lithium-Oxido-Gruppe sorgt für die Ausbildung für eine Wechselwirkung zwischen Aromaten und Lithiumatom. Als Ursache für das OLi wird das verwendete *n*-Butyllithium angesehen. Dieses wurde als Ausnahme nicht aufgereinigt, sondern direkt unter Inertgas-Bedingungen verwendet.

6.2 Röntgenstrukturanalyse von T 1

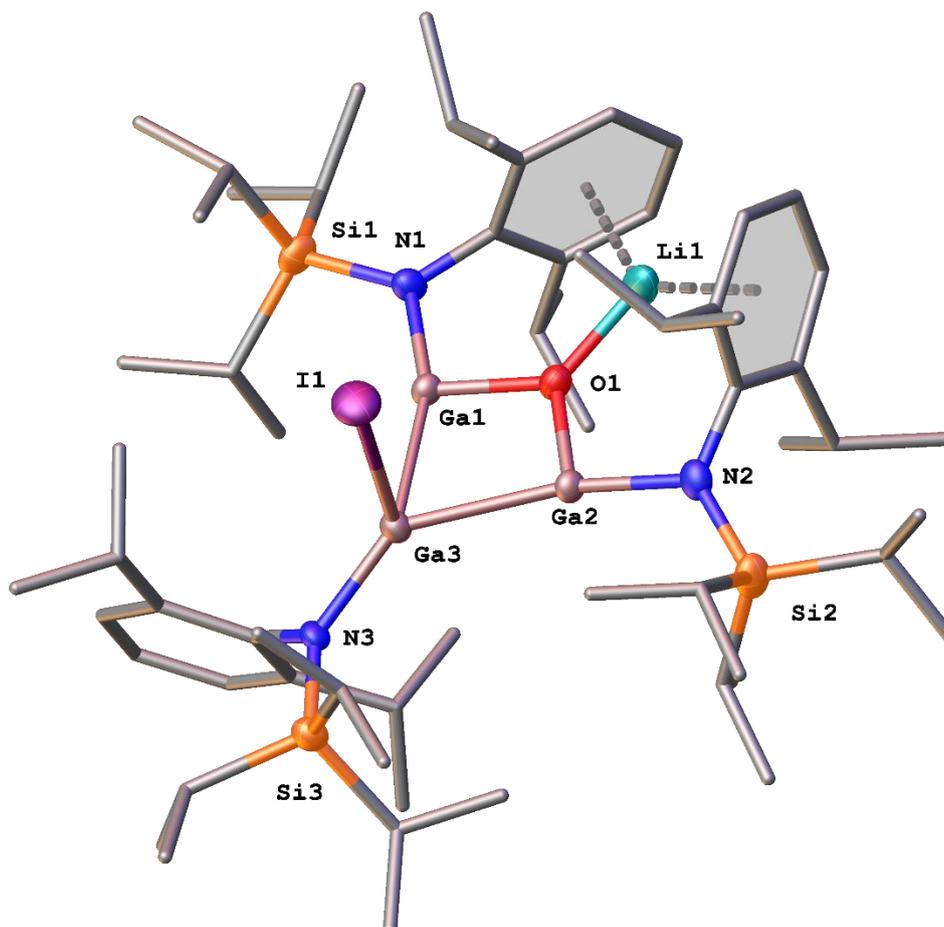


Abbildung 6.1: Molekülstruktur von **T 1**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-Ga3 2.711(1), Ga1-Ga3 2.490(2), Ga1-O1 1.896(7), Ga1-N1 1.889(8), Ga2-Ga3 2.497(1), Ga2-O1 1.855(7), Ga2-N2 1.913(9), Ga3-N3 1.898(5), Si1-N1 1.786(8), Si2-N2 1.743(9), Si3-N3 1.746(8), O1-Li1 1.812(15); Ga3-Ga1-Ga2 53.4(1), Ga3-Ga2-Ga1 53.2(1), Ga1-Ga3-I1 90.0(1), Ga1-Ga3-Ga2 73.2(1), Ga2-Ga3-I1 89.2(1), Ga2-O1-Ga1 104.9(2), Li1-O1-Ga1 126.8(9), Li1-O1-Ga2 127.8(9), Ga2-O1-Ga1 104.9(2), Li1-O1-Ga1 126.8(9).

Die Verbindung **T 1** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $Pna2_1$ des orthorhombischen Kristallsystems. **T 1** besteht aus einer Ga_3 -Kette und einem Sauerstoffatom, wodurch ein Ga_3O -Ring gebildet wird. Dadurch kann ein Ring aus vier Atomen gebildet werden, wobei am Sauerstoffatom ein Lithiumatom gebunden ist. Jedes Galliumatom trägt ein TIPS-substituiertes 2,6-Di-*iso*-propylphenylamid. Vergleichbar mit den Käfigstrukturen ist auch in **T 1** eine π -Wechselwirkung zwischen dem Lithiumatom und den Phenylringen zu beobachten.

Alle Phenylringe stehen nahezu orthogonal zur von den Galliumatomen aufgespannten Ebene. Selbiges gilt auch für die Phenylgruppe am N3, obwohl diese keine zusätzliche Wechselwirkung mit einem Partner bildet. Am Ga3-Atom ist noch ein Iodatombunden, welches sich im Abstand von 2.711(1) Å zur aufgespannten Ebene befindet. Der dabei aufgespannte Winkel beträgt nahezu 90°. Im Ring sind die Ga-Ga Bindungen 2.490(2) bzw. 2.497(1) Å lang, der dabei aufgespannte Winkel beträgt 73.2(1)°. Der Ga1-O1-Ga2-Winkel mit 104.9(2)° ist deutlich größer, was die Folge der kürzeren Ga-O-Bindungen ist. Verglichen mit einem [Ga₃Cl]-Ring ergeben sich ähnliche Bindungslängen und -winkel.^[149] Diese betragen 1.855(7) bzw. 1.896(7) Å. Für die Aryl-Lithium-Abstände resultiert ein Durchschnittswert von 2.456(1) Å.

7. Silyl(amino)verbindungen des Gallium(III)

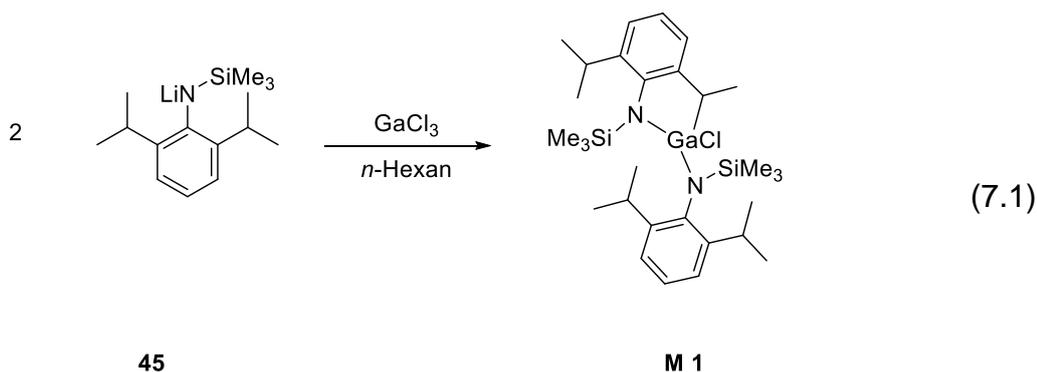
Aminoderivate des dreiwertigen Galliums genießen eine große Vielfalt. Während es in den Anfängen der 1980er Jahre nur wenige Beispiele für Gallium(III)amide gab, existieren heute mehrere Hunderte. Besonders für Aluminium und Gallium ist das Interesse geweckt worden, da diese sich als möglichen Anwendung in der MOCVD als Metallnitride erweisen können.^[150-151]

Es wurden zahlreiche monomere Galliumamide synthetisiert und charakterisiert, die in den meisten Fällen durch Salzeliminierung erhalten werden. Die einfachsten von ihnen beinhalten ein dreifach gebundenes Galliumatom, welches ein, zwei oder drei Aminosubstituenten trägt. Zu diesen gehören beispielsweise die Verbindungen $[\text{Mes}^*\text{Ga}(\text{Cl})\{\text{N}(\text{H})\text{Ph}\}]$,^[152] $[\text{Mes}^*\text{Ga}(\text{Cl})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ ^[153] oder $[\text{Trip}_2\text{GaNPh}_2]$.^[72] Einige Monomere Bis(amino)gallane sind tmp substituiert $[\text{tmp}_2\text{GaX}]$, ($\text{X} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$,^[71] OPh ^[71] oder auch P^tBu_2 ^[79]). Zu den Tris(amino)gallane können Silylamide $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[154] aber auch Dialkylamide $[\text{Ga}(\text{NCy}_2)_3]$ tragen.^[155]

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen sind meist monomere Aminogallane. Sie wurden, falls nicht explizit vermerkt, hergestellt um durch den Einsatz von Reduktionsmitteln in niedervalentere Galliumspezies überführt zu werden. Hierfür ist die Existenz von mindestens einem Halogensubstituenten nötig.

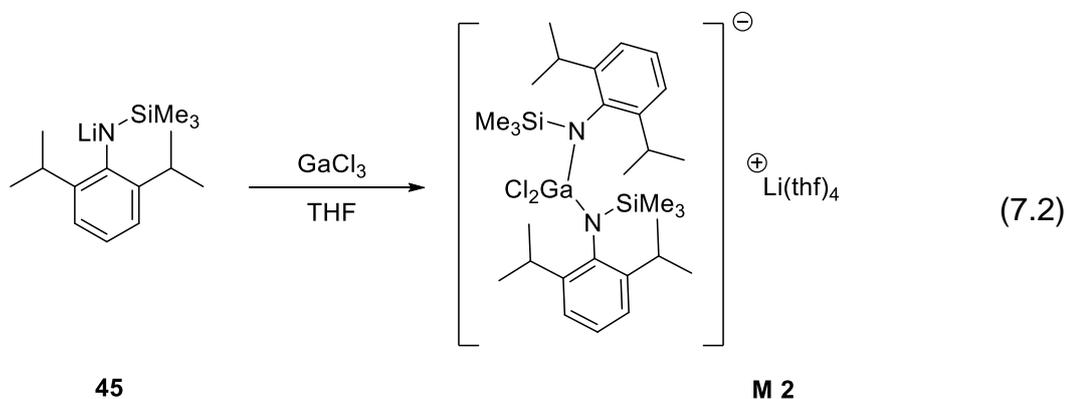
7.1 Reaktionen

Die Umsetzung von Gallium(III)chlorid mit doppelten Äquivalenten an Amid führte zu einer zweifachen Substitution unter Eliminierung von Lithiumchlorid. Aus der 1:1 Umsetzung konnte kein Mono(amino)gallan isoliert werden, weshalb das Verhältnis zu Gunsten des Amids erhöht wurde. Es konnten Kristalle eines disubstituierten Aminogallans erhalten werden (Gl. 7.1).



Die Reaktion wurde in *n*-Hexan durchgeführt, wobei das Gallium(III)chlorid vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlt wurde. Innerhalb von einer Stunde wurde das Amid, ebenfalls gelöst in *n*-Hexan, zugegeben. Nach Erreichen der Raumtemperatur, Rühren über Nacht und Extraktion mit *n*-Hexan konnten wenige farblose Kristalle isoliert werden.

Die selbe Reaktion, durchgeführt in THF, führte zur Bildung von **M 2**. Das dabei angestrebte Mono(amino)gallan wurde nicht erhalten, stattdessen konnten dem Bis(amino)gallan ähnliche Kristalle isoliert werden (Gl. 7.2). Es bildete sich ein zweifach substituiertes Gallanat mit $\text{Li}(\text{thf})_4^+$ als Gegenkation.



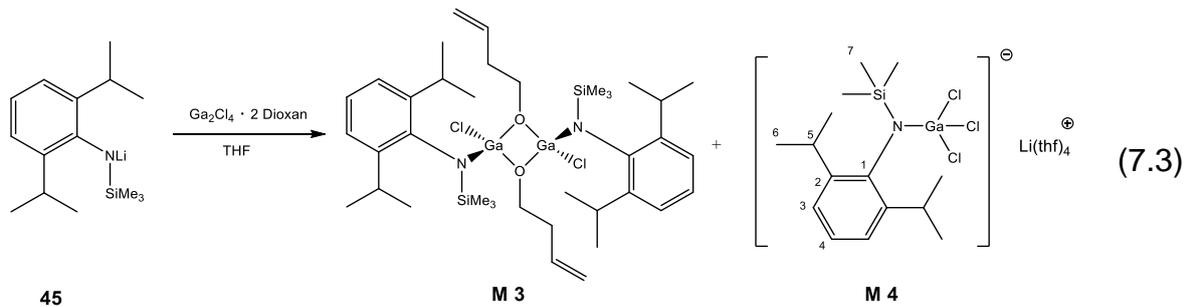
Die Umsetzung von $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan mit Trimethylsilyl-substituierten Lithiumamiden hat in *n*-Hexan nicht zu den gewünschten Digallanen geführt. Als Lösungsmittel mit Donoreigenschaften wurde THF in Betracht gezogen und als Lösungsmittel gewählt, da es unter anderem eine bessere Löslichkeit von $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan ermöglicht.

So wurde das Digallan in THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit dem Lithiumamid, gelöst in THF, tropfenweise versetzt. Die Reaktionsdauer wurde bei 16 Stunden gehalten.

Zunächst wurde das Digallan im Molverhältnis 1:4 mit dem Lithiumamid umgesetzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *n*-Hexanextraktes ist das Signalmuster vorhanden, welche für einen 2,6-Di-*iso*-propylphenylrest erwartet werden. Auffällig sind jedoch zwei Signale im Silylbereich bei $\delta = 0.12$ und 0.29 ppm mit einem Integralverhältnis von 2:1. In Summe entspricht das Integral beider Signale neun Protonen. Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum und im $^{13}\text{C-NMR-DEPT-135}$ -Spektrum ist das Signalmuster einer 2,6-Di-*iso*-propylphenylgruppe erkennbar. Hier sind ebenfalls zwei unterschiedliche Signale im Silylbereich vorhanden. Für dieses Ergebnis gibt es mehrere Interpretationsansätze. Zum einen könnte es sich um ein Produktgemisch handeln. Zum anderen könnte ein Tris(amino)digallan entstanden sein, oder es könnte sich um eine Verbindung handeln, die sowohl endständige, als auch verbrückende Aminogruppen enthält. Leider konnten bislang noch keine Kristalle aus dem *n*-Hexanextrakt gewonnen werden, um auf diese Weise eine Strukturaufklärung mittels Röntgenkristallstrukturanalyse zu ermöglichen.

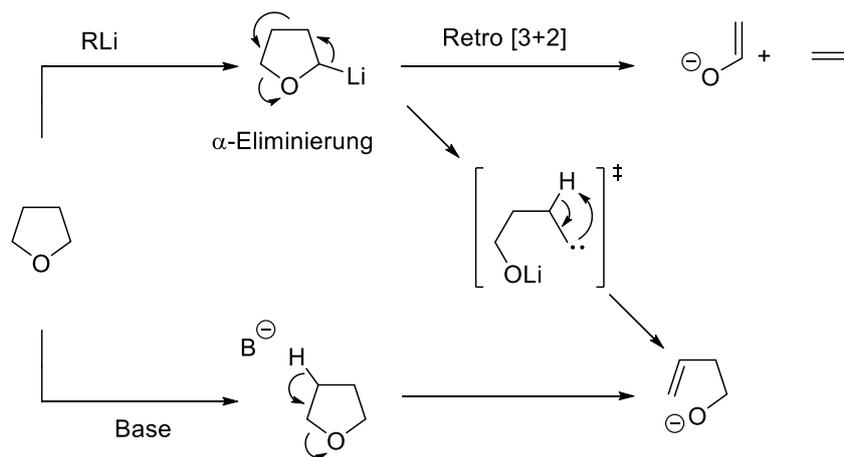
Im folgenden Versuch wurde das Digallan im Molverhältnis 1:2 zur Reaktion gebracht. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *n*-Hexanextraktes weist zwar eine Vielzahl von Signalen auf, wird aber von einem Dublett der beiden Methylgruppen der *iso*-Propylgruppe bei $\delta = 1.27$ ppm sowie einem Singulett einer Trimethylsilylgruppe bei 0.18 ppm im erwarteten Integralverhältnis 4:3 dominiert. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist deutlich mehr Signale auf als erwartet. In diesem Fall hat ein Kristallisationsversuch des *n*-Hexanextraktes zu einem positiven Ergebnis geführt, weswegen eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Bei den isolierten Kristallen handelt es sich um die Gallium(III)verbindung **M 3**.

Bei der Umsetzung des Digallans $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan mit dem Lithiumamid im Molverhältnis 1:2 konnten aus dem Toluolextrakt ebenfalls Kristalle gewonnen werden. Diese wurden mittels Röntgenkristallstrukturanalyse als Mono(amino)gallanat **M 4** charakterisiert, welches über eine Disproportionierungsreaktion entstanden ist (Gl 7.3).



Das Galliumatom trägt neben der Aminogruppe drei Chlorsubstituenten. Die einfach negative Ladung der Anionen wird durch eine Lithium-Dioxan-Kette ausgeglichen, bei welcher jeweils zwei Dioxaneinheiten über ihre Sauerstoffatome durch Lithiumkationen überbrückt werden. Zusätzlich sind an jedem Lithiumkation jeweils die Sauerstoffatome zweier Tetrahydrofuran-Moleküle koordiniert.

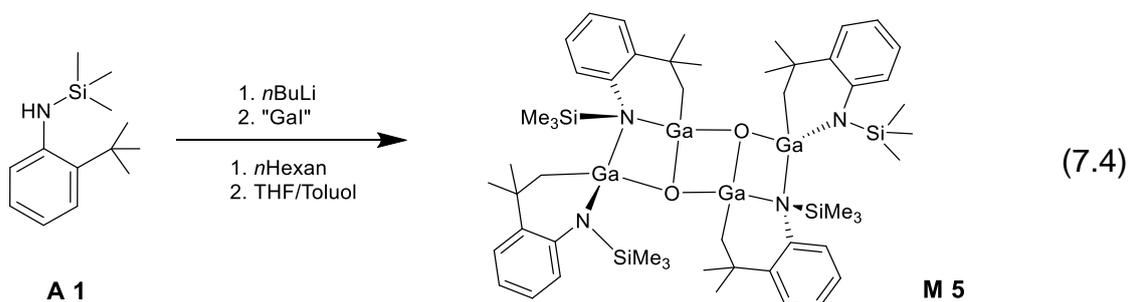
Die Koordination von zwei Alkoxy-Gruppen zwischen den Galliumatomen und deren Bildung lässt sich durch eine Etherspaltung des verwendeten Lösungsmittels THF erklären. Das Tetrahydrofuran kann durch basische Lithiumverbindungen oder Basen gespalten werden, wofür in der Literatur mehrere Reaktionswege beschrieben sind (siehe Schema 7.1).^[156] Die Deprotonierung in α -Position führt dabei zu Ethen und dem Enolat des Acetaldehyds oder zu But-3-en-1-olat, welches auch durch die Abstraktion eines Protons in β -Position gebildet werden kann.



Schema 7.1: Etherspaltung von Tetrahydrofuran.^[156]

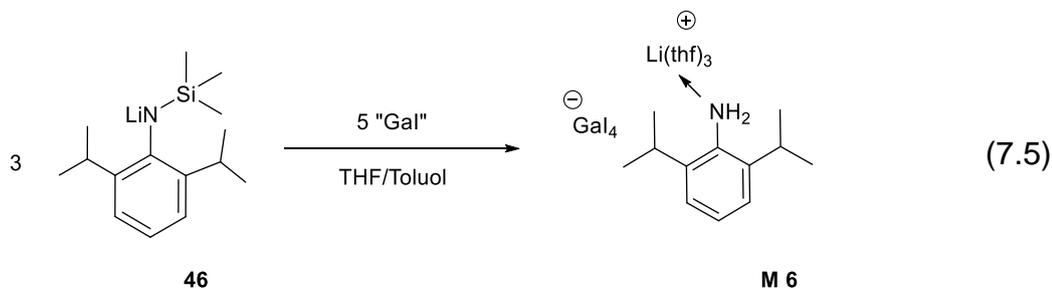
Auf diese Weise ist das Auftreten der C₄-Alkoxygruppen in **M 3** erklärbar. In diesem Zusammenhang existiert auch die durch $[n\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ vermittelte, nukleophile Ringöffnung von Tetrahydrofuran durch Alkoholat-Ionen RO⁻, die zu einem Borcluster führt.^[157] Durch kontrollierte Ringöffnung von Tetrahydrofuran gelang zudem auch die Synthese eines Titana-Oxacyclohexanringes.^[158]

Die Umsetzung von „Gal“ mit 2-*tert*-Butylphenyl-*N*-(trimethylsilyl)amin führt stattdessen zur Bildung von **M 5**. Dieses besteht diese aus vier aneinandergereihten Ga(III)-Atomen, die über Sauerstoffatome verbrückt sind (Gl. 7.5).



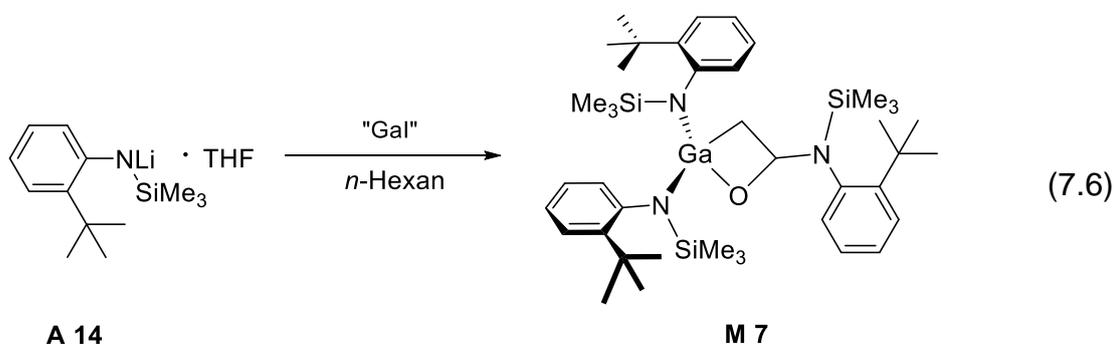
Die bei dieser Reaktion erhaltene Verbindung ist die Folge einer CH-Aktivierung. Die Deprotonierung am Kohlenstoffatom der TMS-Gruppe sorgt für eine zusätzliche Bindung am Gallium.

Analog zu den Ga-Ketten von T. Zessin war ein zu großer Raumannspruch der Lithiumsilylamide zu erwarten. Durch eine 3:5 „Gal“ zu **A 10** Umsetzung sollte aus der Reaktion eine Aminogallium-Kette isoliert werden. Erste Versuche führten zu einer Zersetzung des Lithiumamids, sodass die Bildung von **M 6** mittels Röntgenstrukturbestimmung festgestellt werden konnte. Die anionische Verbindung besteht aus einem $[\text{Ga}_4]^-$ -Anion sowie $\text{Li}(\text{thf})_3$, das an ein 2,6-Di-*iso*-propylanilid koordiniert ist (Gl. 7.5).



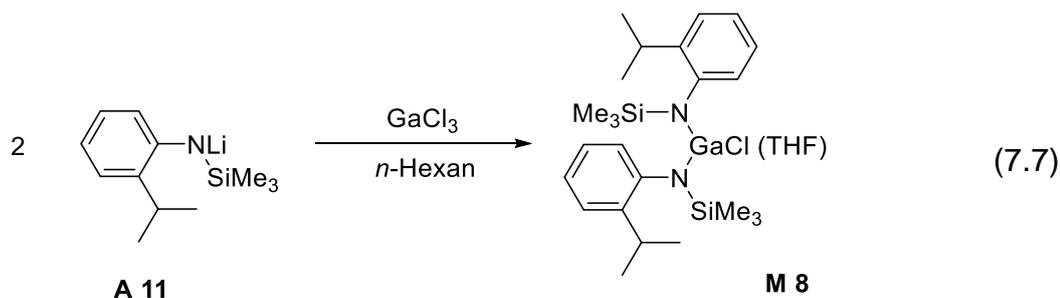
Bei Umsetzungen von „Gal“ tritt bis zu einem gewissen Grad eine Disproportionierung auf, dessen Oxidationsprodukt konnte in diesem Falle auch isoliert werden. Auch die Tatsache, dass elementares Gallium entstand, spricht für die Disproportionierung. Weitere Reaktionen wurden ebenfalls durchgeführt, sowohl die Variierung der Amide als auch der Reaktionsbedingungen führten nicht zum Erhalt von Kristallstrukturen.

In Kapitel 5 wurden Käfigstrukturen vorgestellt, welche aus Reaktion von Amid **A 14** und „Gal“ hervorgingen. Im Falle einer oxidativen Addition konnte einmalig der Einbau von einem C₂O-Fragment beobachtet und **M 7** erhalten werden. Dabei hat sich dieses, dessen Existenz auf eine Etherspaltung des eingesetzten THFs zurückzuführen ist, zwischen Galliumatom und Amid Substituent eingebaut (Gl. 7.6).

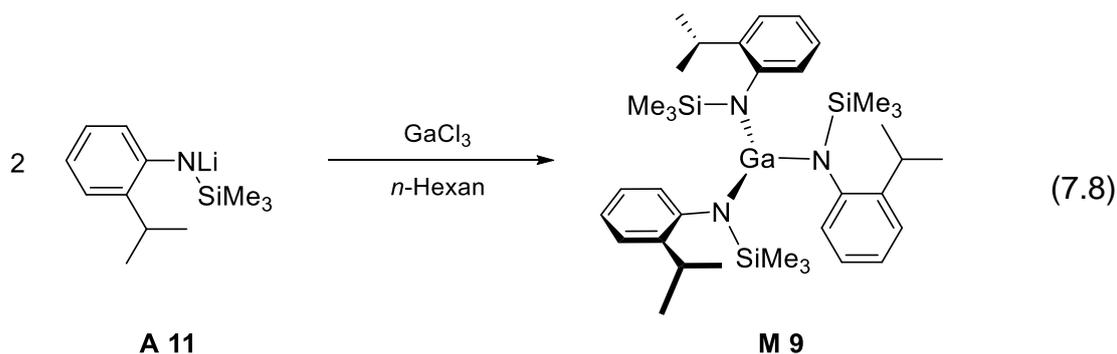


Vergleichbar mit dem Einbau von Kohlenstoffdioxid (**K 8**) erfolgt dessen Einbau zwischen Metall und Substituent, auch hier bindet das eingelagerte Produkt chelatisierend am Gallium, sodass die Koordinationszahl um eins erhöht wird. Ein vergleichbarer Einbau konnte in der Literatur nicht beobachtet werden, weshalb ein Vergleich nicht angeführt werden kann.

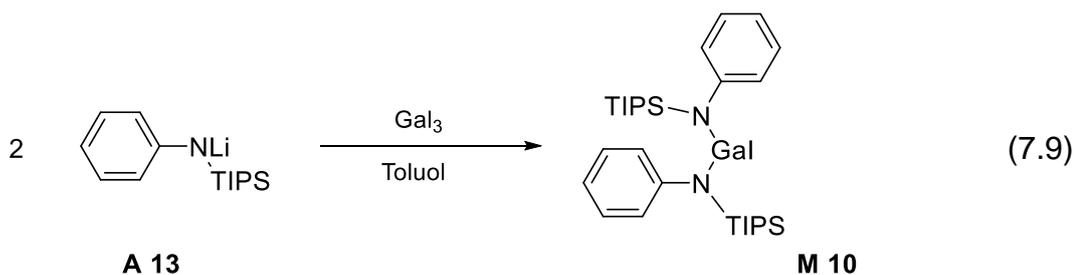
In einer typischen Reaktion von GaCl₃ mit Lithiumamiden in *n*-Hexan lassen sich Mono- oder Bis(amino)gallane herstellen. So wurde **M 8** durch den Umsatz von Galliumchlorid mit **A 14** bei -78 °C und Rühren über Nacht erhalten. Wird die Reaktion nicht bei Temperaturen um -78 °C durchgeführt, so lassen sich Tris(amino)gallane isolieren. Auch die Synthese dieser Verbindung dient in erster Linie für Reduktionsreaktionen (Gl. 7.7).



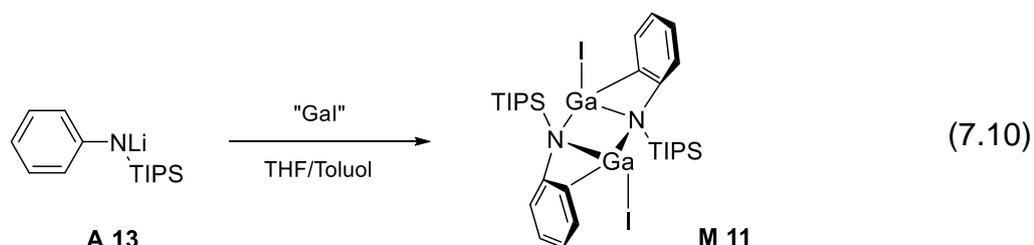
Das Lösungsmittel spielt eine große Rolle für die Ausbeuten. Während der Verzicht auf THF keine kristallinen Produkte liefert, konnten unter dessen Anwesenheit Kristalle von **M 8** mit einer Ausbeute von 25 % isoliert werden. Bei erhöhten Temperaturen von ca. -30°C sowie zu hoher Tropfgeschwindigkeit lässt sich neben dem Bis(amino)gallan auch das Tris(amino)gallan **M 9** isolieren (Gl. 7.8). Dieses lässt sich mit einer noch höheren Ausbeute isolieren, indem das Amid 3:1 mit GaCl_3 umgesetzt wird. So sind Ausbeuten von bis zu 70% möglich.



Aus der Reaktion von Gallium(III)iodid mit Phenyl-*N*-(tri-*iso*-propylsilyl)amin konnte das Bis(amino)Galliumiodid **M 10** isoliert werden. Erwartungsgemäß wurde das Produkt aus einer 2:1 Umsetzung Amid zu Gallium erhalten und wird im späteren Verlauf mit Reduktionsmitteln umgesetzt werden (Gl. 7.9).

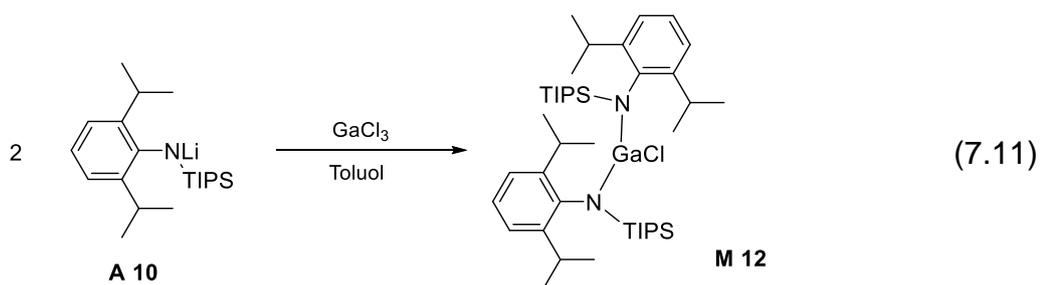


Die zur Bildung von **M 10** durchgeführte Reaktion hatte als Galliumquelle GaI_3 . Wird dieses gegen das Green'sche „Gal“ ausgetauscht, so führt die Reaktion zur Bildung von **M 11** (Gl. 7.10). Als eines der Disproportionierungsprodukte handelt es sich bei **M 11** um $[\text{RGal}]_2$ (mit $\text{R} = \text{A 13}$). Aus der Kristallstruktur geht hervor, dass eine CH-Aktivierung erfolgt sein muss. Die Abstraktion des Protons an C2 sorgt für eine zusätzliche Koordination am Gallium.



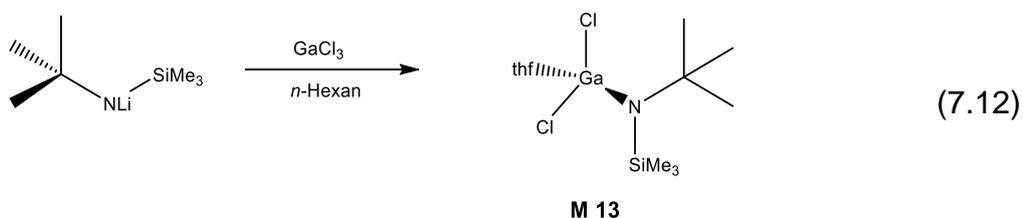
Die Edukte wurden komplett in Toluol gelöst und anschließend bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Nach Erreichen der Raumtemperatur sowie weiterem Rühren über Nacht tritt die Bildung von elementarem Gallium sowie Lithiumiodid auf, was auf eine Disproportionierungsreaktion deutet.

Der Einsatz einer Ga(III) -Quelle hat bereits mehrmals zum Erhalten von (Amino)gallanen geführt, da keine Oxidation der Galliumspezies befürchtet werden muss oder als Nebenreaktion auftritt. Auch die Umsetzung von 2:1 Äquivalenten an **A 10** zu GaCl_3 führt zum Bis(amino)gallan **M 12** (Gl. 7.11).

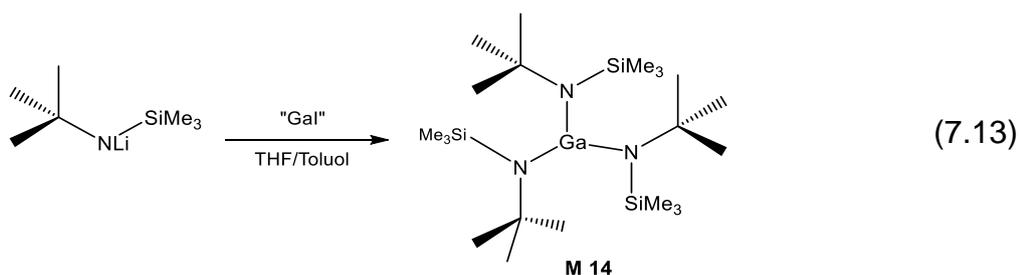


Die Reaktion wird auch in Toluol durchgeführt, als Nebenprodukt fällt lediglich Lithiumchlorid an. Dieses lässt sich ohne Probleme durch Filtration aus der Lösung entfernen, sodass **M 12** aus der Reaktionslösung direkt erhalten werden kann.

Auch mit dem Lithium-*N-tert*-butyltrimethylsilylamid als Substituenten konnten Oxidationsprodukte beobachtet werden. Die Kristallstruktur von *N-tert*-butyl(trimethylsilyl)aminogalliumdichlorid · THF (**M 13**) konnte erhalten werden (Gl. 7.12). Für die Reaktion wurde ein THF/*n*-Hexan (1:2) Lösungsmittelgemisch gewählt. Das Galliumchlorid wurde auf -78 °C vorgekühlt, der Substituent tropfenweise zugegeben. Um eine möglicherweise stattfindende Mehrfachsubstitution zu unterdrücken wurde die Tropfgeschwindigkeit drastisch reduziert, sodass die Zugabe auf eine Stunde ausgedehnt wurde.



Umsetzung von Lithium-*N-tert*-butyltrimethylsilylamid mit „Gal“ sollte direkt zu Clustern führen. In einer 1:1 Umsetzung Amid zu „Gal“ wurde das Tris(amino)gallan erhalten (Gl. 7.13).



Die Ursache der dreifachen Substitution durch das Amid wird in der Tropfgeschwindigkeit sowie der Auftaugeschwindigkeit der Reaktionslösung gesehen. Da bei Umsetzungen von „Gal“ immer eine Disproportionierung beobachtet wird, kann **M 14** als Nebenprodukt aufgefasst werden. Zusätzlich zu **M 14** konnten sehr wenige Kristalle eines Trigallans dem Typ Ga_3R_5 ($\text{R} = \text{}^t\text{BuNSiMe}_3$) isoliert werden.

Die Daten aus der Röntgenstrukturanalyse sind aufgrund von Fehlordnungen der *tert*-Butyl- und SiMe₃-Gruppen qualitativ weniger geeignet. In nachfolgender Abbildung ist das Trigallan abgebildet.

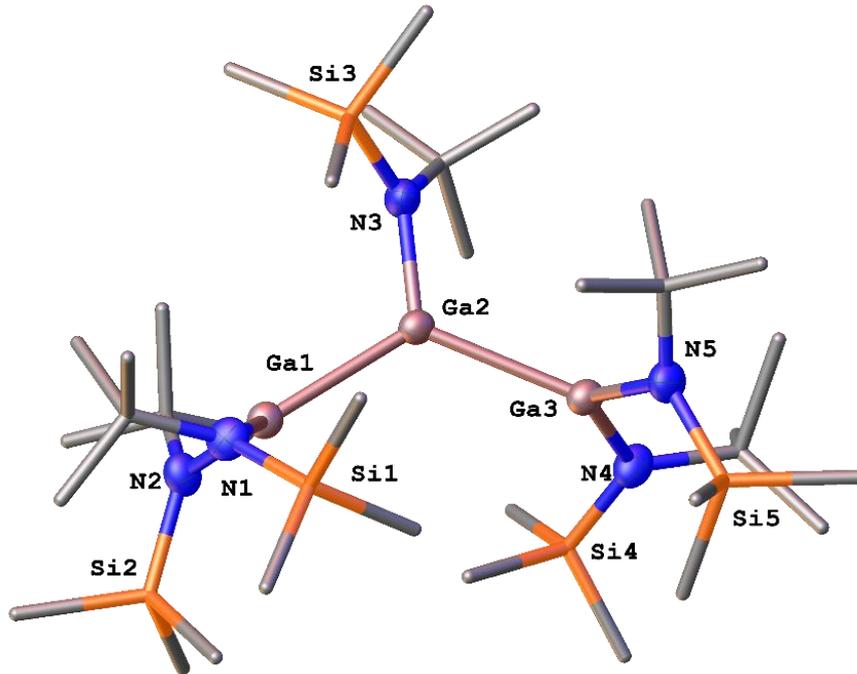


Abbildung 7.1: Isoliertes Trigallan vom Typ Ga₃R₅ (R = *t*BuNSiMe₃).

