

# INAUGURAL - DISSERTATION

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

vorgelegt von

Tobias Saxl, M.Sc.  
aus Ludwigshafen am Rhein

Tag der mündlichen Prüfung:  
20.12.2024



ZUR CHEMIE SUBVALENTER  
GALLIUM-VERBINDUNGEN  
UND VON GALLIUM-GUANIDINATEN

Gutachter:

Prof. Dr. Gerald Linti  
Prof. Dr. Joachim Ballmann



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2021 bis November 2024 unter der Betreuung von Prof. Dr. Gerald Linti am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität-Heidelberg angefertigt.

*Etwas nicht zu wissen ist nur eine Chance, neue Dinge zu lernen*  
-Joachim Kaps



## Kurzzusammenfassung

Für die Darstellung von Galliumclustern haben sich subvalente Gallium-Verbindungen als besonders geeignete Ausgangsverbindungen erwiesen. Gallium in der Oxidationsstufe (I) oder (II) neigt jedoch zu Disproportionierungsreaktionen, was den Zugang zu stabilen subvalenten Gallium-Verbindungen einschränkt. Die sonochemische Oxidation von elementarem Gallium durch Silbersalze stellt eine neuartige Methode dar, durch die neue subvalente Gallium-Verbindungen zugänglich wurden. Allerdings konnte bislang keine der erhaltenen Spezies erfolgreich in der Synthese von Galliumclustern eingesetzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Gallium(I)-Verbindungen sowie Galliumtriflate in gemischten Oxidationsstufen durch sonochemische Oxidation von Gallium mit einem Silbersalz dargestellt. Es wurden EXAFS- und XANES-Messungen von einer Galliumtriflat-Spezies durchgeführt. Durch Umsetzung von Galliumtriflat mit einem Silanid konnte der neue metalloide Galliumcluster  $[\text{Ga}_{14}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$  dargestellt werden.

Die Gallium-Atome des Clusters bilden einen Würfel, wobei jede Fläche von einem Gallium-Atom mit gebundenem Hypersilyl-Substituenten überkappt wird. Diese Struktur folgt nicht den Wade-Regeln und erinnert an Strukturmerkmale der Gallium-III Hochdruckmodifikation. Es handelt sich um den ersten bekannten metalloiden Galliumcluster mit 14 Gallium-Atomen. Mittels quantenchemischer Rechnungen wurden die Struktur, die Bindungsverhältnisse sowie die Aromatizität des Clusters untersucht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde das Reaktionsverhalten von Mono- und Bis(amino)gallanen, mit Amino = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino, untersucht. Hierzu wurden Aminogallane mit verschiedenen Heteroallenen umgesetzt, wobei die Heteroallene in die Gallium-Stickstoff Bindung inserierten. Es wurden zwei neue monomere Gallium-Dithiocarbamate durch die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff erhalten. Diese wurden als Basis verwendet, um mittels quantenchemischen Rechnungen einen möglichen Reaktionsmechanismus vorzuschlagen. Die Umsetzung von Aminogallanen mit Carbodiimiden resultierte in der Bildung von fünf neuen Gallium-Guanidinen. Bei Bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)gallanen erfolgte selektiv eine Insertion in eine der Gallium-Stickstoff Bindungen. Vier der Gallium-Guanidine koordinierten wie erwartet, das heißt in einem Beispiel koordiniert der Guanidinato-Ligand nicht bidentat über die zwei NR(C)-Gruppen, sondern er koordiniert über eine der NR(C)- und die Amino-Gruppe. Mithilfe von quantenchemischen Rechnungen konnte nachgewiesen werden, dass die für diese Verbindung typische Koordination aufgrund des sterischen Anspruches, energetisch äußerst ungünstig ist. Alle erstmalig dargestellten Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse und Kernresonanzspektroskopie charakterisiert.



## Abstract

Subvalent gallium compounds have been identified as the most suitable starting compound for the formation of gallium clusters. However, gallium in oxidation state (I) or (II) is prone to disproportionation reactions, which restrict access to stable subvalent gallium compounds. The sonochemical oxidation of elemental gallium by silver salts represents a novel method that has yielded a few new subvalent gallium compounds. However, none of the obtained species has yet been successfully employed in the synthesis of gallium clusters.

Here new gallium (I) compounds and gallium triflate in a mixed oxidation state were synthesised by sonochemical oxidation from gallium with silver salts. EXAFS and XANES measurements were conducted on a gallium triflate species. The synthesis of the new metalloide gallium cluster  $[\text{Ga}_{14}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$  was achieved through the reaction of gallium triflate with a silanide. The core of this structure is a cube comprising of eight naked gallium atoms, with the six faces capped by gallium-hypersilyl units. This structure does not comply with the Wade rules and it displays a structural motif derived from the gallium-III high-pressure modification. This is the first known metallic gallium cluster comprising 14 gallium atoms. Quantum chemical calculations were employed to investigate the structural, bonding and aromatic properties of the cluster.

The following section of this dissertation details reaction behaviour of mono- and bis(amino)gallane, with amino = 2,2,6,6-tetramethylpiperidino. The reactions of aminogallanes with various heteroallenes were discussed, in which the heteroallenes inserted into the gallium-nitrogen bond during these reactions. Two novel monomeric gallium dithiocarbamates were synthesised by reacting aminogallane with carbon disulfide. The structures were employed as the basis for quantum chemical calculations which led to the formulation of a potential reaction mechanism. The following reactions of carbodiimides with aminogallanes yielded five novel gallium-guanidinate. In the case of reactions involving bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)gallane, only a single insertion into the gallium-nitrogen bond was observed. Four of the gallium-guanidinate exhibited the expected coordination mode. In the fifth gallium-guanidinate the amide and amino nitrogen atoms are bonded to gallium, while the imino group is exocyclic. This coordination pattern deviates from the typical pattern observed in guanidinate. The application of quantum chemical calculations has confirmed that the typical coordination of this gallium-guanidinate is, in fact, highly unfavourable from an energetic standpoint as a consequence of the steric demands involved.

All novel compounds were characterised through X-ray crystallography and nuclear magnetic resonance spectroscopy.



## Eidesstattliche Erklärung gemäß § 8 der Prüfungsordnung

1. Bei der eingereichten Dissertation zum Thema  
Zur Chemie subvalenter Gallium-Verbindungen und von Gallium-Guanidinen  
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 Erklärung 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, \_\_\_\_\_  
Ort, Datum

\_\_\_\_\_  
Unterzeichner

# Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung . . . . .	I
Abstract . . . . .	III
Eidesstattliche Erklärung . . . . .	V
<b>1 Einleitung und Kenntnisstand</b>	<b>1</b>
1.1 Galliumcluster . . . . .	1
1.2 Galliumquellen für die Cluster-Synthese . . . . .	2
1.2.1 Metastabile Gallium(I)-Halogenide . . . . .	2
1.2.2 Digallantetrahalogenide . . . . .	3
1.2.3 Green'sches Galliumiodid . . . . .	4
1.2.4 Reduktion von Gallium(III)-Verbindungen . . . . .	5
1.2.5 Potenzielle Startmaterialien . . . . .	7
1.2.6 Gallium-Triflate . . . . .	9
1.3 Aminogallium-Verbindungen . . . . .	11
1.4 XAS . . . . .	14
1.5 Zielsetzung . . . . .	16
<b>2 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>17</b>
2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern . . . . .	17
2.1.1 Darstellung subvalenter Galliumverbindungen durch Oxidation von Gallium mit Silbersalzen . . . . .	17
2.1.2 XANES- und EXAFS-spektroskopische Untersuchung von <b>16</b> . . . . .	24
2.1.3 Sonochemische Oxidation von Gallium und durch andere Silbersalze und Ligandzugabe . . . . .	30
2.1.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	41
2.2 Tetradecagallium-Cluster . . . . .	42
2.2.1 Kristallstrukturanalyse von <b>26</b> . . . . .	42
2.2.2 Quantenchemische Rechnungen zu <b>26</b> . . . . .	48

2.2.3	Kernresonanzspektroskopie von <b>26</b> . . . . .	59
2.2.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	59
2.3	Zur Chemie von Indium(I)triflat . . . . .	61
2.3.1	Darstellung von <b>31</b> durch sonochemische Oxidation von Indium . . . . .	61
2.3.2	Einfluss von Phosphanen auf die Darstellung von <b>31</b> . . . . .	62
2.4	Gallium-Guanidinate . . . . .	66
2.4.1	Einleitung . . . . .	66
2.4.2	Insertion von Schwefelkohlenstoff in Gallium-Stickstoff-Bindungen . . . . .	66
2.4.3	Insertion von Carbodiimiden an Gallium-Stickstoff-Bindungen . . . . .	76
2.4.4	Kristallstrukturanalysen von <b>40, 41, 42, 43</b> und <b>44</b> . . . . .	77
2.4.5	Kernspinresonanzspektroskopie zu <b>40, 41, 42, 43</b> und <b>44</b> . . . . .	85
2.4.6	Quantenchemische Rechnungen zur Bildung von <b>44</b> . . . . .	88
2.4.7	Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	92
2.5	Untersuchungen zur Stabilität der Gallium-Stickstoff-Bindung von <b>38</b> . . . . .	93
2.5.1	Spaltung der Gallium-Stickstoff-Bindungen von <b>38</b> durch Umsetzungen mit Alkoholen . . . . .	93
2.5.2	Kristallstrukturanalyse von <b>46, 47</b> und <b>49</b> . . . . .	94
2.5.3	Spaltung der Gallium-Stickstoff-Bindungen von <b>38</b> durch Umsatz mit Schwefelsäure . . . . .	99
2.5.4	Kristallstrukturanalyse von <b>53</b> . . . . .	100
2.5.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung . . . . .	101
2.6	Gesamtzusammenfassung . . . . .	103
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b> . . . . .	<b>108</b>
3.1	Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysenmethoden . . . . .	108
3.2	Versuchsbeschreibungen . . . . .	111
3.2.1	Reaktionen zum Abschnitt 2.1 . . . . .	112
3.2.2	Reaktion zum Abschnitt 2.2 . . . . .	117
3.2.3	Reaktionen zum Abschnitt 2.3 . . . . .	118
3.2.4	Reaktionen zum Abschnitt 2.4 . . . . .	120
3.2.5	Reaktionen zum Abschnitt 2.5 . . . . .	128

*Inhaltsverzeichnis*

<b>4 Anhang</b>	<b>132</b>
Verbindungsverzeichnis . . . . .	133
Abkürzungsverzeichnis . . . . .	135
Schemataverzeichnis . . . . .	137
Abbildungsverzeichnis . . . . .	143
Kristallographische Daten . . . . .	146
Literaturverzeichnis . . . . .	163
<b>Danksagungen</b>	<b>175</b>





# 1 Einleitung und Kenntnisstand

## 1.1 Galliumcluster

Der Begriff des Metallatom-Clusters wurde von Albert Cotton definiert als "Verbindungen die eine endliche Anzahl von Metallatomen enthalten, die hauptsächlich oder zumindest zu einem signifikanten Teil durch direkte Atombindungen zwischen den Metallatomen zusammengehalten werden. Auch wenn einige Nichtmetallatome mit dem Cluster in enger Wechselwirkung stehen, erfolgt die Bindung zwischen den Metallatomen."<sup>[1]</sup> Die Metall-Atome bilden hierbei ein Grundgerüst, das die Form verschiedener Polyeder annehmen kann. Die Strukturen der Polyeder können neben den klassischen platonischen Körpern (Tetraeder, Würfel, Oktaeder, etc.), auch archimedische (Kuboktaeder, Ikosidodeckaeder), catalanischer (Rhombendodekaeder, Tetrakis-hexaeder, etc.) oder Johnson-Körper (Pyramidentetraeder, Doppelpyramide). sein.<sup>[2-5]</sup> Darüber hinaus gibt es Cluster, deren Struktur eine große Ähnlichkeit mit den entsprechenden elementaren Modifikationen aufweisen.<sup>[6]</sup> Cluster befinden sie sich im Übergangsbereich zwischen Molekül- und Festkörperchemie und weisen daher interessante Eigenschaften auf, welche mittels komplexen physikalischen und quantenchemischen Methoden untersucht werden.<sup>[7,8]</sup> Cluster bei denen die Anzahl der Liganden geringer ist als die Anzahl an Metall-Atomen werden als metalloide Cluster bezeichnet.<sup>[6,9]</sup> In metalloiden Clustern liegen sogenannte nackte Metallatome vor, diese sind nicht an Liganden gebunden.

Während die Forschung sich zunächst hauptsächlich mit Übergangsmetall-Clustern auseinander gesetzt hat, wurden seit Mitte der Neunzigerjahre große Fortschritte im Bereich der Hauptgruppenelement-Cluster gemacht.<sup>[10]</sup> Diese Fortschritte betreffen nicht nur die wissenschaftliche Forschung, sondern es gibt heute eine Vielzahl von Anwendungsgebieten. Dazu gehören unter anderem die Katalyse, Nanomaterialien, sowie die Entwicklung der Bor-Neutroneneinfangtherapie, die bereits in der medizinischen Forschung eingesetzt wird.<sup>[11-13]</sup> Auch die Forschung an Galliumclustern ist immer weiter vorangeschritten. Es existiert eine Vielzahl von verschiedenen Galliumclustern, mit unterschiedlichen Strukturen und Eigenschaften.<sup>[10]</sup> Allerdings ist die Anzahl der Ausgangsmaterialien für die Synthese von Galliumclustern stark begrenzt, weshalb an weiteren Gallium-Verbindungen als Startmaterialien geforscht wird.

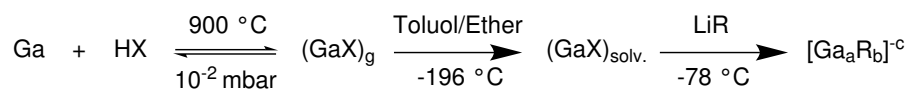
## 1.2 Galliumquellen für die Cluster-Synthese

Als Element der Gruppe 13 weist Gallium im Grundzustand eine  $ns^2np^1$  Elektronenkonfiguration der Valenzschale auf. Dementsprechend kommen Gallium-Verbindungen in den Oxidationszahlen (I) und (III) am häufigsten vor. Dabei sind die Gallium(III)-Verbindungen stabiler als die Gallium(I)-Verbindungen, die zur Disproportionierung zu Gallium(III)- und Gallium(0)-Verbindungen neigen.<sup>[14,15]</sup>

Da aufgrund der Gallium-Gallium Bindungen die mittlere Oxidationszahl in einem Galliumcluster kleiner als (III) sein muss, ergeben sich für die Startmaterialien zwei Möglichkeiten: Entweder werden subvalente Gallium-Verbindungen als Ausgangsverbindungen verwendet oder es werden Gallium(III)-Verbindungen reduziert.<sup>[6,7,10]</sup>

### 1.2.1 Metastabile Gallium(I)-Halogenide

Zu den am längsten bekannten Ausgangsverbindungen für die Cluster-Synthese zählen Gallium(I)-Halogenide. Die Herstellung von Gallium(I)-Halogeniden ist allerdings nicht trivial und soll hier nur kurz beschrieben werden. Für die Reaktion wird Gallium auf 900 °C erhitzt und ein Strom von Halogen-Wasserstoff-Gas wird über das Gallium geleitet. Es liegt eine Gleichgewichtsreaktion (Schema 1.1) vor und das entstandene Monohalogenid kondensiert bei -196 °C in ein Stahlgefäß, während der Wasserstoff durch ein Pumpsystem entfernt wird. An den Wänden des Stahlgefäßes wurde zuvor ein Lösungsmittel kondensiert, welches nach Entfernung der Kühlung gemeinsam mit dem Gallium(I)-Halogenid schmilzt und dieses stabilisiert.<sup>[16]</sup> Als Lösungsmittel wird eine Mischung verwendet, die hauptsächlich aus Toluol und einer geringen Menge eines Donor-Lösungsmittels wie Diethylether oder Triethylphosphin besteht. Die so erhaltenen Gallium(I)-Halogenid-Lösungen sind thermodynamisch instabil, können jedoch bei -50 °C für mehrere Wochen gelagert werden.