Die Besonderheit dieser Verbindung liegt darin, dass an jedem Galliumatom ein Elektronensextett vorliegt. Vergleichbare Trigallane/Trigallanate weisen stattdessen eine zusätzliche Absättigung durch Halogenatome auf.^[36-38]

7.2 Röntgenstrukturanalysen

7.2.1 Röntgenstrukturanalyse von **M 1**

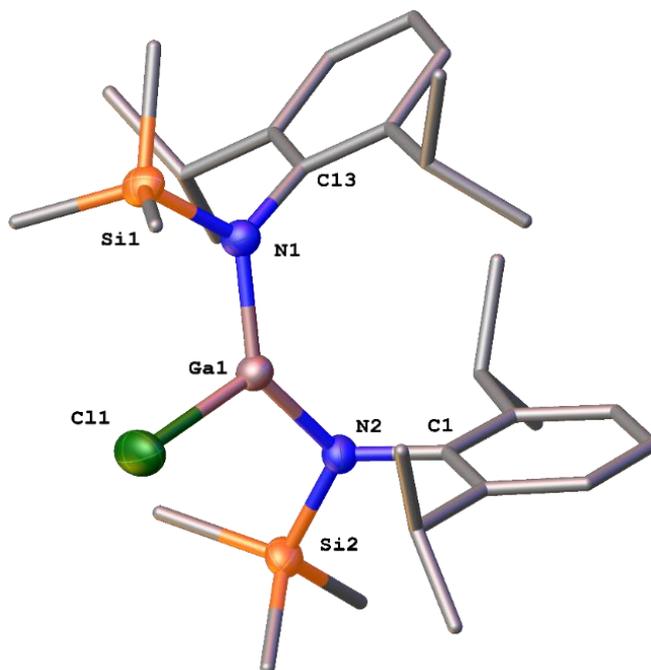


Abbildung 7.2: Molekülstruktur von **M 1**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Cl1 2.155(9), Ga1-N1 1.824(3), Ga1-N2 1.848(3), Si2-N2 1.753(3), Si1-N1 1.777(3), N1-C13 1.447(4), N2-C1 1.445(4); N1-Ga1-Cl1 111.5(1), N1-Ga1-N2 134.8(1), N2-Ga1-Cl1 113.5(1), Si1-N1-Ga1 121.7(1), C13-N1-Ga1 122.4(2), C13-N1-Si1 115.6(2), Si2-N2-Ga1 116.2(1), C1-N2-Ga1 119.6(2), C1-N2-Si2 120.8(2).

Verbindung **M 1** kristallisiert bei -20 °C aus Toluol in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Das Bis(amino)gallan besteht aus einem planar dreifach gebundenen Galliumatom, an das ein Chloratom sowie zwei 2,6-Diisopropylphenyl-(trimethylsilyl)amino-Gruppen gebunden sind.

Die Ga-Cl-Bindungslänge beträgt 2.155(9) Å, die Ga-N-Bindungen sind 1.824(3) und 1.848(3) Å lang. Alle Werte zeigen keine Auffälligkeiten, sie decken sich gut mit den Werten anderer, bekannter Aminogallane. Die dabei aufgespannten Winkel betragen 111.5(1)° und 113.5(1)° für N-Ga-Cl. Diese Winkel sind aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Amide kleiner als 120°.

Der N-Ga-N-Winkel ist dafür mit 134.8(1)° größer. Auch die Stickstoffatome sind dreifach gebunden. Die aufgespannten Winkel reichen von 115.6(2) bis 122.4(2)°.

Neben einem Gallium besitzen sie einen C und Si-Bindungspartner. Die Ausrichtung der Silyl(amino)verbindungen des Gallium(III) der Phenylgruppen zeigt in die gleiche Richtung, sie besitzen eine Verdrehung von $60.9(2)^\circ$.

7.2.2 Röntgenstrukturanalyse von **M 2**

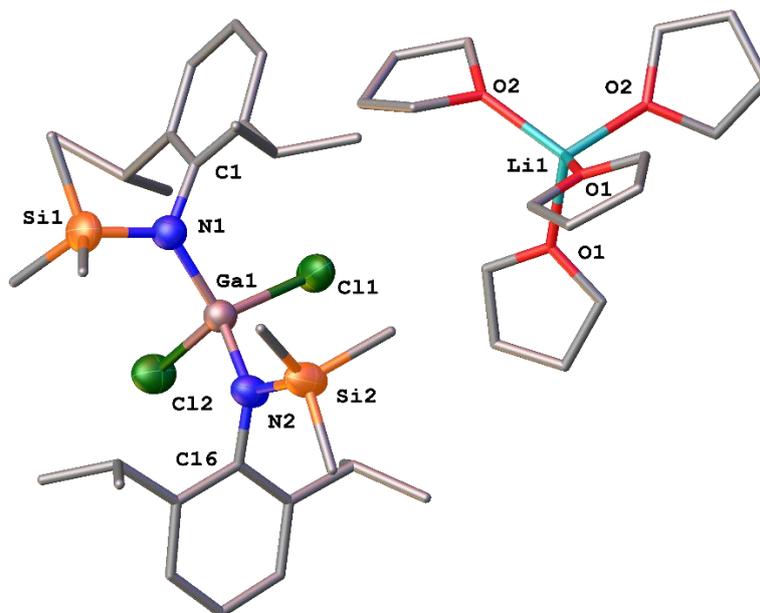


Abbildung 7.3: Molekülstruktur von **M 2**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Cl1 2.252(2), Ga1-Cl2 2.229(1), Ga1-N1 1.906(4), Ga1-N2 1.908(4), Si1-N1 1.735(4), Si2-N2 1.736(4), N1-C1 1.440(5), N2-C16 1.442(6), O1-Li1 1.934(12), O2-Li1 1.922(13); Cl2-Ga1-Cl1 105.4(1), N1-Ga1-Cl1 108.6(1), N1-Ga1-Cl2 104.2(1), N1-Ga1-N2 124.2(2), N2-Ga1-Cl1 103.0(1), N2-Ga1-Cl2 109.8(1), Si1-N1-Ga1 125.3(2), C1-N1-Ga1 117.6(3), C1-N1-Si1 115.5(3), Si2-N2-Ga1 124.5(2), C16-N2-Ga1 118.4(3), C16-N2-Si2 115.7(3), O1-Li1-O1' 105.9(9), O2-Li1-O1 110.1(2), O2-Li1-O1' 111.9(3), O2'-Li1-O2 107.0(10).

Verbindung **M 2** kristallisiert bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ aus THF in Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus einem Bis(amino)dichloridogallanat und einem $\text{Li}(\text{THF})_4$ -Fragment als Gegenkation. Das Gallan hat ein vierfach gebundenes Galliumatom, an das zwei 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-(trimethylsilyl)amide und zwei Chloratome gebunden sind.

Die Ga-N-Bindungen besitzen eine Länge von 1.906(4) Å bzw. 1.908(4) Å und liegen im Bereich typischer terminaler Ga-N-Bindungen von bekannten Aminogallanen. Auch die Ga-Cl-Bindungen liegen im erwarteten Bereich. Die Bindungswinkel um das Galliumatom liegen im Bereich von 104.2(1)° bis 124.2(2)°. Diese Streuung resultiert daher, dass zwei verschiedene Substituenten an das Galliumatom gebunden sind. So wird der größte Winkel von den zwei Stickstoffatomen und dem Gallium aufgespannt. Der sterische Anspruch beider Amide ist so groß, sodass die Amide zueinander in die entgegengesetzte Richtung ausgerichtet sind. Die Stickstoffatome sind von drei Bindungspartnern umgeben. Die aufgespannten Winkel um den Stickstoff weisen ebenfalls eine leichte Streuung auf, sie reichen von 115.5(3)° bis 124.5(2)°, wobei die Si-N-Ga-Winkel am größten sind.

Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms wird von vier THF-Molekülen abgesättigt, die Li-O-Bindungslängen und die O-Li-O-Bindungswinkel liegen alle im erwarteten Bereich und stimmen gut mit den Werten anderer Kristallstrukturen der vorliegenden Arbeit überein.

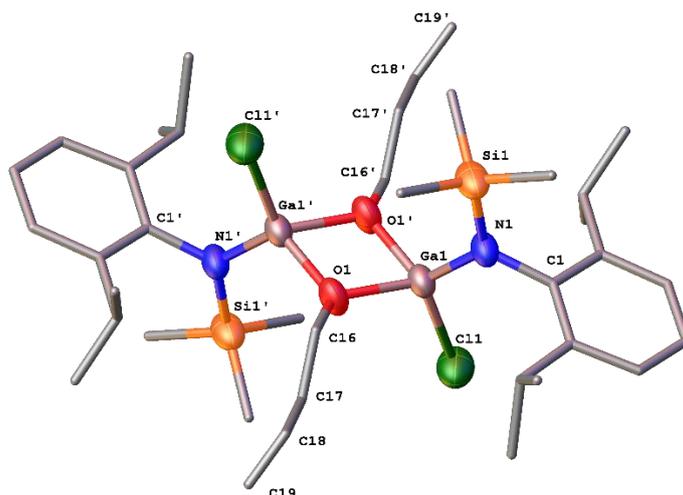
7.2.3 Röntgenstrukturanalyse von **M 3**

Abbildung 7.4: Molekülstruktur von **M 3**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Cl1 2.288(2), Ga1-O1 1.907(2), Ga1-O1' 2.046(3), Ga1-N1 1.866(2), Si1-N1 1.854(3), O1-C16 1.533(5), C16-C17 1.402(7), C17-C18 1.654(7), C18-C19 1.234(10); O1'-Ga1-Cl1 107.9(1), O1-Ga1-Cl1 111.6(1), O1-Ga1-O1' 79.9(1), N1-Ga1-Cl1 117.0(1), N1-Ga1-O1' 120.2(1), N1-Ga1-O1 114.4(1), Ga1-O1-Ga1' 100.0(1), Si1-N1-Ga1 126.7(1).

Verbindung **M 3** kristallisiert bei -20 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe *Pbca* des orthorhombischen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus zwei Galliumatomen in der Oxidationsstufe +III, die über die Sauerstoffatome zweier But-3-en-1-olate verbrückt sind. An jedes der beiden Galliumatome ist zusätzlich ein Chloratom sowie ein 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-trimethylsilylamidorest gebunden. Jedes Galliumatom ist verzerrt-tetraedrisch von einem Chloratom, einem Stickstoffatom sowie zwei Sauerstoffatomen umgeben. Der transannulare Gallium-Gallium-Abstand beträgt 3.030(1) Å. Im Vergleich dazu beträgt der Gallium-Gallium-Abstand bei einem entsprechenden Digallan 2.483(1) Å.^[48] Der Winkel O1-Ga1-O1' ist mit 79.9(1)° im Vergleich zum Tetraederwinkel drastisch reduziert. Im Gegenzug ist der Winkel O1'-Ga1-N1 mit 120.2(1)° deutlich aufgeweitet. Die übrigen Winkel am Gallium liegen zwischen 111.6(1)° und 117.0(1)°.

Die Abstände der Kohlenstoffatome der C4-Alkoxykette betragen beginnend vom Kohlenstoff am Sauerstoff 1.402(7) Å, 1.654(7) Å sowie 1.234(10) Å. Letztere hat somit Doppelbindungscharakter. Die strukturellen Daten von **M 3** sind im Einklang mit dem Dimethylgalliumalkoxid (S,S)-{Me₂Ga[μ-OCH(Me)CO₂Me]}₂, welches bei der Reaktion von Me₃Ga mit (S)-Methylactat entsteht.^[159] Auch in diesem Beispiel werden zwei

Galliumatome in der Oxidationsstufe +III über die Sauerstoffatome zweier Alkoxygruppen überbrückt.

7.2.4 Röntgenstrukturanalyse von **M 4**

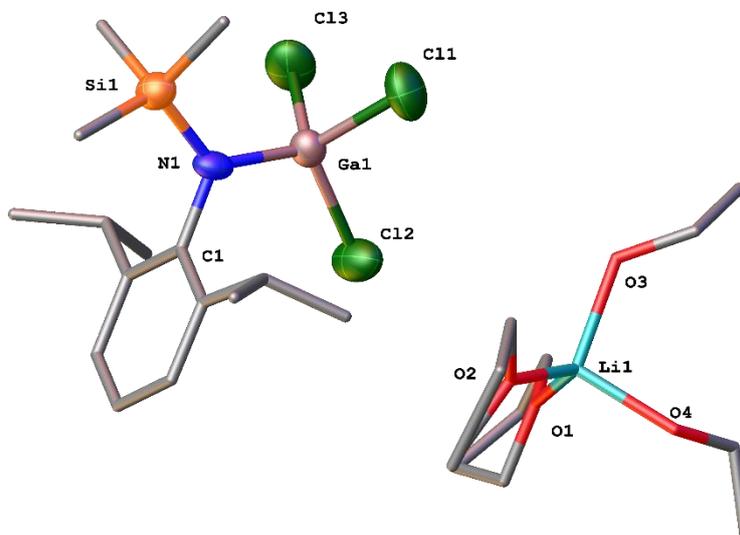


Abbildung 7.5: Molekülstruktur von **M 4**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Cl3 2.205(18), Ga1-Cl1 2.208(2), Ga1-Cl2 2.195(2), Ga1-N1 1.837(5), Si1-N1 1.731(5), O3-Li1 1.945(11), O4-Li1 1.930(13), O1-Li1 1.907(11), O2-Li1 1.887(11); Cl3-Ga1-Cl1 104.2(1), Cl2-Ga1-Cl3 105.4(1), Cl2-Ga1-Cl1 107.6(1), N1-Ga1-Cl3 112.3(2), N1-Ga1-Cl1 114.0(2), N1-Ga1-Cl2 112.5(2), Si1-N1-Ga1 125.3(3), C1-N1-Ga1 116.6(4), C1-N1-Si1 117.9(4).

Verbindung **M 4** kristallisiert bei -20 °C aus Toluol in der Raumgruppe P1 des triklinen Kristallsystems. Die ionische Verbindung hat ein einfach geladenes Anion mit einem Galliumatom, an dem drei Chloratome und ein Stickstoffatom gebunden sind. Der Ladungsausgleich wird durch eine kationische (Li-Dioxan · 2 THF)_n-Kette hergestellt, bei welcher abwechselnd (Li · 2 THF)⁺-Kationen und Dioxan-Moleküle aneinandergereiht sind. Die Ga-Cl-Bindungen liegen im Mittel bei 2.202(7) Å, der Ga-N-Bindungsabstand bei 1.837(5) Å. Beide Bindungen liegen im erwarteten Bereich. Die aufgespannten Winkel am Galliumatom liegen im Bereich von 104.2(1)° bis 114.0(2)°, was einer verzerrt-tetraedrischen Koordination entspricht. An das Stickstoffatom sind neben dem Galliumatom ein Kohlenstoffatom und ein Siliziumatom gebunden, wobei die Winkel am Stickstoff nur leicht von den 120° für eine trigonal planare Koordination abweichen. Die Li-O-Bindungen haben eine Länge von 1.917(25) Å, die aufgespannten Winkel am Lithium beschreiben ebenfalls ein Tetraeder.

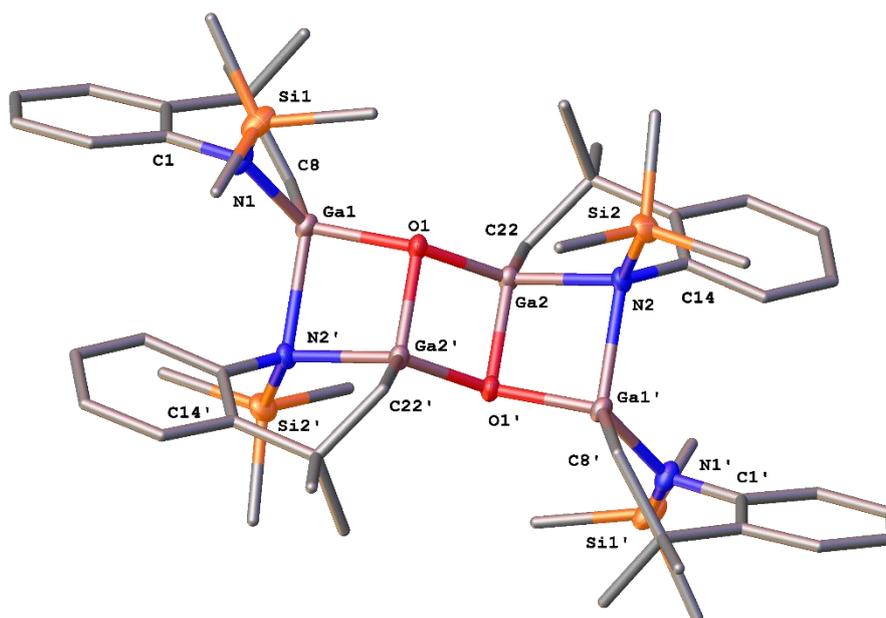
7.2.5 Röntgenstrukturanalyse von **M 5**

Abbildung 7.6: Molekülstruktur von **M 5**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga2-O1 1.880(3), Ga2-O1' 1.928(3), Ga2-N2 1.991(3), Ga1-O1 1.907(3), Ga1-N2 2.166(4), Ga1-N1 1.888(3), Si2-N2 1.799(4), Si1-N1 1.731(4), N2-C14 1.471(5), N1-C1 1.427(5); Ga1-Ga1'-Ga2 105.3(1), Ga2-N2-Ga1' 86.8(1), Si2-N2-Ga2 121.8(2), Si2-N2-Ga1' 109.4(2), C14-N2-Ga2 111.9(2), C14-N2-Ga1' 114.2(3), C14-N2-Si2 110.6(3), Si1-N1-Ga1 131.1(2), C1-N1-Ga1 110.3(3), C1-N1-Si1 118.6(3).

Die Verbindung **M 5** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $P1$ des triklinen Kristallsystems. Das Molekül besteht aus 7 annelierten Ringen, die aus vier Galliumatomen, zwei Sauerstoffatomen und vier Silylamiden bestehen. Die Silylamide verbrücken über das Stickstoffatom das terminalen Galliumatom mit Ga2. Durch ein Sauerstoffatom werden diese zusätzlich verbrückt.

Der Sauerstoff-Gallium Bindungsabstand liegt im Durchschnitt bei $1.900(11)\text{ Å}$ und damit im erwarteten Bereich. Jedes Galliumatom ist vierfach gebunden, wobei die äußeren Galliumatome an zwei Silylamide, einem Sauerstoffatom sowie an C8 gebunden sind. Diese Bindung ist aufgrund einer Deprotonierung am C8 entstanden, welches das Resultat einer CH-Aktivierung ist. Für die mittleren Galliumatome ist eine Bindung an ein Silylamid, zwei Sauerstoffatome und dem C22 zu finden. Auch hier erfolgt eine CH-Aktivierung und der Ausbildung einer Ga-C-Bindung mit $1.944(4)\text{ Å}$. Sowohl diese als auch die Ga-C8-Bindung mit $1.978(4)\text{ Å}$ liegen im Bereich typischer Ga-C-Bindungen. N1 bindet an Ga1 mit einer mit einem Abstand von $1.888(3)\text{ Å}$, was sehr gut zu den Werten literaturbekannter Aminogallane passt.

Für N2 bzw. N2' liegt eine besondere Situation vor. Betrachtet nur die Lage der N2/N2' Atome und damit die Ausrichtung des Substituenten, dann ist eine verbrückende Koordination anzunehmen. Bei Miteinbeziehung der Bindungslängen ist zu erkennen, dass diese nicht gleich lang sind: Ga1-N2-Bindung ist 2.166(3) Å lang, die Ga2-N2-Bindung dagegen 1.990(3) Å. Auch diese Bindungen sind länger als in einer typischen Ga-N-Einfachbindung. Daraus kann schlussgefolgert werden, dass die Substituenten tatsächlich verbrückend koordinieren, mit einer Tendenz, zu einem Galliumatom eine stärkere Bindung auszubilden. Die Ga1-Ga1'-Ga2-Atome spannen einen Winkel von 105.3(1)° auf, der Ga2-N2-Ga1-Winkel beträgt 86.8(1)°.

7.2.6 Röntgenstrukturanalyse von M 6

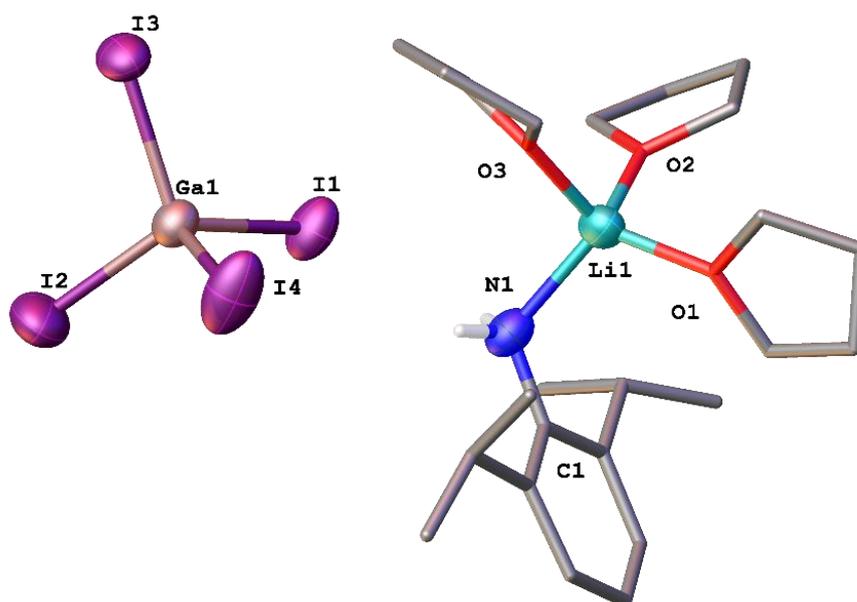


Abbildung 7.7: Molekülstruktur von **M 6**. Die C-Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I3-Ga1 2.516(2), I1-Ga1 2.561(2), I2-Ga1 2.539(2), I4-Ga1 2.552(2), N1-C1 1.435(19), N1-Li1 2.080(3), Li1-O1 1.921(3), Li1-O2 1.950(3), Li1-O3 1.934(3); I3-Ga1-I1 109.0(1), I3-Ga1-I2 109.3(1), I3-Ga1-I4 111.3(1), I2-Ga1-I1 109.7(1), I2-Ga1-I4 109.3(1), I4-Ga1-I1 107.9(1), C1-N1-Li1 118.1(12), O1-Li1-N1 113.2(13), O1-Li1-O2 107.1(14), O1-Li1-O3 113.4(16), O2-Li1-N1 113.4(15), O3-Li1-N1 104.4(14), O3-Li1-O2 105.3(13).

Verbindung **M 6** kristallisiert bei -32 °C aus Toluol in der Raumgruppe Fdd2 des orthorhombischen Kristallsystems. Die ionische Verbindung besteht aus einem GaI₄-Anion und einem Li(thf)₃-Fragment als Gegenkation, an das 2,6-Di-*iso*-propylamin koordiniert. Die Gallium-Iod-Bindungen betragen 2.542(19) Å. Diese Werte entsprechen den Werten literaturbekannter Verbindungen.^[160-161]

Das dabei aufgespannte Polyeder ist ein Tetraeder, die Winkel weichen nur merklich vom idealen Tetraederwinkel ab. Das Stickstoffatom ist ebenfalls vierfach koordiniert. Neben den zwei Wasserstoffatomen besteht eine Bindung zum Kohlenstoffatom des Phenylrings und zum Lithiumatom.

Die Längen der genannten Bindungen betragen 1.435(19) bzw. 2.080(3) Å und entsprechen ebenfalls den Werten literaturbekannter Verbindungen.^[162] Eine dritte tetraedrische Koordinationssphäre lässt sich um das Lithiumatom finden, das vom Stickstoffatom sowie von drei THF-Molekülen umgeben ist. Auch hier weichen die gefundenen Bindungslängen und -winkel nicht von vergleichbaren Verbindungen ab.^[163]

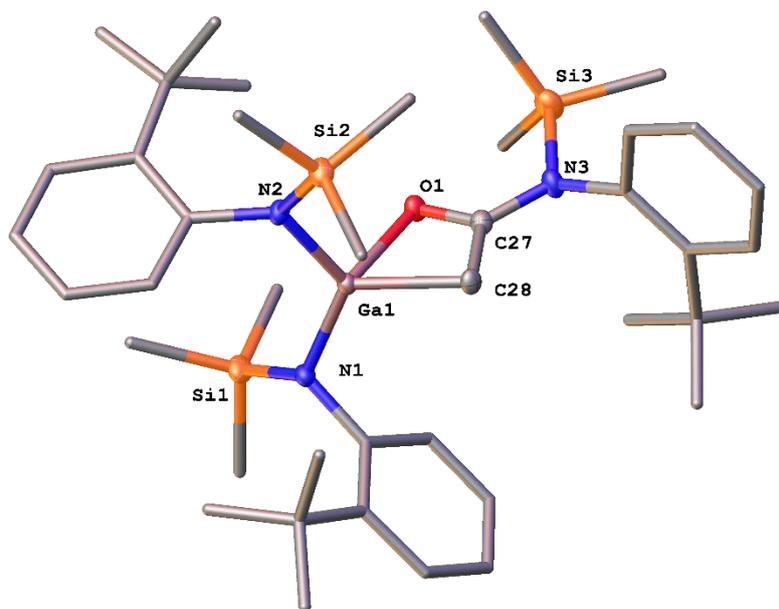
7.2.7 Röntgenstrukturanalyse von **M 7**

Abbildung 7.8: Molekülstruktur von **M 7**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-O1 2.175(3), Ga1-N1 1.884(3), Ga1-N2 1.876(3), Ga1-C28 2.013(3), Si1-N1 1.743(3), Si2-N2 1.740(3), Si3-N3 1.807(3), O1-C27 1.267(4), C27-C28 1.486(4), N3-C27 1.346(4); N1-Ga1-O1 106.0(1), N1-Ga1-C28 116.9(1), N2-Ga1-O1 107.8(1), N2-Ga1-N1 123.7(1), N2-Ga1-C28 117.2(1), C28-Ga1-O1 67.2(1), C27-O1-Ga1 88.4(2), C27-C28-Ga1 89.2(2), O1-C27-N3 119.0(3), O1-C27-C28 114.8(3), N3-C27-C28 126.2(3), Si1-N1-Ga1 125.0(2), C1-N1-Ga1 110.7(2), C1-N1-Si1 115.5(2), Si2-N2-Ga1 117.5(2), C14-N2-Ga1 121.0(2), C14-N2-Si2 116.0(2).

Die Verbindung **M 7** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $P\bar{1}$ triklinen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus einem Galliumatom mit der Koordinationszahl 4 und zwei **A 14** Substituenten, die jeweils über ihre Stickstoffatome am Gallium binden. Zwischen dem Gallium und dem dritten Substituenten befindet sich eine C_2H_2O -Einheit, das über C28 und O1 an das Gallium Bindet. An C27 bindet der dritte **A 14**-Substituent.

Aufgrund der bidentaten Bindung ergibt sich für das Galliumatom eine vierfache Koordination. Die Bindungswinkel reichen dabei von $67.2(1)^\circ$ bis $123.7(1)^\circ$. Wie erwartet, ist der C-Ga-O-Winkel der kleinste Winkel, dafür ist der aufgespannte N-Ga-N-Winkel der größte. Während der Ga-O-Bindungsabstand 2.175(3) Å beträgt, liegt die Ga-C28-Bindung bei 2.013(3) Å.

Beide Längen sind deutlich aufgeweitet, was auf die bidentate Koordination zurückzuführen ist. C₂H₂O-Fragment steht mit 89.0(1)° fast orthogonal zur N-Ga-N Ebene. Die C-C-Bindung ist mit einer Länge von 1.486(4) Å kürzer als eine typische C-C-Einfachbindung von 1.54 Å. Auch die C-O-Bindung sticht hervor, sie ist mit 1.267(4) Å ebenfalls kürzer als eine typische C-O-Bindung, die Verringerung der Bindungslänge spricht für eine Delokalisierung im C₂H₂O-Fragment. Die trigonal-planare Umgebung an den Stickstoffatomen wird durch die aufgespannten Winkel von 110.7(2) bis 125.0(2)° beschrieben.

7.2.8 Röntgenstrukturanalyse von M 8

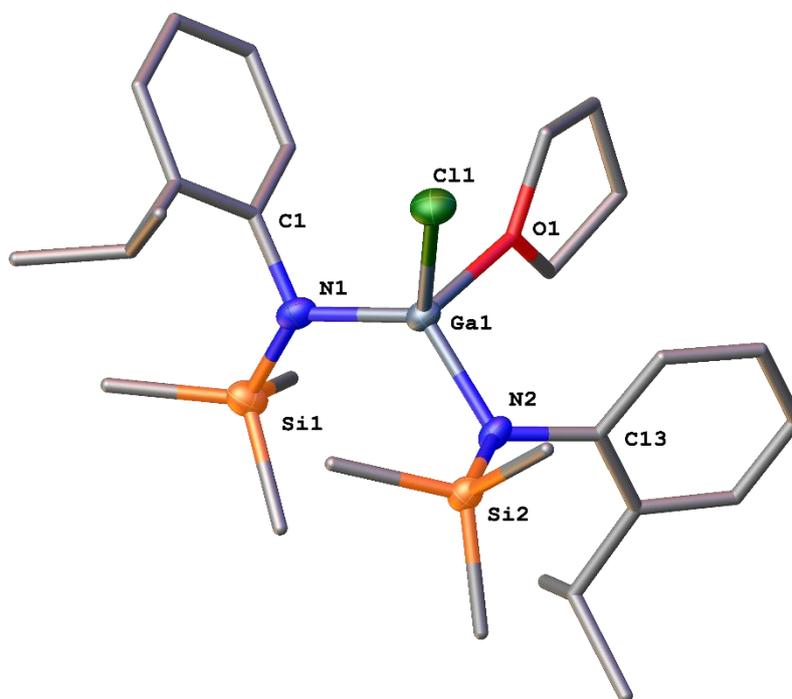


Abbildung 7.9: Molekülstruktur von **M 8**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Cl1 2.212(1), Ga1-O1 2.015(3), Ga1-N2 1.885(3), Ga1-N1 1.870(4), Si2-N2 1.735(4), Si1-N1 1.737(4), N2-C13 1.440(5), N1-C1 1.452(5); O1-Ga1-Cl1 94.9(1), N2-Ga1-Cl1 111.7(1), N2-Ga1-O1 105.4(1), N1-Ga1-Cl1 111.4(1), N1-Ga1-O1 105.0(1), N1-Ga1-N2 123.7(1), Si2-N2-Ga1 116.5(2), C13-N2-Ga1 115.4(2), C13-N2-Si2 117.8(3), Si1-N1-Ga1 127.7(2), C1-N1-Ga1 112.9(2), C1-N1-Si1 115.0(3).

Die Verbindung **M 8** kristallisiert bei -32 °C aus THF in der Raumgruppe $P1$ des triklinen Kristallsystems. Das Bis(amino)gallan besitzt als Zentralmetall ein Galliumatom, bei den Substituenten handelt es sich um das 2-*iso*-Propylphenyl-(trimethylsilyl)amid, welches jeweils über das Stickstoffatom am Galliumatom bindet. Des Weiteren ist ein Chloratom als Substituent gebunden. Das aufgespannte Tetraeder wird durch die Addition eines THF-Moleküls erreicht. Die Tetraederwinkel reichen von $94.9(1)^\circ$ bis $123.7(1)^\circ$. Die Ga-N bzw. Ga-Cl Bindungslängen betragen $1.885(3)$ bzw. $1.870(4)$ Å für Ga-N und $2.212(1)$ Å für Ga-Cl. Für die Winkel am Gallium ergeben sich Werte von $94.9(1)^\circ$ bis $123.7(1)^\circ$, wobei der N-Ga-N-Winkel der am größten ist.

7.2.9 Röntgenstrukturanalyse von **M 9**

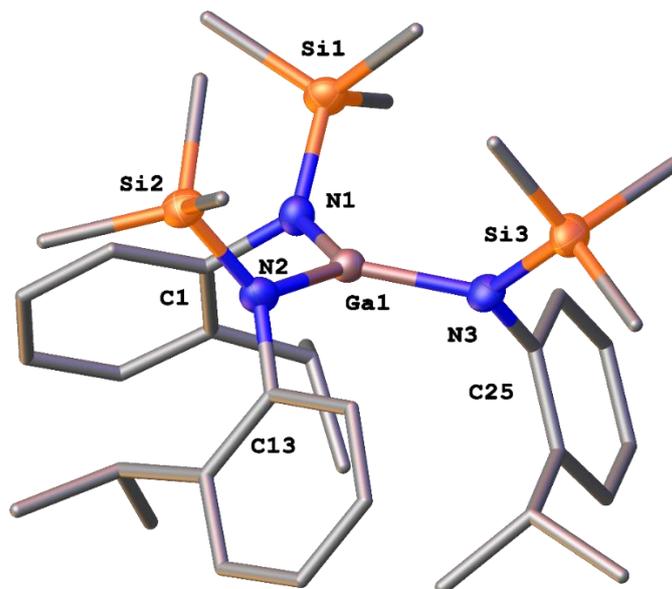


Abbildung 7.10: Molekülstruktur von **M 9**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-N1 1.859(3), Ga1-N2 1.856(3), Ga1-N3 1.844(3), Si1-N1 1.741(3), Si2-N2 1.731(3), Si3-N3 1.748(3), N1-C1 1.459(4), N2-C13 1.458(4), N3-C25 1.444(4); N2-Ga1-N1 120.6(1), N3-Ga1-N1 119.3(1), N3-Ga1-N2 119.8(1), Si1-N1-Ga1 124.9(2), C1-N1-Ga1 116.5(2), C1-N1-Si1 116.2(2), Si2-N2-Ga1 126.0(1), C13-N2-Ga1 116.7(2), C13-N2-Si2 115.7(2), Si3-N3-Ga1 125.4(2), C25-N3-Ga1 117.1(2), C25-N3-Si3 115.8(2).

Die Verbindung **M 9** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe P1 des triklinen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus einem Galliumatom, das homoleptisch von drei 2-*iso*-Propylphenyl-(trimethylsilyl)amid-Substituenten gebunden ist. Dadurch ergibt sich für die Koordinationssphäre des Galliums eine trigonal-planare Ebene, die aufgespannten N-Ga-N-Winkel betragen nahezu 120 ° . Die Ga-N-Bindungen liegen zwischen $1.844(3)$ und $1.859(3)\text{ Å}$, sie liegen im erwarteten Bereich. Die Ausrichtung der Substituenten bzw. die Lage der TMS-Gruppen zur N_3 -Ebene zeigt für alle Substituenten die gleiche Richtung. Aus den Ga-N-Si Winkeln ergibt sich ein Mittelwert von 125 ° . Auch die *iso*-Propylgruppen zeigen in dieselbe Richtung.

7.2.10 Röntgenstrukturanalyse von M 10

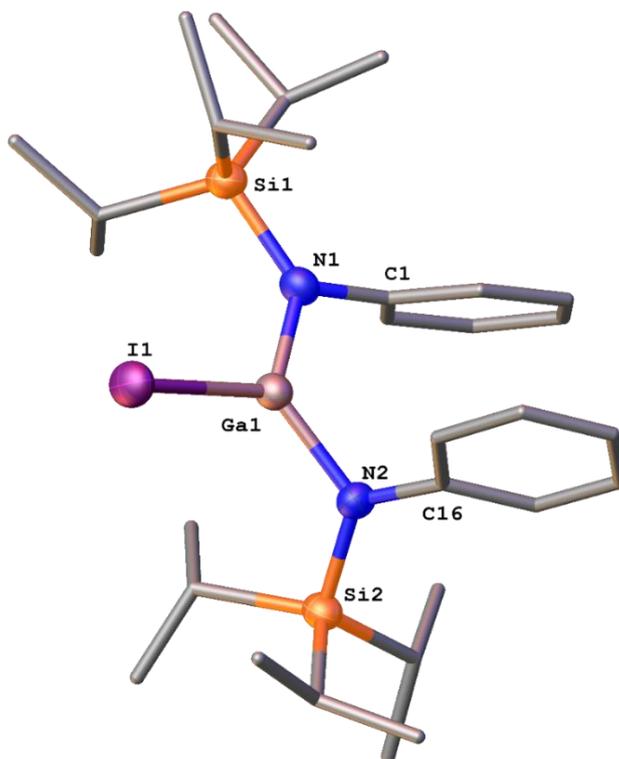


Abbildung 7.11: Molekülstruktur von **M 10**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-Ga1 2.418(1), Ga1-N2 1.893(7), Ga1-N1 1.779(7), Si2-N2 1.746(8), Si1-N1 1.795(7), N2-C16 1.468(10), N1-C1 1.397(11); N2-Ga1-I1 120.7(2), N1-Ga1-I1 116.0(2), N1-Ga1-N2 123.2(3), Si2-N2-Ga1 123.0(4), C16-N2-Ga1 111.5(5), C16-N2-Si2 125.0(5), Ga1-N1-Si1 126.8(4), C1-N1-Ga1 108.9(5), C1-N1-Si1 124.3(5).

Die Verbindung **M 10** kristallisiert bei -20 °C aus Toluol in der Raumgruppe $P2_1$ des monoklinen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus einem Galliumatom, an das ein Iodatombunden ist sowie zwei **A 12**-Amide. Damit ergibt sich für das Galliumatom eine trigonal-planare Ebene.

Der Gallium-Iod-Bindungsabstand liegt bei $2.418(1)\text{ Å}$ und ist deutlich kürzer als eine typische Ga-I-Bindung. Die Ga-N-Bindungslängen liegen im Durchschnitt bei $1.836(57)\text{ Å}$. Die aufgespannten Winkel um das Gallium liegen zwischen $116.0(2)^\circ$ und $123.2(3)^\circ$ und beschreiben eine leicht verzerrte, trigonal-planare Ebene. Auch die Stickstoffatome sind dreifach gebunden. Die Bindungslängen am Stickstoffatom betragen $1.746(8)\text{ Å}$ bzw. $1.795(7)\text{ Å}$ für Si-N und $1.468(10)\text{ Å}$ bzw. $1.397(11)\text{ Å}$ für N-C. Ein Vergleich dieser Werte mit den vorherigen Aminogallanen zeigt keine ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse.

7.2.11 Röntgenstrukturanalyse von **M 11**

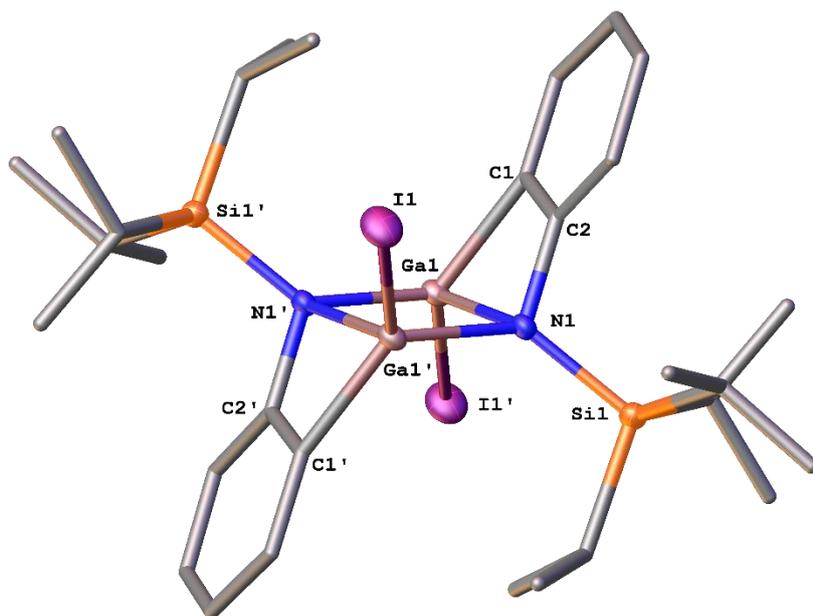


Abbildung 7.12: Molekülstruktur von **M 11**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: I1-Ga1 $2.499(1)$, Ga1-N1' $2.243(4)$, Ga1-N1 $1.950(3)$, Si1-N1 $1.810(3)$, N1-C1 $1.471(4)$; N11-Ga1-I1 $123.8(1)$, N1-Ga1-I1 $114.7(1)$, N1-Ga1-N1' $89.9(1)$, Ga1-N1-Ga1' $90.0(1)$, Si1-N1-Ga1' $122.9(2)$, Si1-N1-Ga1 $127.2(2)$, C1-N1-Ga1' $81.4(2)$, C1-N1-Ga1 $112.0(2)$, C1-N1-Si1 $112.8(2)$.

Die Verbindung **M 11** kristallisiert bei -20 °C aus Toluol in der Raumgruppe $P1$ des triklinen Kristallsystems. Bei der Verbindung handelt es sich um ein Dimer, bei dem die Galliumatome über zwei Stickstoffatome verbrückt sind.

Dabei ist jedes Galliumatom vierfach gebunden. Neben den Stickstoffatomen befinden sich je ein Iodatomben außerhalb der Ebene, gebunden an je einem Gallium. Die vierte Bindung erfolgt zwischen einem Galliumatom und dem C2-Atom im aromatischen Ring. Diese Bindung kommt durch die Deprotonierung des Rings an der *ortho*-Position zustande.

Der transannulare Ga1-Ga1'-Abstand beträgt 2.971(2) Å, wohingegen der N1-N1'-Abstand mit 2.974(7) Å fast gleich lang ist. Der N-Ga-N-Winkel ist mit 90.0(1)° minimal größer als der Ga-N-Ga-Winkel mit 89.9(1)°. Auch in **M 11** sind die Gallium-Iod-Bindungen im Vergleich zu terminalen Ga-I-Bindungen leicht verkürzt, die Bindungslänge beträgt 2.499(1) Å. Für die Stickstoffatome lassen sich exozyklische Bindungslängen von 1.810(3) Å (N-Si) und 1.471(4) Å (N-C) finden, die allesamt im Erwartungsbereich liegen. Der von der [GaN]₂-Ebene und den Iodatomen aufgespannte Winkel beträgt 65.2(1).

7.2.12 Röntgenstrukturanalyse von M 12

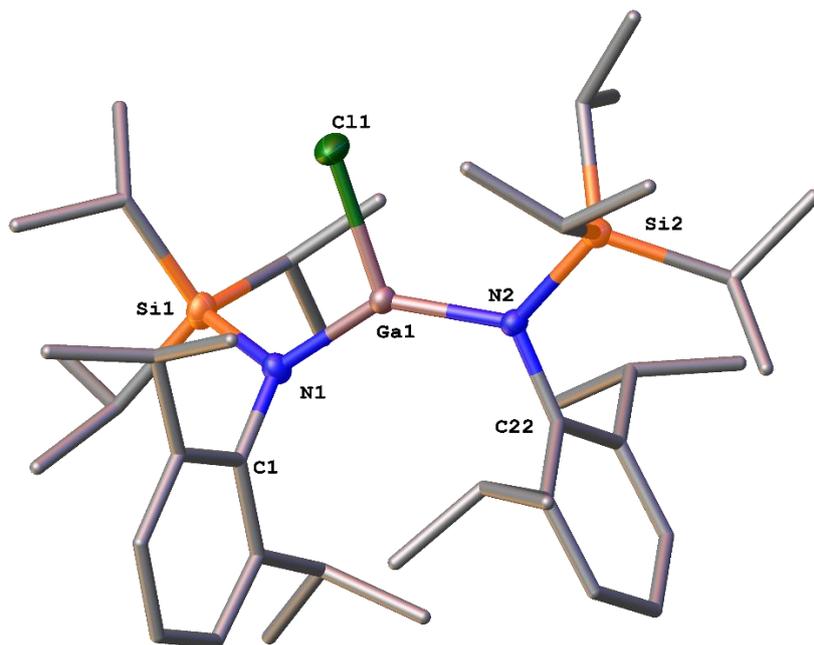


Abbildung 7.13: Molekülstruktur von **M 12**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-Cl1 2.176(1), Ga1-N2 1.847(1), Ga1-N1 1.875(1), Si2-N2 1.818(1), Si1-N1 1.787(1), N2-C22 1.460(2), N1-C1 1.459(2); N2-Ga1-Cl1 111.7 (1), N2-Ga1-N1 139.1(1), N1-Ga1-Cl1 109.1(1), Si2-N2-Ga1 126.3(1), C22-N2-Ga1 118.7(1), C22-N2-Si2 114.8(1), Si1-N1-Ga1 121.9(1), C1-N1-Ga1 117.7(1), C1-N1-Si1 118.3(1).

Die Verbindung **M 12** kristallisiert bei -20 °C aus Toluol in der Raumgruppe $C2/c$ des monoklinen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus einem Galliumatom, an das ein Chloratom sowie zwei **A 10**-Amide gebunden sind. Es wird dadurch eine verzerrt-trigonal-planare Ebene gebildet, die aufgespannten Winkel reichen von $109.1(1)$ bis $139.1(1)^\circ$. Der N-Ga-N-Winkel deutlich größer ist als die anderen.

Die Gallium-Stickstoff-Bindungen besitzen eine Länge von $1.847(1)$ bzw. $1.875(1)\text{ Å}$ und liegen im erwarteten Bereich. Der Bindungsabstand Ga-Cl beträgt $2.176(1)\text{ Å}$ und stimmt gut mit Werten anderer Ga-Cl-Längen überein. Auch die Stickstoffatome sind dreifach gebunden. Die aufgespannten Winkel reichen von $114.8(1)$ bis $121.9(1)^\circ$. Die Ausrichtung der Phenylgruppen zeigt wie bei **M 1** in die gleiche Richtung, die Verdrehung der Ringe zueinander beträgt hier $55.3(1)^\circ$. Der Abstand der Zentroide der beiden Phenylringe beträgt $5.466(2)\text{ Å}$.

7.2.13 Röntgenstrukturanalyse von **M 13**

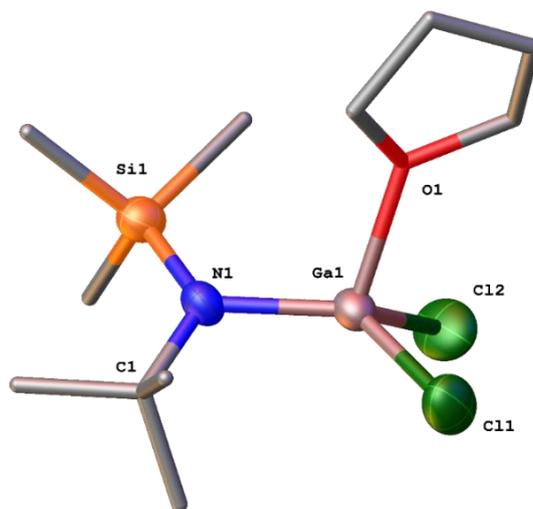


Abbildung 7.14: Molekülstruktur von **M 13**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ga1-Cl1 $2.175(1)$, Ga1-Cl2 $2.181(1)$, Ga1-N1 $1.842(2)$, Ga1-O1 $1.975(2)$, Si1-N1 $1.736(2)$, N1-C1 $1.510(3)$; Cl1-Ga1-Cl2 $104.0(1)$, N1-Ga1-Cl1 $123.7(1)$, N1-Ga1-Cl2 $119.8(1)$, N1-Ga1-O1 $105.2(1)$, O1-Ga1-Cl1 $97.8(1)$, O1-Ga1-Cl2 $101.4(1)$, Si1-N1-Ga1 $117.5(1)$, C1-N1-Ga1 $116.2(1)$, C1-N1-Si1 $124.3(2)$, C8-O1-Ga1 $120.3(2)$, C11-O1-Ga1 $124.5(2)$, C11-O1-C8 $109.3(2)$.

Die Verbindung **M 13** kristallisiert bei -20 °C aus THF in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Bei der Verbindung handelt es sich um ein Mono(amino)gallan.

Neben der *N-tert*-butyl(trimethylsilyl)amid-Gruppe sind am Gallium zwei Chloratome gebunden. Ein weiteres THF-Molekül sorgt für eine vierfache Bindung des Galliums. Aufgrund drei unterschiedlicher Substituenten ergibt sich ein verzerrtes Tetraeder, die aufgespannten Winkel um das Gallium reichen von 97.8(1)° bis 123.7(1)°. Die Ga-Cl-Bindungen liegen mit 2.175(1) bzw. 2.181(1) Å im erwarteten Bereich. Das THF-Molekül koordiniert mit einem Abstand von 1.975(2) Å an das Gallium. Es ist dabei mit einem Winkel von knapp 25° leicht verdreht zur Ga-N-Achse. Die Chloratome sowie der Substituent weisen ebenfalls eine Verdrehung zueinander auf, hier beträgt der Winkel knapp 55.0°.

7.2.14 Röntgenstrukturanalyse von M 14

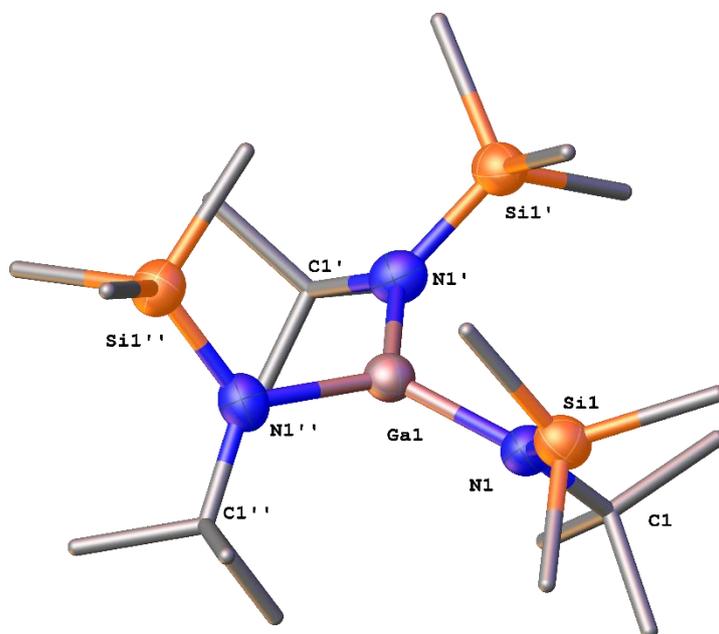


Abbildung 7.15: Molekülstruktur von **M 14**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-N1 1.896(6), N1-C1 1.523(13), Si1-N1 1.702(10); N1'-Ga1-N1 119.997(9); Si1-N1-Ga1 120.7(5), C1-N1-Ga1 119.8(7), C1-N1-Si1 119.7(6).

Die Verbindung **M 14** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe P31c des trigonalen Kristallsystems. Die Galliumverbindung besteht aus einem Galliumatom, an das von drei *N-tert*-butyl(trimethylsilyl)amid-Substituenten gebunden sind. Damit ergibt sich für das Gallium eine trigonal-planare Umgebung.

Die Ausrichtung der N1-Si1-C1-Ebene steht dabei nicht senkrecht zur N₃-Ebene, es liegt eine Drehung von knapp 41° vor. Der Ga-N-Bindungsabstand liegt mit 1.896(6) Å für typische Ga-N-Bindungen und deckt sich gut mit den Bindungslängen für das [Ga{N(SiMe₃)₂}]₃.^[154] Die N-Si-Bindung beträgt 1.702(10) Å und ist im Vergleich zum [Ga{N(SiMe₃)₂}]₃ nur leicht kürzer. Die N-Ga-N-Winkel spannen einen Winkel von 120° auf.

7.3 Spektroskopische Charakterisierungen

7.3.1 Spektroskopische Charakterisierung von M 2

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum geht hervor, dass die aromatischen Wasserstoffatome ein Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 7.15\text{-}7.02$ ppm erzeugen, welches als Multiplett beschrieben werden kann und die Intensität von 3 besitzt. Die aliphatischen Wasserstoffatome folgen bei $\delta = 2.71$ ppm und $\delta = 1.27$ ppm. Bei dem Erstgenannten handelt es sich um ein Septett mit einem Integral von 2H und kann dem tertiären Wasserstoffatom der *iso*-Propylgruppe zugeordnet werden. Das andere Signal ist ein Dublett und besitzt eine Intensität von 12. Im Hochfeldbereich ist das von der SiMe₃-Gruppe erzeugte Singulett zu sehen, welches bei einer Verschiebung von $\delta = 0.17$ ppm ein Integral von 9H besitzt.

Das ¹³C-NMR-Spektrum beginnt im Tieffeldbereich mit den für das Amid typischen Signalen bei $\delta = 145.0$ ppm und 140.1 ppm, welche den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Die übrigen aromatischen Signale folgen bei 124.5 ppm und 123.7 ppm. Die zum THF zugehörigen CH₂-Gruppen erzeugen je ein Signal bei 68.6 ppm und 25.5 ppm. Die übrigen Signale sind den *iso*-Propylgruppen ($\delta = 28.5$ und $\delta = 23.0$ ppm) sowie den Kohlenstoffatomen der *iso*-Propylgruppen zuzuordnen. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt das von SiMe₃-Gruppe erzeugte Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 0.20$ ppm. Das Ga-Signal ist im ⁷¹Ga-NMR-Spektrum im negativen Bereich zu finden. Das bei $\delta = -429$ ppm zu sehende Signal ist typisch für negativ geladene Gallane mit elektronegativen Substituenten.

7.3.2 Spektroskopische Charakterisierung von **M 3**

Das ^1H -NMR-Spektrum von **M 3** zeigt leider nicht das für **M 3** erwartete Signalmuster. Auffallend ist, dass im Silylbereich zwischen $\delta = 0.11$ ppm und 0.30 ppm insgesamt fünf Signale vorhanden sind, wobei die Summe ihrer Integrale lediglich sechs Wasserstoffatomen entspricht. Das ^{29}Si -HMBC-Spektrum zeigt auf, dass insgesamt vier unterscheidbare Siliziumatome vorliegen. Das Ergebnis, dass weniger Trimethylsilyl-Wasserstoffatome vorhanden sind als erwartet, kann dahingehend interpretiert werden, dass eine C-Si-Bindungsspaltung stattgefunden haben könnte. An dieser Stelle sind vorangegangene Forschungsergebnisse von anderen Arbeitskreisen zu erwähnen. Anwender publizierte 2013, dass sich bei der Darstellung von $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ausgehend von GaCl_3 und drei Äquivalenten $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ die Umkristallisation aus *n*-Hexan als unzureichend erwies, um alle Nebenprodukte abzutrennen.^[164] Vom Arbeitskreis Luo wurden schon früher Versuche unternommen, die Nebenprodukte der Reaktion von GaCl_3 mit einem Äquivalent $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ zu identifizieren, aber Luo konnte lediglich die cyclische Verbindung $(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$ isolieren. Er interpretierte dieses Ergebnis als Resultat einer Si-C-Bindungsspaltung durch das $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Anion.^[165] Anwender *et al.* ist es gelungen, ein galliumhaltiges Nebenprodukt der Reaktion von GaCl_3 mit drei Äquivalenten $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ mithilfe einer Röntgenkristallstrukturanalyse zu identifizieren.^[164] Es handelt sich dabei um $\text{MeGa}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, welches ebenfalls das Resultat einer Si-C-Bindungsspaltung darstellt. Bereits 2001 berichtete Carmalt, dass die Reaktion von GaCl_3 mit einem Äquivalent $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ zu $(\text{MeGaCl}_2)_2$ führt.^[166] Nicht unerwähnt bleiben sollte in diesem Zusammenhang die Arbeit von Schmidbauer und Findeiss, die bereits 1964 entdeckten, dass Tetramethylsilan schon wenig oberhalb Raumtemperatur mit Galliumtrichlorid zu Trimethylchlorsilan und Methylgalliumdichlorid reagiert, wobei ein viergliedriger Übergangszustand aus Si, C, Ga und Cl postuliert wird.^[167] Auf der Grundlage dieser Arbeiten erscheint es durchaus plausibel, dass bei der in dieser Arbeit isolierten Gallium(III)-Verbindung in Lösung ebenfalls ein Si-C-Bindungsbruch stattfinden könnte. Hier wäre es zudem denkbar, dass ein Alkoxy-Ligand methyliert wird und so in einen Methylether umgewandelt wird.

7.3.3 Spektroskopische Charakterisierung von **M 4**

Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das für die Di-*iso*-propylphenylgruppe charakteristische Aufspaltungsmuster. Neben den aromatischen Wasserstoffatomen, die bei $\delta = 7.01$ ppm als Dublett und $\delta = 6.90$ ppm als Triplett zu sehen sind, existieren die Wasserstoffatome der *iso*-Propylgruppen. Diese sind dem Spektrum bei $\delta = 2.67$ (Septett) und $\delta = 1.13$ ppm (Dublett) zu entnehmen. Im Vergleich zum Lithiumamid **45** sind in **M 2** lediglich die beiden $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen der *iso*-Propylgruppe deutlich verschoben. Das Septett hat dabei eine Hochfeldverschiebung um etwa $\delta = 0.8$ ppm erfahren. Die Wasserstoffatome der Dioxaneinheit sind im Spektrum als Singulett bei $\delta = 3.35$ ppm zu sehen.

7.3.4 Spektroskopische Charakterisierung von **M 6**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die für das $(i\text{Pr})\text{C}_3\text{H}_5$ -Gruppe typischen Signale. Im aromatischen Bereich sind die Wasserstoffatome in der *meta*- und *para*-Position als ein überlagertes Signal bei $\delta = 7.09$ ppm mit einem Integral von 3H zu sehen. Das zur *iso*-Propylgruppe gehörende tertiäre Wasserstoffatom erzeugt bei $\delta = 3.45$ ppm ein Septett mit einem Integral von 2H. Die Methylprotonen sind im Spektrum bei $\delta = 1.20$ ppm zu sehen, das Integral beträgt 12H. Das Signal bei $\delta = 3.26$ ppm kann den Wasserstoffatomen am Stickstoffatom zugeordnet werden. Das erzeugte breite Signal hat ein Integral von 2H. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die quartären Kohlenstoffatome bei $\delta = 145.0$ und 140.1 ppm zu sehen, gefolgt von den restlichen Kohlenstoffatomen der Phenylgruppe ($\delta = 123.7$ und 119.7 ppm). Die Signale der *iso*-Propylgruppe sind dem Spektrum bei $\delta = 28.8$ (CH) und $\delta = 24.2$ (CH_3) ppm zu entnehmen.

7.3.5 Spektroskopische Charakterisierung von **M 9**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **M 9** zeigt neben den zwei Multipletts im aromatischen Bereich bei $\delta = 7.32$ und $\delta = 7.06$ - 6.98 ppm das Septett des tertiären Wasserstoffatoms bei einer Verschiebung von $\delta = 3.07$ ppm mit einem Integral von 1H. Die primären Wasserstoffatome der *iso*-Propylgruppe sind im Spektrum bei $\delta = 0.74$ ppm zu sehen, mit einem Integral von 6H. Verglichen mit dem analogen Lithiumamid **A 14** erfährt diese Gruppe die größte Hochfeldverschiebung.

Die zur SiMe₃-Gruppe gehörenden Wasserstoffatome erzeugen im Spektrum ein Singulett mit einem Integral von 9H. Das ¹³C-NMR-Spektrum beginnt im Tieffeldbereich bei $\delta = 148.0$ und 144.7 ppm mit den quartären Kohlenstoffatomen. Die übrigen aromatischen Kohlenstoffatome sind bei einer Verschiebung von $\delta = 133.0$, 127.2 , 125.8 und $\delta = 125.3$ ppm zu finden. Die *iso*-Propylgruppe erzeugt zwei Signale, eins bei $\delta = 26.9$ ppm und eins bei $\delta = 24.8$ ppm. Bei einer Verschiebung von $\delta = 3.3$ ppm sind die Kohlenstoffatome der SiMe₃-Gruppe zu finden.

Im ²⁹Si-NMR-Spektrum wird das Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 0.35$ ppm erzeugt.

7.3.6 Spektroskopische Charakterisierung von **M 10**

Im ¹H-NMR-Spektrum von **M 10** sind die Wasserstoffatome der Phenylringe als ein breites Multiplett mit einem Integral von 5H bei einer Verschiebung von $\delta = 7.14$ - 6.91 ppm zu sehen. Auch die Wasserstoffatome der TIPS-Gruppe überlagern sich, sodass sich für diese ebenfalls ein Multiplett ergibt. Mit einem Integral von 21H sind diese bei $\delta = 1.30$ - 1.06 ppm zu finden. Im Vergleich zum Amid **A 13** erfahren die aromatischen Wasserstoffatome eine leichte Tieffeldverschiebung von 0.16 ppm. Gleiche Beobachtung kann für die TIPS-Gruppe gemacht werden, hier beträgt die Verschiebung sogar 0.25 ppm.

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt neben den aromatischen Kohlenstoffatomen bei einer Verschiebung $\delta = 147.3$, 126.0 , 124.7 und $\delta = 123.7$ ppm die Signale der TIPS-Gruppe bei $\delta = 24.2$ ppm und $\delta = 14.7$ ppm. Das Si-Signal ist im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei $\delta = 0.31$ ppm zu finden, das ⁷¹Ga-Signal ist im Spektrum bei $\delta = -312$ ppm zu sehen.

7.3.7 Spektroskopische Charakterisierung von **M 11**

Das ¹H-NMR-Spektrum von **M 11** ist demjenigen von **M 10** fast identisch, es zeigt lediglich marginale Unterschiede in den chemischen Verschiebungen auf, wobei das Aufspaltungsmuster unverändert bleibt. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum sind erwartungsgemäß kaum Unterschiede zur vorherigen Struktur zu erkennen. Da sich beide Strukturen hauptsächlich im Heteroatombereich unterscheiden, sind auch hier die größten Unterschiede der Spektren untereinander zu erkennen.

Das ^{29}Si -NMR-Signal lässt sich Spektrum bei $\delta = 1.05$ ppm finden. Die Umgebung des Galliums ändert sich leicht, sodass das dazugehörige Signal bei einer Verschiebung von $\delta = -355$ ppm zu sehen ist.

7.3.8 Spektroskopische Charakterisierung von **M 13**

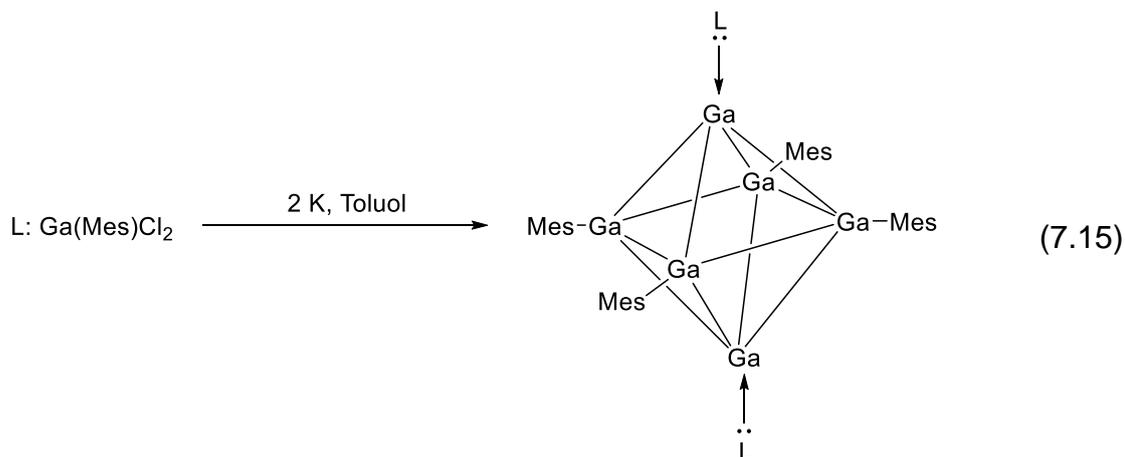
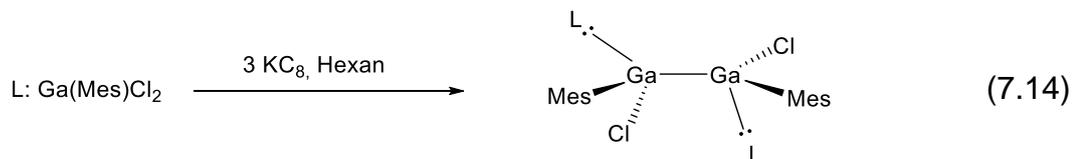
Das ^1H -NMR-Spektrum von **M 13** zeigt wenige und für das Molekül spezifische Signale. So sind die zwei Singulets des Aminosubstituenten bei $\delta = 1.51$ ppm und bei $\delta = 0.35$ ppm zu sehen. Beide Signale besitzen ein Integral von 9H. Darüber hinaus sind im Spektrum die vom THF erzeugten Signalgruppen bei einer Verschiebung von $\delta = 3.66$ ppm sowie $\delta = 1.07$ ppm zu sehen, beide Signale besitzen ein Integral von jeweils 4H. Verglichen mit dem Edukt, dem *N-tert*-butyl(trimethylsilyl)amin, erfahren die Wasserstoffatome des Substituenten eine starke Tieffeldverschiebung von ca. 0.4 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die vom THF erzeugten Signale bei einer Verschiebung von $\delta = 70.9$ ppm bzw. $\delta = 25.2$ ppm zu sehen. Zum Amidsubstituenten gehören drei Signale. Die zur Trimethylsilylgruppe gehörenden Kohlenstoffatome sind bei $\delta = 6.4$ ppm zu sehen, die zur *tert*-Butylgruppe zuzuordnenden bei $\delta = 55.2$ bzw. 35.8 ppm. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum erzeugt die Trimethylsilylgruppe ein Signal bei $\delta = 0.36$ ppm.

7.4 Reduktionsreaktionen

In den letzten Jahren hat die Reduktionschemie der Gruppe-13 Metalle gleichzeitig mit der Erforschung von Clustern an großem Interesse gewonnen. Maßgebend für diese Entwicklung war neben dem Einsatz von niedervalenten Galliumhalogeniden sowie dem Erhalt von Gallium(III)verbindungen und die Möglichkeit, durch geeignete Reduktionsmittel zu niedervalenten Galliumverbindungen zu gelangen.

Der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Substituenten ist für die Bildung von Clustern unabdingbar. Insbesondere raumerfüllende Gruppen wie Hypersilyl- ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), Trisyl- ($\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) oder Supersilyl- (Si^tBu_3) haben zu einer Vielzahl an Clustern geführt. Aber auch Carbene eignen sich aufgrund ihrer Struktur und ihrer Fähigkeit als Elektronenpaar-Donor zu fungieren für den Bau von Clustern.

Es ist eine Vielzahl an niedervalenten Verbindungen bekannt, deren Bildung aus Reduktionen ihrer Vorstufen hervorgehen. Ein hervorzuhebendes Beispiel ist das tetraedrisch gebaute $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Et})_3]_4$, das durch die Reduktion von $[\text{Cl}_3\text{Ga}-\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Et})_3]^-$ über Magnesium erhalten wird. Die Besonderheit dieser Reaktion ist die Tatsache, dass höhere Ausbeuten möglich sind als über die Umsetzung von Galliumsubhalogeniden.^[44] 2008 berichteten Robinson *et al.* die Reduktion eines NHC-stabilisierten Mesitylgalliumdichlorids.^[168] Aus dieser Arbeit geht hervor, dass die Bedingungen, unter denen reduziert wird, sowie die Wahl des Reduktionsmittels sehr großen Einfluss auf das gebildete Produkt haben.



Die Bildung des Digallans nach Gl. 7.14 erfolgte im unpolaren Lösungsmittel durch den Einsatz von Kaliumgraphit als Reduktionsmittel. Die Wahl von Kalium als Reduktionsmittel führte in Toluol als Lösungsmittel zum verzerrten Ga_6 -Cluster, einem Carben-stabilisierten verzerrten Oktaeder (Gl. 7.15).

Kaliumgraphit C_8K ist bekannt als ein effizientes Reduktionsmittel und wird durch Verrühren stöchiometrischer Mengen von Kalium und Graphit bei 150°C erhalten. Es fällt als ein bronzefarbenes, pyrophores Pulver an und wird seit über 20 Jahren zur Reduktion eingesetzt. Es bietet im Vergleich zu anderen Reagenzien mit ähnlicher Reduktionskraft den Vorteil, dass das während des Reduktionsprozesses gebildete Graphit durch Filtration von der Lösung abgetrennt werden kann.^[169]

Neben den Intercalationsverbindungen, wie C_8K , können weitere Reduktionsmittel verwendet werden. Zusätzlich zu den Alkalimetallen wie Lithium oder Kalium dienen Nichtmetalle wie Wasserstoff oder Kohlenstoff ebenso Hydride wie Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid als geeignete Reagenzien.

Eine besondere Verbindungsklasse sind Carbonylate, wie $[Fe(CO)_4]^{2-}$, welches nach seinem Entdecker Collman benannt wurde oder auch $[Cr(CO)_5]^{2-}$.^[170-172] Carbonylate finden eine breite Anwendung in der organischen und metallorganischen Synthese, insbesondere für die Bildung von Metall-Element-Bindungen wie bei Silylen- ($L_xM = SiR_2$), Gallylen- ($L_xM = GaR$) oder Borylenkomplexen.^[173-178]

7.4.1 Umsetzungen von Aminogallanen mit Kalium, C_8K und $Na_2[Fe(CO)_4]$

Für die Umsetzungen der Aminogallane mit den Reduktionsmitteln wurden diese in geringen Mengen isoliert und in *n*-Hexan, Toluol oder THF gelöst. Alle Verbindungen ergaben eine klare, farblos bis schwach gelbe Lösung. Die aufgeführten Aminogallane besitzen alle mindestens einen Halogenid-Substituenten.

Die Reaktionen wurden bei -78 °C durchgeführt. Im Falle der Zugabe von $Na_2[Fe(CO)_4]$ erfolgte die Zugabe des Reduktionsmittels als Lösung in THF. Die Addition von Kalium sowie die von C_8K erfolgte als Feststoff.

In nachfolgender Tabelle sind die durchgeführten Reduktionsreaktionen aufgelistet:

Tabelle 7.1: Durchgeführte Reduktionsversuche.

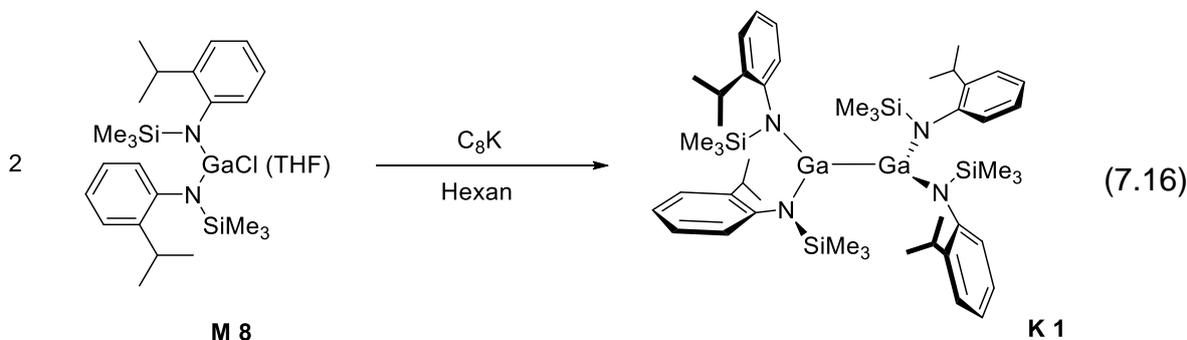
	Aminogallan	Reduktionsmittel	Ergebnis
1	K 2	Kalium	-
2	K 2	C_8K	-
3	K 2	$Na_2[Fe(CO)_4]$	-
4	K 6	Kalium	-
5	K 6	C_8K	-
6	K 6	$Na_2[Fe(CO)_4]$	-
7	M 4	C_8K	-
8	M 2	Kalium	A 18
9	M 8	C_8K	K 1
10	M 10	C_8K	-

Aus den Umsetzungen der Aminogallane mit den jeweiligen Reagenzien konnte im Falle C_8K und Kalium eine deutliche optische Veränderung der Reaktionslösung beobachtet werden. Diese äußerte sich in einer Schwarzbraunfärbung der Lösung, zusätzlich ist der Ausfall von Graphit bzw. Kaliumhalogenid zu beobachten. Trotz einer Vielzahl an Reaktionsansätzen konnten kaum neue Produkte isoliert werden. Eine optische Veränderung konnte bei den Reaktionen der Verbindungen mit dem Collmans-Reagenz nicht beobachtet werden. Das $Na_2[Fe(CO)_4] \cdot$ Dioxan wurde in THF gelöst und ergab schon vor den Umsetzungen eine tief dunkelrote Farbe.

Neben den optischen Beobachtungen wie Farbänderung sowie Entstehung von Niederschlag wurden spektroskopische Untersuchungen angestellt. 1H -NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen zeigen eine leichte Verschiebung der Signale. Für die Umsetzungen der Gallane mit dem Collmans-Reagenz wurden zusätzlich Infrarot-Spektren aufgenommen. Die Schwierigkeit in der Aufnahme der Spektren bestand darin, die Verbindungen sauerstoff- und wasserfrei in die Messküvetten zu überführen und deren Zersetzung zu verhindern. Die Aufnahme als KBr-Pressling bietet zwar die einfachste Lösung zur Aufnahme von Infrarotspektren, wird aber durch die hohe Empfindlichkeit der Gallane nicht angewendet. Die Idee, die Infrarotschwingungen der möglicherweise gebildeten Carbonylkomplexe als indirekte Indikatoren heranzuziehen, konnte nicht weiter nachverfolgt werden bzw. die Aufnahmen zeigten keine Veränderungen.

7.4.2 Reduktion von M 8 mit C_8K zu K 1

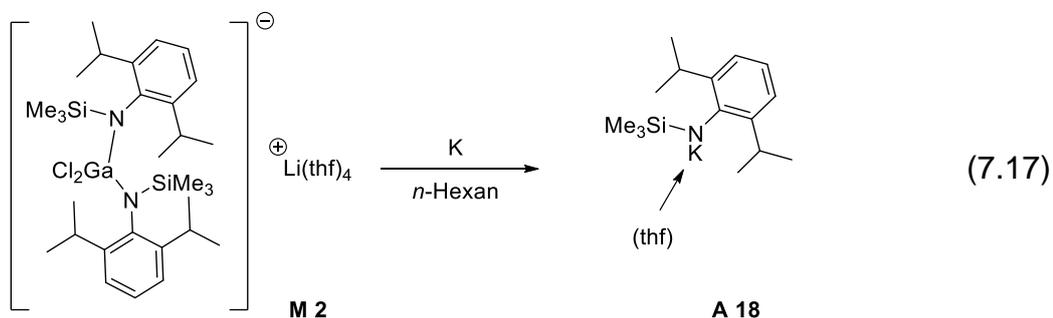
Aus einer Vielzahl an Reduktionsversuchen konnte durch die Umsetzung des Bis(amino)gallans **M 8** mit Kaliumgraphit das unter **K 1** vorgestellte Digallan isoliert werden (Gl.7.16).



Für die Reaktion wurde *n*-Hexan als Lösungsmittel gewählt. Das Aminogallan wurde auf -78 °C vorgekühlt und bei dieser Temperatur mit C₈K versetzt. Die noch unreaktiven, bronzefarbenen Kügelchen begannen bei Erwärmen der Reaktionslösung zu verschwinden. Nach Rühren über Nacht lag eine dunkelbraune Reaktionslösung vor, die nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile in *n*-Hexan, Toluol und THF aufgenommen wurde. Aus dem gelblichen *n*-Hexanextrakt wuchsen bei -32 °C Kristalle, die als **K 1** identifiziert werden konnten. Aus dem schwarzbraunen Toluol- bzw. THF-Extrakt gingen bis zum Abschluss der vorliegenden Arbeit keine Kristalle hervor.

7.4.3 Reduktion von **M 2** mit Kalium zu **A 18**

Aus einer anderen Reaktion eines Aminogallans mit Kalium ging **A 18** hervor (Gl. 7.17). Hierfür wurden wenige Kristalle von **M 2** in *n*-Hexan gelöst. Die farblose Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und mit zwei Äquivalenten Kalium versetzt. Nach Auftauen sowie Rühren über Nacht ließen sich farblose Kristalle aus der dunkelbraunen Reaktionslösung isolieren.