Schema 1.1: Darstellung von metastabilen Gallium(I)-Halogenid-Lösungen und anschließende Umsetzung zu Galliumclustern.<sup>[16]</sup>

Über die genaue Zusammensetzungen der Lösungen ist wenig bekannt. Allerdings findet in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur Disproportionierungsreaktionen statt, in deren Verlauf sich neben elementarem Gallium auch Oligogalliumverbindungen bilden. Dabei entstehen unter anderem die folgenden Verbindungen:  $[\text{Ga}_8\text{I}_8] \cdot 3 \text{PEt}_3$ ,  $[\text{Ga}_5\text{Cl}_7] \cdot 4 \text{NEt}_3$ ,  $[\text{Ga}_5\text{Cl}_7] \cdot 5 \text{Et}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ga}_5\text{Cl}_7] \cdot 5 \text{NHet}_2$ ,  $[\text{Ga}_5\text{Br}_7] \cdot 5 \text{THF}$ ,  $[\text{Ga}_5\text{Br}_7] \cdot 5 \text{HNEt}_2$ ,  $[\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}] \cdot 10 \text{THF}$

und  $[\text{Ga}_8\text{I}_8] \cdot 10 \text{PEt}_3$ .<sup>[17,17,18]</sup>

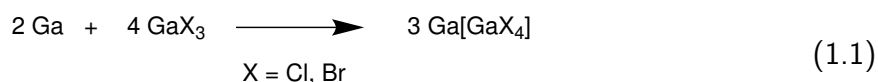
Während einige  $\sigma$ -Donoren (Tetrahydrofuran (thf) oder Diethylether) in geringen Konzentrationen subvalentes Gallium stabilisieren können, führen andere  $\sigma$ -Donoren (Bipyridin) zu Disproportionierungen zu Gallium(III)- und Gallium(0)-Verbindungen.<sup>[19,20]</sup>

Durch Reaktionen von Gallium(I)-Halogeniden mit sterisch anspruchsvollen Nucleophilen können eine Vielzahl von Galliumclustern erhalten werden.<sup>[21–25]</sup> Als Nucleophile sind hierbei lithiierte Silane wie  $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$  (Li-Hypersilyl) und  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$  (Li-Trisyl) etabliert.<sup>[26,27]</sup>

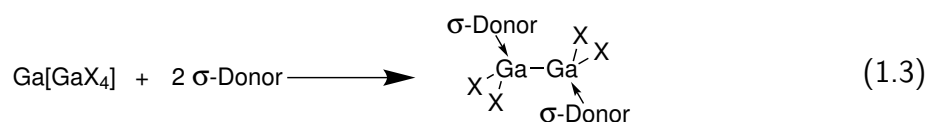
Der aus  $\text{GaBr}$  und Li-Trisyl dargestellte Cluster  $[\text{Ga}_{19}\text{Trisyl}_6][\text{Li}_2\text{BrTHF}_6]$  ist in vielerlei Hinsicht bemerkenswert.<sup>[23]</sup> Für die meisten metalloiden Galliumclustern liefern neben der Röntgenkristallographie die meisten klassischen Analysemethoden keine aussagekräftigen Daten.<sup>[6,7,10]</sup>  $[\text{Ga}_{19}\text{Trisyl}_6][\text{Li}_2\text{BrTHF}_6]$  ist der einzige bekannte metalloide Galliumcluster, für den in Lösung ein Signal ( $\delta = -134 \text{ ppm}$ ) im  $^{71}\text{Ga}$ -NMR Spektrum erhalten wird.<sup>[23]</sup> Außerdem ist dies der einzige bekannte metalloide Galliumcluster der massenspektroskopisch (MALDI und ESI) identifiziert werden konnte.<sup>[7,28]</sup>

## 1.2.2 Digallantetrahalogenide

Galliumhalogenide vom Typen  $\text{Ga}_2\text{X}_4$  werden durch Disproportionierung von elementarem Gallium und Gallium(III)-Halogenid (für Chlor und Brom) oder Iod dargestellt (Gleichungen 1.1 und 1.2). Anstelle einer Gallium(II)-Verbindung wird ein gemischtvalentes Gallium(I)/Gallium(III) Salz erhalten.<sup>[29,30]</sup>



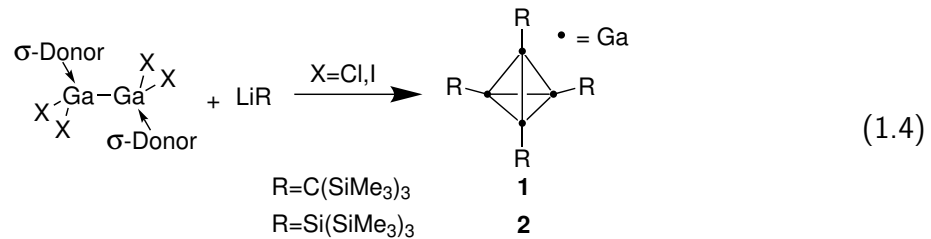
Gallium(II)-Verbindungen können durch die Umsetzung von  $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$ -Salzen mit  $\sigma$ -Donoren erhalten werden. Hierbei koordinieren jeweils einer der  $\sigma$ -Donoren an eines der Gallium-Atome, wodurch Produkte des Typen  $\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot 2 \text{Donor}$  erhalten werden (Gleichung 1.3).<sup>[29,31,32]</sup>



Durch Umsetzungen mit den entsprechenden Nucleophilen können aus  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{Dioxan}$  und  $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2 \text{Dioxan}$  zum Beispiel die Cluster **1** und **2** erhalten werden (Gleichung 1.4). **1** und **2** sind neutrale, tetraedrische Tetragallane, bei denen jedes Gallium-Atom eine Bindung zu

## 1 Einleitung und Kenntnisstand

einem Substituenten aufweist.<sup>[27,33]</sup> Sie können mit Hilfe der Wade-Regeln als *pre-closo* Cluster beschrieben werden.<sup>[34,35]</sup>

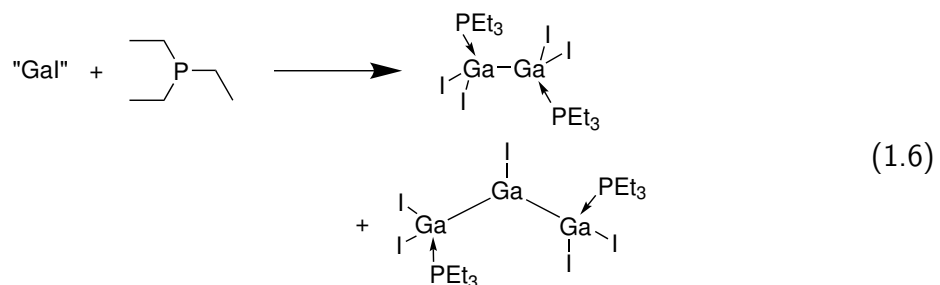


### 1.2.3 Green'sches Galliumiodid

Das Green'sche Galliumiodid ist eine leicht zugängliche subvalente Gallium-Verbindung. Zur Darstellung wird elementares Gallium und Iod in Toluol sonochemisch (·)) in Reaktionsgleichungen) behandelt und ein grüner unlöslicher Feststoff ("Gal") erhalten (Gleichung 1.5).<sup>[36]</sup> Die genaue Zusammensetzung von "Gal" ist nicht trivial, abhängig von den Reaktionsbedingungen und wurde bereits ausführlich diskutiert.<sup>[15,37,38]</sup> Für diese Arbeit ist es ausreichend wenn "Gal" als eine berthollide subvalente Gallium-Verbindung beschrieben wird, die thermisch stabil, aber äußerst oxidationsempfindlich ist. Aufgrund der Unlöslichkeit von "Gal" in allen gängigen donorfreien Lösungsmitteln, erfolgen Umsetzungen heterogen.



Die Zugabe von weichen  $\sigma$ -Donoren wie Triethylphosphin (Gleichung 1.6) führt zu Disproportionierungsreaktionen mit teilweise mehreren subvalenten Produkten.<sup>[39]</sup> Aufgrund der geringen Selektivität und der variablen Zusammensetzung von "Gal" sind Vorhersagen über Reaktionsprodukte nur eingeschränkt möglich. Trotzdem ist "Gal" eine sehr wichtige Ausgangsverbindung für die subvalente Galliumchemie, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.



Durch Variation der Reaktionsbedingungen bei der sonochemischen Darstellung von "Gal" und Verwendung von verschiedenen Liganden kann eine Vielzahl unterschiedlicher Galliumcluster dargestellt werden, von denen einige ausgewählte im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Durch Umsatz von "Gal" mit den entsprechenden Nucleophilen können die bereits diskutierten Tetraeder **1** und **2** dargestellt werden. Darüber hinaus sind auch andere Gallium-Tetraeder wie  $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$  mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino (tmp)- oder  $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$ -als Liganden zugänglich, die auf andere Weise nicht dargestellt werden können.

Ausgehend von "Gal" und dem Hypersilyl-Liganden sind auch Cluster mit einer höheren Anzahl an Gallium-Atomen wie  $[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{Ga}_{13}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6]$  (**3**) und  $[\text{Ga}_{26}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_8]^{2-}$  (**4**) zugänglich (Abbildung 1.1).<sup>[3,33,40]</sup> **3** und **4** weisen nackte Gallium-Atome auf und gehören zur Klasse der metalloiden Cluster. Die Struktur von **4** zeigt Struktur motive der Gallium-III Hochdruckmodifikation.<sup>[41]</sup>

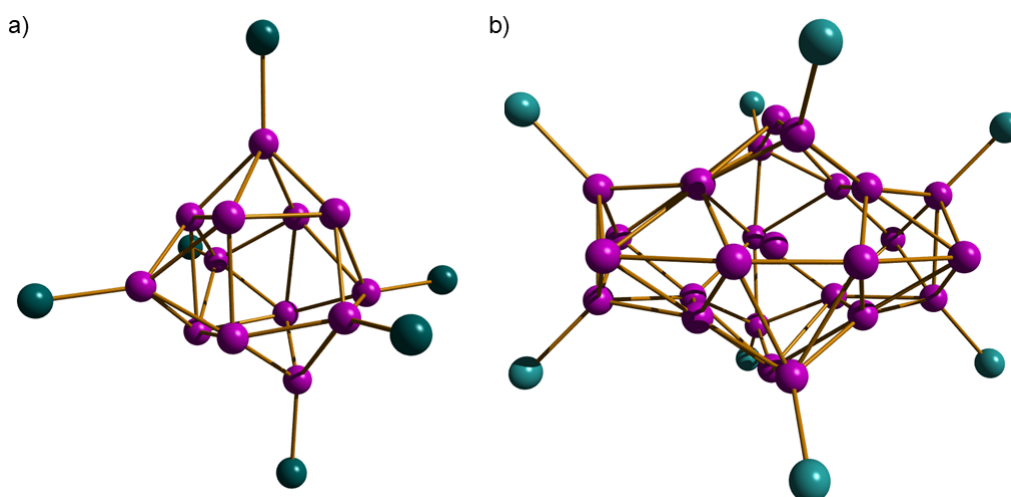


Abbildung 1.1: Ansicht der Clusteranionen a) **3** und b) **4**. Bei beiden Verbindungen sind nur die an Gallium-Atome gebundenen Silicium-Atome des Liganden gezeigt.<sup>[3,33,40]</sup>

### 1.2.4 Reduktion von Gallium(III)-Verbindungen

Die Darstellung von Galliumclustern benötigt nicht zwingend subvalente Galliumquellen, es ist ebenfalls möglich Galliumcluster durch Reduktion von Gallium(III)-Verbindungen zu erhalten. Damit dies möglich ist müssen die Gallium(III)-Verbindungen mehrere Bedingungen erfüllen. Die Bindung des Gallium-Atoms zu einem (oder mehreren) Substituent(en) muss durch das verwendete Reduktionsmittel unter Abgabe von Elektronen gespalten werden können.

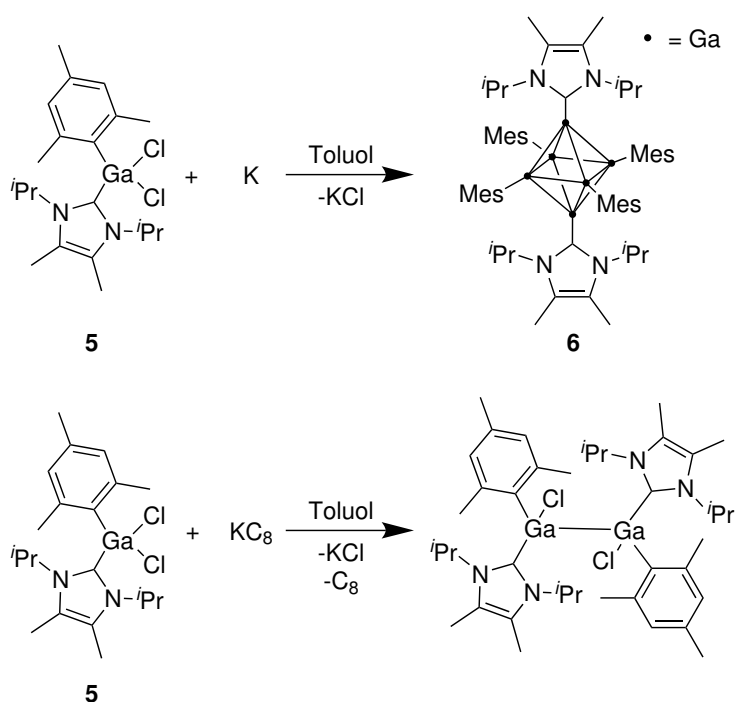
Typischerweise wird eine Gallium-Halogenid Bindung gespalten. Zur Isolierung eines Galliumcluster muss dieser kinetisch stabilisiert werden, typischerweise durch einen raumfüllenden

## 1 Einleitung und Kenntnisstand

Liganden. Die Bindung des Gallium-Atoms an den Liganden muss so stabil sein, dass sie durch das verwendete Reduktionsmittel nicht gespalten werden kann.

Klassischerweise finden solche Reduktionen bei Temperaturen von 50 bis 110 °C statt, was bedeutet dass nur GaR-Spezies dargestellt werden können, die kinetisch stabile GaR-Bindungen enthalten.<sup>[7]</sup> Die Verwendung von metastabilen Gallium(I)-Halogenidlösungen ermöglicht dagegen das Arbeiten in tieferen Temperaturbereichen.<sup>[26,27,29,31,32]</sup>

Bei Reduktionen muss ein zur Ausgangsverbindung passendes Reduktionsmittel gewählt werden. Dies wird am Beispiel der Reduktion von **5** gezeigt (Schema 1.2). Die Reduktion von **5** mit Kalium führt zum neutralen *closo*-Ga<sub>6</sub> Cluster **6**.<sup>[42]</sup> Die Reduktion von **5** mit der Interkalationsverbindung Kaliumgraphit (KC<sub>8</sub>), führt zur Bildung eines Digallans, bei dem die Oxidationsstufe der Gallium-Atome auf (II) reduziert wurden.



Schema 1.2: Reduktion der Halogen-Gallium Verbindung **5** durch Kalium und Kaliumgraphit.<sup>[42]</sup>

In **6** bilden die Gallium-Atome ein verzerrtes Oktaeder, das axial durch zwei Carbene stabilisiert wird. In der äquatorialen Ebene sind vier Mesitylen-Gruppen an das Oktaeder gebunden, so dass jedes Gallium-Atom fünffach koordiniert ist. Die formalen Oxidationsstufen der Gallium-Atome unterscheiden sich jedoch. Die Galliumatome, die an Mesitylengruppen gebunden sind, liegen in Oxidationsstufe (I) und die Galliumatome, die an Carbene gebunden sind, liegen in Oxidationsstufe (0) vor. Bei **6** sind 14 Gerüstelektronenpaare (engl.: skeletal electron pairs) (SEP) vorhanden, was nach den Wade-Regeln<sup>[34,43,44]</sup> den erwarteten SEP für einen *closo*-Ga<sub>6</sub> Cluster

entspricht.

**6** ist isoelektronisch zu dem Dianion  $[\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{CMe}_3)_4\}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2-}$  (Abbildung 1.2), bei welchem die Gallium-Atome ebenfalls als Oktaeder vorliegen.<sup>[45]</sup> Der Einfluss der Anzahl der SEP auf die Struktur eines Clusters lässt sich in diesem Zusammenhang sehr gut durch einen Vergleich mit dem Cluster  $[\text{Ga}_6\{\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$  zeigen (Abbildung 1.2).<sup>[45]</sup> Dadurch, dass zwei Elektronen weniger für die Gerüstbildung zur Verfügung stehen, werden vier der Gallium-Gallium Bindungen im "Oktaeder" signifikant länger (269.1 pm). Diese sehr hohe Abstand spricht für nur schwache Wechselwirkungen.  $[\text{Ga}_6\{\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$  könnte daher statt eines Oktaeders als ein stark gefalteter sesselförmiger  $\text{Ga}_6\text{R}_6$ -Ring beschrieben werden.<sup>[45]</sup>

Eine weitere Verbindung, bei der ein  $\text{Ga}_6$ -Oktaeder vorliegt ist  $[\text{Ga}_6\text{Cp}_6^*]$  ( $\text{Cp}^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl). Allerdings liegen hier extrem hohe Gallium-Gallium Abstände von über 400 pm vor das keine bindenden Gallium-Gallium Wechselwirkungen vorliegen.<sup>[46]</sup> Im folgenden Abschnitt wird  $[\text{Ga}_6\text{Cp}_6^*]$  ausführlicher diskutiert werden.

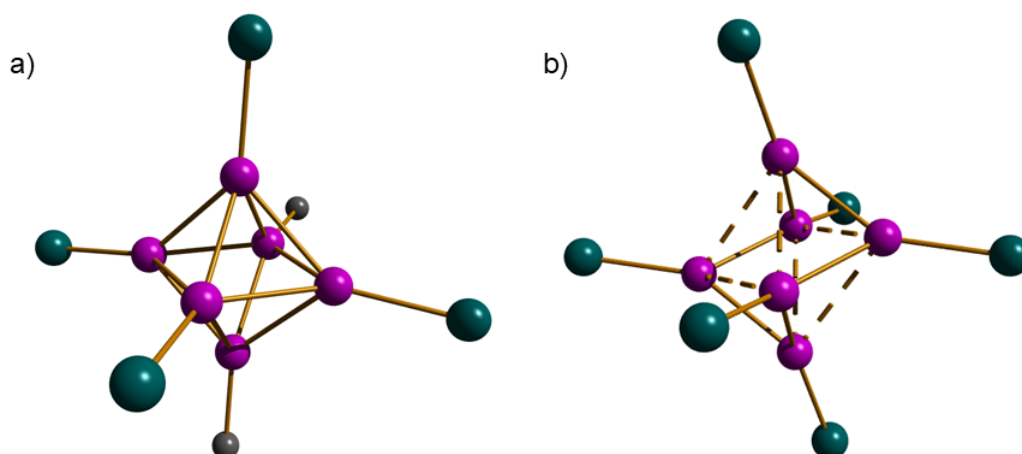


Abbildung 1.2: Ansicht a) des Cluster-Anions  $[\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{CMe}_3)_4\}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2-}$  und b) des Clusters  $[\text{Ga}_6\{\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ .<sup>[45]</sup> Es wird nur ein Atom jedes Liganden dargestellt. Gestrichelte Linien stehen für längere Kanten im  $\text{Ga}_6$ -Kern.