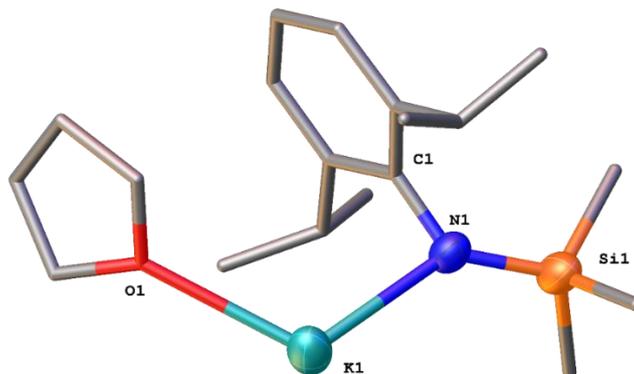
7.4.4 Röntgenstrukturanalyse von **A 18**

Abbildung 7.16: Molekülstruktur von **A 18**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1-O1 2.720(2), K1-N1 2.717(2), Si1-N1 1.657(2), N1-C1 1.373(3); Si1-N1-K1 136.2(1), C1-N1-K1 90.9(1), C1-N1-Si1 132.7(2), N1-K1-O1 115.8(1).

Die Verbindung **A 18** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems. Bei **A 18** handelt es sich um ein Kalium-2,6-di-*iso*-propyl-phenyl(tri-*iso*-propylsilyl)amid, an das am Kalium ein THF koordiniert ist. Die K-O- sowie K-N-Bindungen betragen 2.720(2) Å bzw. 2.717(2) Å und decken sich mit anderen Analoga des Kalium-2,6-di-*iso*-propylphenyl(tri-*iso*-propylsilyl)amids.^[179-180] Das Stickstoffatom ist dreifach gebunden, es nimmt eine verzerrt-trigonal-planare Koordination ein. Unter Berücksichtigung einer π -Wechselwirkung mit einem weiteren Molekül kann für das Kalium auch eine Dreifachkoordination angenommen werden. Neben den bestehenden K-O sowie K-N-Bindungen steht das Kalium im Abstand von 2.923(2) Å zum nächsten Amid. Der Arylring des oben abgebildeten **A 18** bildet dabei selbst eine Wechselwirkung zu einem weiteren Amid aus, sodass eine Aneinanderreihung von mehreren Amideneine Art Kette bildet (Abbildung 7.17).

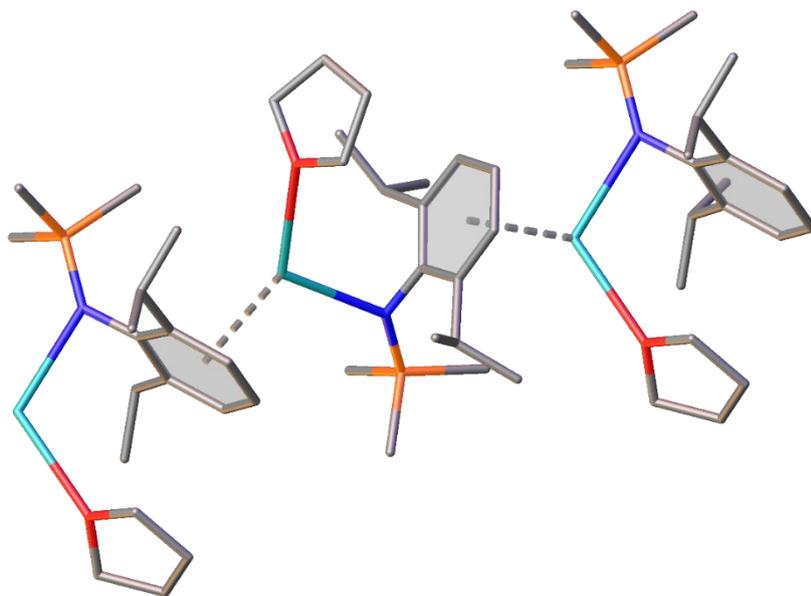


Abbildung 7.17: Vergrößerter Ausschnitt zeigt eine Kette von A 18-Molekülen mit ausgebildeten Kalium-Aryl-Wechselwirkungen.

Der Kalium-Aryl-Abstand lässt sich gut mit den Abständen anderer Verbindungen wie **K 3-K 5** sowie **K 10** vergleichen: In den Käfigclustern betrug der Abstand zwischen Arylring und Lithium im Durchschnitt $2.376(10)$ Å. Auch in **K 10** ist der Aryl-Kalium Abstand unwesentlich länger. Die Abstände in obiger Verbindung sind rund 0.4 Å länger, was aber auf die Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen zurückführen lässt. Die hier zustande kommenden Wechselwirkungen sind im Gegensatz zu einer intramolekularen Wechselwirkung wesentlich länger.

7.5 Ga(III)amide als Präkursoren für die MOCVD

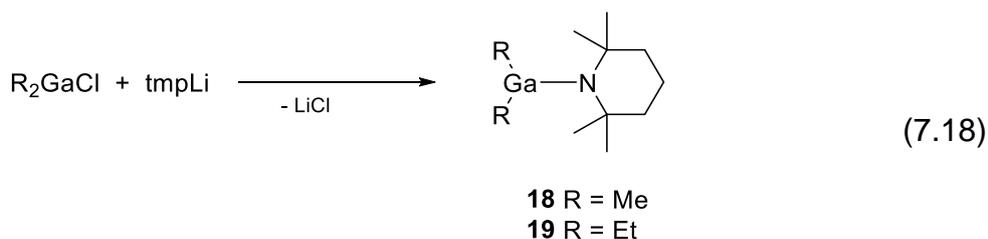
Das im Rahmen dieser Arbeit bearbeitete Kapitel sowie die erzielten Ergebnisse sind Teil eines Verbundprojektes mit dem Titel „*Entwicklung von GaInNAs Materiatechnologie für höchsteffiziente Mehrfachsolarzellen für Konzentrator-photovoltaik*“. Der hier bearbeitete Teil beschäftigt sich mit der Entwicklung von neuen Stickstoff-Quellmaterialien für die Epitaxie.

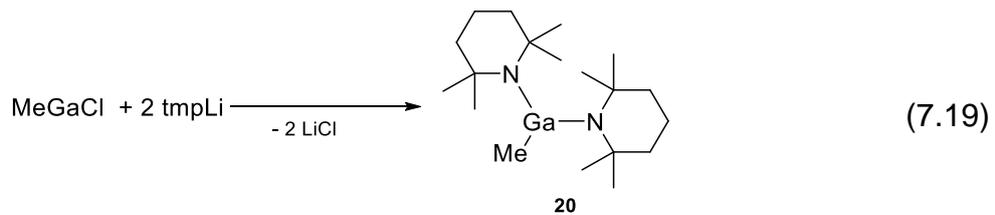
Hierzu sollen literaturbekannte Verbindungen anhand ihrer Eigenschaften im Hinblick auf den oben genannten Zweck beurteilt werden sowie die Synthese von neuen Verbindungen, die aber aufgrund theoretischer Erwägung bzw. Simulationsrechnungen vielversprechend für den Einsatzzweck erscheinen, ebenfalls durchgeführt werden.

7.5.1 Darstellung von $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{tmp})$ (**18**), $\text{Et}_2\text{Ga}(\text{tmp})$ (**19**) und $\text{MeGa}(\text{tmp})_2$ (**20**)

Wie bereits zuvor ausführlich beschrieben, können Verbindungen, die eine Gallium-Stickstoff-Bindung enthalten, gegebenenfalls beim MOCVD-Verfahren als Präkursor für die Herstellung von Galliumnitrid eingesetzt werden. Derartige Verbindungen bringen den Vorteil, dass die für das MOCVD notwendige Dosierung erleichtert und dass mit einer Herabsetzung der Reaktionstemperatur gerechnet werden kann, was besonders im Hinblick auf das neuartige metastabile Materialsystem GaInNAs von Interesse ist. Das MOCVD-Verfahren stellt an die Präkursormoleküle die wichtigen Vorbedingungen, dass sie zum Einen in hochreiner Form vorliegen müssen und dass sie zum Anderen verdampfbar sein müssen.

Die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinogruppe (tmp) eignet sich hervorragend zur Stabilisierung von Mono(amino)gallanen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit drei literaturbekannte Mono(amino)gallane $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{tmp})$ (**18**), $\text{Et}_2\text{Ga}(\text{tmp})$ (**19**) und $\text{MeGa}(\text{tmp})_2$ (**20**) nachsynthetisiert (Gl. 7.18 und 7.19).^[71]





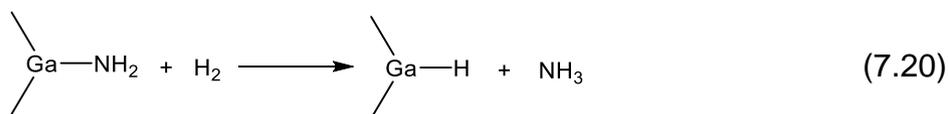
Bei allen Verbindungen handelt es sich um destillierbare Flüssigkeiten. Das bei der Synthese von **18**, **19** und **20** als Verunreinigung auftretende freie Amin 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin kann durch Destillation entfernt werden. Da dieses einen niedrigeren Siedepunkt besitzt als $\text{Et}_2\text{Ga(tmp)}$, können im Anschluss an die Destillation letzte Spuren dieser Verunreinigung bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt werden. $\text{Me}_2\text{Ga(tmp)}$ und $\text{Et}_2\text{Ga(tmp)}$ besitzen einen niedrigeren Siedepunkt als das freie Amin, weswegen bei der Aufreinigung streng darauf geachtet werden muss, dass die Destillation langsam und bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt wird. Aufgrund dessen, dass die oben genannten Verbindungen bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegen und allesamt Siedetemperaturen im gewünschten Bereich besitzen und dadurch einen Dampfdruck ≥ 1 mbar besitzen, kommen sie potentiell als Präkursoren für die MOCVD in Frage.^[181] **18** wurde im 25 g Maßstab hergestellt und soll in naher Zukunft in einem Testreaktor auf Eignung überprüft werden.

7.5.2 Quantenchemische Berechnungen

Der Nachteil, den der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Substituent eventuell mit sich bringt, ist eine unvollständig ablaufende Zersetzung im Reaktor. Zwar verhindert der Substituent eine Dimerisierung bzw. Oligomerisierung der Aminogallane. Trotzdem ist er nicht der ideale Gallium-Präkursor, da er große, kohlenstoffhaltige Substituenten trägt. Vor allem der Einbau von Kohlenstoff ist unerwünscht und ist die Folge von eventuell hohen Beschichtungstemperaturen. Der Einbau wird durch vor allem durch Methylgruppen und C-C-Spaltung von Ethylgruppen der metallorganischen Präkursoren, sowie dem Eindiffundieren von Verunreinigungen verursacht. Nichtsdestotrotz wurde die Verbindung $(\text{tmp})_2\text{GaN}_3$ erfolgreich für die Darstellung von GaN eingesetzt.^[182-183]

7.5.2.1 Modellsystem: Me_2GaNH_2 und $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{tmp}) + \text{H}_2$

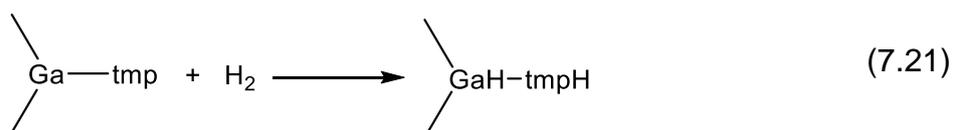
Zu Beginn der quantenchemischen Rechnungen wurde das Modell $\text{Me}_2\text{Ga-NH}_2$ betrachtet. Mit der Frage nach der Adduktbildung mit molekularem Wasserstoff sollte der potentielle Reaktionspfad des Dimethylaminogallan- H_2 -Addukt betrachtet werden (Gl. 7.20).



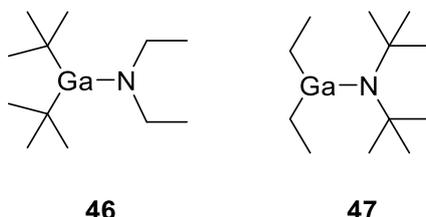
Für die DFT-Rechnungen mit Turbomole^[184] wurden B3LYP^[185-186] als Funktional sowie 6-311G* als Basissatz verwendet.^[187-195] Aus den Berechnungen geht hervor, dass die Reaktion prinzipiell stattfindet. Dabei muss eine Aktivierungsbarriere von 107.95 kJ mol⁻¹ überwunden werden. Die unter Standardbedingungen noch zu hoch erscheinende Barriere wird bei erhöhten Temperaturen überwindbar, sodass die Bildung des Adduktes durchaus möglich ist. Das Interesse an der obigen Reaktion resultiert daraus, dass Aminogallane als Lewis-Säure-Base-Paare gesehen werden und diese in der Lage sind, Wasserstoff heterolytisch oder homolytisch zu spalten. Die Reaktion mit Wasserstoff wurde bewusst gewählt, da im Bubblersystem Wasserstoff als Trägergas eingesetzt wird und Reaktionen beider Partner denkbar sind.

In einem weiteren Modellsystem wurde die NH_2 -Gruppe durch einen tmp-Substituenten ersetzt. Da die hergestellten Verbindungen **9-11** allesamt tmp-Substituenten tragen, bestand das Interesse der Adduktbildung (Gl. 7.21), für die ein ΔH von - 78.14 kJ mol⁻¹ errechnet werden konnte (B3LYP/6-311G*).

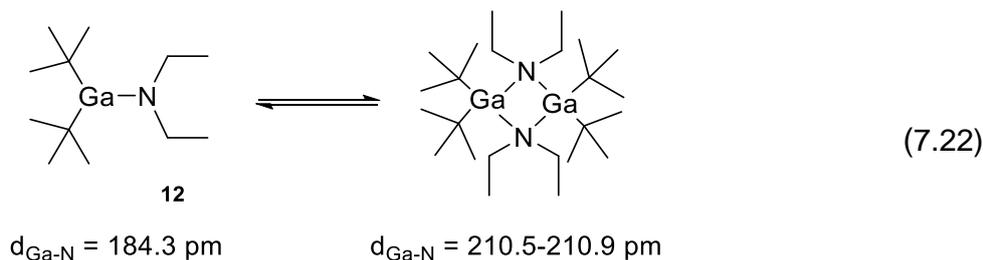
Es ist daher davon auszugehen, dass die Aktivierung von Wasserstoff und einer damit verbundenen Adduktbildung stattfindet.



Mit der Problematik des unerwünschten Kohlenstoffeinbaus ergibt sich die Frage nach neuen Präkursoren ohne Methylgruppen bzw. *tmp*-Resten. Da sich *tert*-Butylgruppen als gute Abgangsgruppen erwiesen haben und auch bei der MOCVD eingesetzt werden und Ethylgruppen den Methylgruppen vorgezogen werden, wurde die Liste der potentiellen Präkursoren um zwei neue Verbindungen **46** und **47** erweitert.



Die Verwendung von $(\text{tBu})_2\text{Ga}(\text{NEt}_2)$ (**46**) als Präkursor erscheint vielversprechend, da er mit den zwei *tert*-Butylsubstituenten gute Abgangsgruppen und mit dem Diethylaminorest ein gut zugängliches Amin besitzt. Fraglich ist jedoch ob die Verbindung als Monomer vorliegt. Wie DFT-Rechnungen zeigen würde eine Dimerisierung mit einem Energiegewinn einhergehen (Gl. 2.12).

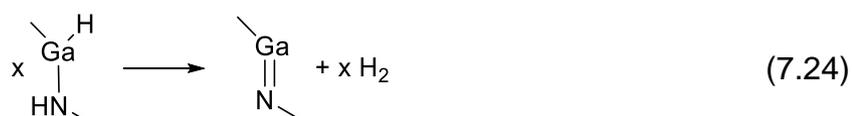


Die mit der Dimerisierung von **46** einhergehende Energiebilanz ist negativ, für ΔH wurde ein Wert von $-78.14 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet. Eine mögliche Dimerisierung würde den Einsatz von **46** als Präkursor dennoch nicht ausschließen, da auch dimere Galliumverbindungen wie $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ bereits erfolgreich zur Synthese von GaN verwendet wurden.^[196]

Aus synthesesetechnischer Sicht erscheint die Darstellung von **46** im Gegensatz zu **47** deutlich einfacher, da die Herstellung desamins mögliche präparative Hindernisse birgt. Aus diesem Grund wird Verbindung **46** Vorrang gewährt. Sie sollte, bei erfolgreicher Synthese, auf Eignung als Präkursor genauer untersucht werden.

7.5.2.2 Zersetzungsmöglichkeiten und -pfade

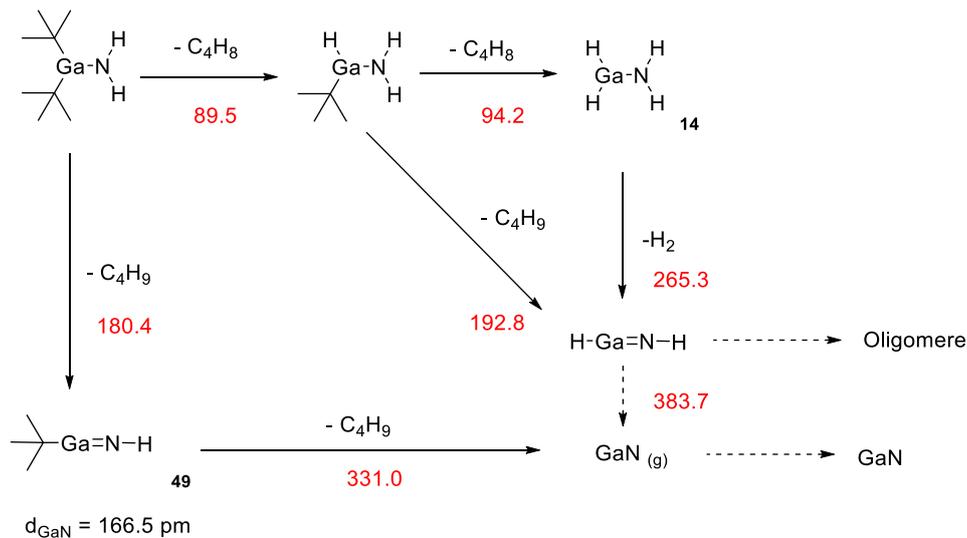
Bevor die Verbindungen **46** und **47** synthetisiert und auf mögliche Eignung überprüft werden, sollen die theoretische Zersetzung mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen analysiert werden. Ziel dieser Untersuchung ist die Vorhersage bzw. Berechnung von Zwischenprodukten, welche in mehreren Zersetzungen zu Galliumnitrid führen. Als mögliche und denkbare Zerfallsreaktionen von Alkyl- oder Aminogallanen im Reaktor sind die β -Hydrideliminierung bzw. Hydrogallierung (Gl. 7.23), die Wasserstoffeliminierung (Gl. 7.24) oder aber die radikalische Spaltung von Ga-C (Gl. 7.25) und Ga-N Bindungen (Gl. 7.26) zu sehen. Im Falle der radikalischen Spaltungen müssen Bindungsdissoziationsenergien überwunden werden, die in der Größenordnung 245 kJ mol^{-1} bzw. 260 kJ mol^{-1} liegen.^[197]



Im Hinblick auf die Eignung wurden unter Berücksichtigung der vorgestellten obigen Gleichungen Zersetzungspfade berechnet. Die abgebildeten Pfade stellen dabei nur einen kleinen Ausschnitt aller möglichen Reaktionen (Schema 7.2).

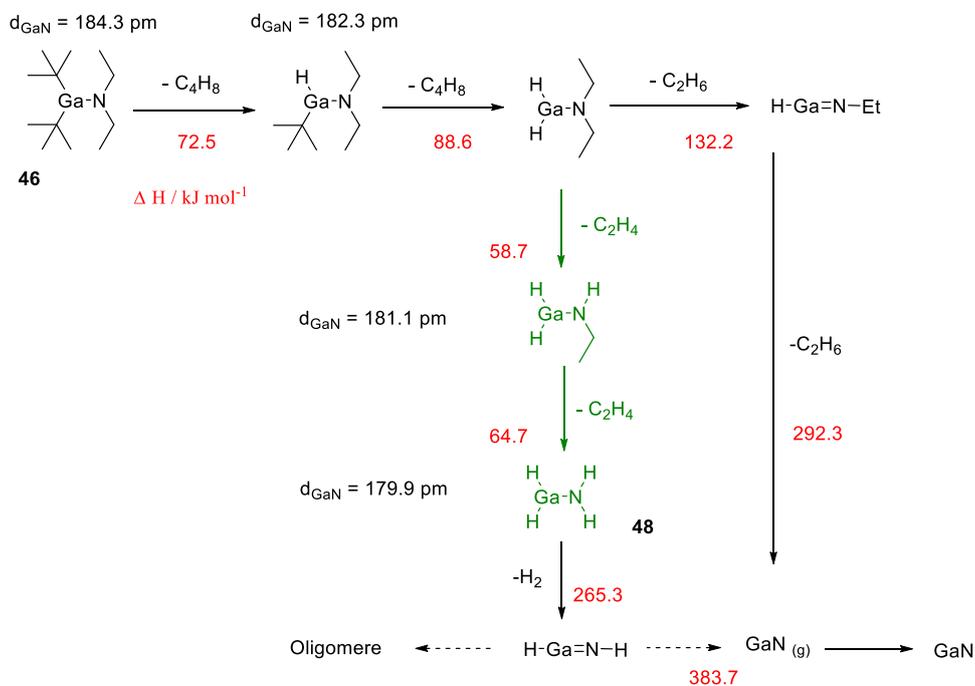
Die Ausgangsverbindung für das in Schema 2.1 abgebildete Gallan ist ein Aminogallan mit zwei *tert*-Butylgruppen. Unter Abspaltung von C_4H_8 bzw. C_4H_9 -Gruppen entsteht *in situ* das aminosubstituierte Galliumhydrid (**48**), welches sich als kohlenstofffreie Verbindung unter Wasserstoffeliminierung zum Iminogalliumhydrid weiterzersetzt. Nach wiederholter H_2 -Abspaltung ist die Bildung von gasförmigem GaN möglich, welches nach Aufbringen der Gitterenergie zu kristallinem Galliumnitrid führt.

Auch die Bildung von Amino(*tert*-butyl)galliumhydrid (**49**) führt unter oben genannten Wasserstoffeliminierung zum gasförmigen Galliumnitrid. In dem Schema sind nur drei von vielen denkbaren Pfaden abgebildet, die allesamt zur Bildung von Galliumnitrid führen.



Schema 7.2: Mögliche Zersetzungspfade von Amino-bis(*tert*-butyl)gallium und die Möglichkeit der Bildung von Galliumnitrid. In Rot abgebildeten Zahlen sind die Reaktionsenthalpien in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Auch für **46** wurden unter Berücksichtigung der Reaktionsmöglichkeiten Zersetzungspfade berechnet (Schema 7.3). Dem Schema kann entnommen werden, dass durch die Abspaltung von *iso*-Butylgruppen bzw. Ethylengruppen die Iminogalliumspezies gebildet werden und diese die Vorläufer von gasförmigem Galliumnitrid darstellen. Auch die *in situ*-Bildung von **48** ist im unten abgebildeten Schema ersichtlich.



Schema 7.3: Mögliche Zersetzungspfade von **46** und die Möglichkeit der Bildung von Galliumnitrid. In Rot abgebildete Zahlen sind die Reaktionsenthalpien in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Aus beiden Abbildungen geht hervor, dass die Bildung von kristallinem Galliumnitrid über die Vorstufe **48** möglich ist. Dessen Ausgangsverbindung stellen das Bis-*tert*-butyl(amino)gallium bzw. das Bis-*tert*-butyl(diethylamino)gallium (**46**) dar.

Ferner gilt es, die Eignung von **46** festzustellen. Da die Verbindung bisher nicht existiert, ist dessen Synthese unbedingt erforderlich. Für die Darstellung sind ausgehend von GaCl₃ prinzipiell zwei Reihenfolgen denkbar. Eine Möglichkeit ist, dass GaCl₃ zunächst mit einem Äquivalent des Lithium-Diethylamids umgesetzt und anschließend mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium alkyliert wird. Die zweite Möglichkeit besteht darin, mit der Alkylierung zu beginnen und anschließend (tBu)₂GaCl zu aminieren. Die erstgenannte Variante wurde 2002 von Gillan *et al.* getestet, wobei **46** nicht erhalten werden konnte.^[198]

7.5.3 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie wird die Veränderung der Masse einer Probensubstanz bei einem Temperaturanstieg gemessen. Sie ist eine wirkungsvolle Methode zur Untersuchung des Abbauverhaltens einer chemischen Verbindung.^[199] Der Kurvenverlauf der TGA-Messung lässt auf physikalische oder chemische Veränderungen schließen. So kann beobachtet werden, ob Massenverlust zu einem stabilen Produkt führt, oder ob mehrere stabile Formen einer Verbindung existieren. Dies lässt sich durch eine Stufenform der Kurve beschreiben. Ein ungleichmäßiger Verlauf lässt auf eine instabile Substanz deuten. Auch eine Zunahme der Masse ist möglich, beispielsweise durch chemische Reaktionen der Probe mit der Atmosphäre oder durch physikalische Umwandlungen wie Adsorption gasförmiger Stoffe. Für die vorliegende Arbeit wurden die Rückstände aus den TGA-Messungen pulverdiffraktometrisch auf die Bildung von Galliumnitrid untersucht.

Für die Eignung von **18** und **19** als Präkursoren für die MOCVD werden deren thermische Zersetzung anhand von Messungen mit einer TGA-DSC Kopplung untersucht. Aus den erhaltenen Daten soll dann auf jeweilige Zersetzungstemperaturen und eventuelle Schmelz- oder Kristallisationspunkte geschlossen werden. Die Gewichtsverläufe sowie die Verläufe der Wärmeflüsse kann den Abbildungen 7.18 und 7.19 entnommen werden.

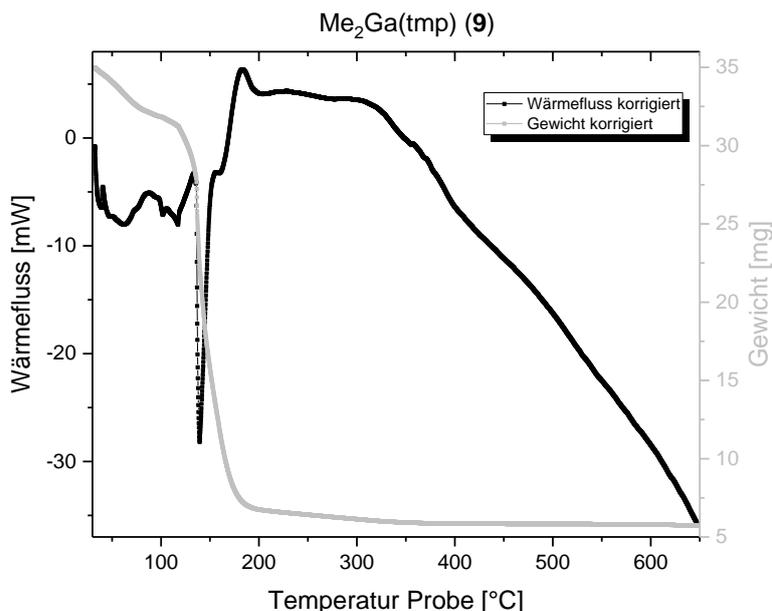


Abbildung 7.18: TGA- (grau) und DSC-Analyse (schwarz) von **18**.

Die Masse der Probe nimmt zu Beginn ($T < 133$ °C) nur wenig ab. Obwohl ein derartiger Verlauf für das Verdampfen von Lösungsmittelmolekülen spricht, kann dies als unwahrscheinlich gesehen werden. **18** wurde destillativ aufgereinigt und zeigt im NMR-Spektrum keine verbleibenden Lösungsmittelsignale. Ab einer Temperatur von 137 °C ist ein deutlicher Verlust des Gewichtes zu sehen. Dieser deutliche Verlust der Masse endet bei einer Temperatur von 185 °C. Diese Beobachtung geht mit einem stark endothermen Signal im Wärmeflussverlauf einher und lässt auf eine Verdampfung (Phasenänderung) der Probe schließen.

Ab dieser Temperatur bleibt die Masse nahezu konstant, welche die Überlegung einer Zersetzung unterstützt. Das wohlmöglich gebildete GaN oder der Rückstand setzt sich dabei nicht im Probetiegel ab, was die fehlende Zunahme der Masse erklärt. Der Masseverlust der Probe beträgt ab dem Punkt der Verdampfung 59.6 %, insgesamt beträgt der Masseverlust 79.6 %. Der Rückstand ist ein schwarzbraunes Pulver. Bei einer Temperatur unterhalb von 130 °C lässt es sich also verdampfen, ohne sich zu zersetzen.

Auch für **19** konnte eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt werden (Abbildung 7.19). Anders als der Gewichtsverlauf in Abbildung 7.18 ist hier bis zur Verdampfung kaum Masseverlust zu sehen, was auf eine höhere Stabilität von **19** schließen lässt. **19** trägt eine tmp-Gruppe mehr und bietet dadurch eine bessere sterische Abschirmung.

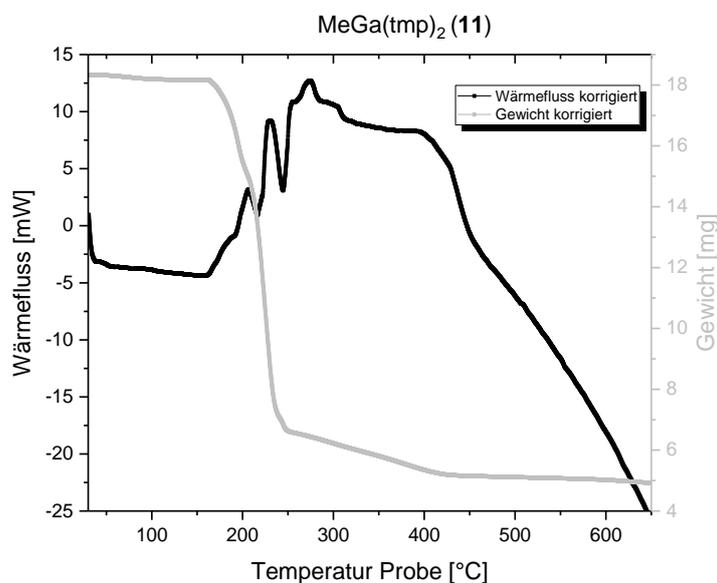


Abbildung 7.19: TGA- (grau) und DSC-Analyse (schwarz) von **19**.

Ab einer Temperatur von 165 °C beginnt die Verbindung zu verdampfen. Im Gewichtsverlauf lässt sich dies durch einen plötzlichen Abfall erkennen. Im Gegensatz zu **18** ist die Verdampfung mit einer Zersetzung verbunden; im Wärmeflussverlauf sind im Bereich 200-250 °C mehrere lokale Extrema zu sehen. Der ab dieser Temperatur stattfindende Massenverlust bis 420 °C kann mit einer Weiterzersetzung des Zersetzungsproduktes erklärt werden. Der Massenverlust bei der Verdampfung beträgt 58.8 %. Insgesamt verliert die Probe 72.3 % ihrer Masse.

7.5.4 Pulverdiffraktometrischen Untersuchungen

Die Pulverdiffraktometrie ist heutzutage bei Charakterisierung von kristallinen Materialien nicht wegzudenken. Sie ist eine Röntgenmethode zur Untersuchung von Zusammensetzung und Struktur von kristallinen Stoffen.^[200] Die Probe wird im Allgemeinen fein zermahlen und das Pulver in einem Röntgen-Pulverdiffraktometer untersucht.

Besonders in den Einsatzgebieten der Kriminaltechnik Baustoffindustrie Halbleiter- und Stahlindustrie wird die Pulverdiffraktometrie zur Begutachtung, Untersuchung und Ermittlung der Zusammensetzung und Qualität von Stoffen verwendet.^[201] Das Diffraktometer besteht aus Röntngenerator, Röntgenröhre, Probenhalter und Detektor. Zur Messung befindet sich ein pulverförmiges Präparat in der Mitte des Messkreises, der Brennfleck der Röntgenröhre und die Eintrittsblende des Detektors befinden sich am Rand des Fokussierungskreises.^[202]

Das Messen der Rückstände aus der TGA-DSC-Messungen konnten die Bildung von Galliumnitrid nicht bestätigen. Die gefundenen Signale stimmen sowohl in den 2- θ -Winkeln, als auch in den Intensitäten nicht mit GaN überein.^[203] Aufgrund den Messbedingungen bei der TGA-DSC war eine Stickstoff-Inertgasatmosphäre erst ab dem Heizen möglich. Daher war es nicht auszuschließen, dass die Probe bereits ab Einbringen in das Gerät begann, sich zu zersetzen. Ein mögliches Zersetzungsprodukt ist das stabilere Galliumoxid (Ga_2O_3). Eine Überprüfung der Signale in den Spektren ergab, dass sich auch dieses nicht bildete.^[204]

Somit kann zusammenfassend festgehalten werden, dass die pulverdiffraktometrische Messung der Rückstände aus der TGA-Messung von **18** und **19** keine Bildung von GaN zeigen. Es kann keine Aussage getroffen werden, um welche Verbindung es sich handelt. Die Intensitäten sind alle zu gering, was auf die nicht ausreichende Menge an Rückstand zurückzuführen ist. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Messung nicht wiederholt werden. Da die Bildung von GaN aus **18** und **19** vielversprechend ist, ist eine Wiederholung unbedingt nötig.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Reihe von literaturunbekannten Lithium-Silylamiden hergestellt (Kapitel 3). Durch Röntgenstrukturanalyse sowie NMR-Spektroskopie konnten die Strukturen der synthetisierten Verbindungen verifiziert werden. Eine Übersicht dieser Salze **A 9 – A 18** kann dem Verbindungsverzeichnis entnommen werden. Silylamine eignen sich aufgrund ihres hohen sterischen Raumanpruchs hervorragend als Bausteine für niedervalente Galliumverbindungen.

Aus der Reaktion von Gallium(II)chlorid mit Lithium-2-*iso*-propylphenyl(trimethylsilyl)amid konnte **K 1** isoliert werden. Dieses gehört zu den wenigen existierenden Verbindungen des Typs Ga_2R_4 .

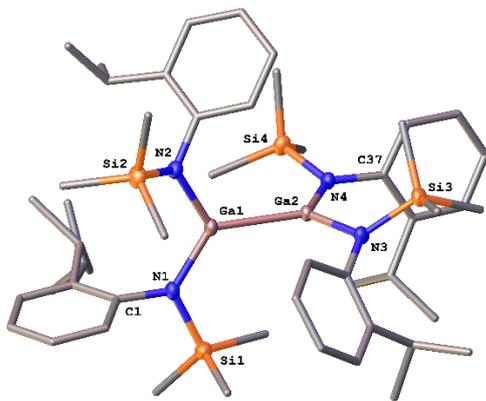


Abbildung 8.1: Tetrakis(amino)digallan **K 1**.

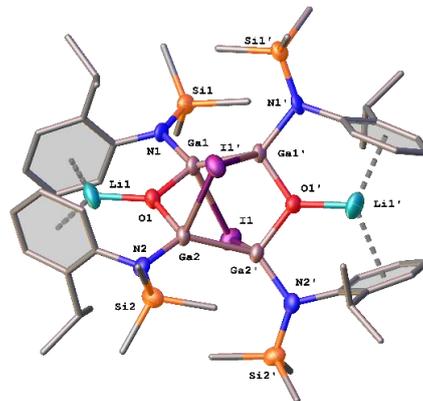


Abbildung 8.2: ausgewählte Käfigverbindung **K 3**.

Das Tetrakis(amino)digallan lässt sich den homoleptisch substituierten Digallanen zuordnen (Kapitel 4). Die Umsetzungen der unterschiedlich sterisch-anspruchsvollen Lithiumamide mit dem Green'schen „Gal“ führten zur Ausbildung von Käfigverbindungen **K 3 - K 5**. Die Besonderheit dieser Strukturen sind die Verbrückungen zweier Digallan-Einheiten über Iod und Sauerstoff. Die Anwesenheit von koordinierenden Lithiumatomen sorgt für die Ausbildung von Li-Aryl-Wechselwirkungen und begünstigt die Ausbildung derartiger Käfige (Kapitel 5).

Es wurde eine Reihe an Digallanen erhalten. An Erkenntnis konnte gewonnen werden, dass TIPS-substituierte Amide einen zu großen sterischen Anspruch besitzen und diese nicht zur Ausbildung von vierfach substituierten Digallanen führen (**K 6** und **K 7**). Trimethylsilylgruppen dagegen besitzen einen weitaus weniger großen Raumanspruch, sodass ein heteroleptisches Tetra(amino)digallan isoliert werden konnte (**K 8**). Diese durch unvollständige Silylierung entstandene Verbindung konnte wiederholt reproduziert werden, sie ist aufgrund ihrer verschiedenen Substituenten besonders von Interesse. Deren Reaktionsverhalten wurde auf die Fixierung von CO₂ und Deprotonierung untersucht (Kapitel 5).

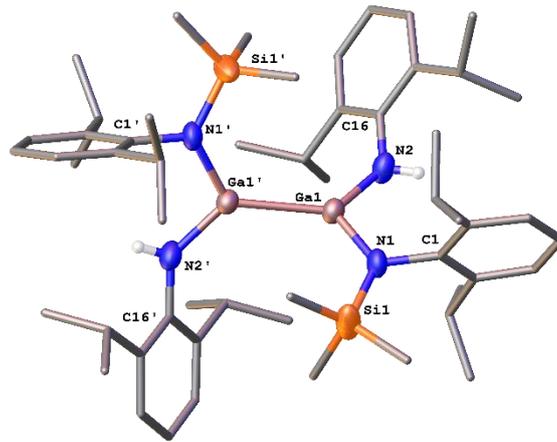


Abbildung 8.3: Homoleptisches Digallan **K 8**.

Der Umsatz mit Kohlendioxid zeigte eine selektive Einlagerung von CO₂ und dem Erhalt von **K 9**. Die Reaktion mit Kalium-*tert*-butanolat ließ unter oxidativen Bedingungen das [O-Ga-O-K]₄-Fragment entstehen. Vier Gallium(bis)amid-Einheiten, verbrückt durch Sauerstoff und Kalium, bilden einen nahezu planaren Ring **K 10**.

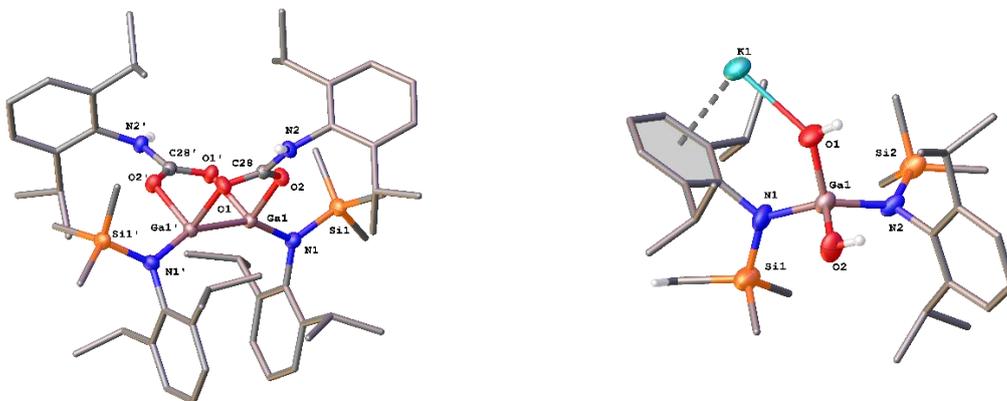


Abbildung 8.4: Reaktionsprodukte von **K 8** mit CO₂ (**K 9**) und K^tOBu (Ausschnitt aus **K 10**).

Als Vertreter eines Trigallans konnte **T 1** durch den Umsatz von „Gal“ mit 2-*iso*-propylphenyl(triisopropylsilyl)amid isoliert werden (Kapitel 6). Dieses ist zyklisch und besteht aus einer mit Sauerstoff verbrückten Ga₃-Kette.

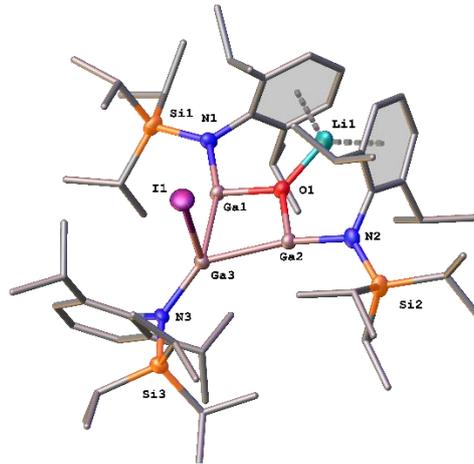


Abbildung 8.5: Zyklisches Trigallan **T 1**.

Der äquivalente Umsatz sowie die Variation von Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen führte zu weiteren kristallinen Ga(III)-Verbindungen **M 1** - **M 14**.

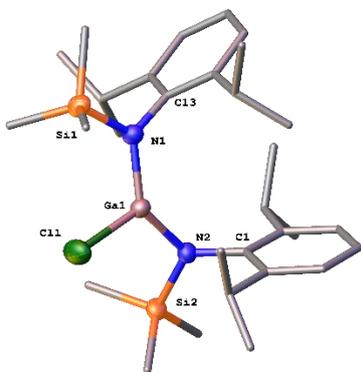


Abbildung 8.6: **M 1**.

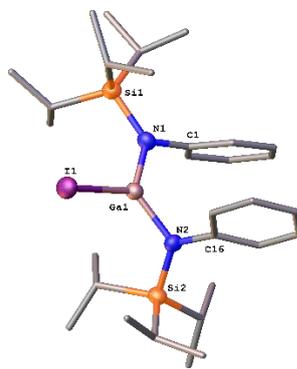


Abbildung 8.7: **M 10**.

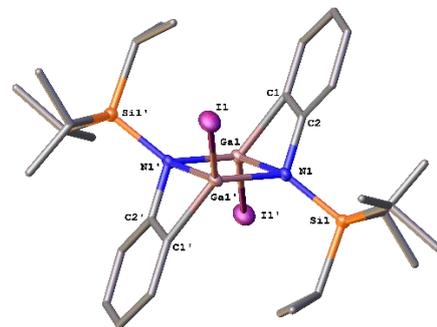
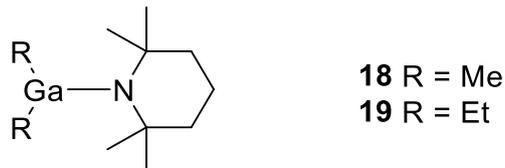


Abbildung 8.8: **M 11**.

Nicht alle Versuche zeigten erwartetes Reaktionsverhalten, sodass die Bildung von Tris(amino)gallanen nicht verhindert werden konnte (Kapitel 7). Alle weiteren Monogallane mit mehr als einem Halogenidsubstituenten wurden mit verschiedenen Reduktionsmitteln zur Reaktion gebracht. Allesamt ließen die Reaktionen dunkelbraune Lösungen hervorgehen, was für eine chemische Veränderung der Reaktanden spricht. Als kristalline Produkte konnte das Digallan **K 1** isoliert werden sowie ein weiteres Amid, das Kalium-2,6-di-*iso*-propyl-phenyl(tri-*iso*-propylsilyl)amid (**A 18**).

Kapitel 7.5 behandelte die Thematik der Ga(III)amide in der Halbleitertechnik. Aminogallane genießen aufgrund ihrer potentiellen Eignung als Vorläufermoleküle für Galliumnitrid großes Interesse. Neben durchgeführten quantenchemischen Rechnungen wurden die Verbindungen **18** und **19** mit Hilfe von TGA-Messungen und anschließender Pulverdiffraktometrie auf die Eignung überprüft. Es konnten keine Spuren von GaN detektiert werden.



Der Einsatz von TMS-substituierten Amiden mit der Summenformel $R_3Si-PhAr$ ($R = Me, ^iPr$) zeigte, dass diese bereits vom sterischen Anspruch her geeignet sind, um niedervalente Aminogallane herzustellen. Auch die TIPS-Gruppen mit erhöhtem Raumbedarf bieten das Potential zur Bildung von Galliumclustern. Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwar Käfigverbindungen isoliert werden, jedoch bleibt die Frage nach der Ausbildung von polyedrischen Clustern in der vorliegenden Arbeit unbeantwortet. So müssten Reaktionsbedingungen weiter verändert werden. Auch die Variation der Ga(I)-Quelle, wie z.B. das $GaCp^*$, bietet eine große Chance zum Erhalt von Clustern.^[205-206] Das $GaCp^*$ konnte bereits erfolgreich als Startverbindungen für die Herstellung von Galliumclustern eingesetzt werden.^[207]

Die im Rahmen des GaInNAs-Projektes hergestellten Verbindungen **18** und **19** sollten zur Feststellung der Eignung als Präkursor weiter charakterisiert und untersucht werden. Die Detektion von GaN blieb aus. Das Problem beim Messvorgang ist, dass nicht zu 100 % eine Inertgasatmosphäre gewährleistet werden kann und damit die Bildung von Galliumoxid nicht verhindert werden kann. Erneute Messungen mit besseren Bedingungen sowie die Bestimmung von Zerlegungsprodukten und Dampfdruckkurven können zusätzlich zur besseren Eingrenzung potentieller GaN-Präkursoren führen.

9. Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten Reagenzien wurden alle Arbeiten unter Verwendung von Schlenk-Techniken unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Argonatmosphäre durchgeführt. Das als Schutzgas verwendete Argon wurde zunächst über einen beheizten Kupferkatalysator geleitet, um Sauerstoffreste zu beseitigen. Anschließend wurden durch Überleitung über Phosphorpentoxid auf Bimssteinträgern, Kaliumhydroxid und Kieselgel letzte Feuchtigkeitsreste entfernt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden mit Natriumsuspension in Paraffin (*n*-Hexan, Toluol, THF) oder LiAlH₄ (Diethylether) absolutiert, entgast und unter Argon aufbewahrt. Flüssig-Fest-Trennungen wurden ausschließlich über die Zentrifuge vorgenommen.

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 C₆D₆ (¹H, ¹³C) und externes GaCl₃ (⁷¹Ga) sowie TMS (¹H, ¹³C). Zusätzlich wurde intern auf Lösungsmittelsignale referenziert.^[208] Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung relativ zum Standard ($\delta = 0$ ppm) ein positives Vorzeichen. Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwert angegeben. Deuteriertes Benzol wurde über Natrium/Rückfluss absolutiert und unter Argon aufbewahrt.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Heidelberg an einem *Elementar vario MICRO cube* Instrument durchgeführt, massenspektrometrische Untersuchungen wurden an der Einrichtung für Massenspektrometrie des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt. Für die Messung der EI-Spektren mit Direkteinlass stand ein JEOL JMS-700 magnetic sector zur Verfügung, die Energie der Primärelektronen betrug 70 eV. ESI-Spektren wurden in Methanol an einem *Finnigan LCQ 700 quadrupole ion trap* oder *Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR* aufgenommen.

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem Mettler Toledo TGA/DSC 1 - Thermogravimetric Analyzer durchgeführt. Gemessen wurde unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumoxid-Probentiegeln, mit einer Heizrate von 10 °C/min. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Software STARe SW 10.00.

Für pulverdiffraktometrische Messungen stand ein STADI P von STOE unter Verwendung von Cu(K α)-Strahlung (Germanium Monochromator) zur Verfügung.

Zur Röntgenstrukturbestimmung an Einkristallen 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 Mo(K α)-Strahlung (Graphit-Monochromator) auf einem STOE IPDS I Diffraktometer. Strukturdaten wurden mit SHELXS-97^[209] und SHELXT^[210] gelöst und mit SHELXL^[211] unter Verwendung der Arbeitsumgebung OLEX2^[212] gegen die kleinsten Quadrate von F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle C-H-Atome wurden mit dem Reitermodell mit festen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Zur grafischen Darstellung wurde OLEX2 verwendet. Zur Unterstützung der gefundenen Datenkonsistenz wurde das Programmpaket PLATON und checkCIF/Platon verwendet.^[213-214]

Quantenchemische Berechnungen erfolgten mit den Programmpaketen TURBOMOLE V6.6^[184] sowie Gaussian09, Revision D.^[215] RI-DFT Rechnungen wurden mit dem Becke-Perdew-86 Funktional^[216-217] und def2-SVP und def2-TZVP Basissätzen durchgeführt.^[218-224]

Eingesetzte Handelspräparate:

Galiummetall, Iod, Kalium, Graphit, Lithiumgranalien, *n*-Butyllithium, Me₃SiCl, (ⁱPr)₃SiCl, *N*-*tert*-Butyltrimethylsilylamin, Anilin, 2,6-Di-*iso*-propylanilin, 2-*iso*-Propylanilin, 2-*tert*-Butylanilin, 4-(1-Adamantyl)anilin, C₆D₆, Natriumtetracarbonylferrat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Tetramethylsilan, Diethylamin.

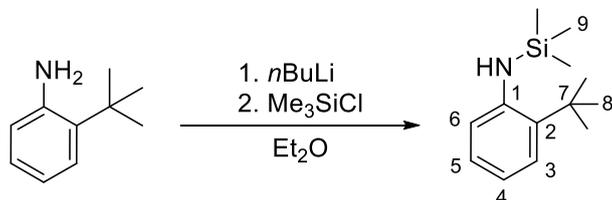
Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt:

„GaI“,^[225] Ga₂I₄ · THF,^[64] Ga⁺[GaCl₄]⁻,^[130] Ga₂Cl₄ · 2 Dioxan,^[130] GaCl₃,^[226] MeGa(tmp)₂,^[71] Me₂Ga(tmp),^[71] Et₂Ga(tmp),^[71] (ⁱBu)₂GaCl,^[227] C₈K.^[228]

9.2 Versuchsbeschreibungen

9.2.1 Darstellung der Silylamine

9.2.1.1 2-tert-Butylphenyl-N-(trimethylsilyl)amin (A 1)



2-tert-Butylanilin (1.49 g, 10.0 mmol) wird in Diethylether (15 mL) gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 mol l⁻¹, 4.2 mL, 10.5 mmol) versetzt. Die Lösung färbt sich gelb. Nach Rühren über Nacht wird bei 0 °C Me₃SiCl (1.20 g, 11.0 mmol) hinzuge tropft. Die farblose Suspension wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration und Entfernen des *n*-Hexans wird bei 63 °C (10⁻³ mbar) destilliert. Das Produkt fällt als farblose Flüssigkeit mit einer Dichte von 1.05 g mL⁻¹ an (1.52 g, 6.86 mmol, 69 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 7.28 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, 3-H), 7.11 (m, 1H, 5-H), 6.91 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, 6-H), 6.81 (m, 1H, 4-H), 3.68 (br, 1H, NH), 1.32 (s, 9H, 8-H), 0.22 ppm (s, 9H, 9-H).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 146.4 (1-C), 135.7 (2-C), 127.6 (5-C), 127.4 (3-C), 119.0 (4-C), 118.5 (6-C), 34.5 (7-C), 30.5 (8-C), 0.6 ppm (9-C).

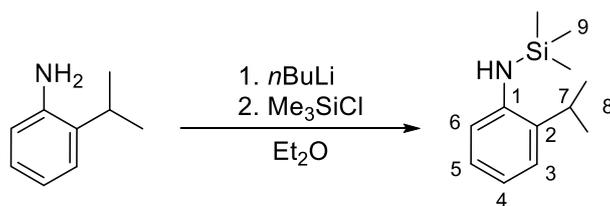
²⁹Si NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 0.2 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 221.20 [M]⁺ (84), 73.06 [M-SiMe₃]⁺ (100).

C₁₃H₂₃NSi (221.42 mol⁻¹): ber.: C 70.52, H 10.47, N 6.33;

gef.: C 70.46, H 10.36, N 6.63.

9.2.1.2 2-iso-Propylphenyl-N-(trimethylsilyl)amin (A 2)



Zu einer Lösung aus 2-iso-Propylanilin (1.35 g, 10.0 mmol) in 15 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 mol l⁻¹, 4.2 mL, 10.5 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung färbt sich gelb und trübt sich ein wenig. Nach Rühren über Nacht wird bei 0 °C Me₃SiCl (1.20 g, 11.0 mmol) hinzugetropft. Nach Erreichen der Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Anschließend wird filtriert und das Filtrat vollständig eingedampft. Es wird bei 65 °C (10⁻³ mbar) destilliert. Das Produkt fällt als farblose Flüssigkeit mit einer Dichte von 1.06 g mL⁻¹ an (1.56 g, 7.52 mmol, 75 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 7.14 (m, 1H, 3-H), 7.08 (m, 1H, 5-H), 6.90 (m, 1H, 6-H), 6.84 (m, 1H, 4-H), 3.36 (br, 1H, NH), 2.72 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, 7-H), 1.12 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, 8-H), 0.20 ppm (s, 9H, 9-H).

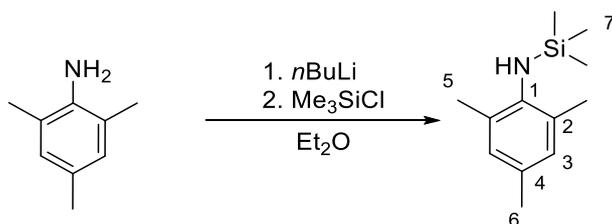
¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 144.8 (1-C), 134.4 (2-C), 127.2 (5-C), 126.1 (3-C), 119.2 (4-C), 116.7 (6-C), 28.2 (7-C), 22.8 (8-C), 0.6 ppm (9-C).

²⁹Si NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 0.2 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 207.16 [M]⁺ (100), 135.12 [M-SiMe₃]⁺ (10), 73.05 [M-NH]⁺ (83).

C₁₂H₂₁NSi (207.39 g mol⁻¹): ber.: C 69.50, H 10.21, N 6.75;
gef.: C 70.67, H 10.37, N 6.76.

9.2.1.3 Mesityl-*N*-(trimethylsilyl)amin (A 3)



Zu einer Lösung aus Mesitylamin (1.35 g, 10.0 mmol) in Diethylether (15 mL) wird bei 0 °C *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 mol l⁻¹, 4.2 mL, 10.5 mmol) hinzuge tropft. Die Lösung färbt sich gelblich. Nach Rühren über Nacht wird bei Raumtemperatur Me₃SiCl (1.20 g, 11.0 mmol) hinzuge tropft, wodurch eine Trübung auftritt. Die Suspension wird für eine weitere Stunde gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration und Entfernen des *n*-Hexans wird bei 60 °C (10⁻³ mbar) destilliert. Das Produkt fällt als farblose Flüssigkeit mit einer Dichte von 1.13 g mL⁻¹ an (1.37 g, 6.61 mmol, 61 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 6.81 (s, 2H, 3-H), 2.18 (s, 3H, 6-H), 2.17 (s, 6H, 5-H), 1.96 (br, 1H, NH), 0.09 ppm (s, 9H, 7-H).

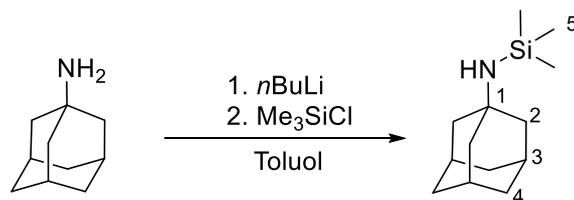
¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 141.2 (1-C), 132.6 (2-C), 131.4 (4-C), 129.7 (3-C), 21.2 (6-C), 20.1 (5-C), 1.5 ppm (7-C).

²⁹Si NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 0.2 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 207.15 [M]⁺ (100), 135.11 [M-SiMe₃]⁺ (83), 73.04 [M-NH]⁺ (19).

C₁₂H₂₁NSi (207.39 g mol⁻¹): ber.: C 69.50, H 10.21, N 6.75;
gef.: C 69.13, H 10.16, N 6.72.

9.2.1.4 Adamantyl-N-(trimethylsilyl)amin (A 4)



Adamantylamin (0.76 g, 5.0 mmol) wird in Toluol (10 mL) gelöst und langsam mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 mol l⁻¹, 2.10 mL, 5.2 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird bei 0 °C Me₃SiCl (0.6 g, 5.5 mmol) hinzuge tropft. Die Suspension entfärbt sich. Bei Erreichen der Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der farblose Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und das Filtrat filtriert. Anschließend bei 67 °C (10⁻³ mbar) destilliert. Das Produkt fällt als farblose Flüssigkeit an (1.48 g, 6.63 mmol, 66 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 1.95 (s, 3H, 3-H), 1.64 - 1.54 (m, 12H, 2-H/4H), 0.44 (br, 1H, NH), 0.17 ppm (s, 9H, 5-H).

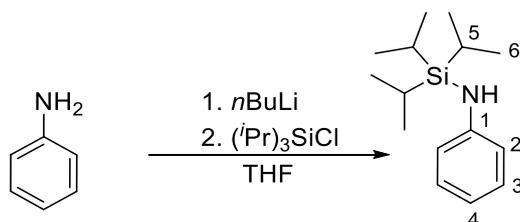
¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 50.2 (1-C), 48.2, 37.1 (2-C/4-C), 30.8 (3-C), 3.6 ppm (5-C).

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 0.4 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 223.18 [M]⁺ (100), 151.13 [M-SiMe₃]⁺ (80), 73.04 [M-NH]⁺ (21).

C₁₃H₂₅NSi (223.18 g mol⁻¹): ber.: C 69.88, H 11.28, N 6.27;
gef.: C 70.23, H 11.26, N 6.55.

9.2.1.5 Phenyl-N-(tri-iso-propylsilyl)amin (A 5)



Zu einer Lösung aus Anilin (0.93 g, 10.0 mmol) in THF (30 mL) wird bei Raumtemperatur *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5M, 4.2 mL, 10.5 mmol) hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht wird bei 0 °C TIPS-Cl (2.02 g, 10.5 mmol) hinzugegeben, wodurch innerhalb von 2h eine Entfärbung zu beobachten ist. Nach drei Tagen Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend erfolgt eine Destillation bei 150 °C (10⁻³ mbar). Das Produkt fällt als ein leicht gelbliches Öl mit einer Dichte von 1.01 g mL⁻¹ an (1.52 g, 6.09 mmol, 61 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 7.12 (m, 1H, 4-H), 6.75 (m, 2H, 3-H), 6.62 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, 2-H), 3.08 (br, 1H, NH), 1.12 (m, 3H, 5-H), 1.05 ppm (m, 18H, 6-H).

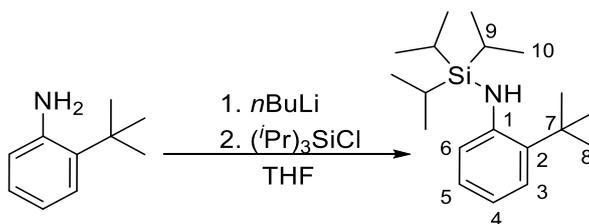
¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 148.5 (1-C), 129.9 (3-C), 118.6 (4-C), 117.5 (2-C), 19.0 (6-C), 13.2 ppm (5-C).

²⁹Si NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 1.2 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 164.09 [MH-C₆H₁₄]⁺ (18), 206.14 [M-C₃H₇]⁺ (100), 249.19 [M]⁺ (18).

C₁₅H₂₇NSi (249.47 g mol⁻¹): ber.: C 72.22, H 10.91, N 5.61;
gef.: C 72.24, H 11.54, N 5.69.

9.2.1.6 2-tert-Butylphenyl-N-(tri-iso-propylsilyl)amin (A 6)



2-tert-Butylanilin (1.49 g, 10.0 mmol) wird in THF (20 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 mol l⁻¹, 4.2 mL, 10.5 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird bei 0 °C langsam TIPS-Cl (2.02 g, 10.5 mmol) hinzuge tropft. Die Suspension entfärbt sich allmählich. Nach vier Tagen Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend erfolgt eine Destillation bei 145 °C (10⁻³ mbar). Das Produkt fällt als ein leicht rötliches Öl mit einer Dichte von 0.91 g mL⁻¹ an (1.52 g, 4,97 mmol, 50 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 7.28 (m, 1H, 3-H), 7.10 (m, 1H, 5-H), 6.83 (m, 1H, 6-H), 6.78 (m, 1H, 4-H), 3.70 (br, 1H, NH), 1.39 (s, 9H, 8-H), 1.25 (m, 3H, 9-H), 1.12 ppm (m, 18H, 10-H).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 146.7 (1-C), 134.7 (2-C), 127.6 (5-C), 127.4 (3-C), 118.6 (4-C), 118.0 (6-C), 34.5 (7-C), 30.5 (8-C), 19.3 (10-C), 13.4 ppm (9-C).

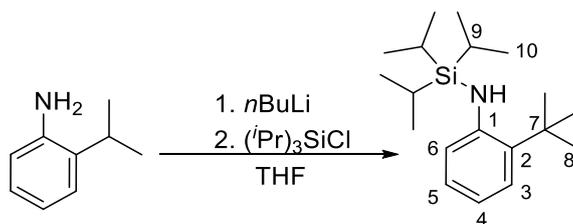
²⁹Si NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 1.2 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 178.1070 [ArNH-SiH₃]⁺ (9), 206.14 [MH-C₃H₇-^tBu]⁺ (56), 262.20 [M-C₃H₇]⁺ (100), 305.25 [M]⁺ (27).

C₁₉H₃₅NSi (305.58 g mol⁻¹): ber.: C 74.68, H 11.55, N 4.58;

gef.: C 74.25, H 11.64, N 4.64.

9.2.1.7 2-iso-Propylphenyl-N-(tri-iso-propylsilyl)amin (A 7)



Zu einer Lösung aus 2-iso-Propylanilin (1.35 g, 10.0 mmol) in THF (20 mL) wird bei Raumtemperatur *n*-Butyllithium (2.5 mol l⁻¹, 4.2 mL, 10.5 mmol) hinzugegeben, wodurch eine Gelbfärbung auftritt. Nach Rühren über Nacht wird bei 0 °C TIPS-Cl (2.02 g, 10.5 mmol) hinzugegeben. Die Suspension entfärbt sich allmählich. Nach vier Tagen Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und bei 150 °C (10⁻³ mbar) destilliert, wodurch das Produkt als leicht gelbliches Öl einer Dichte von 1.12 g mL⁻¹ anfällt (1.48 g, 5.07 mmol, 51 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 7.14 (m, 1H, 3-H), 7.08 (m, 1H, 5-H), 6.86 (m, 1H, 6-H), 6.82 (m, 1H, 4-H), 3.45 (br, 1H, NH), 2.89 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, 7-H), 1.13 (m, 3H, 9-H), 1.19 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, 8-H), 1.10 ppm (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 18H, 10-H).

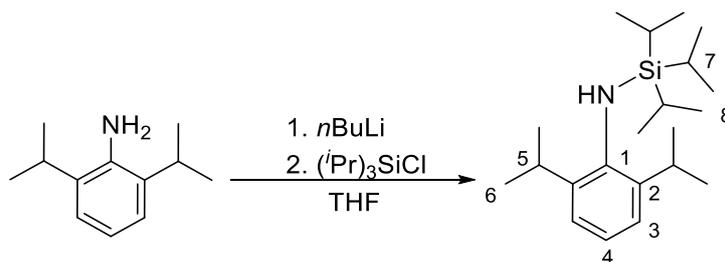
¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 145.3 (1-C), 134.1 (2-C), 127.2 (5-C), 126.0 (3-C), 119.1 (4-C), 116.7 (6-C), 28.2 (7-C), 22.8 (8-C), 18.9 (9-C), 13.4 ppm (10-C).

²⁹Si NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 1.1 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 206.1391 [MH-C₆H₁₄]⁺ (24), 248.1830 [M-C₃H₇]⁺ (100), 291.2380 [M]⁺ (19).

C₁₈H₃₃NSi (291.55 g mol⁻¹): ber.: C 74.15, H 11.41, N 4.80;
gef.: C 74.48, H 12.03, N 4.36.

9.2.1.8 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-(*N*-tri-*iso*-propylsilyl)amin (A 8)



2,6-Di-*iso*-propylanilin (1.77 g, 10.0 mmol) wird in THF (20 mL) gelöst und bei 0-5 °C mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 mol l⁻¹, 4.2 mL, 10.5 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird bei 0 °C langsam TIPS-Cl (2.02 g, 10.5 mmol) hinzuge tropft und für drei weitere Tage gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und anschließend bei 142 °C (10⁻³ mbar) destilliert. Das Produkt fällt als ein leicht gelbliches Öl mit einer Dichte von 1.21 g mL⁻¹ an (1.57 g, 4.71 mmol, 47 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 7.10 (m, 3H, 3-H,4-H), 3.55 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, 5-H), 2.43 (br, 1H, NH), 1.23 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, 6-H), 1.16 (m, 3H, 7-H), 1.10 ppm (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 18H, 8-H).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 144.2 (1-C), 141.2 (2-C), 124.2 (4-C), 123.7 (3-C), 28.8 (5-C), 24.1 (6-C), 19.2 (8-C), 14.4 ppm (7-C).

²⁹Si NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 1.1 ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 178.1070 [ArNH-SH₃]⁺ (9), 248.1866 [MH-C₆H₁₄]⁺ (15), 290.2303 [M-C₃H₇]⁺ (100), 333.2851 [M]⁺ (9).

C₂₁H₃₉NSi (333.63 g mol⁻¹): ber.: C 75.60, H 11.78, N 4.20;

gef.: C 76.17, H 12.52, N 4.47.

9.2.2 Darstellung der Lithiumsilylamide

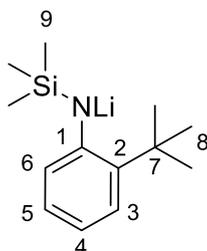
Allgemeine Vorschrift 1:

Zu einer Lösung aus Silylamin (5.0 mmol) in THF (15-20 mL) wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise *n*-Butyllithium (2.5 mol l^{-1} , 0.5 mL, 1.15 mmol) hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht wird auf die Hälfte des Anfangsvolumens reduziert und zur Kristallisation bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Über Nacht wachsen farblose Kristalle. Ausbeute (48-78 %).

Allgemeine Vorschrift 2:

Eine Lösung aus Silylamin (10.0 mmol) in THF (20 mL) wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit *n*-Butyllithium (2.5M, 4.2 mL, 10.5 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ TIPS-Cl (2.02 g, 10.5 mmol) hinzugegeben. Die Lösung trübt und entfärbt sich. Es wird für weitere ein bis drei Tage gerührt und anschließend erneut mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5M, 4.2 mL, 10.5 mmol) versetzt. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wird auf 2/3 des Anfangsvolumens reduziert und zur Kristallisation bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Über Nacht wachsen farblose Kristalle. Ausbeute (48-78 %).

9.2.2.1 Lithium-2-*tert*-butylphenyl-*N*-(trimethylsilyl)amid (nach V1)

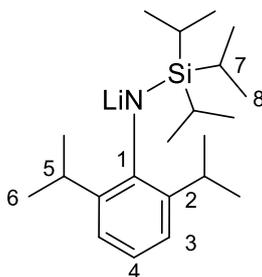


^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.26 (m, 1H, 3-H), 6.91 (m, 1H, 5-H), 6.57 (m, 1H, 6-H), 6.41 (m, 1H, 4-H), 1.36 (s, 9H, H-8), 0.06 ppm (s, 9H, 9-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 159.2 (1-C), 144.8 (2-C), 125.6 (5-C), 124.8 (3-C), 120.0 (4-C), 116.9 (6-C), 32.3 (7-C), 23.4 (8-C), 14.7 ppm (9-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.1 ppm.

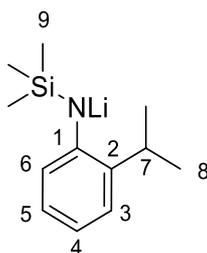
9.2.2.2 Lithium-2,6-di-iso-propylphenyl-N-(tri-iso-propylsilyl)amid (nach V1)



^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 6.86 (m, 2H, 3-H), 6.51 (m, 1H, 4-H), 3.78 (m, 2H, 5-H), 1.43 (m, 12H, 6-H), 1.22 ppm (m, 21H, 7-H, 8-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 150.2 (1-C), 144.3 (2-C), 128.2 (4-C), 124.1 (3-C), 27.2 (5-C), 25.4 (6-C), 20.3 (8-C), 16.1 ppm (7-C).

9.2.2.3 Lithium-2-iso-propylphenyl-N-(trimethylsilyl)amid (nach V1)

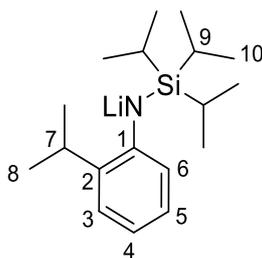


^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.11 (m, 1H, 3-H), 6.99 (m, 1H, 5-H), 6.85 (m, 1H, 4-H), 6.83 (m, 1H, 6-H), 2.80 (m, 1H, 7-H), 0.97 (m, 6H, 8-H), 0.09 ppm (s, 9H, 9-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 153.9 (1-C), 144.7 (2-C), 128.5 (5-C), 128.3 (3-C), 124.9 (6-C), 121.5 (4-C), 28.8 (7-C), 24.1 (8-C), 2.9 ppm (9-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.1 ppm.

9.2.2.4 Lithium-2-iso-propylphenyl-N-(tri-iso-propylsilyl)amid (nach V1)

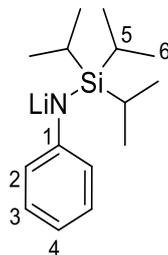


^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 6.90 (m, 1H, 3-H), 6.72 (m, 1H, 5-H), 6.66, 6.27 (m, 2H, 4-H, 6-H), 3.64 (m, 1H, 7-H), 1.13 (m, 26H, 8-H, 9-H, 10-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 160.7 (1-C), 145.3 (2-C), 126.1 (5-C), 119.1 (3-C), 114.0 (4-C), 116.7 (6-C), 20.1 (8-C), 19.1 (C-7), 15.0 (9-C), 1.8 (10-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.3 ppm.

9.2.2.5 Lithium-phenyl-N-(tri-iso-propylsilyl)amid (nach V1)

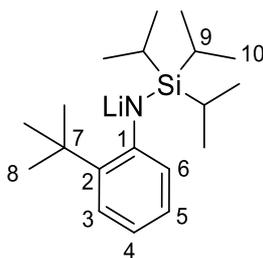


^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 6.97 (m, 2H, 3-H), 6.70 (m, 2H, 2-H), 6.62 (m, 1H, 4-H), 1.05 ppm (m, 21H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 159.5 (1-C), 130.8 (3-C), 125.1 (2-C), 116.8 (4-C), 20.0 (6-C), 14.7 ppm (5-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 1.0 ppm.

9.2.2.6 Lithium-2-tert-butylphenyl-N-(tri-iso-propylsilyl)amid (nach V1)

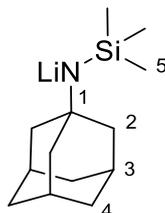


^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.36 (m, 1H, 3-H), 7.05 (m, 1H, 5-H), 7.02 (m, 1H, 6-H), 6.61 (m, 1H, 4-H), 1.74 (s, 9H, 8-H), 1.47 (m, 3H, 9-H), 1.40 ppm (m, 18H, 10-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 162.2 (1-C), 140.4 (2-C), 129.7 (6-C), 126.9 (3-C), 126.7 (5-C), 113.2 (4-C), 36.5 (7-C), 31.3 (8-C), 21.0 (10-C), 15.5 ppm (9-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 1.4 ppm.

9.2.2.7 Lithium-adamantyl-N-(trimethylsilyl)amid (nach V1)

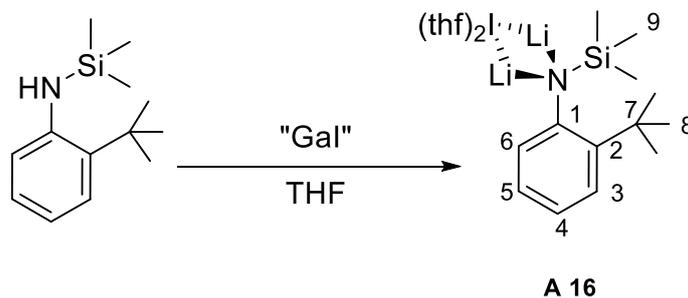


^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 2.15 (s, 3H, 4-H), 1.99 - 1.64 (m, 12H, 3-H/5H), 0.34 ppm (s, 9H, 6-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 52.3 (2-C), 50.6, 37.9 (3-C/5-C), 31.8 (4-C), 3.6 ppm (6-C).

^{29}Si -NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.1 ppm.

9.2.2.8 Lithium-2-*tert*-Butylphenyl-*N*-(tri-*iso*-propylsilyl)amid



Eine Lösung aus 2-*tert*-Butylphenyl(trimethylsilyl)amin (0.82 g, 3.7 mmol) wird in 10 mL THF vorgelegt und bei -78 °C mit äquimolarer Menge an *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.5 mL, 3.7 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht werden 10 Tropfen THF hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht wird die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt und mit einer frisch hergestellten „Gal“-Suspension (10 mmol) in 15 mL Toluol versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich sofort schwarzbraun. Es wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Alle volatilen Bestandteile werden entfernt und der Rückstand in THF aufgenommen. Nach Filtration und Einengen auf ca. 10 mL wird bei -32 °C gelagert. Nach mehreren Wochen wachsen farblose Plättchen von **A 16** (0.24 g, 0.47 mmol, 13 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.29 (m, 1H, 3-H), 6.11 (m, 1H, 5-H), 6.92 (m, 1H, 6-H), 6.83 (m, 1H, 4-H), 3.69 (m, 8H, THF), 1.40 (m, 8H, THF), 1.32 (s, 9H, H-8), 0.21 ppm (s, 9H, 9-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 154.5 (1-C), 146.5 (2-C), 127.7 (5-C), 124.5 (3-C), 119.0 (4-C), 118.5 (6-C), 69.9 (THF), 30.4 (7-C), 25.9 (THF), 23.4 (8-C), 14.6 ppm (9-C).

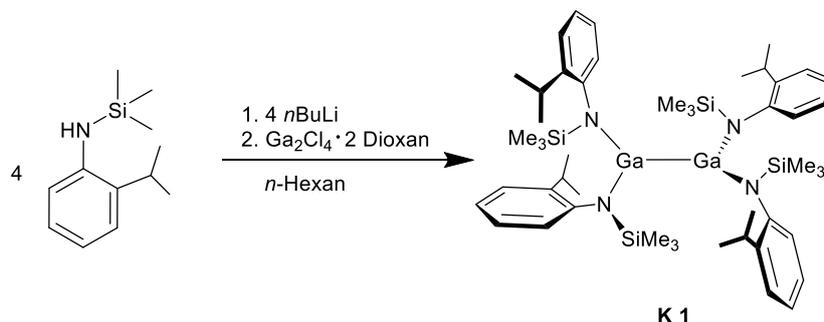
^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.2 ppm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Li}_2\text{NSi}$ (361.20 g mol $^{-1}$): ber.: C 43.23, H 6.14, N 3.88;

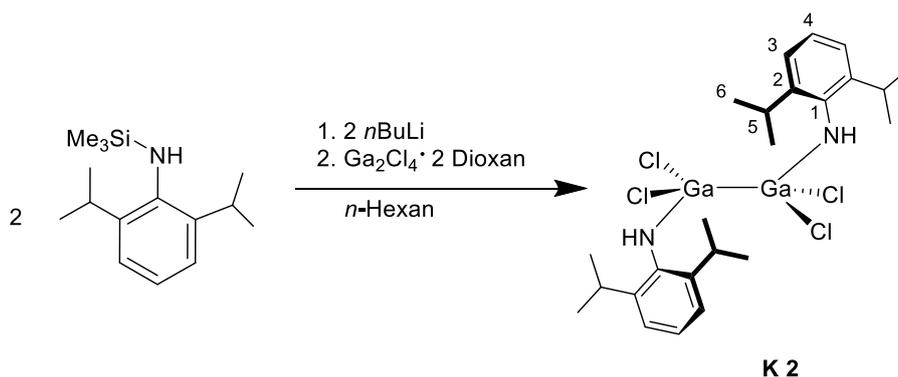
gef.: C 42.90, H 6.50, N 3.46.

9.2.3 Darstellung der Aminogallane

9.2.3.1 $[Ga_2\{(iPr)C_6H_4-NSiMe_3\}_4]$ (K 1)



2-*iso*-Propylphenyl(trimethylsilyl)amin (0.69 g, 3.32 mmol) wird in *n*-Hexan gelöst und bei 0 °C mit äquimolarer Menge an *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.32 mL, 3.32 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht werden alle volatilen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff übrig. Das entstandene Lithiumanilid wird erneut in *n*-Hexan aufgenommen und bei -78 °C langsam zu $Ga_2Cl_4 \cdot 2$ Dioxan (0.38 g, 0.83 mmol), suspendiert in 10 mL *n*-Hexan, transferiert. Es wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Alle volatilen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das dunkelbraune Filtrat wird auf etwa 15 mL eingeeengt und zur Kristallisation bei -32 °C gelagert. Nach einigen Tagen wachsen wenige farblose Plättchen von **K 1**.