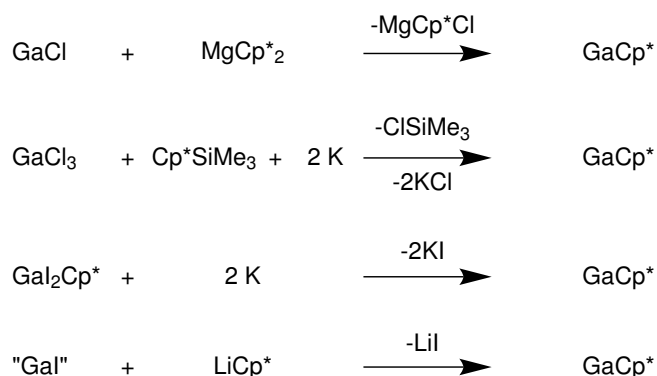
### 1.2.5 Potenzielle Startmaterialien

Im Folgenden werden Verbindungen diskutiert die als Ausgangsverbindungen für die Galliumcluster Synthese geeignet sein könnten.

Eine solche potentielle  $\text{Ga}(\text{I})$ -Quelle ist  $\text{GaCp}^*$ .<sup>[46–49]</sup>  $\text{GaCp}^*$  liegt in Lösung als Monomer vor, kristallisiert aber als Hexamer ohne signifikante Gallium-Gallium Wechselwirkungen. Stattdessen wird  $[\text{Ga}_6\text{Cp}_6^*]$  hauptsächlich durch Dispersionswechselwirkungen der  $\text{Cp}^*$ -Anionen stabilisiert.  $\text{GaCp}^*$  ist bei Raumtemperatur eine flüssige Verbindung, die sehr gut in unpolaren Lösungsmitt-

## 1 Einleitung und Kenntnisstand

teln löslich ist. GaCp\* kann je nach verfügbarer Galliumquelle auf verschiedene Weise dargestellt werden (Schema 1.3).<sup>[46–49]</sup>



Schema 1.3: Darstellung von GaCp\* ausgehend von verschiedenen Galliumquellen.<sup>[46–49]</sup>

Es sind keine Galliumcluster bekannt die durch eine direkte Umsetzung von GaCp\* erhalten werden können, jedoch eignen sich subvalente Gallium-Verbindungen, die aus GaCp\* dargestellt werden können, als Ausgangsverbindungen für Galliumcluster (siehe Abschnitt 1.2.6). Die homologe Verbindung InCp\* kann dagegen direkt zur Darstellung verschiedener Indiumclustern verwendet werden.<sup>[50,51]</sup>

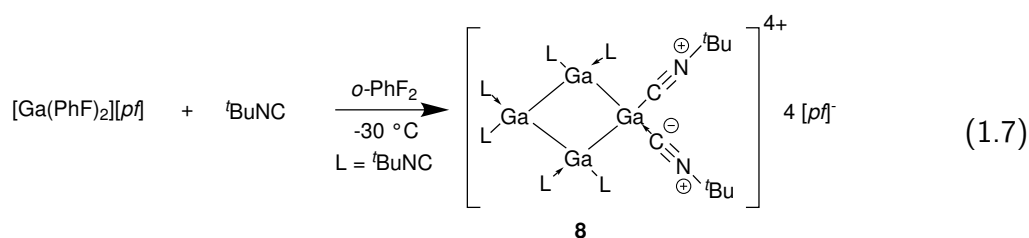
Eine Möglichkeit, die Wechselwirkung der Anionen mit dem Gallium-Kation zu reduzieren, ist die Verwendung von schwach koordinierende Anionen (engl.: weakly coordinating anions) (WCA). Durch partiellen Protolyse von GaCp\* mit  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^F]$  ( $\text{BAr}^F = [\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ ) kann  $[\text{Ga}_2\text{Cp}^*][\text{BAr}^F]$  dargestellt werden, wobei ein inverser Sandwich  $[\text{Ga}(\text{Cp}^*)\text{Ga}]^+$  kationischer Komplex vorliegt.<sup>[52]</sup> Im  $[\text{Ga}(\text{Cp}^*)\text{Ga}]^+$ -Kation können die Gallium-Atome beinahe als nackt bezeichnet werden und sind eine Quelle für hochreaktive  $\text{Ga}^+$ -Ionen. Als Beispiel hierfür sei die Reaktion von  $[\text{Ga}_2\text{Cp}^*][\text{BAr}^F]$  mit  $\text{K}[\text{ddp}]$  ( $\text{ddp} = 2\text{-}\{(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{amino}\}\text{-4-(2,6-diisopropylphenyl)imino-2-penten}$ ) die zur Bildung von GaCp\* und dem Gallium(I)- $\beta$ -diketiminat **7** aufgeführt.<sup>[52]</sup>

Durch die sonochemische Oxidation von Gallium mit Silbersalzen ist es möglich Gallium(I)-WCA-Verbindungen zu erhalten die bei Raumtemperatur stabil sind.<sup>[53–56]</sup> Die von Krossing *et al.* entwickelten Gallium(I)-Verbindungen des Typen  $[\text{Ga}(\text{Arene})_{2-3}][\text{pf}]$  (Aren = Toluol, Fluorbenzol, *o*-Difluorbenzol;  $[\text{pf}]^- = [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ) erhalten die Oxidationsstufe des Galliums sowohl bei Umsetzungen mit weichen (Phospine, Carbene) als auch mit harten (Pyrazine, Kroneethern)  $\sigma$ -Donoren.<sup>[53,54,57,58]</sup>

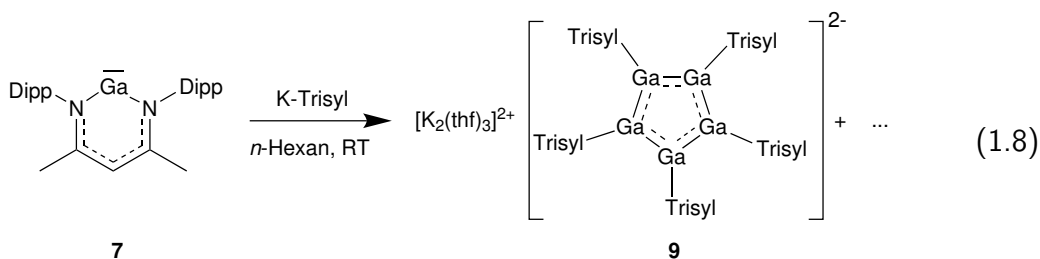
Ausgehend von  $[\text{Ga}(\text{PhF})_2][\text{pf}]$  durch Umsetzungen mit *innocent*-Liganden können tetrakatio-

nische Gallium-Vierringe bzw. pentakationische Gallium-Fünfringe erhalten werden.<sup>[59,60]</sup> Ein solcher Gallium-Vierring ist **8** (Gleichung 1.7) mit <sup>t</sup>BuNC als Ligand.<sup>[59]</sup> Die Liganden können als Zwitterionen und als  $\sigma$ -Donor Liganden genügend Elektronendichte für die Ausbildung von kovalenten Gallium-Gallium-Bindungen zur Verfügung stellen. Die Ladung ist über alle Liganden delocalisiert und stabilisieren so das Tetrakation. Die Gallium-Kohlenstoff-Bindungen sind zueinander äquivalent, die Darstellung in Gleichung 1.7 zeigt nur eine der mesomeren Grenzstrukturen.

Umsetzungen von *non-innocent*-Liganden mit  $[\text{Ga}(\text{PhF})_2][\text{pf}]$  führen zu Disproportionierungsreaktionen und zeigen die Grenzen von  $[\text{Ga}(\text{PhF})_2][\text{pf}]$  als Gallium(I)-Quelle.<sup>[59]</sup>



Eine weitere potentielle Ausgangsverbindung für die Galliumcluster Synthese stellen  $\beta$ -diketiminat dar. Erst in diesem Jahr wurde gezeigt das aus dem Gallium(I)- $\beta$ -diketiminat **7** der Galliumring **9** erhalten werden kann (Gleichung 1.8).<sup>[61]</sup> Die Gallium-Atome bilden bei **9** einen planaren Fünfring, der durch zwei  $\pi$ -Elektronen stabilisiert wird. Die Gallium-Gallium-Bindungen sind zueinander äquivalent und mit ungefähr 244 pm deutlich kürzer als bei nicht aromatischen Gallium-Verbindungen.<sup>[31,62–64]</sup>

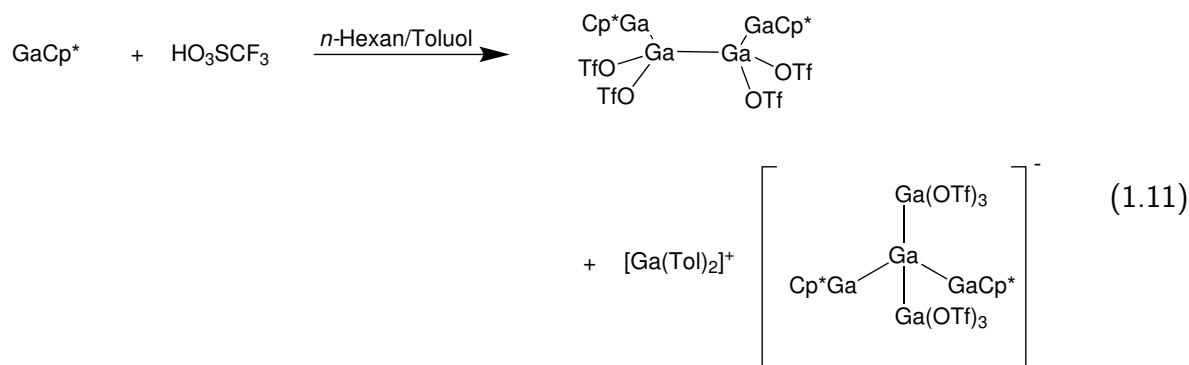
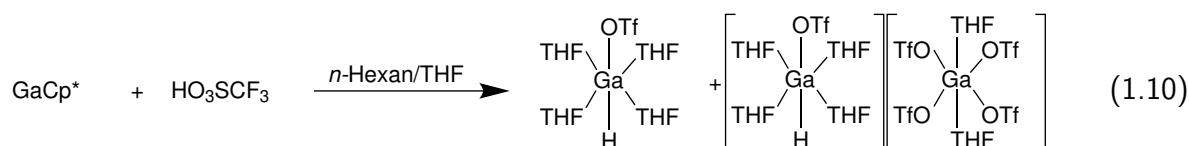


### 1.2.6 Gallium-Triflate

Es ist bekannt, dass Indium(I)-Triflat zur Synthese von Indiumclustern genutzt werden kann, weswegen auch Gallium(I)-Triflat auf seine Verwendung bei der Galliumcluster getestet werden sollte.<sup>[50]</sup> Die Darstellung von Gallium(I)-Triflat ist nicht trivial, während Indium(I)-Triflat durch die Umsetzung von  $\text{InCp}^*$  mit Trifluormethansulfonsäure erhalten werden kann (Gleichung 1.9), wird bei der analogen Umsetzung mit  $\text{GaCp}^*$  nicht eine definierte Verbindung erhalten. Die

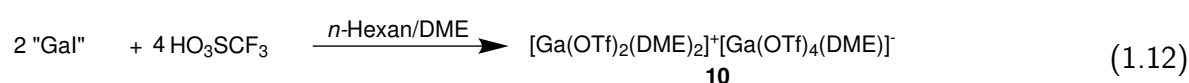
## 1 Einleitung und Kenntnisstand

erhalten Produkte sind stattdessen von der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches abhängig. Je nach verwendetem Lösungsmittel zur Kristallisation werden verschiedene Produkte erhalten (Gleichung 1.10 und 1.11).<sup>[2,40,65,66]</sup> Es ist auffällig dass die Oxidationsstufen der Gallium-Atome bei diesen Verbindungen zwischen (I) bis (III) variieren. Aufgrund der Vielzahl der Produkte wird im folgenden von "GaOTf" gesprochen, wenn das Produkt aus der Umsetzung von GaCp\* mit Trifluormethansulfonsäure gemeint ist.



Die Umsetzung von "GaOTf" mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Lithium-Silaniden führt zu den Galliumclustern  $[\text{Ga}_6(\text{SiMe}(\text{Me}_3)_2)_6]$ ,  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Li}_2(\text{OTf})(\text{THF})_4][\text{Ga}_6(\text{Si}^t\text{BuPh}_2)_6]$  und  $[\text{Ga}_{10}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_6]$ .<sup>[2,66]</sup>

Neben "GaOTf" sind auch andere Galliumtriflate bekannt. Durch Umsetzung von "Gal" mit Trifluormethansulfonsäure wird die ionische Verbindung **10** erhalten (Gleichung 1.12). In **10** liegen beide Gallium-Atome in der Oxidationsstufe (III) vor und eignen sich daher nicht für die Darstellung von Galliumclustern.



## 1.3 Aminogallium-Verbindungen

Die Gruppe der Aminogallium-Verbindungen war bereits Gegenstand umfassender Forschungsarbeiten, in deren Verlauf eine strukturelle Vielfalt innerhalb dieser Stoffgruppe festgestellt wurde.<sup>[67]</sup> Die Verbindungen lassen sich in verschiedene Kategorien einteilen, wobei die Palette von monomeren Aminogallan-Verbindungen, über cyclische Verbindungen bis hin zu Oligomeren reicht.<sup>[68]</sup>

Es sind auch Galliumcluster mit Gallium-Stickstoff-Bindungen bekannt. Ein Beispiel hierfür ist der  $\text{Ga}_{84}$  Cluster mit dem Anion  $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{-n}$  ( $n = 3, 4$ ).<sup>[69,70]</sup> Die unterschiedlichen Ladungen führen zur gleichen Struktur des Anions und  $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{-n}$  ist der größte bekannte metalloide Galliumcluster.<sup>[10]</sup> Durch Umsetzung einer metastabilen GaBr-Lösung (Toluol/thf) mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  kann der Cluster erhalten werden. Neben  $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{-n}$  sind auch andere Galliumcluster mit Gallium-Stickstoff-Bindungen bekannt, wie z.B. der metalloide Cluster  $[\text{Ga}_{23}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{11}]$  und die bereits erwähnten tetrameren Galliumamide.<sup>[4,71]</sup>

Bei der Betrachtung von Aminogallium-Verbindungen abseits der Clusterchemie, so fällt auf dass nur ein kleiner Teil der Amminogallium-Verbindungen als Monomere vorliegt.<sup>[67]</sup> Bei monomeren Aminogallan-Verbindungen haben die Substituenten einen hohen sterischen Anspruch, so dass die Gallium- und Stickstoff-Atome nur dreifach koordiniert sind (Abbildung 1.3).<sup>[72]</sup> Aufgrund der Ähnlichkeit zu Aminoboranen würde man eine partielle Doppelbindung zwischen dem Gallium- und dem Stickstoff-Atom erwarten, jedoch konnte gezeigt werden, dass der  $\pi$ -Bindungsanteil relativ gering ist.<sup>[73,74]</sup>

Bei weniger sterisch anspruchsvollen Substituenten bilden sich tetrakoordinierte oligomere Strukturen der Gallium- und Stickstoff-Atomen aus, wie z.B. bei dem Dimer  $(\text{GaMe}_2\text{NEt}_2)_2$ .<sup>[68]</sup>

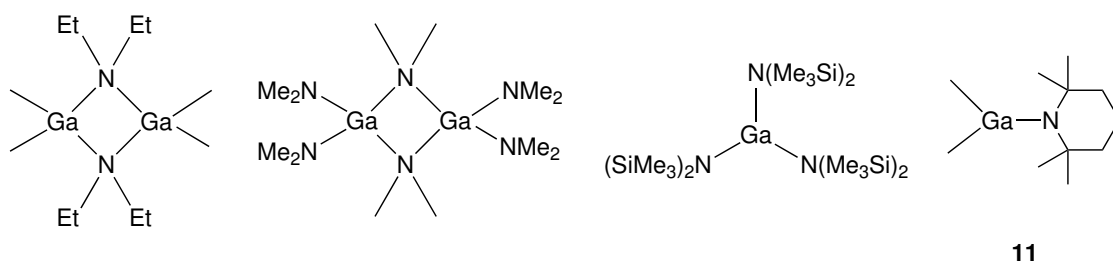
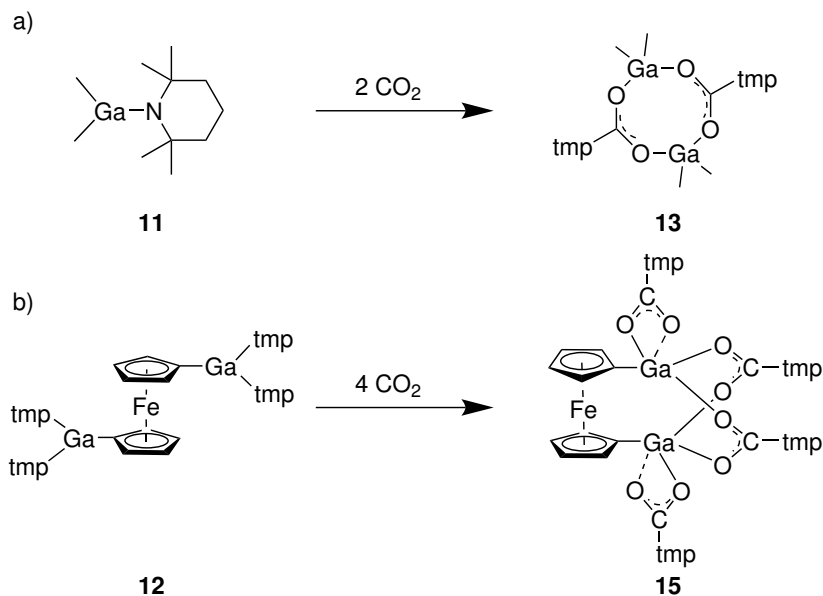


Abbildung 1.3: Beispiele des Einflusses des sterischen Anspruches von Substituenten bei Aminogallium-Verbindungen.