9.2.3.2 $[Ga_2Cl_4] \cdot 2(iPr)_2C_6H_3-NH_2$ (**K 2**)

Eine Lösung aus 2,6-*iso*-Propyl(trimethylsilyl)amin (1.77 g, 10 mmol) in *n*-Hexan wird bei 0 °C mit äquimolarer Menge an *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (4 mL, 10 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht werden alle volatilen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff übrig. Das entstandene Lithiumanilid wird erneut in *n*-Hexan aufgenommen und langsam zu einer auf 0 °C gekühlten $Ga_2Cl_4 \cdot 2$ Dioxan-Suspension (5 mmol in 15 mL *n*-Hexan) transferiert. Es wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt.

Alle volatilen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Nach Reduzieren auf etwa ein Drittel des Anfangsvolumens wird das Filtrat bei -32 °C gelagert. Nach einigen Tagen wachsen farblose Plättchen von **K 2** (1.52 g, 2.41 mmol 24 %).

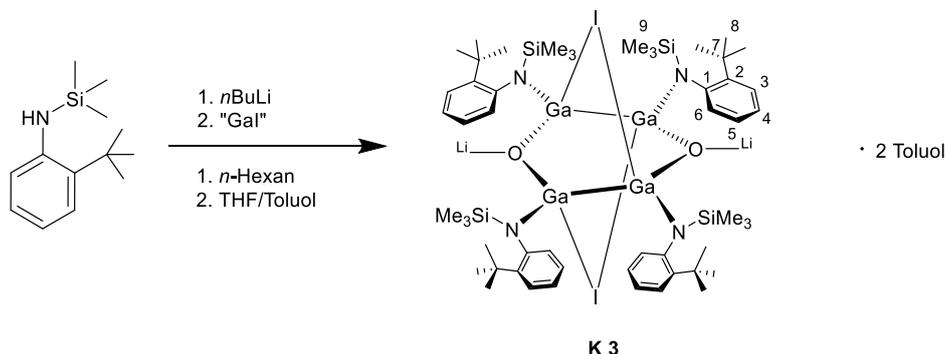
1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 6.88 (m, 2H, 3-H), 6.79 (m, 1H, 4-H), 5.38 (1H, N-H), 2.69 (m, 2H, 5-H), 1.04 ppm (m, 12H, 6-H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 147.6 (1-C), 145.3 (2-C), 128.9 (4-C), 125.0 (3-C), 28.9 (5-C), 23.8 ppm (6-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.2 ppm.

^{71}Ga NMR (122 MHz, C_6D_6) δ = -248 ppm ($T_{1/2}$ = 6.300 Hz).

9.2.3.3 $[Ga_2\{(tBu)C_6H_4-NSiMe_3\}_2IOLi]_2$ (**K 3**)



Eine Lösung aus 2-*tert*-Butylphenyl(trimethylsilyl)amin (1.10 g, 5 mmol) in *n*-Hexan wird bei 0 °C mit äquimolarer Menge an *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 mol l⁻¹, 2 mL, 5 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht werden alle volatilen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff übrig. Dieser wird in ca. 10 mL THF aufgenommen. Parallel dazu wird eine frisch hergestellte „Gal“-Suspension (5 mmol in Toluol) auf -78 °C gekühlt. Das Amid wird nun tropfenweise zur „Gal“-Suspension gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Rühren über Nacht werden alle volatilen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und zur Kristallisation auf die Hälfte des Anfangsvolumens reduziert. Aus dem Toluolextrakt lassen sich nach mehreren Wochen farblose Plättchen von **K 3** isolieren (1.18 g, 0.72 mmol, 14 %).

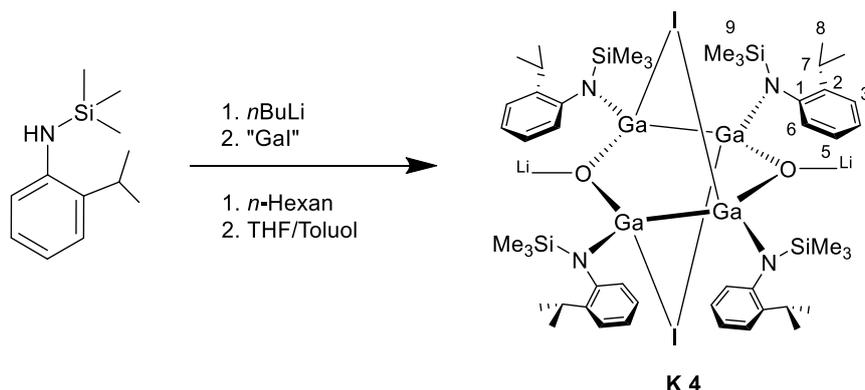
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 7.23 (m, 1H, 3-H), 7.03 (m, 1H, 5-H), 6.80 (m, 1H, 6-H), 6.38 (m, 1H, 4-H), 1.26 (s, 9H, H-8), 0.30 ppm (s, 9H, 9-H).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 159.0 (1-C), 142.5 (2-C), 126.1 (5-C), 125.6 (3-C), 117.7 (4-C), 116.9 (6-C), 28.9 (7-C), 28.4 (8-C), 0.2 ppm (9-C).

²⁹Si NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 0.3 ppm.

⁷¹Ga NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = -406 ppm (τ_{1/2} = 30.000 Hz).

9.2.3.4 $[Ga_2\{(iPr)C_6H_4-NSiMe_3\}_2IOLi]_2$ (**K 4**)



Eine Lösung aus 2-*iso*-Propylphenyl(trimethylsilyl)amin (1.34 g, 6.5 mmol) in *n*-Hexan wird bei 0 °C mit äquimolarer Menge an *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 mol l⁻¹, 2.6 mL, 6.5 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht werden alle volatilen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff übrig. Dieser wird in ca. 10 mL THF aufgenommen. Parallel dazu wird eine frisch hergestellte „Gal“-Suspension (6.5 mmol in Toluol) auf -78 °C gekühlt. Das Amid wird nun tropfenweise zur „Gal“-Suspension gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Rühren über Nacht werden alle volatilen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und zur Kristallisation auf die Hälfte des Anfangsvolumens reduziert. Aus dem Hexanextrakt lassen sich nach mehreren Wochen farblose Plättchen von **K 4** isolieren (1.36 g, 0.97 mmol, 15 %).

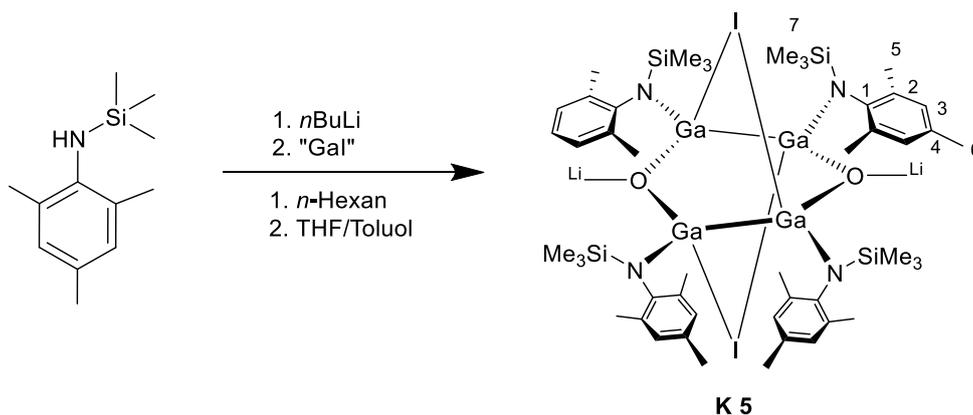
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 7.19 (m, 1H, 3-H), 7.10 (m, 1H, 5-H), 6.92 (m, 1H, 4-H), 6.86 (m, 1H, 6-H), 2.71 (m, 1H, 7-H), 1.12 (m, 6H, 8-H), 0.2 ppm (s, 9H, 9-H).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 151.1 (1-C), 142.3 (2-C), 127.2 (5-C), 126.2 (3-C), 119.2 (6-C), 116.6 (4-C), 28.2 (7-C), 22.8 (8-C), 0.6 ppm (9-C).

²⁹Si NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 0.2 ppm.

⁷¹Ga NMR (122 MHz, C₆D₆) δ = -526 ppm (τ_{1/2} = 28.000 Hz).

9.2.3.5 $[Ga_2\{(Me_3)C_6H_2-NSiMe_3\}_2IOLi]_2$ (**K 5**)



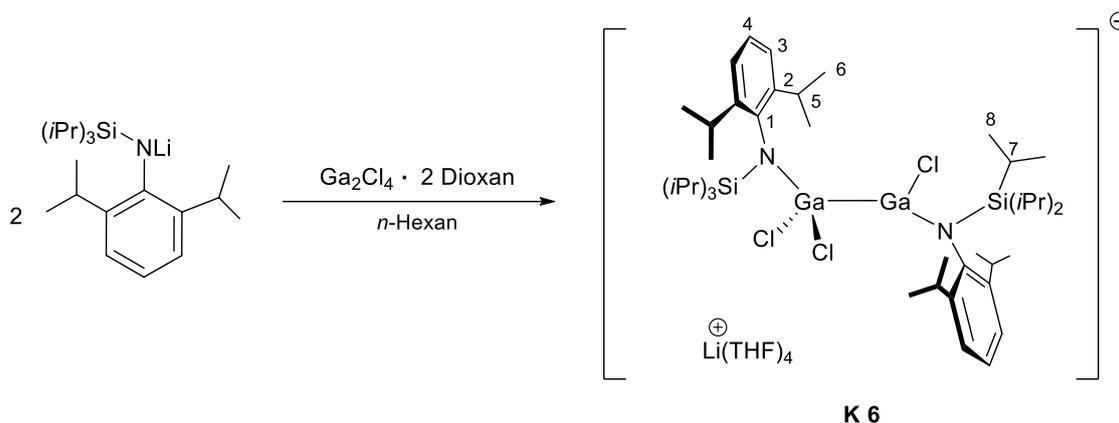
Eine Lösung aus Mesityl(trimethylsilyl)amin (0.52 g, 4 mmol) in *n*-Hexan wird bei 0 °C mit äquimolarer Menge an *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 mol l⁻¹, 1.6 mL, 4 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht werden alle volatilen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff übrig. Dieser wird in ca. 10 mL THF aufgenommen. Parallel dazu wird eine frisch hergestellte „Gal“-Suspension (4 mmol in Toluol) auf -78 °C gekühlt. Das Amid wird nun tropfenweise dazu gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Rühren über Nacht werden alle volatilen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und zur Kristallisation auf die Hälfte des Anfangsvolumens reduziert. Aus dem Hexanextrakt lassen sich nach mehreren Wochen farblose Plättchen von **K 5** isolieren (0.95 g, 0.67 mmol, 17 %).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 6.83 (s, 2H, 3-H), 2.19 (s, 3H, 6-H), 2.18 (s, 6H, 5-H), 0.20 ppm (s, 9H, 8-H).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆) δ = 143.2 (1-C), 139.8 (2-C), 132.6 (4-C), 129.5 (3-C), 21.0 (6-C), 20.2 (5-C), 1.3 ppm (7-C).

²⁹Si NMR (80 MHz, C₆D₆) δ = 0.3 ppm.

⁷¹Ga NMR (122 MHz, C₆D₆) δ = -400 ppm (T_{1/2} = 6300 Hz).

9.2.3.6 $[Ga_2Cl_3\{(iPr)_2C_6H_3-NSiMe_3\}_2] Li(THF)_4$ (**K 6**)

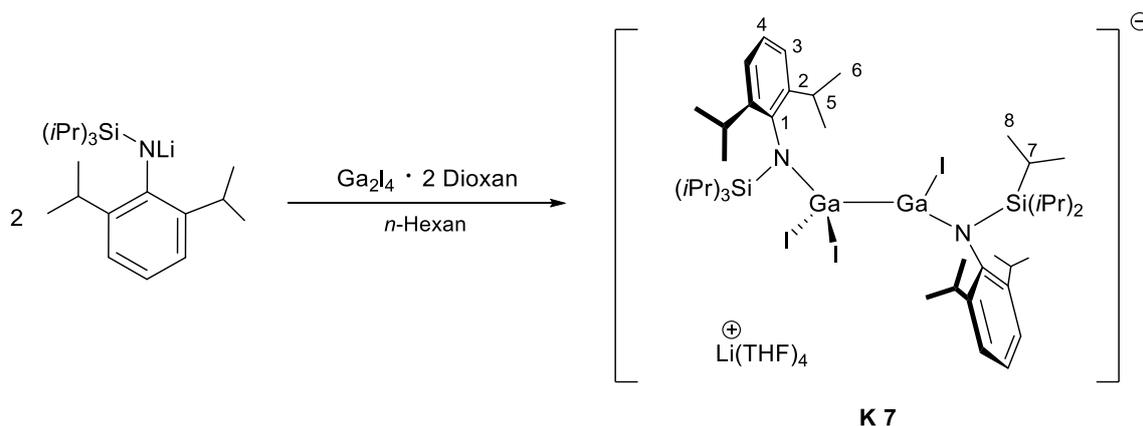
Eine Suspension aus $Ga_2Cl_4 \cdot 2$ Dioxan (1.13 g, 2.46 mmol) in 15 mL *n*-Hexan wird bei -78 °C tropfenweise mit einer Lösung aus Lithium-2,6-di-*iso*-propylphenyl-(*N*-tri-*iso*-propylsilyl)amid (1.67 g, 4.92 mmol) in 15 mL THF versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und anschließend filtriert. Das gelbe Filtrat wird auf ca. 10 mL eingeeengt und zur Kristallisation bei -32 °C gelagert. Nach einigen Tagen wachsen farblose Prismen von **K 6** (0.47 g, 0.39 mmol, 16 %).

1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.05 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2H, 3-H), 6.91 (m, 1H, 4-H), 3.73 (m, 8H, THF), 2.72 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2H, 5-H), 1.37 (m, 8H, THF), 1.16 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 12H, 6-H), 1.09-1.04 ppm (m, 21H, 7-H/8-H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 140.4 (1-C), 133.1 (2-C), 123.5 (4-C), 119.8 (3-C), 69.0 (THF), 28.5 (5-C), 25.9 (THF), 23.0 (6-C), 18.3 (8-C), 13.0 ppm (7-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.3 ppm.

^{71}Ga NMR (122 MHz, C_6D_6) δ = -360 ppm ($\tau_{1/2}$ = 18.000 Hz).

9.2.3.7 $[Ga_2I_3\{(iPr)_2C_6H_3-NSiMe_3\}_2] Li(THF)_4$ (**K 7**)

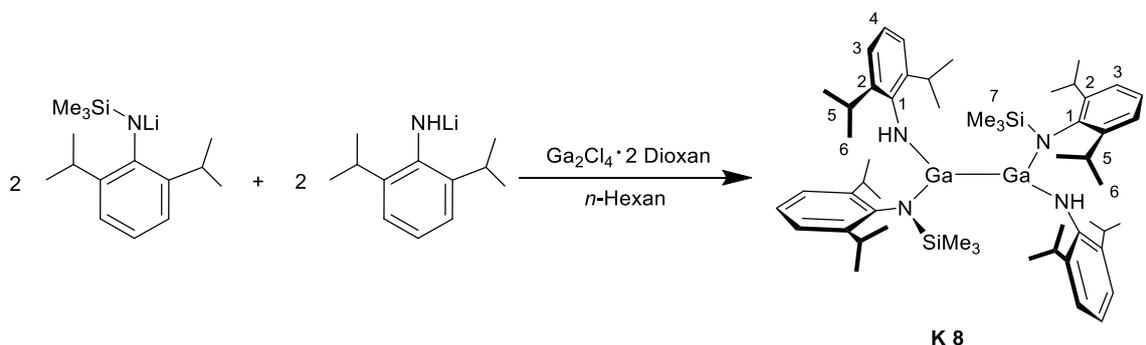
Eine Suspension aus $Ga_2Cl_4 \cdot 2$ Dioxan (1.36 g, 2.95 mmol) in 15 mL *n*-Hexan wird bei -78 °C tropfenweise mit einer Lösung aus Lithium-2,6-di-*iso*-propylphenyl-(*N*-tri-*iso*-propylsilyl)amid (2.01 g, 5.95 mmol) in 15 mL THF versetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und anschließend filtriert. Das gelbe Filtrat wird auf ca. 10 mL eingeeengt und zur Kristallisation bei -32 °C gelagert. Nach einigen Tagen wachsen farblose Prismen von **K 7** (0.92 g, 0.62 mmol, 21 %).

1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.10-6.94 (m, 3H, 3-H/4-H), 3.55 (m, 2H, 5-H), 3.51 (m, 8H, THF), 1.37 (m, 8H, THF), 1.23 (d, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 12H, 6-H), 1.14-1.07 ppm (m, 21H, 7-H/8-H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 142.6 (1-C), 139.7 (2-C), 122.6 (4-C), 122.2 (3-C), 67.4 (THF), 30.8 (5-C), 25.9 (THF), 22.6 (6-C), 17.7 (8-C), 12.8 ppm (7-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.3 ppm.

^{71}Ga NMR (122 MHz, C_6D_6) δ = -332 ppm ($\tau_{1/2}$ = 22.000 Hz).

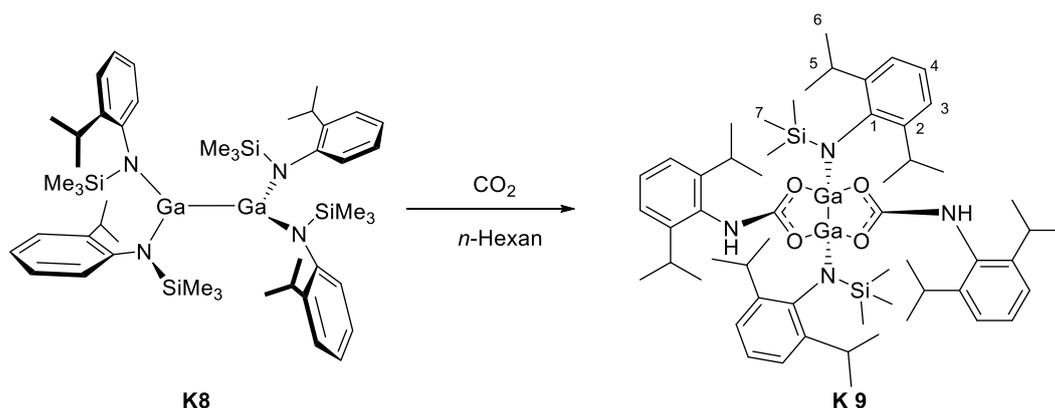
9.2.3.8 $[Ga_2\{^iPr\}_2C_6H_3-NSiMe_3]_2\{^iPr\}_2C_6H_3-NSiMe_3\}_2$ (K 8)


Lithium-2,6-di-*iso*-propylanilid (0.92 g, 5 mmol) sowie Lithium-2,6-di-*iso*-propyl-(trimethylsilyl)amid (1.28 g, 5 mmol) werden in *n*-Hexan suspendiert und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ simultan zu einer Suspension aus $Ga_2Cl_4 \cdot 2$ Dioxan (2.5 mmol) in 15 mL *n*-Hexan hinzugegossen. Nach dem Auftauen und Rühren über Nacht werden alle volatilen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird dann erneut in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Das gelbe Filtrat wird auf etwa 10 mL eingeeengt und zur Kristallisation bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach einigen Tagen wachsen farblose Prismen von **K 8** (0.69 g, 0.70 mmol, 28 %).

1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.08 (m, 3H, 3-H/4-H), 6.92 (m, 3H, 3-H/4-H), 3.45 (m, 2H, 5-H), 3.18 (br, 1H,), 2.63 (m, 2H, 5-H), 1.20 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H, 6-H), 1.14 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H, 6-H), 0.10 ppm (s, 9H, 7-H).

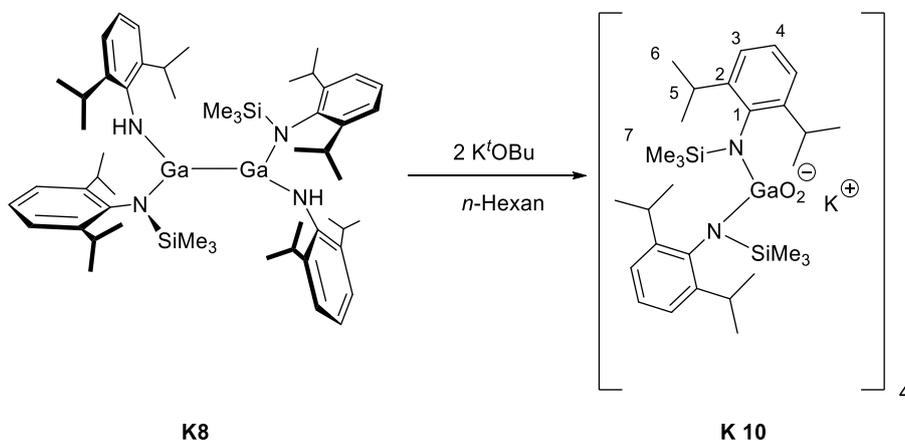
$^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 145.2 (1-C), 145.0 (1-C), 128.5 (2-C), 128.3 (2-C), 124.7 (4-C), 124.6 (4-C), 123.7 (3-C), 123.5 (3-C), 28.8 (5-C), 28.5 (5-C), 24.2 (6-C), 23.0 (6-C), 1.1 ppm (7-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.1 ppm.

9.2.3.9 $[Ga_2(iPr_2Ph-NSiMe_3)_4(CO_2)_2]$ (**K 9**)


K 8 (0.20 g, 0.2 mmol) wird in *n*-Hexan gelöst und bei -78 °C langsam mit Trockeneis in Überschuss versetzt. Die Trockeneis-Pellets werden zuvor im Gegenstrom von der äußersten Schicht befreit um mögliche Sauerstoff- und Wasser-einlagerungen zu unterbinden.

Die gelbliche Reaktionslösung trübt sich allmählich. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird auf ca. 15 mL aufkonzentriert und zur Kristallisation bei -32 °C gelagert. Über Nacht wachsen farblose Plättchen von **K 9**.

9.2.3.10 $[GaO_2(iPr)_2C_6H_3-NSiMe_3]_2K$ (**K 10**)


K 8 (0.49 g, 0.5 mmol) wird in *n*-Hexan gelöst und bei -78 °C mit zwei Äquivalenten an Kalium-*tert*-Butanolat versetzt. Die Reaktion wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur weitergerührt. Die gelbliche Reaktionslösung wird komplett vom Lösungsmittel sowie von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Einengen auf etwa ein Viertel des Anfangsvolumens wird das *n*-Hexanextrakt zur Kristallisation bei -32 °C gelagert. Über Nacht wachsen farblose Plättchen von **K 10** (0.80 g, 0.31 mmol).

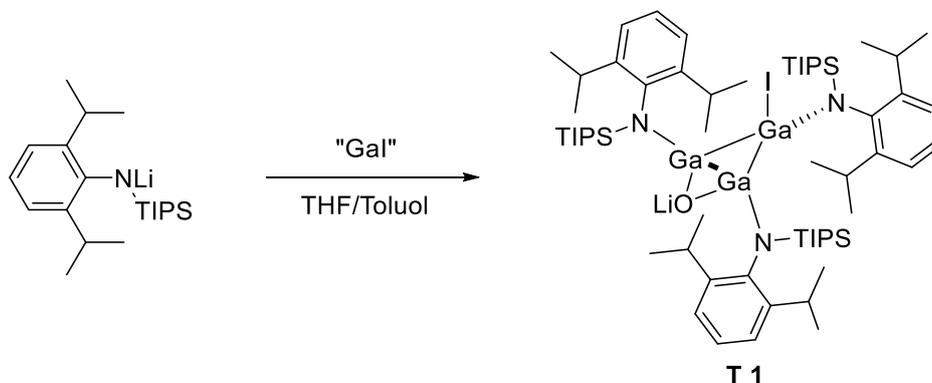
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.12-7.06 (m, 6H, 3-H/4-H), 3.45 (m, 2H, 5-H), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 12H, 6-H), 0.11 ppm (s, 9H, 7-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 145.0 (1-C), 140.1 (2-C), 124.6 (4-C), 123.7 (3-C), 28.8 (5-C), 24.2 (6-C), 1.2 ppm (7-C).

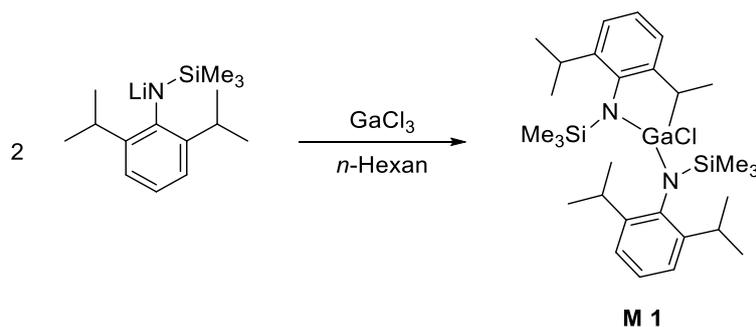
^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.2 ppm.

^{71}Ga NMR (122 MHz, C_6D_6) δ = -190 ppm ($\tau_{1/2}$ = 22.000 Hz).

9.2.3.11 $[\text{Ga}_3\{\text{i}^i\text{Pr}\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-NSi}\{\text{i}^i\text{Pr}\}_3]_3$ (T 1)

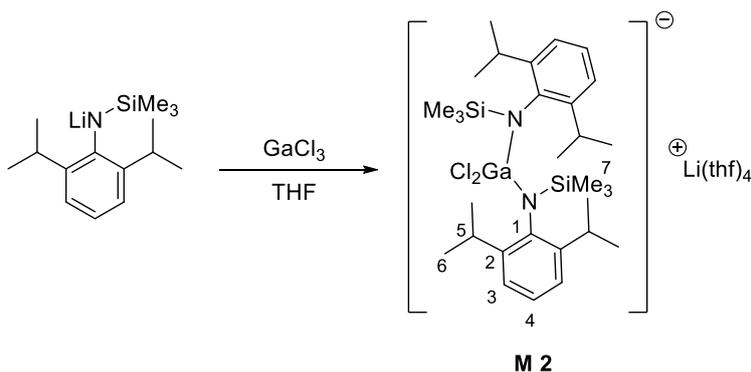


Eine Lösung aus Lithium-2,6-di-*iso*-propylphenyl-(*N*-tri-*iso*-propylsilyl)amid (3.57 g, 12 mmol) in 15 mL Toluol wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit einer „Gal“-Suspension (10 mmol in 15 mL Toluol) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand jeweils mit *n*-Hexan, Toluol und THF extrahiert. Aus der *n*-Hexanfraktion wachsen nach mehreren Wochen bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wenige farbloser Prismen von T 1.

9.2.3.12 $[GaCl_2\{^iPr\}_2C_6H_3-NSiMe_3\}_2] (M 1)$


Eine Lösung aus frisch-sublimiertem Gallium(III)chlorid (0.70 g, 4 mmol) in 15 mL *n*-Hexan wird bei -78 °C tropfenweise mit 8 mmol einer Lösung aus Lithium-2,6-di-*iso*-propylphenyl-(*N*-trimethylsilyl)amid (2.04 g, 8 mmol) in 15 mL *n*-Hexan versetzt. Das Kältebad wird entfernt und nach Erreichen der Raumtemperatur für weitere 18h gerührt. Das Lösungsmittel wird komplett im Ölpumpenvakuum entfernt und nacheinander mit *n*-Hexan, THF und Toluol extrahiert. Aus dem *n*-Hexanextrakt wachsen über Nacht bei -32 °C sehr wenige farblose Prismen von **M 1** (0.18 g, 0.3 mmol, 7 %).

$C_{46}H_{84}GaCl_2LiN_2O_4Si_2$ (602.10 g mol⁻¹): ber.: C 59.85, H 8.71, N 4.65;
gef.: C 60.05, H 8.92, N 4.83.

9.2.3.13 $[GaCl_2\{^iPr\}_2C_6H_3-NSiMe_3\}_2]Li(THF)_4 (M 2)$


Frisch-sublimiertes Gallium(III)chlorid (1.41 g, 8 mmol) wird in 15 mL THF gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit einer Lösung aus Lithium-2,6-di-*iso*-propylphenyl-(*N*-trimethylsilyl)amid (4.08 g, 16 mmol) in 10 mL THF versetzt. Das Kältebad wird entfernt und nach Erreichen der Raumtemperatur für weitere 18h gerührt.

Das Lösungsmittel wird komplett im Ölpumpenvakuum entfernt und nacheinander mit *n*-Hexan, THF und Toluol extrahiert. Aus dem THF-Extrakt wachsen über Nacht bei -20 °C farblose Plättchen von **M 2** (0.95 g, 1.02 mmol, 13 %).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.15-7.02 (m, 3H, 3-H/4-H), 3.55 (m, 8H, THF), 2.71 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, 5-H), 1.44 (m, 8H, THF), 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 12H, 6-H), 0.17 ppm (s, 9H, 7-H).

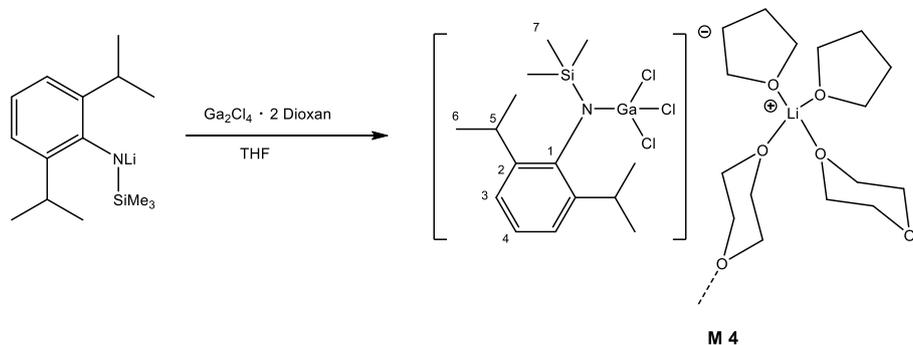
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 145.0 (1-C), 140.1 (2-C), 124.5 (4-C), 123.7 (3-C), 68.6 (THF), 28.8 (5-C), 25.5 (THF), 23.0 (6-C), 1.2 ppm (7-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.2 ppm.

^{71}Ga NMR (122 MHz, C_6D_6) δ = -429 ppm ($\tau_{1/2}$ = 20.000 Hz).

$\text{C}_{46}\text{H}_{84}\text{GaCl}_2\text{LiN}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ (932.92 g mol $^{-1}$): ber.: C 59.22, H 9.08, N 3.00;
gef.: C 58.56, H 8.54, N 3.94.

9.2.3.14 $[\text{GaCl}_2(\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-NSiMe}_3(\text{OC}_4\text{H}_7)]_2$ (**M 4**)

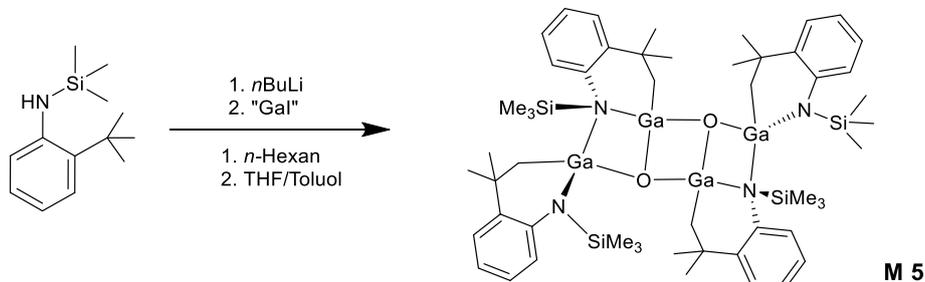


Eine Suspension aus $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan (1.29 g, 2.66 mmol) in 15 mL THF wird bei -78 °C tropfenweise mit einer Lösung aus Lithium-2,6-di-*iso*-propylphenyl-(*N*-trimethylsilyl)amid (1.36 g, 5.32 mmol) in 10 mL THF versetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird über 16h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach einigen Wochen wachsen farblose Prismen von **M 4** (0.30 g, 0.40 mmol, 15 %).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.01 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, 3-H), 6.90 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 1H, 4-H), 2.67 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, 5-H), 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 12H, 6-H), 0.12 ppm (s, 9H, 7-H).

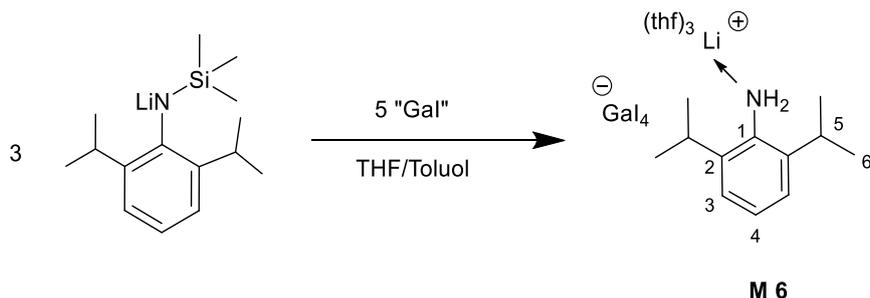
^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) $\delta = 0.2$ ppm.

9.2.3.15 $[\text{Ga}_3\{\text{C}_4\text{H}_8\}\text{C}_6\text{H}_4\text{-NSiMe}_3\}_5]$ (**M 5**)



2-*tert*-Butylphenyl(trimethylsilyl)amin (2.21 g, 10 mmol) wird in 15 mL *n*-Hexan vorgelegt und bei 0 °C mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 mol l⁻¹, 4 mL, 10 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht werden 10 Tropfen THF hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird auf -78 °C gekühlt, mit einer frisch hergestellten „Gal“-Suspension (10 mmol in 15 mL Toluol) versetzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiterem Rühren über Nacht wird die Lösung auf die Hälfte des Anfangsvolumens reduziert und zur Kristallisation bei -32 °C gelagert. Nach einigen Tagen wachsen vereinzelt farblose Nadeln von **M 5**.

9.2.3.16 $[Ga_4]Li(THF)_3 \cdot iPr_2C_6H_3-NH_2$ (M 6)

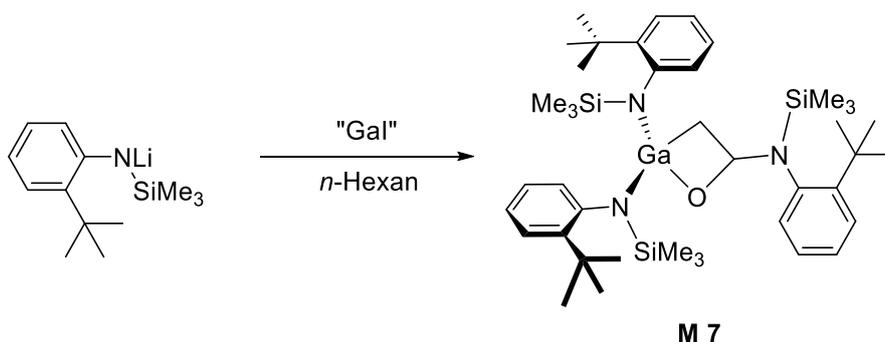


Eine Lösung aus Lithium-2,6-di-*iso*-propylphenyl-(*N*-trimethylsilyl)amid (1.02 g, 4 mmol) in THF wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer frisch hergestellten „Gal“-Suspension (6.66 mmol in 10 mL Toluol) hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird über Nacht gerührt und alle volatilen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, filtriert und das dunkelbraune Filtrat auf ca. 10 mL eingeeengt. Bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ wachsen nach einigen Tagen farblose Plättchen von **M 6** (0.20 g, 0.21 mmol, 5 %).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.09$ (m, 3H, 3-H/4-H), 3.45 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, 5-H), 3.26 (bs, 2H, H-N), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, 6-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) $\delta = 145.0$ (1-C), 140.1 (2-C), 123.7 (4-C), 119.7 (3-C), 28.8 (5-C), 24.2 (6-C).

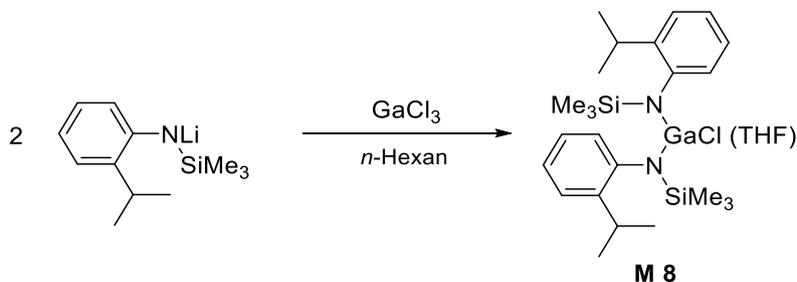
9.2.3.17 $[Ga\{tBu\}C_6H_4-NSiMe_3)_3(C_2H_2O)]$ (M 7)



Eine Lösung aus Lithium-2-*tert*-butylphenyl-(*N*-trimethylsilyl)amid (2.02 g, 8.6 mmol) in 10 mL *n*-Hexan wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit einer „Gal“-Suspension (8.6 mmol in 20 mL Toluol) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18h gerührt.

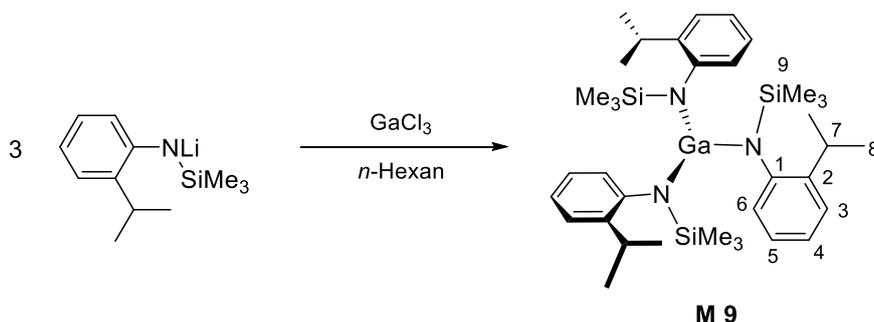
Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration und Lagerung bei -20 °C wachsen einige farblose Prismen von **M 7**.