## 1 Einleitung und Kenntnisstand

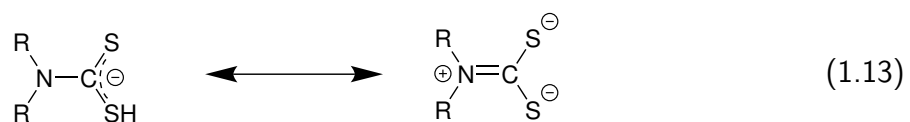
Bei mehreren monomeren Aminogallanverbindungen konnte eine Insertion in die Gallium-Stickstoff-Bindung durch Kohlenstoffdioxid beobachtet werden. Die Reaktion der Aminogallanverbindungen **11** und **12** mit Kohlenstoffdioxid sind in Schema 1.4 aufgeführt.<sup>[75]</sup>



Schema 1.4: Insertion von Kohlenstoffdioxid in Gallium-Stickstoff-Bindungen von a) **11** und b) **12**.<sup>[75]</sup>

Bei den Carbamaten **13** und **14** tritt ein  $\text{Ga}_2\text{O}_4\text{C}_2$ -Ring auf, bei denen die  $\text{NCO}_2$ -Einheiten planar sind. Neben dem verbrückenden Acht-Ring weist **14** zwei terminale  $\text{GaO}_2\text{C}$ -Vierer-Ringe auf. **14** weist keine Gallium-Stickstoff-Bindungen mehr auf, in jede dieser Bindungen wurde durch Kohlenstoffdioxid insertiert. Dies hat zur Folge, dass sich die Koordinationszahl der Gallium-Atome auf fünf erhöht.

Hierzu analoge Reaktionen mit Schwefelkohlenstoff statt Kohlenstoffdioxid führten zu Dithiocarbamaten. Dithiocarbamate können viele der Übergangs- und Hauptgruppenelemente in Oxidationsstufen von (0) bis (VI) koordinieren.<sup>[76–78]</sup> Die hohe Bandbreite an Metallionen die von Dithiocarbamaten koordiniert werden können, liegt unter anderem an den mesomeren Grenzstrukturen (Gleichung 1.13) die einige Dithiocarbamate aufweisen.<sup>[78]</sup>



Dithiocarbamate werden in der Landwirtschaft wie auch in der Medizin eingesetzt.<sup>[78–80]</sup> Relevante Dithiocarbamato-Liganden kommen in verschiedenen Koordinations-Moden vor (Abbildung 1.4).<sup>[78,80]</sup> Die häufigsten Koordinierungs Moden für Dithiocarbamato-Liganden sind

bidentat **A** (die M-S Bindungen sind äquivalent), anisobidentat **B** (die M-S Bindungen sind nicht äquivalent), monodentat **C** (nur eine M-S Bindung) und verbrückend **D** (Verbrückung zweier M über einen Dithiocarbamato-Liganden).

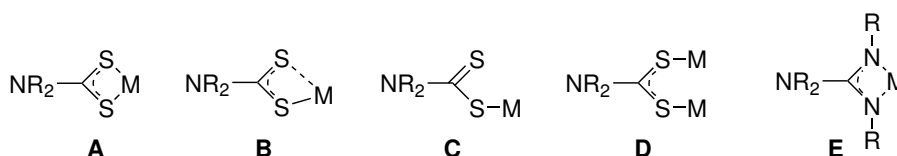
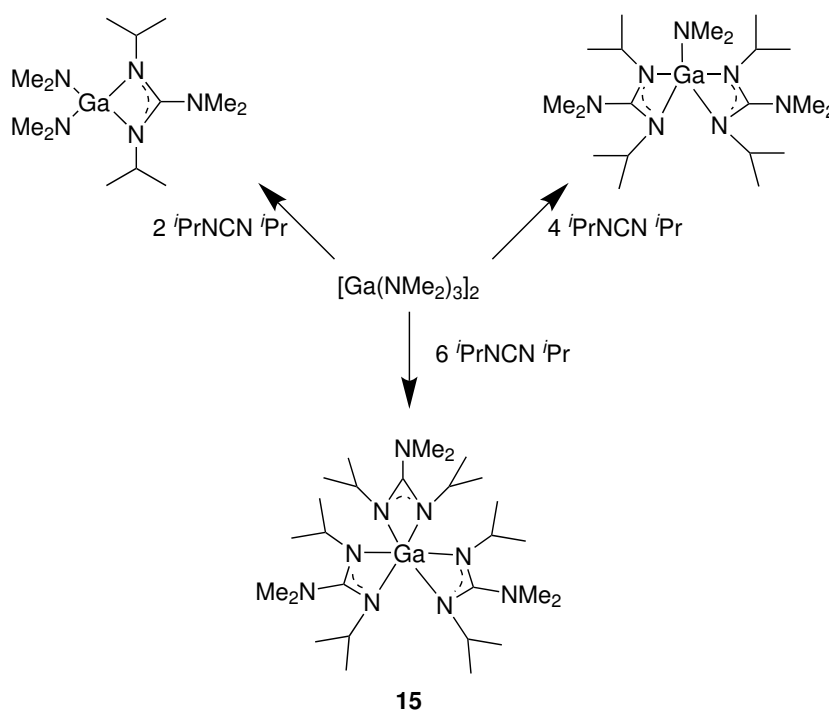


Abbildung 1.4: Relevante Koordinations-Moden von Dithiocarbamato-Liganden (**A-D**) und eine typische Koordination eines Guanidato-Liganden (**E**).<sup>[78,80]</sup>

Neben den Insertionsreaktionen von Kohlenstoffdioxid mit Aminogallanen, sind auch Reaktionen mit weiteren Heteroallenen bekannt. Bei der Reaktion von  $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$  mit Diisopropylcarbodiimid, können unter stöchiometrischer Kontrolle drei Gallium-Guanidinate isoliert werden (Schema 1.5).<sup>[81]</sup> Mit jeder Insertion in die Gallium-Stickstoff Bindung erhöht sich die Koordinationszahl der Gallium-Atome um eins. Daher hat das Gallium-Atom in **15** die Koordinationszahl sechs. Alle so erhaltenen Gallium-Guanidinate koordinieren nach **E**.



Schema 1.5: Stöchiometrische Kontrolle der Carbodiimid-Insertion in Gallium-Stickstoff-Bindungen.<sup>[81]</sup>

## 1.4 XAS

Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: x-ray absorption spectroscopy) (XAS) ist eine etablierte analytische Methode, die an den meisten Synchrotronquellen angeboten wird. Bei XAS werden zwei röntgenspektroskopische Messverfahren verwendet. Beide Methoden nutzen die Absorption von Röntgenstrahlung im Bereich der Absorptionskante eines in der Verbindung enthaltenen Elementes. Die Absorption von Röntgenstrahlung nimmt stark zu, sobald ein Röntgenquant genügend Energie aufweist, um ein Elektron aus einem kernnahen Orbital zu ionisieren. Hierdurch wird ein Elektron freigesetzt, das sich als Materiewelle ausbreitet. Während der Ausbreitung findet eine Streuung an benachbarten Atomen statt. Das Atom liegt in einem angeregten Zustand vor mit einem *core hole*. Die Wellenlänge des Elektrons hängt von der Energie der Röntgenstrahlung ab, und wenn diese variiert wird, verändern sich die Interferenzen der auslaufenden und der zurückgestreuten Materiewellen.<sup>[82,83]</sup>

Dies bedeutet, dass man durch Variation der Wellenlänge der Röntgenstrahlung Rückschlüsse darauf ziehen kann, wie weit andere Atome von der untersuchten Atomart entfernt sind.<sup>[84]</sup> Voraussetzung für XAS-Messungen ist der Zugang zu einer Röntgenquelle, bei der die Wellenlänge einstellbar ist. Hierfür wird meistens monochromatisierte Synchrotronstrahlung eingesetzt.<sup>[85]</sup> Ein Absorptionsspektrum von einer später diskutierten Verbindung (**16**) ist in Abbildung 1.5 dargestellt.

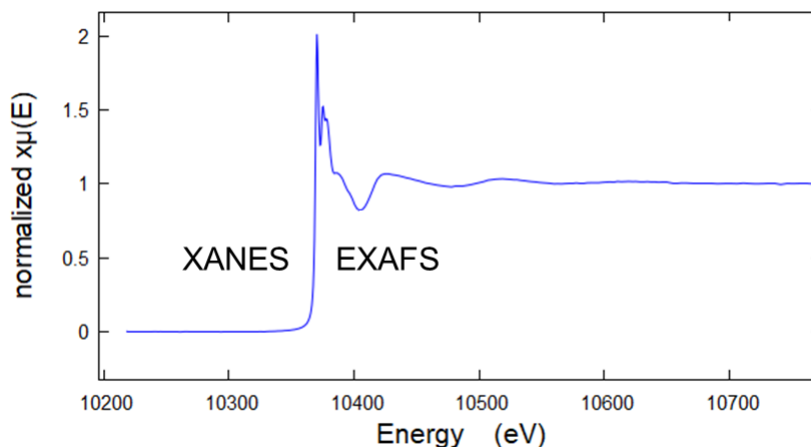


Abbildung 1.5: XAS Spektrum von **16**, unterteilt in den XANES und EXAFS Messbereich.

Die Messverfahren von XAS heißen erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl.: extended x-ray absorption fine structure) (EXAFS) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl.: x-ray absorption near-edge spectroscopy) (XANES) und nutzen verschiedene Berei-

che des XAS-Spektrums. Beide Verfahren erlauben es Aussagen über die Feinstruktur der Röntgenstrahlung Absorption zu treffen. Während bei der XANES-Spektroskopie der direkte Absorptionskanten- sowie der Vorkanten-Bereich untersucht wird, wird bei EXAFS-Spektroskopie der Absorptionsbereich nach der Absorptionskante untersucht.<sup>[86]</sup>

Im Vorkanten Bereich ist die Energie der Röntgenstrahlung geringer als die Energie die für die Anregung ins Vakuum erforderlich ist. Stattdessen werden Elektronen in unbesetzte Zustände angeregt. Dies erlaubt eine präzise Analyse der unbesetzten Elektronenzustände in den Atomorbitalen des untersuchten Elements, wodurch Aussagen über die Oxidationszustände, sowie über die Geometrie (z.B. trigonal-planar, oktaedrisch) der Koordination des absorbierenden Atoms getroffen werden können.<sup>[86]</sup> Es ist nicht möglich auf einfache mathematischen/physikalischen Wege Vorhersagen über den Verlauf des Vorkantenbereiches zu treffen. Statt dessen hat es sich etabliert, dass eine *Fingerprint*-Methode angewendet wird. Dies ist eine vergleichende Methode, die qualitative Erklärungen nutzt.<sup>[87]</sup>

Um beispielsweise den Oxidationszustand eines Atoms zu bestimmen, kann die Lage der Absorptionskante mit der von bereits bekannten Verbindungen verglichen werden. Eine Erhöhung der Oxidationsstufe führt in der Regel zu einer Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien.<sup>[88]</sup> Abhängig von dem zu untersuchenden Element sind auch oxidationszustandsspezifische Vorkanten-Peaks bekannt. Während z.B. bei einem Spektrum von  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ) keine Vorkanten-Peaks vorhanden ist, zeigt sich bei  $\text{Cr}^{6+}$  ein stark ausgeprägter Vorkanten-Peak durch Anregung in lokalisierte unbesetzte d-Zustände.<sup>[89,90]</sup>

Im Rahmen der EXAFS-Spektroskopie erfolgt eine Untersuchung des Absorptionsbereichs bis zu 1000 eV nach der Absorptionskante. Dieser Bereich enthält Informationen bezüglich der Atomabstände, Koordinationszahlen sowie des Elementtypes der umgebenen Atome. Das Spektrum nimmt die Form einer sinusförmigen, gedämpften Oszillation an. Sollte das zu untersuchende Atom keine direkten Nachbarn aufweisen (z.B. bei Edelgasen), dann wäre keine Oszillation beobachtbar.

Jeder Typ von Nachbaratomen in unterschiedlichen Abständen zu dem beobachteten Atom tragen mit einer individuellen Oszillation zu dem gesamten EXAFS Signal bei. Es ist daher möglich die gemessene Oszillationsfunktion über eine Fouriertransformation in eine radiale Verteilung der Nachbarsatome zu erhalten.<sup>[84,91]</sup> Das bedeutet, dass anhand der Position der Signale der Abstand der nächsten Atome und anhand der Peakhöhe die Anzahl und die Art dieser bestimmt werden kann. In der Praxis bedeutet dies dass ausgehend von einer Struktur (z.B. aus einer Kristallstrukturanalyse) ein EXAFS-Spektrum simuliert werden kann, um zu überprüfen ob in der Probe diese Struktur vorhanden ist.<sup>[92]</sup>

## 1.5 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit verfolgt mehrere Ziele. Zunächst sollen neue subvalente Gallium-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden. Hierzu wird elementares Gallium sonochemisch von Silbersalzen oxidiert. Die so erhaltenen subvalenten Gallium-Verbindungen sollen mit sterisch anspruchsvollen Nucleophilen umgesetzt werden, um ihre Eignung als Ausgangsmaterialien für die Galliumcluster Synthese zu bestimmen.

Die so erhaltenen Galliumcluster sollen mithilfe von quantenchemischen Rechnungen bezüglich ihrer Geometrie, Bindungsverhältnisse und Aromatizität untersucht werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer Gallium-Guanidinate. Dazu sollen verschiedene Aminogallium-Verbindungen mit Carbodiimiden umgesetzt werden. Neben dem Einfluss der Sterik der Edukte auf die Produktbildung, soll insbesondere die Koordination der Gallium-Guanidinate Gegenstand der Untersuchung sein. Analog zu den Gallium-Guanidinate soll die Bildung von Gallium-Dithiocarbamaten untersucht werden. Zusätzlich soll die Stabilität von Gallium-Stickstoff-Bindungen durch Umsatz mit protischen Reagenzien genauer untersucht werden.

Zur Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen werden neben der Röntgenstrukturanalyse auch Untersuchungen mittels NMR-, EXAFS- und XANES-Spektroskopie durchgeführt.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern

Für die Darstellung von Galliumclustern haben sich Galliumverbindungen der Oxidationsstufen (I) und (II) als Startmaterial als am besten geeignet erwiesen.

Es wurden bereits mehrere subvalente Galliumverbindungen entwickelt, welche verschiedene Vor- und Nachteile aufweisen. Im Abschnitt 1.2 sind diese zusammengefasst und es werden auch die von ihnen ausgehenden Darstellungsreaktionen zu Galliumclustern gezeigt.

Gallium(I)halogenide sind thermodynamisch instabil und ihre Herstellung benötigt spezielle Ausrüstung.<sup>[10]</sup> "GaI" ist dagegen sehr einfach herzustellen, als bertollide Verbindung reagiert es oft jedoch nicht wie erwartet.<sup>[15,36,93]</sup> "GaOTf", erhalten aus der Umsetzung von GaCp\* mit HOTf, reiht sich als weitere Ausgangsverbindung für die Clustersynthese ein.<sup>[2,40,65,66]</sup> Es wurden auch Verbindungen der Form  $R_nGaX_{3-n}$  reduziert und Galliumcluster als Produkt erhalten.<sup>[94,95]</sup>

In diesem Abschnitt wird die Synthese weiterer subvalenter Galliumspezies diskutiert, die als potentielle Galliumquellen für die Clustersynthese dienen könnten.

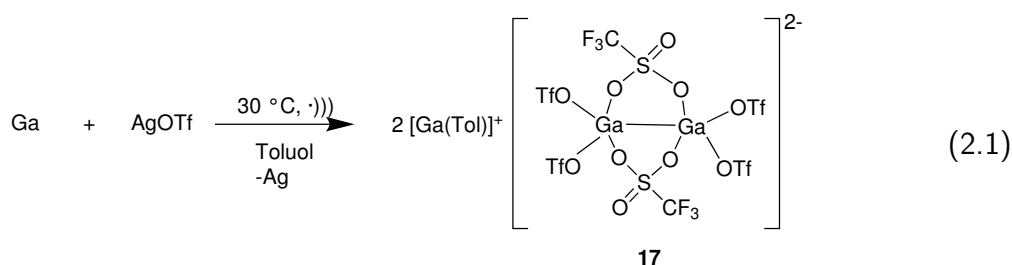
#### 2.1.1 Darstellung subvalenter Galliumverbindungen durch Oxidation von Gallium mit Silbersalzen

##### 2.1.1.1 Aktuelle Forschung zu subvalenten Gallium-Triflaten

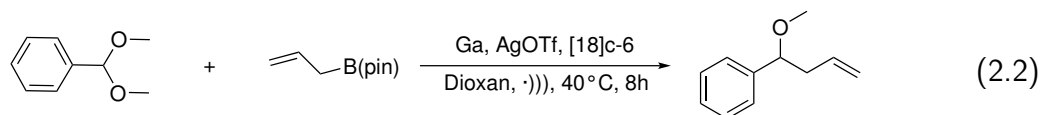
Aufgrund des Vorkommens von verschiedenen Oxidationsstufen, der guten Löslichkeit und der leicht trennbaren Abgangsgruppe könnten sich subvalente Gallium-Triflate als Startmaterial für die Cluster Synthese eignen.<sup>[2,40,65,66]</sup>

Neben der zuvor erwähnten Synthese von "GaOTf" wurde eine einfache Methode zur Darstellung von subvalentem Galliumtriflat entwickelt. Durch die sonochemische Behandlung eines Reaktionsgemisches bestehend aus Silbertriflat, elementarem Gallium und Toluol gelang es Linti *et al.* **17** zu isolieren (Gleichung 2.1).<sup>[96]</sup>

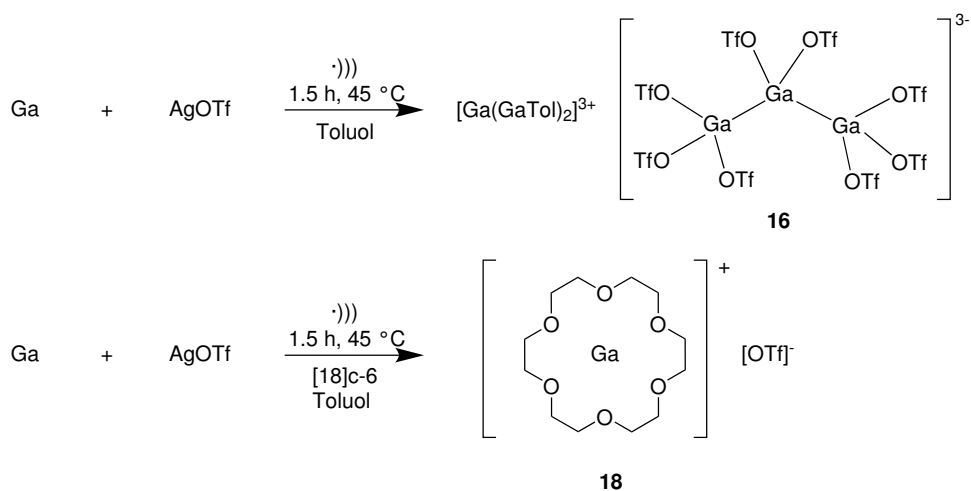
## 2 Ergebnisse und Diskussion



In der von Schneider *et al.* durchgeführten Studie werden elementares Gallium, Silbertriflat und [18]Krone-6-Ether zur Bildung eines Katalysators verwendet. Dieser wird bei der Umsetzung von Acetalen mit Allylboronestern in Dioxan eingesetzt (Gleichung 2.2).<sup>[97]</sup> Die katalytische Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch eine nicht identifizierten "GaOTf" Spezies zeigen weitere Anwendungsmöglichkeiten auf.



Bisher gelang es noch nicht den katalytisch aktiven Gallium-Komplex aus Dioxan zu isolieren, jedoch können unter ähnlichen Bedingungen **16** und **18** aus Toluol isoliert werden (Schema 2.1).<sup>[55]</sup> Die röntgenkristallographischen Untersuchungen dieser subvalenten Galliumverbindungen von Slattery *et al.* zeigen unterschiedliches Bindungsverhalten der Gallium-Atome. Im Falle von **18** liegt Gallium in der Oxidationsstufe (I) mit einem direkten Kontakt zum Triflat-Anion vor. Demgegenüber ist bei **16** ein Anion mit einem  $[\text{Ga}_3]^{5+}$ -Kern vorhanden, bei dem Gallium-Gallium-Bindungen vorliegen.<sup>[55]</sup>



Schema 2.1: Darstellung von subvalenten Galliumtriflaten nach Slattery *et al.*<sup>[55]</sup>

## 2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern

### 2.1.1.2 Darstellung von subvalenten Gallium-Triflaten durch sonochemische Oxidation von Gallium

Bevor die Verwendung von subvalenten Gallium-Triflaten zur Darstellung von Galliumclustern untersucht wird, soll zunächst die Synthese von Galliumtriflaten näher betrachtet werden.

Wenn ein Reaktionsgemisch bestehend aus elementarem Gallium, Silbertriflat und Toluol sonochemisch behandelt wird, ist bereits nach kurzer Zeit die Bildung von elementarem Silber als Niederschlag zu beobachten. Hierbei wird Gallium im Überschuss hinzugegeben, in dieser Arbeit stets zwei Äquivalente bezogen auf das verwendete Silbersalz, damit keine Silberionen in Lösung bleiben und auch kein Gallium(III)-Triflat gebildet wird.<sup>[96]</sup>

Die anfänglich farblose Suspension färbt sich bereits nach wenigen Minuten grau und elementares Silber fällt aus. Der Farbton des Reaktionsgemisches wird zunächst immer dunkler. Nach drei bis vier Stunden verändert sich der Grauton und die Farbe der Suspension wird intensiver. Nachdem das Reaktionsgemisch diese Farbe angenommen hat, erfolgt keine weiterer Farbveränderung bei einer weiteren sonochemischen Behandlung von bis zu 72 h. Die Farbveränderungen sind in Abbildung 2.1 zu sehen.

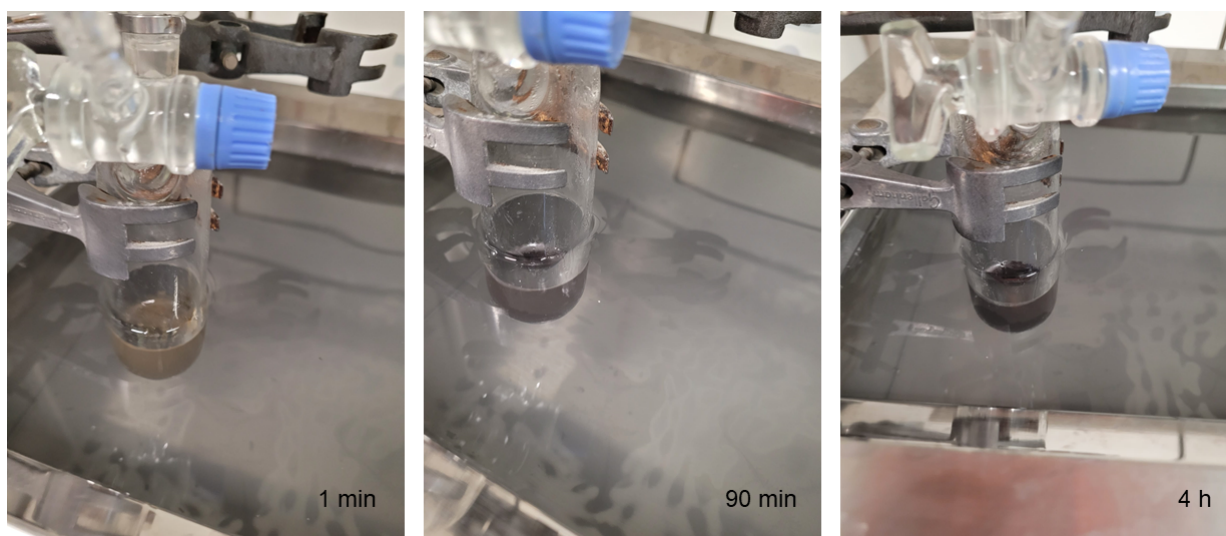


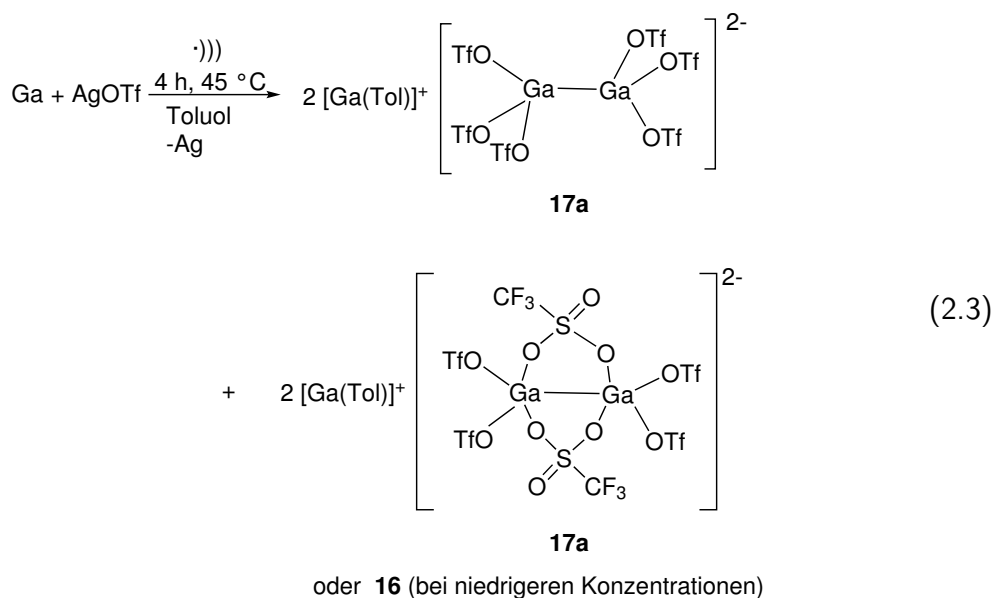
Abbildung 2.1: Suspension von Silbertriflat mit Gallium in Toluol, nach 1 min (links), 90 min (mitte) und nach 4 h (rechts) sonochemischer Behandlung.

Nach dem Ende der sonochemischen Behandlung folgt eine Filtration um das elementare Silber und das verbleibende Gallium abzutrennen. Nach einer Reaktionszeit von 90 min, analog zu Slattery *et al.*, ist das Filtrat leicht gelb und verfärbt sich unter Lichteinfluss nach kurzer Zeit braun. Aus dieser Lösung lassen sich Kristalle von **16** auskristallisieren und auch Silberionen können in der Lösung durch eine Titration nach Volhard<sup>[98]</sup> mit Thiocyanat nachgewiesen

## 2 Ergebnisse und Diskussion

werden. Das Filtrat des Reaktionsgemisches nach der letzten Farbveränderung ist farblos und silberionenfrei. Aus der Lösung kristallisiert **16** aus. Da Silberionen für weitere Reaktionen störend wären, werden nur Reaktionsgemische verwendet, bei denen die Endreaktion nach Farbkontrolle erreicht ist. Durch vorangegangene Arbeiten ist bereits bekannt, dass Gallium durch Silbertriflat sonochemisch zu **17** oxidiert wird.<sup>[96]</sup> In dieser Arbeit soll zunächst untersucht werden, unter welchen Bedingungen sich **16** beziehungsweise **17** bildet (Gleichung 2.3). Es sei darauf hingewiesen, dass, wann immer in dieser Arbeit von **17** die Rede ist, damit die beiden Isomere **17a** und **17b** gemeint sind.

Als erstes wird eine Abhängigkeit von der Konzentration des Silbertriflates im Reaktionsgemisch untersucht. Es zeigte sich, dass bei niedrigen Konzentrationen von Silbertriflat von ca. 0.025 mol/L **16** als kristallines Produkt erhalten wird, während bei höheren Konzentrationen von ca. 0.1 mol/L **17** als kristallines Produkt erhalten wird.



In beiden Fällen lassen sich röntgenkristallographisch jeweils nur eine Spezies nachweisen. In <sup>71</sup>Ga-NMR Experimente zeigen die Spektren jeweils nur ein Signal, für **16** bei -692.0 ppm und für **17** bei -689.0 ppm, welches sich allerdings nur geringfügig unterscheiden. Beide Signale sind charakteristisch für Gallium(I)-Aren Verbindungen.<sup>[99]</sup> Es werden keine weiteren Signale im <sup>71</sup>Ga-NMR für die Galliumtriflate beobachtet, vermutlich aufgrund von schneller Quadrupolarer-Relaxation in der jeweiligen niedrigen symmetrischen Umgebung. Dies ist bekanntes Verhalten von Galliumverbindungen.<sup>[100]</sup>

Ein weiteres Experiment zeigt, dass nicht die Konzentration während der sonochemischen Behandlung, sondern nach der Filtration entscheidend ist: Wenn das Reaktionsgemisch mit

## 2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern

einer Silbertriflat Konzentration von 0.1 mol/L sonochemisch behandelt und anschließend in ein Schlenkrohr filtriert wird, in dem Toluol vorgelegt wurde, dann bildet sich statt **17** nur **16** als Produkt. Dies ist ein Hinweis, dass eine unbekannte Spezies während der sonochemischen Behandlung entsteht, aus der sich abhängig von der Konzentration entweder **16** oder **17** bildet.

### 2.1.1.3 Zur Struktur von **17a**, **17b** und **16**

Die Kristalle von **17a**, **17b** (Abbildung 2.3) und **16** (Abbildung 2.2) wurden bereits beschrieben,<sup>[55,96]</sup> weswegen im folgenden nur eine kurze zusammenfassende Diskussion über ihre Strukturen folgt.

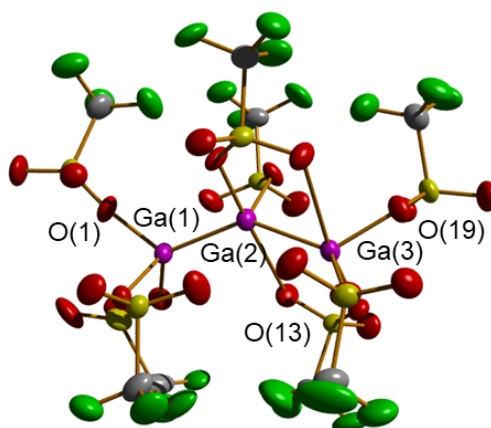


Abbildung 2.2: Ansicht des Anions von **16**. Thermische Ellipsoide entsprechen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga(1)-Ga(2) 237.7(1), Ga(2)-Ga(3) 237.9(1), Ga(1)-O(1) 197(9), Ga(2)-O(13) 197(3), Ga(3)-O(19) 188(3).

Bei **16** liegt ein Trigallanat-Ion als Anion und Gallium(I)-Ionen als Kationen vor. Die Gallium(I)-Ionen sind hierbei entweder von zwei Toluol-Molekülen koordiniert oder liegen "nackt" vor. Sowohl **17a** als auch **17b** bestehen aus Hexakis(triflato)digallanat und zwei Gallium(I)-Kationen, die jeweils durch ein Toluol-Molekül und drei Sauerstoff-Atomen koordiniert sind, aus drei Triflato-Gruppen von zwei  $[\text{Ga}_2\text{OTf}_6]^{2-}$ -Anionen.

Die Gallium-Gallium-Bindungslänge in der Digallanat-Einheit (235.5(2) pm) ist vergleichbar mit der Bindungslänge bei anderen subvalenten Galliumtriflaten, zum Beispiel  $[\{\text{Cp}^*\text{GaGa}(\text{OTf})_2\}_2]$ ,  $[\text{Ga}(\text{Tol})_2][\{\text{Cp}^*\text{GaGaGa}(\text{OTf})_3\}_2]$ ,  $[\text{Ga}(\text{Tol})(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2[\text{Ga}_2\text{OTf}_6]$  oder **16**.<sup>[40,55]</sup> Bei **17a** sind zwei der Triflato-Gruppen nicht terminal, sondern verbrücken die Gallium-Atome. Jedes Gallium-Atom der Digallanat-Einheit wird von vier Sauerstoff-Atomen und einem Gallium-Atom in einer trigonal-bipyramidalen Geometrie pentakoordiniert. Die Gallium-Sauerstoff-Bindungen der terminalen Triflato-Gruppen, sind kürzer (183(1), 195(1) pm) als bei den verbrückenden Triflato-

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Gruppen (215(4), 220(3) pm). Bei **17b** liegen keine verbrückende Triflato-Gruppen, sondern nur terminale, vor. Das Anion ist isostrukturell zu dem Anion von  $[\text{Ga}(\text{Tol})(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2[\text{Ga}_2\text{OTf}_6]$ .<sup>[55]</sup>

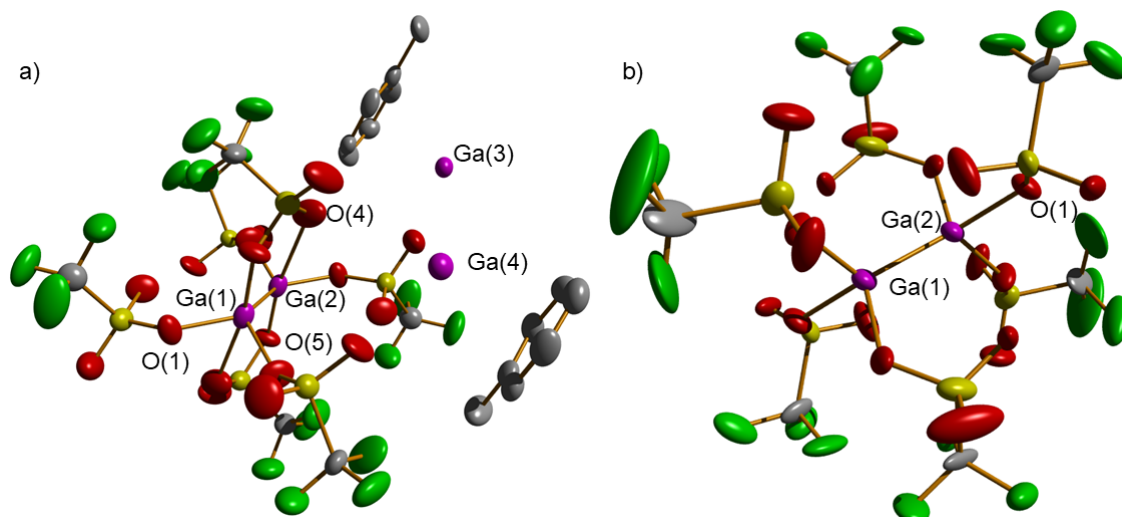


Abbildung 2.3: Ansicht von a) **17a** und b) dem Anion von **17b**. Thermische Ellipsoide entsprechen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: a) Ga(1)-Ga(2) 235.5(2), Ga(1)-O(5) 220(3), Ga(2)-O(1) 183(1), Ga(2)-O(4) 215(4), b) Ga(1)-Ga(2) 235.5(2), Ga(2)-O(1) 184(9).