9.2.3.18 $[GaCl_2(Pr)C_6H_4-NSiMe_3]_2$ (**M 8**)



Lithium-2-*iso*-propylphenyl-*N*-(trimethylsilyl)amid (1.83 g, 8.6 mmol) wird in 10 mL *n*-Hexan gelöst und auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit einer GaCl₃-Lösung (4.3 mmol in 15 mL *n*-Hexan) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand jeweils mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration und Lagerung bei -20 °C wachsen farblose Prismen von **M 8** (0.56 g, 1.14 mmol, 26 %).

9.2.3.19 $[GaCl_2(Pr)C_6H_4-NSiMe_3]_3$ (**M 9**)



Lithium-2-*iso*-propylphenyl-*N*-(trimethylsilyl)amid (2.39 g, 11.2 mmol), gelöst in 15 mL *n*-Hexan, wird auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit einer GaCl₃-Lösung (3.7 mmol in 15 mL *n*-Hexan) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand jeweils mit *n*-Hexan, Toluol und THF extrahiert. Nach Filtration und Lagerung bei -20 °C wachsen aus dem *n*-Hexan-Extrakt farblose Prismen von **M 9** (1.79 g, 2.60 mmol, 70 %).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.32 (m, 1H, 3-H), 7.06-6.98 (m, 4H, 5-H/4-H/6-H), 3.07 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 1H, 7-H), 0.74 (m, 6H, 8-H), 0.37 ppm (s, 9H, 9-H).

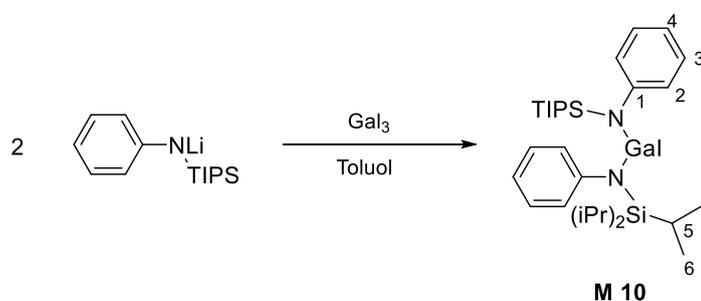
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 148.0 (1-C), 144.7 (2-C), 133.0, 127.2, 125.8, 125.3, 26.9 (7-C), 24.8 (8-C), 3.3 ppm (9-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.4 ppm.

$\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Ga}\text{N}_3\text{Si}_3$ (688.88 g mol $^{-1}$): ber.: C 62.77, H 8.78, N 6.10;

gef.: C 58.93, H 8.65, N 6.05.

9.2.3.20 [$\text{Gal}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{-NSi}(\text{iPr})_2\}_2$] (**M 10**)



Lithium-2-*iso*-propylphenyl-*N*-(tri-*iso*-propylsilyl)amid (2.68 g, 10.5 mmol) wird in 15 mL Toluol gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit einer Ga_3 -Lösung (3.5 mmol in 15 mL Toluol) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Toluol extrahiert und filtriert. Das dunkelbraune Filtrat wird auf ca. 8 mL eingengt und zur Kristallisation bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einigen Tagen wachsen farblose Prismen von **M 10** (0.61 g, 0.88 mmol, 25 %).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.14-6.91 (m, 5H, 3-H/2-H/4-H), 1.30-1.06 ppm (m, 21H, 5-H, 6-H).

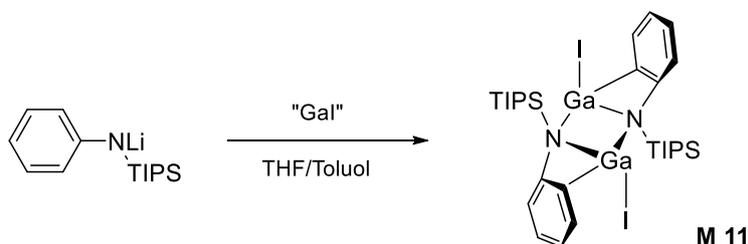
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 147.3 (1-C), 126.0, 124.7, 123.7, 24.2 (6-C), 14.7 ppm (5-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.3 ppm.

^{71}Ga NMR (122 MHz, C_6D_6) δ = -312 ppm ($\tau_{1/2}$ = 19.000 Hz).

$C_{30}H_{52}GaIN_2Si_2$ (693.56 g mol⁻¹): ber.: C 51.95, H 7.56, N 4.04;
gef.: C 50.95, H 8.22, N 4.06.

9.2.3.21 [$Gal\{C_6H_5-NSi(iPr)_3\}_2$] (M 11)



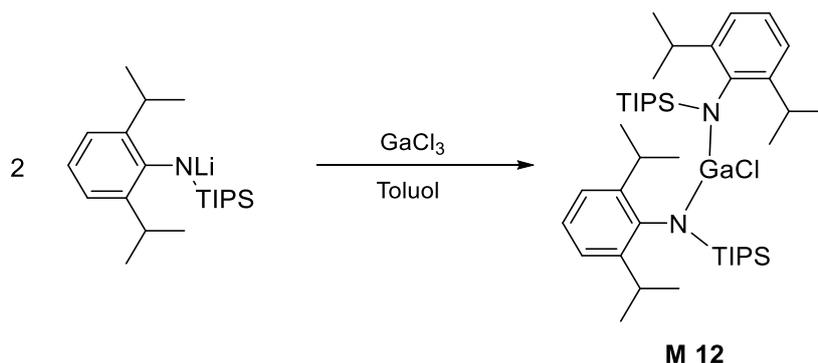
6 mmol (1.53 g) Lithium-phenyl-*N*-(tri-*iso*-propylsilyl)amid, gelöst in 15 mL Toluol, wird auf -78 °C gekühlt tropfenweise mit einer Gal_3 -Lösung (6 mmol in 15 mL Toluol) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Toluol extrahiert und filtriert. Das dunkelbraune Filtrat wird auf ca. 8 mL eingeeengt und zur Kristallisation bei -20 °C gelagert. Nach einigen Tagen wachsen farblose Prismen von **M 11** (0.48 g, 9 %).

1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.19-7.02 (m, 5H, 3-H/2-H/4-H), 1.36-1.12 ppm (m, 21H, 5-H, 6-H).

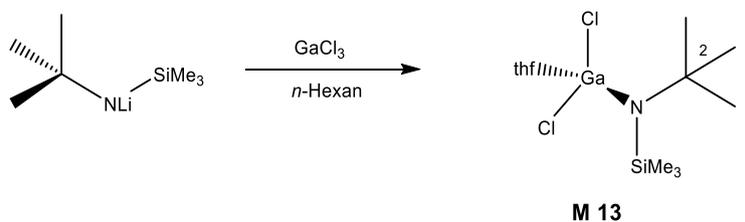
$^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 138.2 (1-C), 129.7, 128.8, 126.0, 21.9 (5-C), 19.0 ppm (5-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.3 ppm.

^{71}Ga NMR (122 MHz, C_6D_6) δ = -355 ppm ($\tau_{1/2}$ = 20.000 Hz).

9.2.3.22 $[GaCl_2(iPr)_2C_6H_3-NSi(iPr)_3]_2$ (**M 12**)

Lithium-2,6-di-*iso*-propylphenyl-(*N*-tri-*iso*-propylsilyl)amid (2.37 g, 7 mmol) wird in 15 mL Toluol gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird sie mit einer $GaCl_3$ -Lösung (3.5 mmol in 15 mL Toluol) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Toluol extrahiert und filtriert. Das dunkelbraune Filtrat wird auf ca. 8 mL eingeeengt und zur Kristallisation bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach einigen Tagen wachsen farblose Prismen von **M 12** (0.48 g, 0.62 mmol, 18 %).

 $[GaCl_2(tBu-NSiMe_3)]$ (**M 13**)

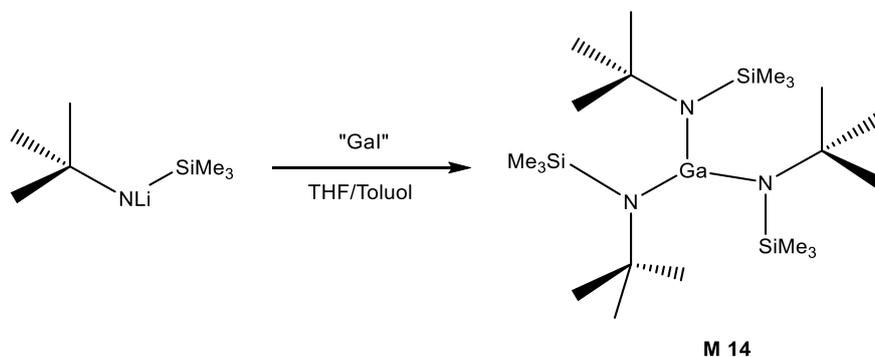
Eine Lösung aus Lithium-*N*-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amid (0.70 g, 4.6 mmol) in THF (15 mL) wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit einer $GaCl_3$ -Lösung (4.6 mmol in 15 mL *n*-Hexan) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und jeweils mit *n*-Hexan, Toluol und THF extrahiert. Nach Filtration und Lagerung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wachsen aus dem THF-Extrakt nach mehreren Wochen farblose Plättchen von **M 13** (1.50 g, 3.45 mmol, 75 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 3.66$ (m, 4H, THF), 1.51 (s, 9H, 1-H), 1.07 (m, 4H, THF), 0.35 (s, 9H, 3-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6) δ = 70.9 (THF), 55.2 (2-C), 35.8 (1-C), 25.15 (THF), 6.4 (3-C).

^{29}Si NMR (80 MHz, C_6D_6) δ = 0.3 ppm.

9.2.3.23 $[\text{Ga}(\text{tBu-NSiMe}_3)_3]$ (**M 14**)



Eine Lösung aus Lithium-N-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amid (1.91 g, 6 mmol) in THF (8 mL) wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit einer frisch hergestellten Suspension aus „Gal“ (6 mmol in 20 mL Toluol) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich sofort dunkelbraun. Nach vollendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration und Lagerung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wachsen nach mehreren Wochen farblose Prismen von **M 14** (1.50 g, 2.99 mmol, 25 %).

10. Literaturverzeichnis

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2016**, *24*, 905-913.
- [2] S. Glunz, in *Deutsche Physikalische Gesellschaft (Jahrestagung), Symposium "Klima und Energie", Berlin, 2005*.
- [3] R. Moskalyk, *Minerals Engineering* **2003**, *16*, 921-929.
- [4] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Springer, **2006**.
- [5] M. Fani, J. P. Andre, H. R. Maecke, *Contrast media & molecular imaging* **2008**, *3*, 53-63.
- [6] A. R. Haug, C. J. Auernhammer, B. Wängler, G. P. Schmidt, C. Uebleis, B. Göke, P. Cumming, P. Bartenstein, R. Tiling, M. Hacker, *Journal of nuclear medicine* **2010**, *51*, 1349-1356.
- [7] T. D. Poeppel, I. Binse, S. Petersenn, H. Lahner, M. Schott, G. Antoch, W. Brandau, A. Bockisch, C. Boy, *Journal of nuclear medicine* **2011**, *52*, 1864-1870.
- [8] M. Merkel, K.-H. Thomas, *Taschenbuch der werkstoffe*, Fachbuchverlag, **1994**.
- [9] B. M. U. WIESE, A. Data, A. SCHAEFER, J. L. U. WENIGER, J. Q. S. Radiat, *Transfer* **1970**, *10*, 315.
- [10] T. Liu, P. Sen, C.-J. Kim, *Journal of Microelectromechanical Systems* **2012**, *21*, 443-450.
- [11] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Japanese Journal of Applied Physics* **1991**, *30*, L1998.
- [12] B. Hahn, *Physik in unserer Zeit* **2014**, *45*, 272-273.
- [13] M. Lappert, A. Protchenko, P. Power, A. Seeber, *Metal amide chemistry*, John Wiley & Sons, **2008**.
- [14] A. W. Titherley, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1894**, *65*, 504-522.
- [15] H. Jacobs, R. Juza, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1972**, *391*, 271-279.
- [16] Y. Ominami, Q. Ngo, M. Suzuki, K. Mcilwrath, K. Jaraus, A. M. Cassell, J. Li, C. Y. Yang, in *Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits, 2006. 13th International Symposium on the*, IEEE, **2006**, pp. 291-294.
- [17] H. Chen, R. A. Bartlett, H. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 4338-4345.
- [18] P. P. Power, X. Xiaojie, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 358-359.
- [19] R. A. Bartlett, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 6509-6510.
- [20] M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H. Schmidt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1990**, *29*.
- [21] P. P. Power, *Accounts of Chemical Research* **1988**, *21*, 147-153.
- [22] R. von Bulow, H. Gornitzka, T. Kottke, D. Stalke, *Chemical Communications* **1996**, 1639-1640.
- [23] T. Kottke, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, U. Pieper, S. Walter, D. Stalke, *Chemische Berichte* **1991**, *124*, 1941-1945.
- [24] D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1969**, *8*, 378-379.
- [25] R. A. Bartlett, H. Chen, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 446-449.
- [26] R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *Journal of Organometallic Chemistry* **1978**, *157*, 229-237.
- [27] D. B. Collum, *Accounts of chemical research* **1993**, *26*, 227-234.
- [28] B. Cetinkaya, P. Hitchcock, M. Lappert, M. Misra, A. Thorne, *Journal of the Chemical Society. Chemical communications* **1984**, 148-149.

- [29] T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 822-824.
- [30] A. Schnepf, R. Koeppel, E. Weckert, H. Schnöckel, *Chemistry—A European Journal* **2004**, *10*, 1977-1981.
- [31] A. Schnepf, B. Jee, H. Schnöckel, E. Weckert, A. Meents, D. Lübbert, E. Herrling, B. Pilawa, *Inorganic chemistry* **2003**, *42*, 7731-7733.
- [32] G. Linti, S. Çoban, D. Dutta, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 319-323.
- [33] A. Seifert, G. Linti, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *2007*, 5080-5086.
- [34] A. Schnepf, C. Doriat, *Chemical Communications* **1997**, 2111-2112.
- [35] G. Linti, A. Rodig, W. Köstler, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, *627*, 1465-1476.
- [36] W. Uhl, A. El-Hamdan, G. Geiseler, K. Harms, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 821-828.
- [37] G. Linti, T. Zessin, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 5591-5598.
- [38] J. Anton, Dissertation, Über fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen des Galliums, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2015**.
- [39] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Transactions* **2005**, 55-62.
- [40] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, J. Knizek, T. Habereeder, W. Kaim, M. Wanner, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 1719-1727.
- [41] X.-W. Li, Y. Xie, P. R. Schreiner, K. D. Gripper, R. C. Crittendon, C. F. Campana, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3798-3803.
- [42] N. Sandholzer, Diplomarbeit, Versuche zur Darstellung von Trigallanen und Hydridogallanaten, Hochschule Karlsruhe, **1999**.
- [43] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*, 1364-1366.
- [44] W. Uhl, A. Jantschak, *Journal of organometallic chemistry* **1998**, *555*, 263-269.
- [45] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, *Journal of organometallic chemistry* **1999**, *574*, 246-251.
- [46] G. Linti, A. Rodig, *Chemical Communications* **2000**, 127-128.
- [47] G. Linti, A. Seifert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 1312-1320.
- [48] G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 1319-1326.
- [49] G. Linti, W. Köstler, *Angewandte Chemie* **1996**, *108*, 593-595.
- [50] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 3381-3383.
- [51] N. Wiberg, T. Blank, M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Schnöckel, I. Krossing, A. Schnepf, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, *2002*, 351-356.
- [52] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, *364*, 289-300.
- [53] G. Linti, W. Köstler, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 550-552.
- [54] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angewandte Chemie* **1993**, *105*, 761-762.
- [55] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 717-719.
- [56] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 2070-2071.
- [57] G. Linti, R. Frey, M. Schmidt, in *Zeitschrift für Naturforschung B*, Vol. 49, **1994**, p. 958.
- [58] C. U. Doriat, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, 1969-1971.
- [59] T. Duan, H. Schnöckel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 2622-2626.

- [60] S. D. Nogai, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2004**, *23*, 5877-5880.
- [61] C. E. Rickard, M. J. Taylor, M. Kilner, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **1999**, *55*, 1215-1216.
- [62] S. Nogai, H. Schmidbaur, *Inorganic chemistry* **2002**, *41*, 4770-4774.
- [63] R. J. Baker, H. Bettentrup, C. Jones, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, *2003*, 2446-2451.
- [64] J. C. Beamish, A. Boardman, I. J. Worrall, *Polyhedron* **1991**, *10*, 95-99.
- [65] J. Beamish, R. Small, I. Worrall, *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 220-223.
- [66] B. Beagley, S. M. Godfrey, K. J. Kelly, S. Kungwankunakorn, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chemical Communications* **1996**, 2179-2180.
- [67] M. A. Khan, D. G. Tuck, M. J. Taylor, D. Rogers, *Journal of Chemical Crystallography* **1986**, *16*, 895-905.
- [68] D. Scheid, Dissertation, Untersuchungen zu Trifluormethansulfonat- und Kronenetherkomplexen von Gallium (I), Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2012**.
- [69] I. L. Fedushkin, A. N. Lukoyanov, S. Y. Ketkov, M. Hummert, H. Schumann, *Chemistry–A European Journal* **2007**, *13*, 7050-7056.
- [70] T. Zessin, J. Anton, G. Linti, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 2224-2232.
- [71] G. Linti, R. Frey, K. Polborn, *Chemische Berichte* **1994**, *127*, 1387-1393.
- [72] K. Waggoner, K. Ruhlandt-Senge, R. Wehmschulte, X. He, M. Olmstead, P. Power, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 2557-2561.
- [73] G. Linti, *Journal of organometallic chemistry* **1994**, *465*, 79-83.
- [74] H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 9793-9807.
- [75] J. P. Campbell, J.-W. Hwang, V. G. Young, R. B. Von Dreele, C. J. Cramer, W. L. Gladfelter, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 521-531.
- [76] G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, C. Robl, M. Schmidt, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1995**, *128*, 487-492.
- [77] J. A. Jegier, B. Luo, C. E. Buss, W. L. Gladfelter, *Inorganic chemistry* **2001**, *40*, 6017-6021.
- [78] R. Frey, G. Linti, K. Polborn, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1994**, *127*, 101-103.
- [79] G. Linti, W. Köstler, R. Frey, H. Schwenk, *Chemische Berichte* **1997**, *130*, 663-668.
- [80] K. Waggoner, M. Olmstead, P. Power, *Polyhedron* **1990**, *9*, 257-263.
- [81] D. A. Atwood, V. O. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 3251-3254.
- [82] H. Nöth, P. Konrad, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1975**, *30*, 681-687.
- [83] S. Nau, Dissertation, Struktur innerer Grenzflächen von (GaIn)(NAs)-Heterostrukturen und Eigenschaften von (GaIn)(NAs)-Laserdioden, Philipps-Universität Marburg, **2004**.
- [84] H.-G. Wagemann, H. Eschrich, *Photovoltaik*, **2010**.
- [85] M. Meusel, W. Bensch, D. Fuhrmann, W. Guter, R. Kern, W. Köstler, R. Löckenhoff, G. Strobl, R. Kellenbenz, V. Klinger, in *Proceedings of 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia, Spain*, **2010**.
- [86] D. Bisping, Dissertation, Wachstum und Charakterisierung von GaInNAs-basierenden Halbleiterstrukturen für Laseranwendungen in der optischen Telekommunikation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [87] M. Kondow, F. Ishikawa, *Advances in Optical Technologies* **2012**, *2012*.
- [88] F. Langer, S. Perl, S. Höfling, M. Kamp, *Applied Physics Letters* **2015**, *106*, 233902.
- [89] D. Supper, *Neuartige hybride 1300 nm VCSEL für die optische Übertragungstechnik*, Cuvillier Verlag, **2008**.
- [90] F. Dimroth, R. Beckert, M. Meusel, U. Schubert, A. Bett, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2001**, *9*, 165-178.
- [91] P. Paufler, *Zeitschrift für Kristallographie* **1989**, *189*, 156-157.
- [92] F. Höhnsdorf, Dissertation, Herstellung und Untersuchung von (GaIn)(NAs)/GaAs-Halbleiterstrukturen, Philipps-Universität Marburg, **2000**.

- [93] A. Strittmatter, <http://www.uni-magdeburg.de/ahe/lab/mocvd.html>, 19.06.2017.
- [94] D. W. Stephan, *Dalton Transactions* **2009**, 3129-3136.
- [95] D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 50-81.
- [96] D. W. Stephan, in *Frustrated Lewis Pairs I*, Vol. 332, Springer, **2012**, pp. 1-44.
- [97] G. C. Welch, D. W. Stephan, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 1880-1881.
- [98] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 6090-6092.
- [99] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chemical Communications* **2007**, 5072-5074.
- [100] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [101] A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chemistry—A European Journal* **2009**, *15*, 12114-12120.
- [102] R. J. Baker, C. Jones, *Coordination chemistry reviews* **2005**, *249*, 1857-1869.
- [103] L. C. Maddock, T. Cadenbach, A. R. Kennedy, I. Borilovic, G. Aromí, E. Hevia, *Inorganic chemistry* **2015**, *54*, 9201-9210.
- [104] J. A. Abdalla, I. M. Riddlestone, J. Turner, P. A. Kaufman, R. Tirfoin, N. Phillips, S. Aldridge, *Chemistry—A European Journal* **2014**, *20*, 17624-17634.
- [105] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 6770-6773.
- [106] O. Feier-lova, G. Linti, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 559-564.
- [107] K. W. Henderson, A. E. Dorigo, Q.-Y. Liu, P. G. Williard, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 11855-11863.
- [108] B. Shen, L. Ying, J. Chen, Y. Luo, *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 1255-1260.
- [109] P. W. Dyer, J. Fawcett, G. A. Griffith, M. J. Hanton, C. Olivier, A. R. Patterson, S. Suhard, *Chemical Communications* **2005**, 3835-3837.
- [110] M. P. Coles, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *297-298*, 2-23.
- [111] B. Marciniak, S. Kostera, B. Wyrzykiewicz, P. Pawluć, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 782-786.
- [112] M. Á. Fuentes, A. Zabala, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 14968-14978.
- [113] C. Hering-Junghans, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 6053-6059.
- [114] R. Lehnert, P. Schickert, U. Scheim, Patent, High yield prodn. of silylated prim. or sec. amine(s) - by solventless reaction of amine(s) with hexamethyldisilazane in presence of specified amt. of water, DE4041645 (A1), **1992**.
- [115] L. Birkofer, P. Richter, A. Ritter, *Chemische Berichte* **1960**, *93*, 2804-2809.
- [116] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [117] S. Anga, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, T. K. Panda, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1373-1378.
- [118] R. Boese, U. Klingebiel, *Journal of organometallic chemistry* **1986**, *315*, C17-C21.
- [119] R. J. Schwamm, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Organometallics* **2015**, *34*, 2500-2507.
- [120] S. M. I. Al-Rafia, P. A. Lummis, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9709-9717.
- [121] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Chemical Communications* **2002**, 2794-2795.
- [122] C. H. Galka, L. H. Gade, *Inorganica chimica acta* **2004**, *357*, 1725-1732.
- [123] D. Armstrong, K. Henderson, A. Kennedy, W. Kerr, F. Mair, J. Moir, P. Moran, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 4063-4068.
- [124] R. M. Porter, A. A. Danopoulos, *Dalton Transactions* **2004**, 2556-2562.
- [125] C. Jin, Z.-X. Wang, *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 659-667.
- [126] A. Baunemann, Y. Kim, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Transactions* **2006**, 121-128.
- [127] B. Gemünd, H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, *Chemische Berichte* **1996**, *129*, 1335-1344.

- [128] F. M. Chadwick, R. T. Cooper, D. O'Hare, *Organometallics* **2016**, *35*, 2092-2100.
- [129] A. R. Crozier, C. Schadle, C. Maichle-Mossmer, K. W. Tornroos, R. Anwender, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 5491-5499.
- [130] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 220-223.
- [131] A. H. Cowley, A. Decken, C. A. Olaza, *Journal of organometallic chemistry* **1996**, *524*, 271-273.
- [132] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 2966-2968.
- [133] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 2667-2679.
- [134] C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, K. M. Proctor, A. Stasch, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1592-1600.
- [135] R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, D. P. Mills, M. Kloth, D. M. Murphy, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 2972-2982.
- [136] M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, *20*, 860-867.
- [137] M. Nathusius, Bachelorarbeit, Aminodigallane, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2015**.
- [138] T. Adamczyk, G. M. Li, G. Linti, H. Pritzkow, A. Seifert, T. Zessin, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 3480-3492.
- [139] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Dodonov, X.-J. Yang, V. A. Chudakova, A. V. Piskunov, S. Demeshko, E. V. Baranov, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 9047-9056.
- [140] J. Su, W. Zheng, Y. Yang, *Journal of Organometallic Chemistry* **2015**, *780*, 1-5.
- [141] T. Pott, P. Jutzi, W. W. Schoeller, A. StammLer, H.-G. StammLer, *Organometallics* **2001**, *20*, 5492-5494.
- [142] A. L. Chan, J. Estrada, C. E. Kefalidis, V. Lavallo, *Organometallics* **2016**, *35*, 3257-3260.
- [143] C. B. Serrano, R. J. Less, M. McPartlin, V. Naseri, D. S. Wright, *Organometallics* **2010**, *29*, 5754-5756.
- [144] W. Uhl, A. El-Hamdan, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 969-972.
- [145] W. Uhl, T. Spies, R. Koch, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 2385-2392.
- [146] M. H. Chisholm, L. S. Tan, J. C. Huffman, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 4879-4884.
- [147] C. S. McCowan, C. E. Buss, V. G. Young Jr, R. L. McDonnell, M. T. Caudle, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2004**, *60*, 285-287.
- [148] W. Schmitt, C. E. Anson, R. Sessoli, M. van Veen, A. K. Powell, *Journal of inorganic biochemistry* **2002**, *91*, 173-189.
- [149] T. Duan, G. Stößer, H. Schnöckel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 1129-1133.
- [150] J. A. Jegier, W. L. Gladfelter, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *206*, 631-650.
- [151] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, *28*, 1208-1215.
- [152] P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S. R. Parkin, P. P. Power, *Organometallics* **1994**, *13*, 2792-2799.
- [153] W.-P. Leung, C. M. Y. Chan, B.-M. Wu, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1996**, *15*, 5179-5184.
- [154] S. Kühner, R. Kuhnle, H. D. Hausen, J. Weidlein, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1997**, *623*, 25-34.
- [155] J. Pauls, B. Neumüller, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 121-124.
- [156] J. Clayden, S. A. Yasin, *New journal of chemistry* **2002**, *26*, 191-192.
- [157] F. Li, K. Shelly, R. R. Kane, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 2646-2649.
- [158] A. Mommertz, R. Leo, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1998**, *624*, 1647-1652.

- [159] P. Horeglad, P. Kruk, J. Pécaut, *Organometallics* **2010**, *29*, 3729-3734.
- [160] C. Trinh, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, E. V. Peresyphkina, M. Scheer, S. M. Matveev, A. Y. Timoshkin, *Polyhedron* **2010**, *29*, 414-424.
- [161] O. C. Presly, M. Green, J. C. Jeffery, E. Leiner, M. Murray, C. A. Russell, M. Scheer, U. Vogel, *Chemical communications* **2006**, 4542-4544.
- [162] D. J. Eisler, T. Chivers, *Inorganic chemistry* **2006**, *45*, 10734-10742.
- [163] W. Clegg, D. V. Graham, E. Herd, E. Hevia, A. R. Kennedy, M. D. McCall, L. Russo, *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 5320-5327.
- [164] S. N. König, G. Gerstberger, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, E. Herdtweck, R. Anwender, *Main Group Metal Chemistry* **2013**, *36*, 169-180.
- [165] B. Luo, V. G. Young, W. L. Gladfelter, *Journal of organometallic chemistry* **2002**, *649*, 268-275.
- [166] C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. White, D. J. Williams, J. W. Steed, *Inorganic chemistry* **2001**, *40*, 6035-6038.
- [167] H. Schmidbaur, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1965**, *4*, 201-211.
- [168] B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3168-3169.
- [169] W. Uhlig, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1995**, *50*, 1674-1678.
- [170] H. B. Chin, R. Bau, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 2434-2439.
- [171] M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814-2819.
- [172] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 10307-10310.
- [173] B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chemistry—A European Journal* **2013**, *19*, 40-62.
- [174] C. Zybill, G. Müller, *Angewandte Chemie* **1987**, *99*, 683-684.
- [175] R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Accounts of chemical research* **2007**, *40*, 712-719.
- [176] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4511-4513.
- [177] C. Boehme, G. Frenking, *Chemistry—A European Journal* **1999**, *5*, 2184-2190.
- [178] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6356-6357.
- [179] J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 10448-10456.
- [180] A. J. Boutland, D. Dange, A. Stasch, L. Maron, C. Jones, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 9239-9243.
- [181] P. R. Schäfer, Report, Entwicklung und Aufbau einer neuartigen MOCVD-Anlage zum Wachstum ferroelektrischer Dünnschichten, (Institut für Festkörperforschung), **2002**.
- [182] D. A. Neumayer, A. H. Cowley, A. Decken, R. A. Jones, V. Lakhotia, J. G. Ekerdt, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5893-5894.
- [183] D. A. Neumayer, V. Lakhotia, Patent, Bisamido azides of gallium, aluminum and indium and their use as precursors for the growth of nitride films, US 5675028 A, **1997**.
- [184] TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [185] A. D. Becke, *J. Chem. Phys* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [186] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical review B* **1988**, *37*, 785.
- [187] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 3265-3269.
- [188] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *Journal of Computational Chemistry* **1983**, *4*, 294-301.
- [189] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J. P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. B. Jr., L. Radom, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 6104-6113.
- [190] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11*, 1206-1216.
- [191] M. P. McGrath, L. Radom, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 511-516.
- [192] P. J. Hay, *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66*, 4377-4384.
- [193] A. J. H. Wachters, *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 1033-1036.

- [194] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650-654.
- [195] A. D. McLean, G. S. Chandler, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [196] D. M. Hoffman, S. Prakash Rangarajan, S. D. Athavale, D. J. Economou, J. R. Liu, Z. Zheng, W. K. Chu, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1996**, *14*, 306-311.
- [197] D. G. Tuck, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Wilkinson, G, **1982**.
- [198] L. Grocholl, S. A. Cullison, J. Wang, D. C. Swenson, E. G. Gillan, *Inorganic chemistry* **2002**, *41*, 2920-2926.
- [199] S. Materazzi, *Applied Spectroscopy Reviews* **1997**, *32*, 385-404.
- [200] K. D. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angewandte Chemie* **2001**, *113*, 1674-1700.
- [201] H. E. Swanson, E. Tatge, R. K. Fuyat, **1953**.
- [202] H. Neff, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1982**, *312*, 29-34.
- [203] W. Paszkowicz, S. Podsiadło, R. Minikayev, *Journal of alloys and compounds* **2004**, *382*, 100-106.
- [204] K. Pohl, *Naturwissenschaften* **1968**, *55*, 82-82.
- [205] P. Jutzi, L. O. Schebaum, *Journal of organometallic chemistry* **2002**, *654*, 176-179.
- [206] D. Loos, H. Schnöckel, *Journal of organometallic chemistry* **1993**, *463*, 37-40.
- [207] G. Linti, A. Seifert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 1312-1320.
- [208] G. R. Fulmer, A. J. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [209] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- [210] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2015**, *71*, 3-8.
- [211] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71*, 3-8.
- [212] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42*, 339-341.
- [213] A. Spek, *Acta Crystallographica Section D* **2009**, *65*, 148-155.
- [214] A. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7-13.
- [215] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [216] A. D. Becke, *Physical review A* **1988**, *38*, 3098.
- [217] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822.
- [218] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [219] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *The Journal of chemical physics* **2003**, *119*, 12753-12762.
- [220] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [221] T. H. Dunning Jr, *The Journal of chemical physics* **1989**, *90*, 1007-1023.
- [222] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr, R. J. Harrison, *The Journal of chemical physics* **1992**, *96*, 6796-6806.
- [223] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr, *The Journal of chemical physics* **1993**, *98*, 1358-1371.
- [224] E. R. Davidson, *Chemical physics letters* **1996**, *260*, 514-518.
- [225] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763-2765.

- [226] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearb. u. verb. Aufl. ed., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [227] K. T. Higa, C. George, *Organometallics* **1990**, 9, 275-277.
- [228] K. Fredenhagen, G. Cadenbach, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1926**, 158, 249-263.