Ausgehend von den Kristallstrukturanalysen von **17a** und **17b** zeigen RI-DFT Rechnungen, mit dem BP86 Funktional und dem def2-TZVP Basissatz zur Geometrieoptimierung, der beiden Digallanate, dass zwei Minimum Strukturen vorliegen. Diese beiden Strukturen weisen eine Energiedifferenz von lediglich 2.9 kJ/mol auf. Hierbei ist die Struktur mit nur terminalen Triflato-Gruppen stabiler als die mit den verbrückenden Triflato-Gruppen. Die Verbrückung mittels Triflato-Gruppen verkürzt den Ga-Ga Abstand um 1.9 pm (246.0 und 244.1 pm). Der Abstand der terminalen Ga-O ist in beiden Fällen 192.5 pm, während bei den verbrückenden der Abstand 232.4 und 211.1 pm beträgt. Die Ergebnisse der Rechnungen stehen im Einklang mit den experimentellen Daten.

Bei der Trigallanat-Einheit von **16** sind die Gallium-Gallium Bindungslängen mit 237.7 und 237.9 pm etwas kürzer als bei **17**. Die Gallium-Sauerstoff-Bindungen der Triflato-Gruppen sind mit 188.3 bis 197.9 pm in vergleichbarer Länge wie bei den Terminalen Triflato-Gruppen bei **17**. Bei dem Kation von **17** ist der Abstand des Galliums zum Zentrum des einzelnen koordinierenden Toluols bei 269.1 pm. Damit ist der Abstand um 10-15 pm kürzer als bei mit zwei Toluol stabilisierten  $\text{Ga}^+$ -Kationen.<sup>[55,99]</sup> Bei dem Kation von **16** liegt der Abstand vom Gallium zu den Zentren der zwei koordinieren Toluol-Moleküle bei 283.8 und 280.9 pm und somit im erwarteten Bereich. Die beiden Toluol-Moleküle stehen nicht parallel zueinander, der Winkel zwischen den

## 2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern

planaren C<sub>6</sub>-Einheiten beträgt 49.03° und 55.50°. Auch bei anderen Gallium(I)-Aren-Komplexen sind ähnliche Winkel zu beobachten. Der sterische Anspruch der Methylgruppen ist jedoch kein Argument für diese Winkel, da auch die Benzolringe im [Ga(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>-Kation mit einem Winkel von 55.62° zueinander vorliegen.<sup>[101,102]</sup>

RI-DFT Rechnungen (BP86/ def2-TZVP Niveau) dass bereits beim Kation [Ga(Tol)]<sup>+</sup><sub>DFT</sub> (Abbildung 2.4a) das Gallium-Atom nicht zentral zum C<sub>6</sub>-Ring steht. Es ist dem C(4)-Atom um 6.2 pm näher als dem C(1)-Atom, wodurch der Abstand von dem Gallium-Atom zur Methylgruppe erhöht wird. Der berechnete Abstand zwischen dem Gallium-Atom und dem Zentrum des Toluolringes ist mit 236.1 pm kürzer im Vergleich zu den experimentelle bestimmten Daten. Dies entspricht den Erwartungen, da der Einfluss der drei (schwach) koordinierenden Sauerstoff-Atome bei **17** nicht für [Ga(Tol)]<sup>+</sup><sub>DFT</sub> berücksichtigt wird.

Durch die Nutzung verschiedener Startgeometrien für [Ga(Tol)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> können verschiedenen Konformationen der Toluol Koordination erhalten werden. Bei [Ga(Tol)<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sub>DFTa</sub> (Abbildung 2.4b) befinden sich die Methylgruppen in ekliptischer Konformation zueinander, während sie bei [Ga(Tol)<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sub>DFTb</sub> (Abbildung 2.4c) in einer gestaffelter Konformation vorliegen. Es zeigt sich, dass die verschieden Konformationen die gleichen Abstände von Gallium zum Zentrum der Toluol-Einheiten ([Ga(Tol)<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sub>DFTa</sub>: 263.4/ 263.6 pm, [Ga(Tol)<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sub>DFTb</sub>: 263.5/ 263.6) aufweisen. Im Vergleich zu **17** ist der Abstand somit ungefähr 5 pm kürzer.

Wie zu erwarten, ist die gestaffelte Konformation energetisch lediglich um 0.5 kJ/mol günstiger als die ekliptische. Für die gestaffelte Konformation werden verschiedene stationäre Zustände erhalten, bei denen der Winkel der Toluol-Ringe zueinander zwischen 15-30° variiert. Der energetische Unterschied zwischen ihnen ist unter 0.01 kJ/mol. Der geringe Energieunterschied kann eine mögliche Erklärung für die häufig beobachtete Unordnung in kristallografischen Daten sein, welche durch die Toluol-Einheiten verursacht wird.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

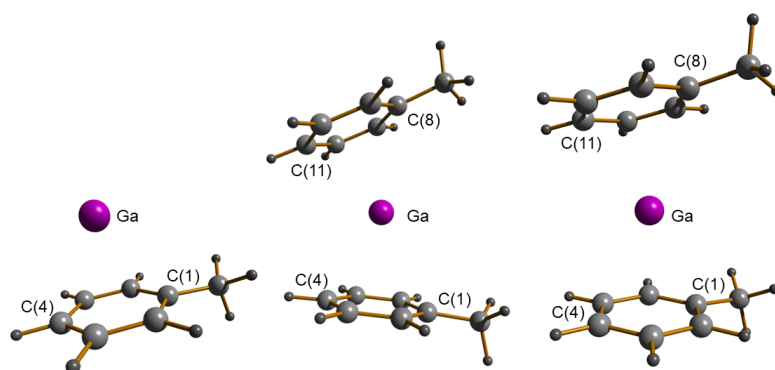


Abbildung 2.4: Darstellung der Ergebnisse der RI-DFT Rechnung für die Kationen a)  $[\text{Ga}(\text{Tol})]^+_{DFT}$ , b)  $[\text{Ga}(\text{Tol})_2]^+_{DFTa}$  und c)  $[\text{Ga}(\text{Tol})_2]^+_{DFTb}$ . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel für a) Ga-C<sub>6</sub>(Zentrum) 236.1, Ga-C(1) 279.5, Ga-C(4) 273.3, b) Ga-C<sub>6</sub>(Zentrum) 263.4/ 263.6, Ga-C(1) 308.5, Ga-C(4) 290.6, Ga-C(8) 308.4, Ga-C(11) 291.0, Ga-C<sub>6</sub>-Ga-C<sub>6</sub> 29.51° und c) Ga-C<sub>6</sub>(Zentrum) 263.5/ 263.6, Ga-C(1) 306.7, Ga-C(4) 293.6, Ga-C(8) 303.2, Ga-C(11) 296.9, Ga-C<sub>6</sub>-Ga-C<sub>6</sub> 21.10°.

### 2.1.2 XANES- und EXAFS-spektroskopische Untersuchung von **16**

Die elektronische Struktur der subvalenten Galliumquellen spielt eine wesentliche Rolle bei der Darstellung von Clustern. In der vorliegenden Untersuchung wird **16** daher mithilfe der Methode XAS untersucht. Eine detaillierte Erläuterung der Funktionsweise von XAS findet sich im Kapitel 1.4. Im Rahmen der EXAFS-Spektroskopie erfolgt eine Untersuchung des Absorptionsbereichs nach der Absorptionskante. Dieser Bereich liefert Informationen bezüglich der Atomabstände, Koordinationszahlen sowie des Elementtypes der umgebenen Atome.

Im Rahmen der XANES-Spektroskopie erfolgt eine detaillierte Untersuchung des direkten Absorptionskanten- sowie des Vorkanten-Bereichs. Dies erlaubt eine präzise Analyse der unbesetzten Elektronenzustände in den Atomorbitalen des untersuchten Elements, wodurch Aussagen über die Oxidationszustände, sowie über die Geometrie (z.B. trigonal-planar, oktaedrisch) der Koordinierung des absorbierenden Atoms getroffen werden können.

#### 2.1.2.1 EXAFS-spektroskopische Untersuchung von **16**

Vor der Untersuchung der elektronischen Struktur von **16**, muss zunächst bestimmt werden welche Gallium-Verbindung in der Lösung vorliegt. Anhand der bisherigen Daten lässt sich nicht ausschließen, dass sich sowohl **16**, als auch **17** bildet und aufgrund der Produktkonzentration, jeweils nur eine der Spezies auskristallisiert.

Dies erfolgt mittels EXAFS-Spektroskopie. Die Absorptionskante eines jeden Elementes weist eine andere Energie auf, wodurch die Umgebung der Atome des chemischen Elementes getrennt

## 2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern

untersucht werden können. Eine Unterscheidung von verschiedenen Atomen des gleichen Elementes ist nicht möglich. Bei elementarem Gallium liegt die Absorptionskante (K-Kante) bei 10367 eV.

Die Messungen erfolgten an der "bending magnet beamline SuperXAS - X10DA" am Paul Scherer Institut in Villigen, Schweiz, im August 2022 unter Anleitung von Griogori Smoletsev. Einzelheiten hierzu sind im Abschnitt 3.1 zu finden.

Es konnte festgestellt werden, dass die Probe bei einer Verlängerung der EXAFS-Messzeit eine Instabilität aufwies. Bereits nach einer Messzeit von 20 Minuten war die Bildung eines metallischen Niederschlags an der entsprechenden Stelle zu beobachten. Es kann angenommen werden, dass eine Disproportionierung stattgefunden hat, bei der sich metallisches Gallium gebildet hat.

In Abbildung 2.5 sind drei einzelne EXAFS-Spektren mit normiertem  $\chi\mu(E)$  von **16** dargestellt. Um aus den Messdaten Aussagen über die strukturellen Verhältnisse der Verbindung treffen zu können, werden die EXAFS-Bereiche der Röntgenabsorptionsspektren gemittelt und ausgewertet. Die Absorptionskante liegt bei 10369.3 eV und weist keine Schultern auf. Im Bereich nach der Kante sind zwei klare Signale bei 1375.1 und 1377.6 eV erkennbar.

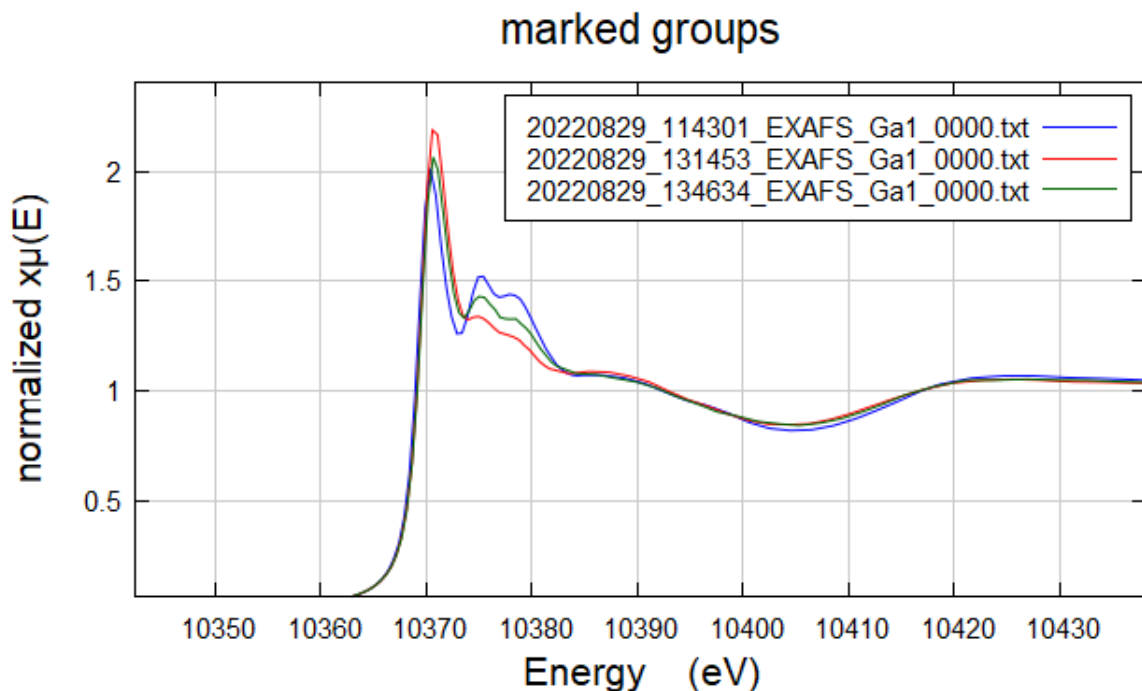


Abbildung 2.5: EXAFS-Spektren von **16**, Energie aufgetragen gegen normiertem  $\chi\mu(E)$ .

Die Oszillationen bei Energien oberhalb der Absorptionskante sind in Abbildung 2.6 als experimentellen  $k^3$ -gewichteten EXAFS Funktionen dargestellt. Die genannten Funktionen werden

## 2 Ergebnisse und Diskussion

durch die Bestimmung von  $E_0$  sowie die Untergrundkorrektur gewonnen. Die Oszillationen werden durch Intensitätsmodulationen des Absorptionskoeffizienten verursacht, welche auf Elektronen zurückzuführen sind, die an benachbarten Atomen streuen und danach mit sich selbst interferieren. Daher lassen sich aus EXAFS-Daten Informationen über die direkte Umgebung des absorbierenden Atoms gewinnen. Die Abstände zwischen zwei Atomen können mit einer Genauigkeit von bis zu  $0.01 \text{ \AA}$  bestimmt werden.<sup>[103]</sup>

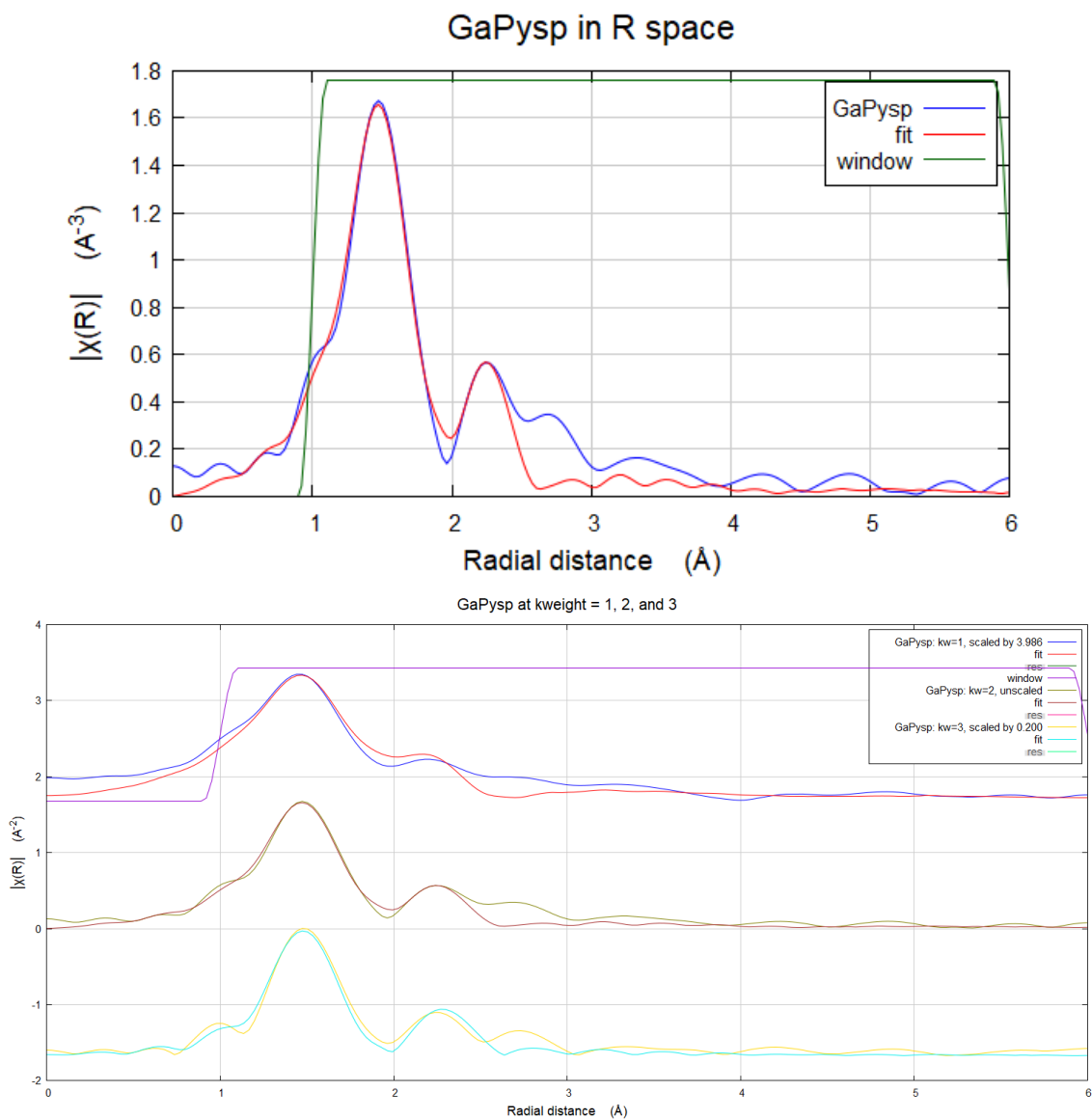


Abbildung 2.6: Vergleich der experimentellen und simulierten  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (oben) sowie deren Fouriertransformierten (unten) für **16** gemessen in Toluol an der Ga K-Absorptionskante. Die experimentelle Funktion ist in Rot dargestellt, während die simulierte Funktion in Blau zu sehen ist.

## 2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern

Nach der Isolierung der Energieoszillationen werden diese in den Impulsraum umgerechnet. Im Anschluss erfolgt eine Fouriertransformation, durch welche die Impulsachse in eine reale Raumachse übertragen wird. Die Maxima in dieser Darstellung repräsentieren die reduzierten interatomaren Abstände. Allerdings führt ein Beitrag der Streuphase bei der Fouriertransformation zu einer Unterschätzung der interatomaren Abstände. Durch die Simulation von EXAFS und eine Annäherung an die experimentellen Daten kann jedoch eine präzise Aussage über die tatsächlichen Abstände getroffen werden.

Die Fouriertransformierte EXAFS Funktion von **16** zeigt Maxima bei 1.4348, 2.3213 und 2.7514 Å. Mit dem Programmpaket feff10<sup>[92,104]</sup> werden basierend auf der Kristallstruktur von **16**, Streuungs- und Interferenz- Pfade berechnet. Die relevantesten Pfade werden ausgewählt und die Strukturparameter entsprechend angepasst. Die Strukturparameter sind in Tabelle 2.1 dargestellt und die grafische Darstellung der simulierten  $k^3\chi(k)$ -Funktion ist in Abbildung 2.6 zu finden.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der simulierten Strukturparameter von **16**. Die Strukturdaten wurden durch die Simulation der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion mittels feff10 ermittelt. Diese Lösung weist einen Wert von  $r = 0.0586887$  auf.  $N_{ideal}$  gibt hierbei die erwartete Koordinationszahl der jeweiligen Koordinationsschale an.

Pfad	Abstand [Å]	N	Debye-Waller Factor ( $\sigma^2$ )	k-Bereich	Fit-Index (R)	$N_{ideal}$
Ga-O	1.878	1.4	0.00057	1.5 - 11.443	1.92018	1.3
Ga-Ga	2.375	0.6	0.00575	1.5 - 11.443	2.42228	0.6
Ga-O	2.669	0.3	0.05458	1.5 - 11.443	2.73678	0.3
Ga-C	2.845	1.8	0.02082	1.5 - 11.443	2.91218	1.3
Ga-S	2.996	0.4	0.02647	1.5 - 11.443	3.06398	0.3

Die Simulation von **16** zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wie beispielsweise anhand des Wertes von  $r = 0.0586887$  ersichtlich ist. Ein  $r$ -Wert von unter 0.10 gilt im Allgemeinen als gute Übereinstimmung.<sup>[103]</sup> Es sei an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass bei der Bestimmung der Abstände zu einem Gallium-Atom zu beachten ist, dass die häufigsten (und nicht die durchschnittlichen) Atomabstände bestimmt werden.<sup>[91]</sup> Nach Penner-Hahn kann für die Atomabstände eine Genauigkeit von  $\left(\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}\right) 0.01$  Å erwartet werden.<sup>[103]</sup> Bei der Anzahl (N) der benachbarten Atome ist zu beachten, dass bei **16** insgesamt sechs Gallium-Atome vorliegen, mit größtenteils unterschiedlichen Umgebungen.

In Bezug auf den ersten Ga-O-Pfad lässt sich sowohl für den Abstand von 1.878 Å als auch für die Anzahl der benachbarten Atome mit 1.9 eine Übereinstimmung mit den von der Kristallstruktur erwarteten Parametern feststellen. Der Ga-Ga-Pfad zeigt mit 2.375 Å ebenfalls

## 2 Ergebnisse und Diskussion

eine Übereinstimmung mit der Kristallstruktur von **16**. Aus der Kristallstruktur ergeben sich zwei Gallium-Atome mit einer Gallium-Gallium-Bindung, sowie einem Gallium-Atom mit zwei Gallium-Gallium-Bindungen. Dies führt zu dem Ergebnis  $(1 \cdot 2 + 2 \cdot 1) / 6 = 0.66$  welches den simulierten N-Parameter übereinstimmt.

Der zweite Ga-O-Pfad zeigt die Sauerstoff-Atome, welche nicht direkt an das Gallium-Atom gebunden sind. Hierbei liegt der Abstand im erwarteten Bereich, genauso wie die Anzahl der Sauerstoff-Atome mit 0.3. Der Ga-C Pfad zeigt zwar einen erwarteten Abstand von 2.945 Å auf, aber die Anzahl der Kohlenstoff-Atome ist um 0.5 höher als erwartet. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der Abstand der nackten Gallium-Atome zu den Toluol-Molekülen in Lösung stärker variiert als im Festkörper.

Mit feff10 werden Streuungs- und Interferenz-Pfade, basierend auf den Kristallstrukturen von **17a** und **17b**, berechnet. Es ist nicht möglich die simulierten Daten durch Anpassung der Pfade bzw. Anpassung der Anzahl der Nachbaratome in Übereinstimmung mit der experimentellen Daten zu bringen. Dies ist unter anderem auf den höheren Abstand zwischen den Gallium Atomen zueinander bei **17a** und **17b** zurückzuführen.

Die Übereinstimmung der Simulation, basierend auf der Kristallstruktur von **16**, mit den experimentellen Daten ist sehr hoch. Es gibt keine Hinweise, dass eine weitere Gallium-Spezies in Lösung vorhanden ist. Demgegenüber zeigen die Simulationen, die auf den Kristallstrukturen von **17a** und **17b** basieren, große Diskrepanzen zu den experimentellen Daten. Dies lässt den Schluss zu, dass weder **17a** noch **17b** in der Lösung vorhanden ist, sondern sich nur **16** in der Probe befindet. Nach dem Ende der EXAFS und XANES Messungen wurde das Tube geöffnet und Kristalle die sich darin befunden haben, konnten röntgenkristallographisch als **16** bestimmt werden.

### 2.1.2.2 XANES-spektroskopische Untersuchung von 16

XANES-spektroskopische Untersuchungen konzentrieren sich auf den Vorkanten-Bereich, sowie auf den Kanten-Bereich. Bei XANES Messungen ist die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen wesentlich länger als bei EXFAS Messungen, wodurch auch deutlich weiter entfernte Atome einen Beitrag zum Gesamtspektrum leisten. Neben der räumlichen Struktur kann durch eine Analyse der Absorptionskante auch eine Aussage über die elektronische Struktur getroffen werden. Die XANES-Analyse auf Basis physikalischer Theorien ist nicht geschlossen mathematisch möglich, weswegen in dieser Arbeit die Fingerprint-Methode verwendet wird. Die Funktionsweise dieser Methode basiert auf dem Vergleich von XANES-Spektren unterschiedlicher Verbindungen, wodurch beispielsweise eine Aussage über den Oxidationszustand eines Atoms getroffen werden kann.<sup>[87,88]</sup>

## 2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern

In der Abbildung 2.7 sind die aggregierten Messdaten von acht 15 minütiger XANES Messungen dargestellt. Im Gegensatz zu den EXAFS-Messungen konnte hier keine Proben Degeneration festgestellt werden. Im Vorkanten Bereich ist keine Schulter sichtbar, daher wird nur der Kantenbereich genauer untersucht. Die genaue Position der Absorptionskante lässt sich zuverlässig über das Maximum der 1. Ableitung bestimmen (Abbildung 2.7).

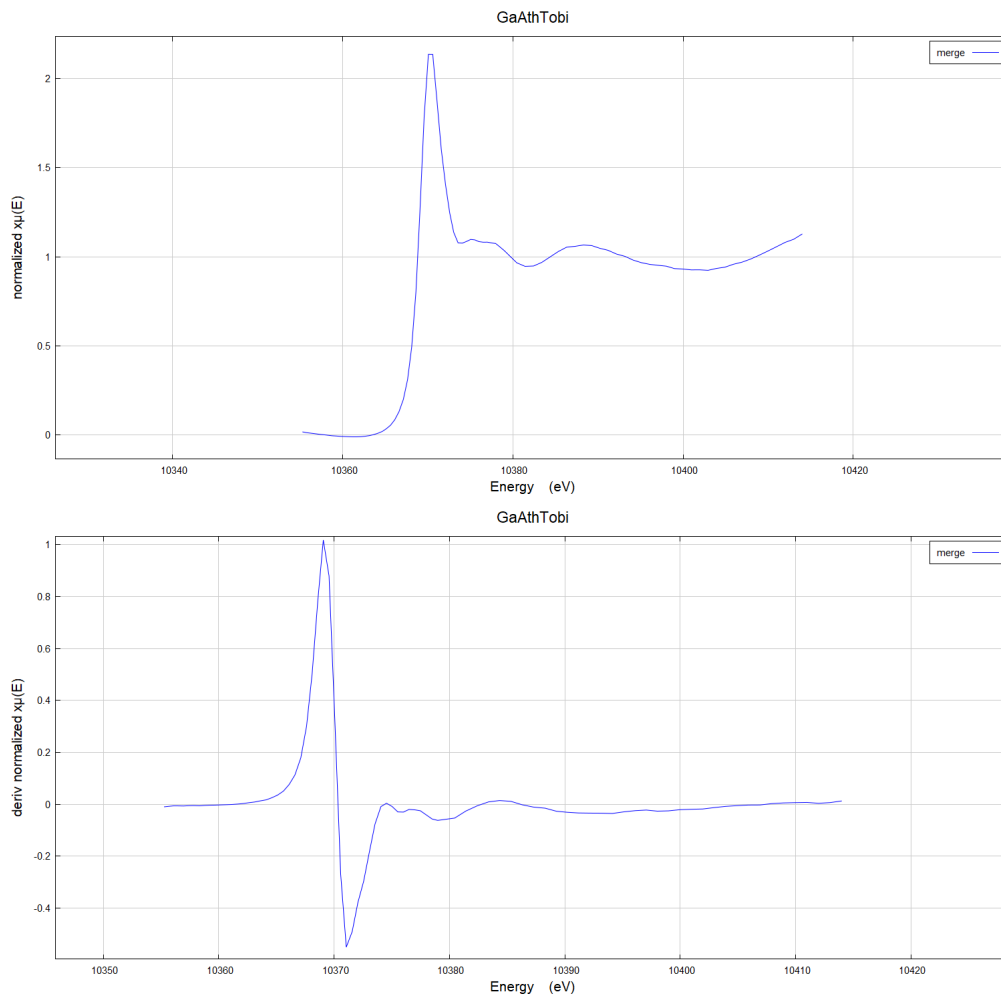


Abbildung 2.7: XANES-Bereich des Ga K-Absorptionsspektrum von **16** (oben) und 1. Ableitung des XANES-Bereich des Ga K-Absorptionsspektrum von **16** (unten).

Die XANES-Messungen zeigen, dass die Position der Absorptionskante bei 10369.1 eV liegt. Durch den Vergleich mit anderen Galliumverbindungen ist es nun möglich eine Aussage über den Oxidationszustand in **16** zu treffen. Für die vorliegende Untersuchung ist die Arbeit von Liu *et al.*<sup>[88]</sup> von Bedeutung. In Abbildung 2.8 ist eine Übersicht über den Zusammenhang zwischen der Position der Absorptionskante und der Oxidationsstufe von Gallium dargestellt. Die Abweichung von 2.1 eV zur Absorptionskante von elementarem Gallium lässt den Schluss zu, dass in **16** die

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Gallium-Atome in den Oxidationsstufen eins und/oder zwei vorliegen. Dies widerspricht Slattery *et al.*,<sup>[55]</sup> welche für das Trigallanat-Anion die Oxidationsstufen  $\text{Ga}^I\text{-Ga}^{III}\text{-Ga}^I$  vorhersagten. Die wahrscheinliche Oxidationsstufenverteilung ist statt dessen wie folgt:  $\text{Ga}^{II}\text{-Ga}^I\text{-Ga}^{II}$ . Dies ist somit analog zu  $[\text{Ga}_3\text{I}_5(\text{PEt}_3)_3]$ , welches von Schnöckel *et al.* charakterisiert wurde.<sup>[105]</sup> **16** ist somit das dreifache Lewis-Säure-Base-Addukt von Triflattanionen an  $[(\text{OTf})_2\text{Ga}^{II}\text{-Ga}^I(\text{OTf})\text{-Ga}^{II}(\text{OTf})_2]$ .

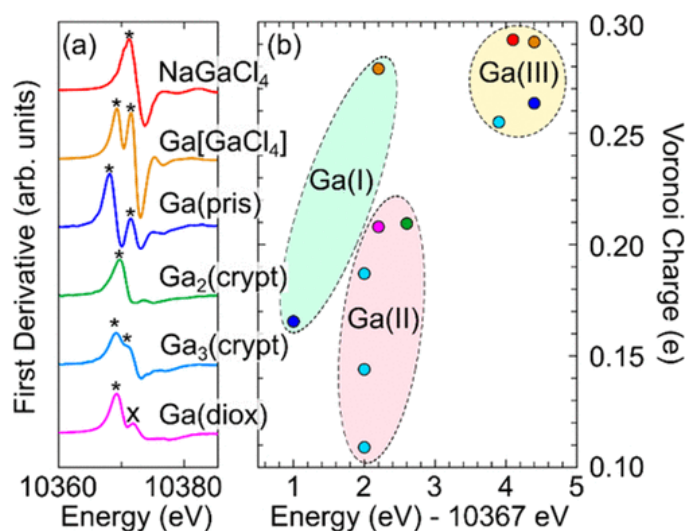


Abbildung 2.8: (a) Erste Ableitung von verschiedenen Gallium K-Kanten XAS Spektren. Die Maxima, welche mit den Oxidationsstufen korrelieren sind mit Asterisk gekennzeichnet. (b) Darstellung der Maxima (relativ zur metallischen Gallium Absorptionskante bei 10367 eV) im Vergleich mit dem berechneten Oxidationszustand. Die Farben in (b) stimmen mit den Farben der Spektren in (a) überein.

Die vorliegende Grafik wurde mit Genehmigung aus einer Veröffentlichung von Liu *et al.* übernommen.<sup>[88]</sup>

### 2.1.3 Sonochemische Oxidation von Gallium und durch andere Silbersalze und Ligandzugabe

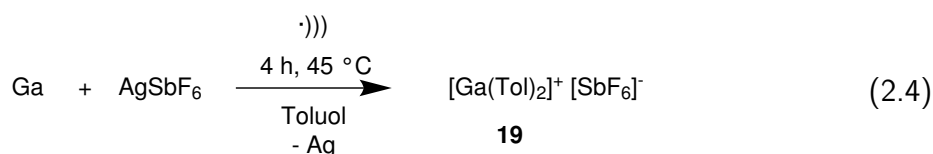
Die Oxidation von Gallium mit Silbertriflat unter sonochemischen Bedingungen führt zur Bildung verschiedener stabiler subvalenter Galliumspezies. Da die Anzahl der bisher bekannten stabilen subvalenten Galliumverbindungen begrenzt ist, werden im Folgenden anstelle von Silbertriflat andere Silbersalze eingesetzt, um neue subvalente Galliumspezies zu erhalten. Im Folgenden werden Reaktionen vorgestellt, bei denen vor der sonochemischen Behandlung Liganden hinzugegeben werden, um den Einfluss von Elektronendonatoren zu untersuchen. Es sei darauf hingewiesen, dass im Zuge der Untersuchungen an subvalenten Galliumverbindungen auch Gallium-Silber-Verbindungen isoliert werden konnten, die im Abschnitt 2.1.3.8 diskutiert werden.

## 2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern

Zur Anionenvariation wurden die folgenden Silbersalze eingesetzt: Silberchlorid, Silberfluorid, Silberhexafluoroantimonat, Silbertetrafluoroborat, Silberhexafluorophosphat und Silbertoluol-4-sulfonat.

### 2.1.3.1 Darstellung von **19**

Durch Anionenvariation kann eine weitere subvalente Gallium Spezies erhalten werden: **19** (Gleichung 2.4). Formal betrachtet ist **19** das Salz aus Gallium und der Supersäure Hexafluorantimonsäure, welche nach der Hammettschen Aciditätsfunktion die stärkste bekannte Säure ist.<sup>[106]</sup>



Wenn ein Reaktionsgemisch, bestehend aus elementarem Gallium, Silberhexafluoroantimonat und Toluol, sonochemisch behandelt wird, bildet sich bereits nach ungefähr 15 Minuten elementares Silber. Nach dem Ende der Reaktion wird das verbleibende elementare Gallium und das entstanden elementare Silber durch Filtration abgetrennt und das Filtrat wird wie in Abschnitt 2.1.1.2 beschrieben auf Silber-Ionen untersucht.

Nach einer Reaktionszeit von einer bzw. zwei Stunden ist das Filtrat gelblich und der Nachweis auf Silber-Ionen positiv. Ab vier Stunden Reaktionszeit, wird ein farbloses Filtrat erhalten, bei welchem der Nachweis auf Silber-Ionen negativ ist.