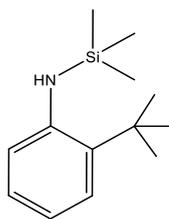
11. Anhang

11.1 Abkürzungsverzeichnis

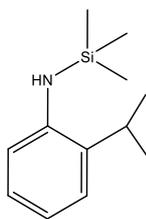
δ	Chemische Verschiebung
Å	Angström
abs	absolut (wasser- und sauerstofffrei)
Äq	Äquivalente
Ar	Aryl
br	Breites Singulett
Cp*	Pentamethylcyclopentadienid
CPV	engl.: concentratorphotovoltaics (Mehrfachsolarzelle)
CT	Computertomographie
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
Dipp	Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DSC	engl.: differential scanning calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EQE	engl.: external quantum efficiency (Externe Quantenausbeute)
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
FLP	Frustrierte Lewis Säure-Base-Paare
Gl	Gleichung
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
LiDipna	Lithiumdiisopropylneopentylamidinat
LB	Leitungsband
LED	engl.: light-emitting diode (Leuchtdiode)
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl

MOCVD	engl.: metalorganic chemical vapour deposition (Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung)
m	Multipllett
MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	engl.: nuclear magnetic resonance (Kernmagnetresonanz)
OLED	engl.: organic light emitting diode (organische Leuchtdiode)
PET	Positronen-Emissions-Tomographie
Ph	Phenyl
pmdeta	<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyldiethylenetriamin
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
Smp	Schmelzpunkt
t	Triplett
^t Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
TGA	Thermogravimetrie-Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidino
TMS	Trimethylsilyl
VB	Valenzband

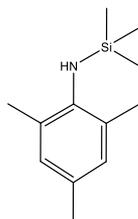
11.2 Verbindungsverzeichnis



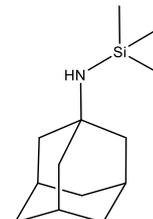
A 1



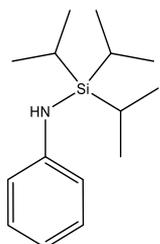
A 2



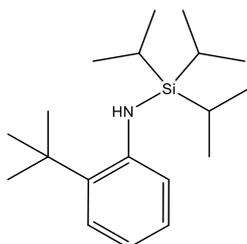
A 3



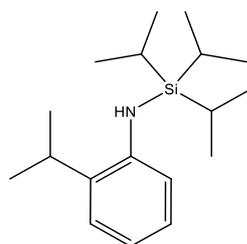
A 4



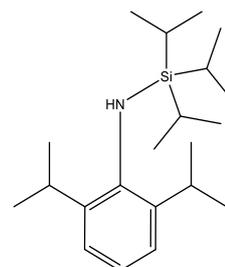
A 5



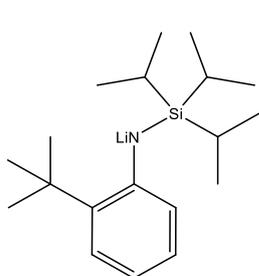
A 6



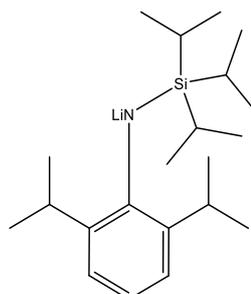
A 7



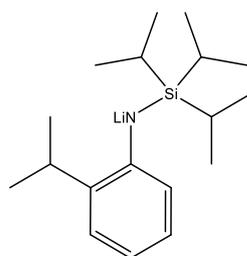
A 8



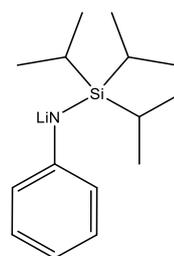
A 9



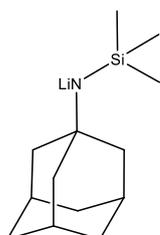
A 10



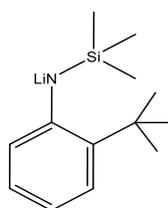
A 11



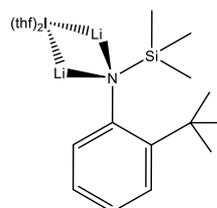
A 12



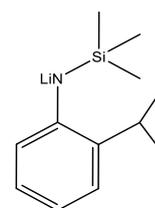
A 13



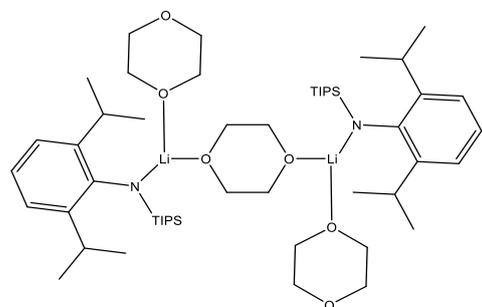
A 14



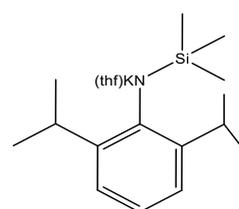
A 15



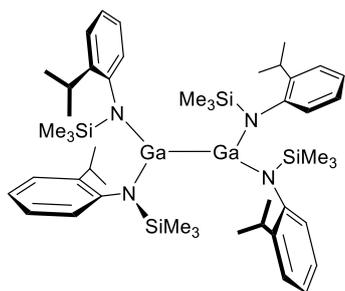
A 17



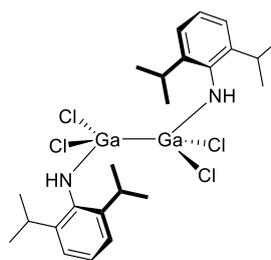
A 16



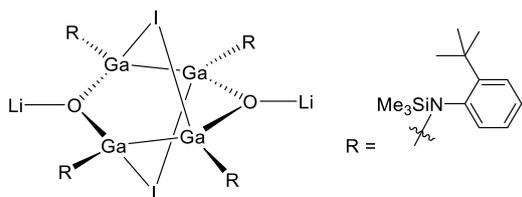
A 18



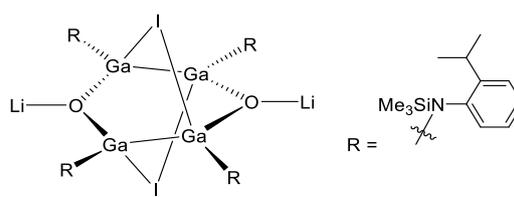
K 1



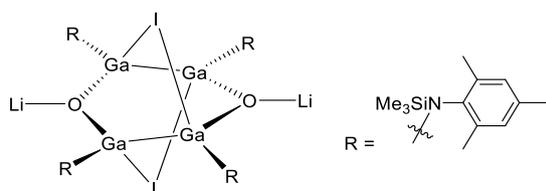
K 2



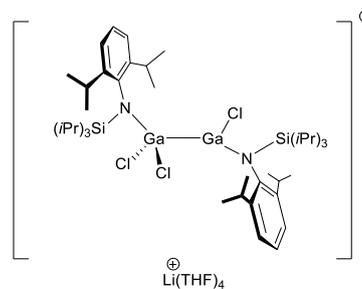
K 3



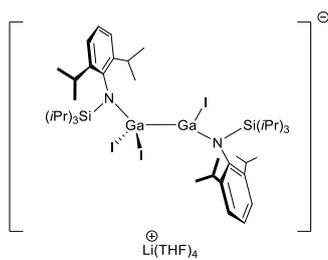
K 4



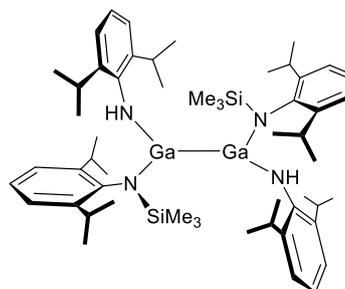
K 5



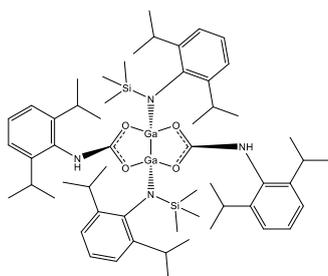
K 6



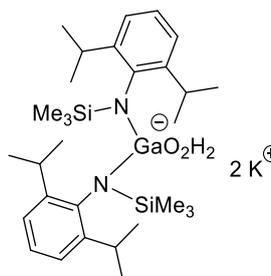
K 7



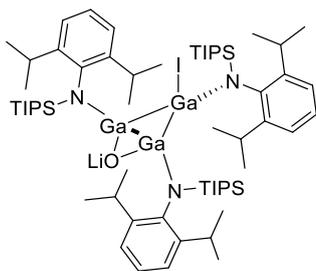
K 8



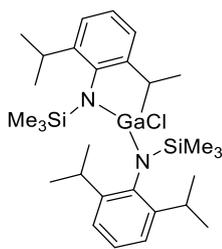
K 9



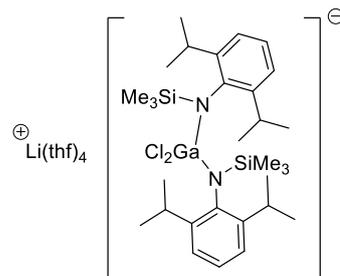
K 10



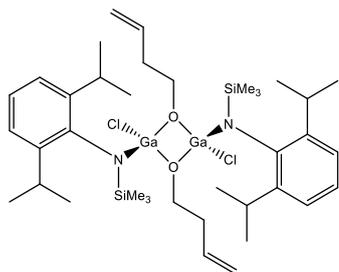
T 1



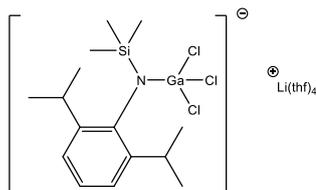
M 1



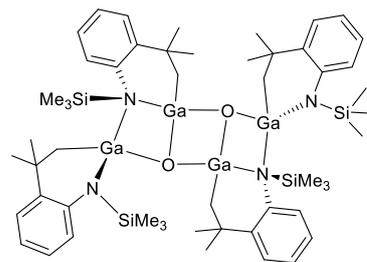
M 2



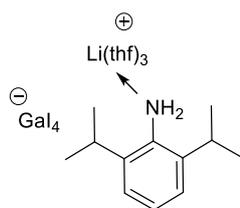
M 3



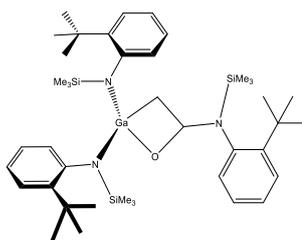
M 4



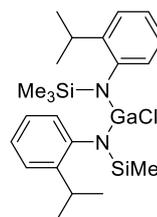
M 5



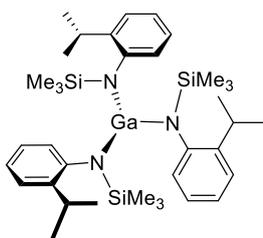
M 6



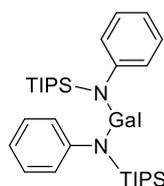
M 7



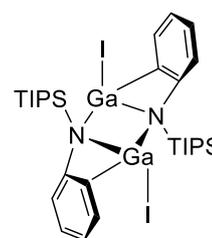
M 8



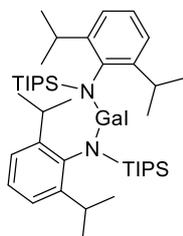
M 9



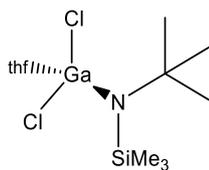
M 10



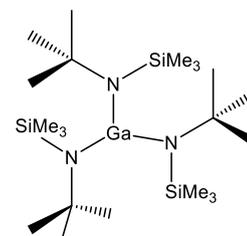
M 11



M 12



M 13



M 14

11.3 Kristallographische Daten

Verbindung	A 9	A 10
Bezeichnung	TAE71	TAE37
Summenformel	C ₂₇ H ₅₀ LiNO ₂ Si	C ₂₉ H ₅₄ LiNO ₂ Si
Molekulargewicht	455.71	483.76
Messtemperatur [K]	200.15	200.15
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁	P2 ₁ /c
Zelldimensionen		
a [Å]	9.8324(12)	10.8770(10)
b [Å]	14.150(2)	15.350(2)
c [Å]	11.0876(12)	18.9176(17)
α [°]	90	90
β [°]	112.981(13)	100.444(11)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1420.2(3)	3106.2(6)
Z	2	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.066	1.034
μ [mm ⁻¹]	0.104	0.098
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9392/0.9794	0.9518/0.9732
F(000) [e]	504.0	1072.0
Kristallgröße [mm ³]	0.692 × 0.439 × 0.227	0.49 × 0.392 × 0.379
2 θ [°]	5.342 - 60.922	4.642 - 56.256
Indexbereiche	-13 ≤ h ≤ 12 -20 ≤ k ≤ 20 -15 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 14 -20 ≤ k ≤ 20 -24 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	17125	30088
Unabhängige Reflexe	8405	7025
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	4455	4446
Daten / Restraints / Parameter	8405 / 1 / 298	7025 / 0 / 317
Goodness-of-fit von F ²	0.835	0.877
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.049 wR ₂ = 0.1058	R ₁ = 0.0470 wR ₂ = 0.1153
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.101 wR ₂ = 0.1260	R ₁ = 0.0765 wR ₂ = 0.1257
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0565	w1 = 0.0817
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.30/-0.39	0.25/-0.31

Verbindung	A 11	A 12
Bezeichnung	TAE39	TAE40
Summenformel	C ₂₆ H ₄₈ LiNO ₂ Si	C ₃₈ H ₆₈ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂
Molekulargewicht	441.68	655.00
Messtemperatur [K]	200.15	200.15
Strahlung	Mo(K _α) (λ = 0.71073)	Mo(K _α) (λ = 0.71073)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Pbca
Zelldimensionen		
a [Å]	18.152(3)	10.268(2)
b [Å]	9.0029(10)	20.705(4)
c [Å]	17.212(3)	38.036(8)
α [°]	90	90
β [°]	89.70(2)	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	2812.7(8)	8087(3)
Z	4	8
ρ _{berechnet} [g·cm ³]	1.043	1.076
μ [mm ⁻¹]	0.103	0.120
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9471/0.9689	0.9424/0.9723
F(000) [e]	976.0	2880.0
Kristallgröße [mm ³]	0.657 × 0.379 × 0.289	0.49 × 0.433 × 0.208
2θ [°]	5.05 - 64.436	4.48 - 56.42
Indexbereiche	-24 ≤ h ≤ 24	-13 ≤ h ≤ 13
	-12 ≤ k ≤ 12	-27 ≤ k ≤ 27
	-25 ≤ l ≤ 25	-50 ≤ l ≤ 50
Gesammelte Reflexe	32966	62807
Unabhängige Reflexe	8499	9696
Beobachtete Reflexe [I ≥ 2σ (I)]	2395	3952
Daten / Restraints / Parameter	8499 / 0 / 288	9696 / 0 / 427
Goodness-of-fit von F ²	0.692	0.778
R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0683	R ₁ = 0.0609
	wR ₂ = 0.1494	wR ₂ = 0.1382
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.2097	R ₁ = 0.1418
	wR ₂ = 0.1864	wR ₂ = 0.1624
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0899	w1 = 0.0798
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.43/-0.30	0.55/-0.51

Verbindung	A 13	A 14
Bezeichnung	TAE99	TAE34
Summenformel	C ₃₄ H ₆₄ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂	C ₂₆ H ₄₄ Li ₂ N ₂ Si ₂
Molekulargewicht	602.93	454.69
Messtemperatur [K]	200.15	200.15
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P1
Zelldimensionen		
a [Å]	21.150(3)	15.3424(19)
b [Å]	17.3929(17)	9.4807(13)
c [Å]	21.070(3)	21.272(3)
α [°]	90	90.078(17)
β [°]	107.698(15)	108.567(15)
γ [°]	90	96.904(16)
Volumen [Å ³]	7384.0(17)	2909.3(7)
Z	8	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.085	1.038
μ [mm ⁻¹]	0.126	0.136
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9434/0.9565	0.9746/0.9925
F(000) [e]	2656.0	992.0
Kristallgröße [mm ³]	0.506 × 0.448 × 0.442	0.444 × 0.177 × 0.128
2 θ [°]	4.022 - 51.876	5.436 - 61.138
Indexbereiche	-25 ≤ h ≤ 25 -21 ≤ k ≤ 21 -25 ≤ l ≤ 25	-20 ≤ h ≤ 20 -13 ≤ k ≤ 13 -30 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	14252	35384
Unabhängige Reflexe	14252	16179
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	5882	5181
Daten / Restraints / Parameter	14252 / 0 / 769	16179 / 0 / 601
Goodness-of-fit von F ²	0.991	0.813
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0827 wR ₂ = 0.2561	R ₁ = 0.0754 wR ₂ = 0.1642
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1486 wR ₂ = 0.2691	R ₁ = 0.2046 wR ₂ = 0.2195
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1260	w1 = 0.0829
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.35/-0.26	0.37/-0.55

Verbindung	A 15	A 16
Bezeichnung	TAE84	TAE81
Summenformel	C ₄₂ H ₇₆ I ₂ Li ₄ N ₂ O ₄ Si ₂	C ₅₄ H ₁₀₀ Li ₂ N ₂ O ₆ Si ₂
Molekulargewicht	1010.78	943.41
Messtemperatur [K]	200.0	200.15
Strahlung	Mo(K _α) (λ = 0.71073)	Mo(K _α) (λ = 0.71073)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P1	P2 ₁ /c
Zelldimensionen		
a [Å]	9.5918(15)	18.813(3)
b [Å]	11.0799(14)	18.7863(18)
c [Å]	13.669(2)	18.937(3)
α [°]	70.251(15)	90
β [°]	75.120(17)	118.391(14)
γ [°]	75.089(16)	90
Volumen [Å ³]	1297.9(4)	5887.8(14)
Z	1	4
ρ _{berechnet} [g·cm ³]	1.293	1.064
μ [mm ⁻¹]	1.293	0.105
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.6898/0.8559	0.9622/0.9791
F(000) [e]	520.0	2080.0
Kristallgröße [mm ³]	0.434 × 0.204 × 0.125	0.375 × 0.342 × 0.223
2θ [°]	5.982 - 60.974	4.304 - 56.116
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 15 -19 ≤ l ≤ 19	-24 ≤ h ≤ 24 -24 ≤ k ≤ 24 -24 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	15551	56111
Unabhängige Reflexe	7133	14118
Beobachtete Reflexe [I ≥ 2σ (I)]	4583	6283
Daten / Restraints / Parameter	7133 / 0 / 259	14118 / 0 / 639
Goodness-of-fit von F ²	0.944	0.828
R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0470 wR ₂ = 0.1186	R ₁ = 0.0591 wR ₂ = 0.1327
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0747 wR ₂ = 0.1302	R ₁ = 0.1440 wR ₂ = 0.1572
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0745	w1 = 0.0803
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.33/-1.31	0.99/-0.41

Verbindung	A 17	A 18
Bezeichnung	TAE38	TAE101
Summenformel	C ₃₆ H ₆₀ Li ₃ N ₃ Si ₃	C ₁₉ H ₃₄ KNOSi
Molekulargewicht	639.96	359.66
Messtemperatur [K]	200.15	200.0
Strahlung	Mo(K _α) (λ = 0.71073)	Mo(K _α) (λ = 0.71073)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P1	P2 ₁ /n
Zelldimensionen		
a [Å]	11.315(2)	10.0536(16)
b [Å]	11.449(2)	19.490(3)
c [Å]	18.800(4)	11.9838(19)
α [°]	95.39(3)	90
β [°]	99.52(2)	110.598(17)
γ [°]	118.96(2)	90
Volumen [Å ³]	2058.4(8)	2198.0(6)
Z	2	4
ρ _{berechnet} [g·cm ³]	1.033	1.087
μ [mm ⁻¹]	0.141	0.301
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9537/0.9745	0.9274/0.9672
F(000) [e]	696.0	784.0
Kristallgröße [mm ³]	0.387 × 0.304 × 0.235	0.366 × 0.211 × 0.156
2θ [°]	4.814 - 56.41	4.19 - 52.03
Indexbereiche	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 15 -24 ≤ l ≤ 24	-12 ≤ h ≤ 12 -23 ≤ k ≤ 23 -14 ≤ l ≤ 14
Gesammelte Reflexe	20109	17245
Unabhängige Reflexe	9249	4208
Beobachtete Reflexe [I ≥ 2σ (I)]	2298	1829
Daten / Restraints / Parameter	9249 / 0 / 421	4208 / 0 / 215
Goodness-of-fit von F ²	0.709	0.731
R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0730 wR ₂ = 0.1676	R ₁ = 0.042 wR ₂ = 0.0854
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.2297 wR ₂ = 0.2204	R ₁ = 0.1105 wR ₂ = 0.0964
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0827	w1 = 0.0444
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.35/-0.35	0.21/-0.20

Verbindung	K 1	K 2
Bezeichnung	TAE92	TAE80
Summenformel	C ₄₈ H ₈₀ Ga ₂ N ₄ Si ₄	C ₂₄ H ₃₈ Cl ₄ Ga ₂ N ₂
Molekulargewicht	964.96	635.80
Messtemperatur [K]	200.0	200.0
Strahlung	Mo(K _α) (λ = 0.71073)	Mo(K _α) (λ = 0.71073)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P1
Zelldimensionen		
a [Å]	13.9928(18)	7.2226(14)
b [Å]	22.604(3)	9.5464(18)
c [Å]	19.983(2)	11.912(3)
α [°]	90	101.38(3)
β [°]	107.924(14)	104.17(3)
γ [°]	90	104.44(2)
Volumen [Å ³]	6013.7(13)	741.4(3)
Z	4	1
ρ _{berechnet} [g·cm ⁻³]	1.066	1.424
μ [mm ⁻¹]	1.006	2.192
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.7157/0.8137	0.5940/0.6801
F(000) [e]	2056.0	326.0
Kristallgröße [mm ³]	0.367 × 0.282 × 0.232	0.275 × 0.212 × 0.196
2θ [°]	5.566 - 60.728	6.088 - 52.738
Indexbereiche	-19 ≤ h ≤ 19 -32 ≤ k ≤ 32 -26 ≤ l ≤ 24	-9 ≤ h ≤ 9 -11 ≤ k ≤ 11 -14 ≤ l ≤ 14
Gesammelte Reflexe	69260	6064
Unabhängige Reflexe	17079	2802
Beobachtete Reflexe [I ≥ 2σ (I)]	9604	1732
Daten / Restraints / Parameter	17079 / 0 / 575	2802 / 0 / 149
Goodness-of-fit von F ²	0.821	0.890
R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0429 wR ₂ = 0.0868	R ₁ = 0.0611 wR ₂ = 0.1428
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0909 wR ₂ = 0.0964	R ₁ = 0.0924 wR ₂ = 0.1583
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0487	w1 = 0.0921
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.98/-0.79	0.96/-1.54

Verbindung	K 3	K 4
Bezeichnung	TAE77	TAE26
Summenformel	C _{60.75} H ₉₈ Ga ₄ I ₂ Li ₂ N ₄ O ₂ Si ₄	C ₄₈ H ₈₀ Ga ₄ I ₂ Li ₂ N ₄ O ₂ Si ₄
Molekulargewicht	1575.35	1404.08
Messtemperatur [K]	200.0	200.0
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁	C2/c
Zelldimensionen		
a [Å]	13.1307(15)	29.075(6)
b [Å]	15.6466(16)	13.237(3)
c [Å]	18.623(2)	21.647(4)
α [°]	90	90
β [°]	94.910(14)	131.90(3)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	3812.1(7)	6201(3)
Z	2	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.372	1.504
μ [mm ⁻¹]	2.309	2.829
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.6456/0.7555	0.3582/0.6608
F(000) [e]	1597.0	2816.0
Kristallgröße [mm ³]	0.173 × 0.163 × 0.144	0.253 × 0.092 × 0.082
2 θ [°]	3.96 - 56.808	3.764 - 52.086
Indexbereiche	-16 ≤ h ≤ 16 -19 ≤ k ≤ 19 -22 ≤ l ≤ 22	-35 ≤ h ≤ 35 -15 ≤ k ≤ 16 -26 ≤ l ≤ 25
Gesammelte Reflexe	30172	24230
Unabhängige Reflexe	13874	6063
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	9957	2441
Daten / Restraints / Parameter	13874 / 247 / 783	6063 / 0 / 308
Goodness-of-fit von F ²	0.948	0.716
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0611 wR ₂ = 0.1465	R ₁ = 0.0485 wR ₂ = 0.0833
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0817 wR ₂ = 0.1540	R ₁ = 0.1471 wR ₂ = 0.1012
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0960	w1 = 0.0171
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	3.56/-0.95	0.91/-0.88

Verbindung	K 5	K 6
Bezeichnung	TAE82	TAE66
Summenformel	C ₄₈ H ₈₀ Li ₂ N ₄ O ₂ Si ₄ Ga ₄ I ₂	C ₅₈ H ₁₀₈ Ga ₂ Cl ₃ LiN ₂ O ₄ Si ₂
Molekulargewicht	1404.08	1206.37
Messtemperatur [K]	200.0	200.0
Strahlung	Mo(K _α) (λ = 0.71073)	Mo(K _α) (λ = 0.71073)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n
Zelldimensionen		
a [Å]	28.788(6)	15.9801(17)
b [Å]	14.776(3)	25.420(3)
c [Å]	19.728(4)	17.395(2)
α [°]	90	90
β [°]	132.76(3)	106.692(12)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	6161(3)	6768.3(14)
Z	4	4
ρ _{berechnet} [g·cm ³]	1.514	1.184
μ [mm ⁻¹]	2.847	0.990
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.4488/0.6919	0.9249/0.9769
F(000) [e]	2816.0	2584.0
Kristallgröße [mm ³]	0.328 × 0.256 × 0.134	0.367 × 0.283 × 0.102
2θ [°]	5.156 - 61.05	4.426 - 52.088
Indexbereiche	-40 ≤ h ≤ 40 -21 ≤ k ≤ 20 -28 ≤ l ≤ 28	-19 ≤ h ≤ 19 -31 ≤ k ≤ 31 -21 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	29783	52774
Unabhängige Reflexe	9295	13169
Beobachtete Reflexe [I ≥ 2σ (I)]	4273	5897
Daten / Restraints / Parameter	9295 / 0 / 310	13169 / 0 / 667
Goodness-of-fit von F ²	0.791	0.776
R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0505 wR ₂ = 0.1031	R ₁ = 0.0516 wR ₂ = 0.1118
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1212 wR ₂ = 0.1238	R ₁ = 0.1296 wR ₂ = 0.1289
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0606	w1 = 0.0591
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.96/-1.80	0.93/-0.39

Verbindung	K 7	K 8
Bezeichnung	TAE93	MARV01
Summenformel	C ₅₈ H ₁₀₈ Ga ₂ I ₃ LiN ₂ O ₄ Si ₂	C ₆₀ H ₁₀₂ Ga ₂ N ₄ Si ₂
Molekulargewicht	1480.72	1075.07
Messtemperatur [K]	200.0	200.0
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	C2/c
Zelldimensionen		
a [Å]	16.290(2)	24.489(4)
b [Å]	24.804(3)	11.6346(10)
c [Å]	18.261(3)	23.556(3)
α [°]	90	90
β [°]	106.826(17)	109.499(18)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	7062.6(18)	6326.7(16)
Z	4	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.393	1.129
μ [mm ⁻¹]	2.147	0.926
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.6358/0.8594	0.7882/0.8680
F(000) [e]	3016.0	2320.0
Kristallgröße [mm ³]	0.366 × 0.179 × 0.072	0.34 × 0.247 × 0.193
2 θ [°]	4.298 - 52.098	5.758 - 54.202
Indexbereiche	-20 ≤ h ≤ 20 -28 ≤ k ≤ 30 -22 ≤ l ≤ 22	-31 ≤ h ≤ 31 -14 ≤ k ≤ 14 -30 ≤ l ≤ 29
Gesammelte Reflexe	55693	27861
Unabhängige Reflexe	13800	6991
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	4453	2945
Daten / Restraints / Parameter	13800 / 246 / 669	6991 / 0 / 323
Goodness-of-fit von F ²	0.717	0.658
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0520 wR ₂ = 0.1082	R ₁ = 0.0417 wR ₂ = 0.0648
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.168 wR ₂ = 0.1373	R ₁ = 0.1171 wR ₂ = 0.0775
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0569	w1 = 0.0139
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.71/-0.81	0.66/-0.29

Verbindung	K 9	K 10
Bezeichnung	TAE49	TAE50
Summenformel	C ₅₆ H ₈₈ Ga ₂ N ₄ O ₄ Si ₂	C ₃₀ H ₅₄ GaKN ₂ O ₂ Si ₂
Molekulargewicht	1076.92	637.73
Messtemperatur [K]	200.0	200.0
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c
Zelldimensionen		
a [Å]	22.363(3)	31.403(5)
b [Å]	13.545(3)	29.905(5)
c [Å]	19.916(3)	17.179(2)
α [°]	90	90
β [°]	99.297(13)	94.106(16)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	5953.4(18)	16092(4)
Z	4	16
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.201	1.053
μ [mm ⁻¹]	0.989	0.870
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.9705/0.9856	??
F(000) [e]	2296.0	5440.0
Kristallgröße [mm ³]	0.352 × 0.304 × 0.212	0.491 × 0.421 × 0.411
2 θ [°]	5.086 - 60.95	3.616 - 51.768
Indexbereiche	-31 ≤ h ≤ 31 -19 ≤ k ≤ 19 -28 ≤ l ≤ 28	-38 ≤ h ≤ 27 -36 ≤ k ≤ 34 -20 ≤ l ≤ 20
Gesammelte Reflexe	35015	25886
Unabhängige Reflexe	8960	13167
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	4590	5006
Daten / Restraints / Parameter	8960 / 0 / 318	13167 / 0 / 714
Goodness-of-fit von F ²	0.812	0.775
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0406 wR ₂ = 0.0784	R1 = 0.0605 wR2 = 0.1240
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1089 wR ₂ = 0.0979	R1 = 0.1625 wR2 = 0.1479
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0399	w1 = 0.0557
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.96/-1.24	0.78/-0.75

Verbindung	T 1	M 1
Bezeichnung	TAE91	TAE68
Summenformel	C ₆₅ H ₁₁₉ Ga ₃ LiN ₃ OSi	C ₃₀ H ₅₂ ClGa ₂ N ₂ Si ₂
Molekulargewicht	1394.11	602.08
Messtemperatur [K]	200.0	200
Strahlung	Mo(K _α) (λ = 0.71073)	Mo(K _α) (λ = 0.71073)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pna2 ₁	P2 ₁ /c
Zelldimensionen		
a [Å]	20.334(4)	11.0820(14)
b [Å]	13.903(3)	18.0982(17)
c [Å]	27.302(6)	17.503(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	106.913(15)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	7719(3)	3358.6(7)
Z	4	4
ρ _{berechnet} [g·cm ³]	1.200	1.191
μ [mm ⁻¹]	1.523	0.990
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.5698/0.8893	0.6549/0.7150
F(000) [e]	2932.0	1288.0
Kristallgröße [mm ³]	0.404 × 0.259 × 0.082	0.471 × 0.434 × 0.417
2θ [°]	5.184 - 60.808	5.584 - 61.038
Indexbereiche	-28 ≤ h ≤ 28 -17 ≤ k ≤ 19 -38 ≤ l ≤ 38	-14 ≤ h ≤ 15 -23 ≤ k ≤ 25 -24 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	65300	39867
Unabhängige Reflexe	21273	10150
Beobachtete Reflexe [I ≥ 2σ (I)]	10562	5131
Daten / Restraints / Parameter	21273 / 50 / 754	10150 / 0 / 339
Goodness-of-fit von F ²	0.826	0.820
R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0522 wR ₂ = 0.1125	R ₁ = 0.0494 wR ₂ = 0.1116
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1261 wR ₂ = 0.1316	R ₁ = 0.1090 wR ₂ = 0.1368
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0559	w1 = 0.0732
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.86/-0.84	0.86/-1.24

Verbindung	M 2	M 3
Bezeichnung	TAE54	TAE46
Summenformel	C ₇₉ H ₁₄₂ Cl ₄ Ga ₂ Li ₂ N ₄ O ₄ Si ₄	C ₃₈ H ₇₀ Cl ₂ Ga ₂ N ₂ O ₂ Si ₂
Molekulargewicht	1626.95	853.48
Messtemperatur [K]	200.0	200.0
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2/c	Pbca
Zelldimensionen		
a [Å]	18.859(3)	14.666(12)
b [Å]	13.028(4)	14.666(12)
c [Å]	21.587(5)	24.40(2)
α [°]	90	90
β [°]	95.643(15)	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	5278(2)	5248(7)
Z	2	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.024	1.080
μ [mm ⁻¹]	0.696	1.201
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Transmissionsfaktoren	-	0.5907/0.8117
F(000) [e]	1743.0	1808.0
Kristallgröße [mm ³]	-	0.451 × 0.435 × 0.157
2 θ [°]	5.22 - 61.078	4.342 - 56.61
Indexbereiche	-26 ≤ h ≤ 26 -18 ≤ k ≤ 18 -30 ≤ l ≤ 30	-18 ≤ h ≤ 18 -17 ≤ k ≤ 15 -32 ≤ l ≤ 32
Gesammelte Reflexe	62743	31679
Unabhängige Reflexe	15021	5616
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	6577	3268
Daten / Restraints / Parameter	15021 / 225 / 521	5616 / 0 / 225
Goodness-of-fit von F ²	0.890	0.853
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0797 wR ₂ = 0.2209	R ₁ = 0.0408 wR ₂ = 0.0930
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1486 wR ₂ = 0.2576	R ₁ = 0.0800 wR ₂ = 0.1041
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1554	w1 = 0.0629
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.01/-0.94	0.39/-0.36

Verbindung	M 4	M 5
Bezeichnung	TAE43	TAE83
Summenformel	C ₅₄ H ₁₀₀ Cl ₆ Ga ₂ Li ₂ N ₂ O ₈ Si ₂	C ₅₂ H ₈₈ Ga ₄ N ₄ O ₂ Si ₄
Molekulargewicht	1327.55	1192.50
Messtemperatur [K]	200.0	200.0
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P1	P1
Zelldimensionen		
a [Å]	9.4351(18)	9.6679(13)
b [Å]	10.6967(17)	10.7037(14)
c [Å]	17.853(3)	15.662(2)
α [°]	93.84(2)	97.849(16)
β [°]	101.18(2)	108.026(16)
γ [°]	90.54(2)	103.956(16)
Volumen [Å ³]	1763.2(6)	1456.0(4)
Z	1	1
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.250	1.360
μ [mm ⁻¹]	1.071	1.953
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8630/0.9649	0.5113/0.8587
F(000) [e]	700.0	624.0
Kristallgröße [mm ³]	0.511 × 0.419 × 0.109	0.424 × 0.245 × 0.081
2 θ [°]	5.756 - 53.466	5.414 - 60.802
Indexbereiche	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 22	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	14882	17331
Unabhängige Reflexe	6977	7957
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	2850	5358
Daten / Restraints / Parameter	6977 / 0 / 368	7957 / 0 / 310
Goodness-of-fit von F ²	0.776	0.972
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0608 wR ₂ = 0.1291	R ₁ = 0.0544 wR ₂ = 0.1419
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1450 wR ₂ = 0.1541	R ₁ = 0.0847 wR ₂ = 0.1532
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0527	w1 = 0.0845
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.69/-0.40	1.82/-2.24

Verbindung	M 6	M 7
Bezeichnung	TAE96	BP03
Summenformel	C ₂₄ H ₄₃ Gal ₄ LiNO ₃	C _{39.35} H ₆₈ GaN ₃ OSi ₃
Molekulargewicht	977.85	753.15
Messtemperatur [K]	200.0	100.15
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	Fdd2	P1
Zelldimensionen		
a [Å]	31.721(7)	10.223(8)
b [Å]	40.703(7)	13.391(10)
c [Å]	10.8647(17)	17.042(13)
α [°]	90	88.868(17)
β [°]	90	80.564(17)
γ [°]	90	70.117(16)
Volumen [Å ³]	14028(4)	2163(3)
Z	16	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.852	1.157
μ [mm ⁻¹]	4.328	0.751
Absorptionskorrektur	numerisch	empirisch
Transmissionsfaktoren	0.0208/0.1061	0.6818/0.7464
F(000) [e]	7424.0	812.0
Kristallgröße [mm ³]	0.342 × 0.284 × 0.198	0.288 × 0.147 × 0.133
2 θ [°]	4.088 - 56.134	2.424 - 61.016
Indexbereiche	-41 ≤ h ≤ 41 -53 ≤ k ≤ 53 -14 ≤ l ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14 -19 ≤ k ≤ 19 -24 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	33329	44455
Unabhängige Reflexe	8413	13136
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	4993	9538
Daten / Restraints / Parameter	8413 / 1 / 311	13136 / 0 / 488
Goodness-of-fit von F ²	0.901	1.511
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0692 wR ₂ = 0.1510	R ₁ = 0.0688 wR ₂ = 0.1736
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1092 wR ₂ = 0.1709	R ₁ = 0.0989 wR ₂ = 0.1849
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0871	w1 = 0.0566
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.22/-1.39	4.24/-1.24

Verbindung	M 8	M 9
Bezeichnung	TAE45	TAE63
Summenformel	C ₂₈ H ₄₈ ClGaN ₂ OSi ₂	C ₃₆ H ₆₀ GaN ₃ Si ₃
Molekulargewicht	590.03	688.86
Messtemperatur [K]	200.0	200.0
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P1	P1
Zelldimensionen		
a [Å]	8.9484(11)	9.8315(13)
b [Å]	11.6736(17)	11.4988(16)
c [Å]	16.057(2)	18.706(3)
α [°]	79.286(18)	94.346(18)
β [°]	76.716(16)	92.355(17)
γ [°]	84.314(16)	111.171(16)
Volumen [Å ³]	1601.2(4)	1960.9(5)
Z	2	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.224	1.167
μ [mm ⁻¹]	1.039	0.820
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.6794/0.8745	0.8078/0.9294
F(000) [e]	628.0	740.0
Kristallgröße [mm ³]	0.413 × 0.352 × 0.13	0.35 × 0.254 × 0.1
2 Θ [°]	5.578 - 60.906	4.454 - 56.31
Indexbereiche	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 22	-13 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 14 -24 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	19210	19385
Unabhängige Reflexe	8808	8864
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	4159	4480
Daten / Restraints / Parameter	8808 / 0 / 326	8864 / 0 / 403
Goodness-of-fit von F ²	0.799	0.757
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0506 wR ₂ = 0.1052	R ₁ = 0.0432 wR ₂ = 0.0779
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1216 wR ₂ = 0.1338	R ₁ = 0.1053 wR ₂ = 0.0928
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0508	w1 = 0.0246
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.87/-0.99	0.48/-0.57

Verbindung	M 10	M 11
Bezeichnung	TAE74	TAE87
Summenformel	C ₃₀ H ₅₂ GaIn ₂ Si ₂	C ₃₀ H ₅₂ Ga ₂ l ₂ N ₂ Si ₂
Molekulargewicht	693.53	890.15
Messtemperatur [K]	200.15	200
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁	P1
Zelldimensionen		
a [Å]	9.3018(19)	11.0553(15)
b [Å]	19.258(4)	16.528(2)
c [Å]	9.4694(19)	11.8659(17)
α [°]	90	144.139(10)
β [°]	92.79(3)	62.372(15)
γ [°]	90	135.157(12)
Volumen [Å ³]	1694.3(6)	862.8(3)
Z	2	1
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.359	1.713
μ [mm ⁻¹]	1.814	3.442
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.3089/0.6110	0.9890/0.9957
F(000) [e]	716.0	442.0
Kristallgröße [mm ³]	0.501 × 0.288 × 0.139	0.267 × 0.248 × 0.137
2 θ [°]	6.038 - 64.12	5.424 - 60.766
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 13 -27 ≤ k ≤ 27 -13 ≤ l ≤ 13	-15 ≤ h ≤ 15 -23 ≤ k ≤ 23 -16 ≤ l ≤ 16
Gesammelte Reflexe	20216	10332
Unabhängige Reflexe	9967	4732
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	8364	3553
Daten / Restraints / Parameter	9967 / 1 / 337	4732 / 0 / 178
Goodness-of-fit von F ²	1.009	0.940
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0664 wR ₂ = 0.1735	R ₁ = 0.0438 wR ₂ = 0.1085
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0755 wR ₂ = 0.1878	R ₁ = 0.0581 wR ₂ = 0.1127
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1244	w1 = 0.0651
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.38/-2.61	1.93/-2.24

Verbindung	M 12	M 13
Bezeichnung	TAE89	TAE53
Summenformel	C ₄₂ H ₇₆ ClGaN ₂ Si ₂	C ₁₁ H ₂₆ Cl ₂ GaNOSi
Molekulargewicht	770.39	357.04
Messtemperatur [K]	200.0	200.0
Strahlung	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)	Mo(K α) ($\lambda = 0.71073$)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
Zelldimensionen		
a [Å]	38.463(8)	8.4284(11)
b [Å]	13.702(3)	13.0783(12)
c [Å]	18.797(4)	16.311(2)
α [°]	90	90
β [°]	117.70(3)	99.920(15)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	8771(4)	1771.1(4)
Z	8	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g·cm ³]	1.167	1.339
μ [mm ⁻¹]	0.772	1.911
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.6335/0.7537	0.3770/0.5145
F(000) [e]	3344.0	744.0
Kristallgröße [mm ³]	0.314 × 0.221 × 0.209	0.548 × 0.495 × 0.408
2 θ [°]	5.366 - 60.9	5.812 - 60.836
Indexbereiche	-54 ≤ h ≤ 54 -19 ≤ k ≤ 19 -26 ≤ l ≤ 26	-11 ≤ h ≤ 11 -17 ≤ k ≤ 18 -23 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	51408	20786
Unabhängige Reflexe	13140	5320
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	9442	3402
Daten / Restraints / Parameter	13140 / 0 / 453	5320 / 0 / 170
Goodness-of-fit von F ²	0.945	0.896
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0416 wR ₂ = 0.0929	R ₁ = 0.0400 wR ₂ = 0.0889
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0657 wR ₂ = 0.1005	R ₁ = 0.0706 wR ₂ = 0.0981
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0627	w1 = 0.0535
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.49/-0.62	0.80/-0.88

Verbindung	M 14
Bezeichnung	TAE51
Summenformel	C ₂₁ H ₅₄ GaN ₃ Si ₃
Molekulargewicht	502.66
Messtemperatur [K]	200.0
Strahlung	Mo(K _α) (λ = 0.71073)
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P31c
Zelldimensionen	
a [Å]	15.6490(13)
b [Å]	15.6490(13)
c [Å]	8.0253(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
Volumen [Å ³]	1702.0(3)
Z	2
ρ _{berechnet} [g·cm ³]	0.981
μ [mm ⁻¹]	0.924
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.7514/0.9234
F(000) [e]	548.0
Kristallgröße [mm ³]	0.49 × 0.169 × 0.082
2θ [°]	5.9 - 60.988
Indexbereiche	-22 ≤ h ≤ 22 -21 ≤ k ≤ 22 -11 ≤ l ≤ 11
Gesammelte Reflexe	19996
Unabhängige Reflexe	3438
Beobachtete Reflexe [I ≥ 2σ (I)]	2241
Daten / Restraints / Parameter	3438 / 1 / 91
Goodness-of-fit von F ²	0.984
R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0766 wR ₂ = 0.1864
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1116 wR ₂ = 0.2179
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1336
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.90/-1.12

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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „**Silylaminverbindungen des Galliums: Von Derivaten des dreiwertigen Galliums zu Käfigverbindungen**“ 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 erkläre und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, den 03. August 2017

(Tanju Eligüzel)