Dieses Filtrat wurde mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie weiter untersucht. Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind nur Signale von Toluol sichtbar. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sind vier Multipletts bei  $\delta = -129.75$ ,  $-129.94$ ,  $-130.30$  und  $-130.90$  ppm vorhanden. Die Multipletts entstehen durch die Kopplung der Fluor-Atome mit dem Antimon-Atom. Antimon hat zwei natürliche Isotope:  $^{121}\text{Sb}$  ( $I = 5/2$ ) und  $^{123}\text{Sb}$  ( $I = 7/2$ ). Das Vorhandensein von vier Signalen, bedeutet dass die Fluor-Atome nicht äquivalent sind, die Integrale der Multipletts stehen im Verhältnis von 12:1:2:2 ( $-129.75$ ,  $-129.94$ ,  $-130.30$  und  $-130.90$  ppm). Dies lässt sich als Hinweis darauf deuten, dass ein Fluor-Gallium Kontakt vorhanden ist. Dies hätte zur Folge, dass eine Antimon-Fluor Bindung schwächer und die gegenüberliegende Antimon-Fluor-Bindung dadurch stärker werden würde. Durch die Reduzierung der Symmetrie des  $[\text{SbF}_6]^-$ -Ions auf  $C_{2v}$  werden vier Signale erwartet.

Bour und Gandon *et al.* haben in ihrer Arbeit eine Gallium(III)-Spezies (**20**) mit einem  $[\text{SbF}_6]^-$  Anion mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR untersucht.<sup>[107]</sup> Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum konnte bei Raumtemperatur nur ein Signal bei  $\delta = -121.3$  ppm entdeckt werden. Die Fluor-Atome sind bei Raumtemperatur

## 2 Ergebnisse und Diskussion

äquivalent. Bei einer temperaturabhängigen NMR-Messung konnte bereits bei 280 K eine Aufspaltung in zwei Signale und bei 210 K in vier Signale beobachtet werden. Infolge der höheren Elektronendichte erfolgt der Austausch bei Ga(I)-Verbindungen im Allgemeinen langsamer als bei Ga(III)-Verbindungen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem für Gallium(I)hexafluoroantimonat aufgenommenen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum.<sup>[107]</sup>

Das Lösungsmittel des Filtrates wird reduziert und bei  $-32\text{ °C}$  bilden sich Kristalle von **19**.

### 2.1.3.2 Kristallstrukturanalys von **19**

**19** kristallisiert bei  $-32\text{ °C}$  aus konzentrierter Toluol-Lösung in Form von farblosen Quadern im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/m$  aus (Abbildung 2.9). Die Daten der Röntgenstrukturbestimmung weisen eine suboptimale Qualität auf, da die Streuung des Kristalls relativ gering ist.

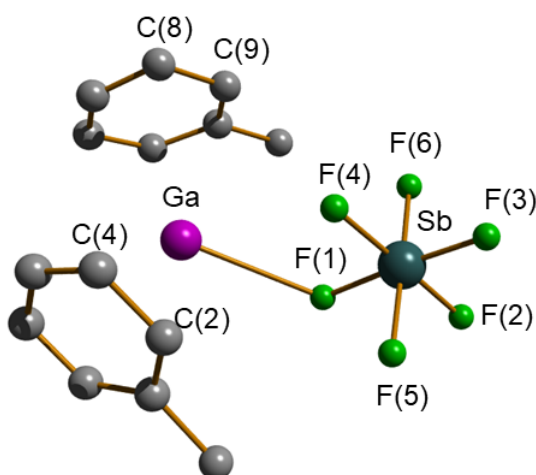


Abbildung 2.9: Ansicht von **19**. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga-F(1) 283(74), Sb-F(1) 187(3), Sb-F(2) 185(2), Sb-F(3) 173(3), Sb-F(4) 184(3), Sb-F(5) 188.2(16), Sb-F(6) 188.2(16), Ga-C(1) 306(9), Ga-C(4) 300(4), Ga-C(8) 306(9), Ga-C(11) 300(4), Ga-Tol 270(6), Tol-Ga-Tol  $133.25^\circ$ , F(1)-Sb-F(4)  $89.06^\circ$ , F(5)-Sb-F(6)  $179.11^\circ$ .

Bei **19** ist das Gallium-Kation von zwei Toluol-Molekülen koordiniert und als Gegenion liegt ein Hexafluoroantimonat-Anion vor. Der kürzeste Gallium-Fluor-Kontakt beträgt 283(74) pm, sehr viel länger als typische kovalente Gallium-Fluor-Bindungen (175 - 180 pm).<sup>[107,108]</sup> Eine ionische Gallium-Fluor-Bindung ist beispielsweise bei **20**<sup>[107]</sup> (Abbildung 2.10) vorzufinden mit 198 pm. Dies spricht bei **19** für eine ionische Bindung ohne direkten Ionen-Kontakt.

Beim Hexafluoroantimonat-Anion ist die längste Antimon-Fluor Bindung (Sb-F(1) 187(3) pm) jene bei der das Fluor Atom den kürzesten Abstand zum Gallium-Atom hat. Die übrigen

## 2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern

Antimon-Fluor Abstände variieren zwischen 173(3) und 188(2) pm, wobei der kürzeste Abstand auf der dem Gallium abgewandten Seite zu verzeichnen ist.

Auch bei **20** ist der größte Antimon-Fluor Abstand ( $d_{GaF} = 198(7)$  pm) bei dem Fluor-Atom vorzufinden, welches am nächsten zum Gallium-Atom liegt. Die F-Sb-F Winkel zwischen den äquatorialen Fluor-Atomen (F(2) und F(4)) und dem verbrückenden Fluor-Atom sind etwas kleiner als  $90^\circ$  ( $89.06^\circ$ ) und der Winkel zwischen F(6)-Sb-F(5) zeigt mit  $179.11^\circ$  eine leichte Verzerrung in Richtung des Gallium-Atoms. Die Abweichungen von den idealisierten Winkeln treten noch stärker bei **20** ( $86.8^\circ$  bzw.  $178.03^\circ$ ) auf. Bour und Gandon *et al.* erklären dies durch einen erhöhten *s*-Charakter des Antimons.<sup>[107]</sup> Die durch die Kristallstruktur erhaltene Geometrie des Hexafluoroantimonat-Anions stimmt mit den Deutungen aus dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum überein.

Das Gallium-Kation hat einen Abstand von 270.6 pm zum Zentrum der koordinierenden Toluol-Moleküle. Dieser Abstand ist 10-15 pm kürzer als bei anderen zweifach koordinierten Galliumkationen<sup>[55,99]</sup> und 1.5 pm länger als bei dem einfach koordiniertem Toluol Galliumkation bei **17**. Die Koordination von Arenen an Gallium(I)-Kationen wurde bereits unter 2.1.1.3 diskutiert. Die Konformation der Toluol-Moleküle entspricht hierbei der ekliptischen Konformation von  $[\text{Ga}(\text{Tol})_2]^+$ <sub>DFTa</sub>.

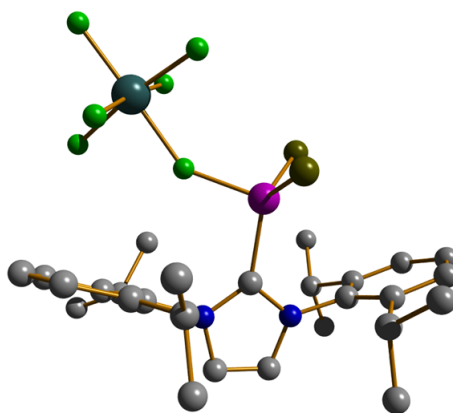


Abbildung 2.10: Ansicht von **20**. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.<sup>[107]</sup>

### 2.1.3.3 Donor stabilisierte Subvalente Galliumverbindungen

Die Variation der Anionen resultierte lediglich in der Isolierung einer einzigen neuen subvalenten Gallium-Verbindung. Im nächsten Schritt werden verschiedene Elektronendonoren zu Gallium, Toluol und den Silbersalzen vor der sonochemischen Behandlung hinzugefügt. Es werden Triethylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und Triphenylphosphan als Donoren getestet. Die Zugabe von Triethylamin führt zu keinen neuen Verbindungen, aber beim Einsatz

## 2 Ergebnisse und Diskussion

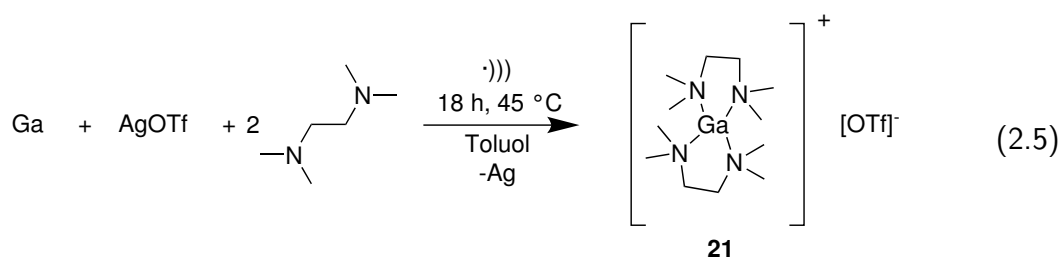
mit Silbertriflat wird nur **17** als Produkt erhalten, unabhängig von der Menge des verwendeten Lösungsmittels.

Im Abschnitt 2.1.1.2 wurde diskutiert, dass die Produktkonzentration nach der Filtration bestimmt, ob **16** oder **17** gebildet wird. Wird die Reaktion bei einer Konzentration durchgeführt, bei der normalerweise nur zu **16** als Produkt entsteht, und wird zusätzlich Triethylamin hinzugegeben, so bildet sich nur **17**. Triethylamin hat nachweislich Einfluss auf die Produktbildung, aber es kristallisiert nicht mit dem Produkt **17** aus. Wenn bei Reaktionen das Reaktionsverhalten von nackten Galliumatomen untersucht werden soll, dürfen keine Elektronendonatoren vorhanden sein, da bei **17** im Gegensatz zu **16** keine nackten Galliumatome vorhanden sind.

### 2.1.3.4 TMEDA stabilisiertes Galliumtriflat

Bei der Zugabe von äquivalenten Mengen TMEDA zu Silbertriflat, Gallium und Toluol, wird nur **17** erhalten. Auch eine Variation der Lösungsmittelmenge führt nur zur Bildung von **17**. Dies bestätigt die Annahme, dass durch Zugabe eines Elektronendonors nur **17**, anstatt **16** gebildet wird.

Wenn während der Reaktionsführung TMEDA im starken Überschuss (mehr als 10 äq.) hinzugegeben wird, kann nach einer 18-stündigen sonochemischen Behandlung und anschließender Filtration **21** als Produkt (Gleichung 2.5) isoliert werden. Ein  $\text{Ag}^+$ -Ionen Nachweis aus dem Filtrat fällt negativ aus. Die Bildung von elementarem Silber während der sonochemischen Behandlung ist erst nach ca. einer Stunde zu beobachten.



**21** kristallisiert aus Toluol bei  $-32^\circ\text{C}$  aus und die Kristalle werden mittels Röntgendiffraktometrie vermessen. Das Filtrat des Reaktionsgemisches wird mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie untersucht. Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind nur Signale von TMEDA sichtbar. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ist ein einziges Signal bei  $\delta = -78.7$  ppm vorzufinden. Dies entspricht der Verschiebung bei anderen Gallium-Triflaten.<sup>[55,65,109]</sup>

### 2.1.3.5 Kristallstrukturanalyse von **21**

**21** kristallisiert bei  $-32^{\circ}\text{C}$  aus konzentrierter Toluol Lösung in Form von farblosen Platten im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe Cc. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.11 wiedergegeben.

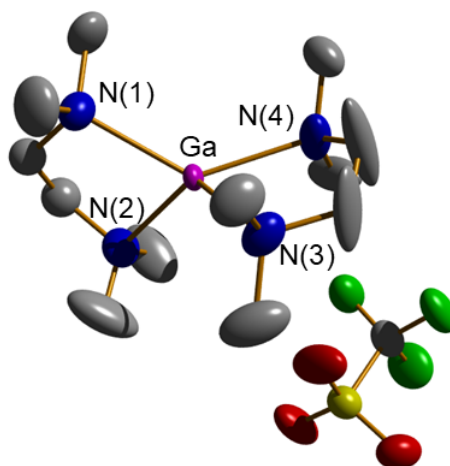


Abbildung 2.11: Ansicht von **21**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga-N(1) 234.0(10), Ga-N(2) 236.4(9), Ga-N(3) 233.7(10), Ga-N(4) 238.1(10), N(1)-Ga-N(2)  $78.7(4)^{\circ}$ , N(1)-Ga-N(3)  $132.4(4)^{\circ}$ , N(1)-Ga-N(4)  $123.9(3)^{\circ}$ , N(3)-Ga-N(4)  $79.2(4)^{\circ}$ .

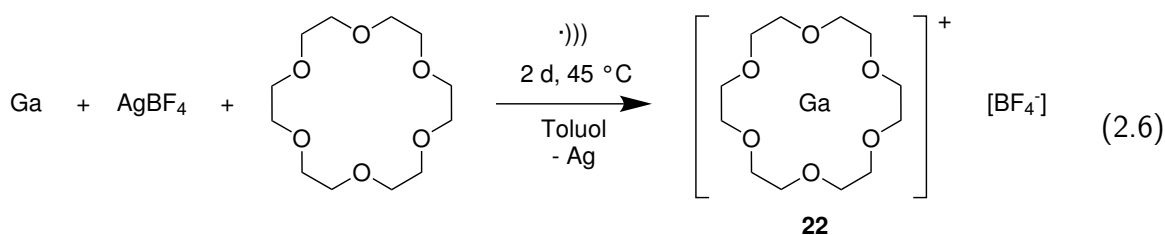
Bei **21** ist das Gallium-Atom tetraedrisch von Stickstoff-Atomen umgeben. Jeweils zwei der Stickstoff-Atome gehören zu einer der TMEDA-Einheiten. Bei beiden TMEDA-Einheiten existiert eine kürzere (234.0(10) und 233.7(10) pm) und eine etwas längere (236.4(9) und 238.7(10) pm) Gallium-Stickstoff Bindung. Diese koordinierende Gallium-Stickstoff-Bindungen sind im erwarteten Bereich (210-240 pm) bei tetravalenten Galliumverbindungen.<sup>[110,111]</sup>

Die Winkel N(1)-Ga-N(2) und N(3)-Ga-N(4) sind sich mit  $78.7^{\circ}$  und  $79.2^{\circ}$  sehr ähnlich. Anhand des Diederwinkels N(1)-N(2)-N(3)-N(4) ( $80.3^{\circ}$ ) zeigt sich, dass die beiden TMEDA-Einheiten annähernd im rechten Winkel zueinander stehen. Die TMEDA-Einheiten schirmen das Gallium-Kation von dem Triflat-Anion ab. Der kürzeste Abstand zwischen Anion und Kation beträgt 439.6 pm. Bei dem mit [18]Krone-6-Ether stabilisierten  $[\text{Ga}(\text{18Krone-6})(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ <sup>[57]</sup> ist das Gallium-Kation ebenfalls abgeschirmt, im Gegensatz dazu liegt bei dem mit [18]Krone-6-Ether stabilisierten Galliumtriflat **18**<sup>[55]</sup> ein direkter Ionenkontakt vor.  $[\text{Ga}]^+$ -Kationen liegen entweder im direkten Kontakt zum Anion vor oder werden durch ein Donormolekül von diesem abgeschirmt.

### 2.1.3.6 Darstellung eines mit [18]Krone-6-Ether stabilisierten Gallium(I)tetrafluoroborats

Die Oxidation von Gallium mit Silbertetrafluoroborat findet unter den in dieser Arbeit eingesetzten sonochemischen Bedingungen nicht statt. Sofern jedoch [18]Krone-6-Ether im Überschuss gemeinsam mit Gallium, Silbertetrafluoroborat und Toluol in ein Schlenkrohr gegeben wird, ist nach ungefähr drei Stunden sonochemischer Behandlung die erste Bildung von elementarem Silber zu beobachten. Nach zwei Tagen wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat eingedunstet, wodurch Kristalle von **22** isoliert werden können ( Gleichung 2.6).

Das Filtrat des Reaktionsgemisches wird mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind nur Signale des Kroneethers sichtbar. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sind drei Multipllett Signale bei  $\delta = -148.53$ ,  $-148.95$  und  $-151.79$  ppm vorzufinden. Die Verschiebung der Signale ist im erwarteten Bereich für ein  $[\text{BF}_4]^-$ -Anion.<sup>[107]</sup> Die Aufspaltung zeigt eine Inäquivalenz der Fluor-Atome.



### 2.1.3.7 Kristallstrukturanalyse von **22**

**22** kristallisiert bei  $-32^{\circ}\text{C}$  aus konzentrierter Toluol Lösung in Form von farblosen Kristallen im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.12 wiedergegeben.

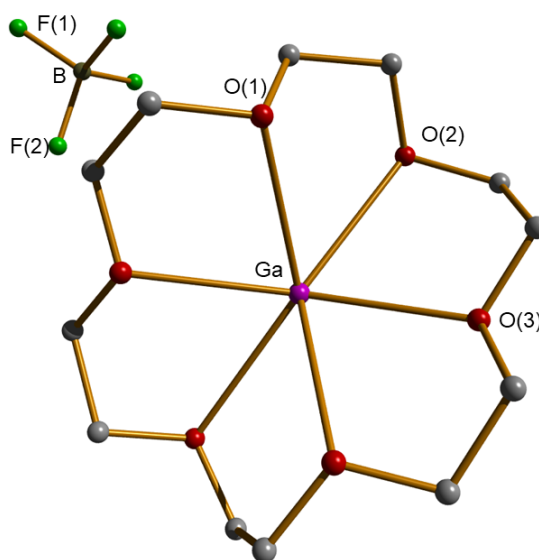


Abbildung 2.12: Ansicht von **22**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga-O(1) 259.(2), Ga-O(2) 272.(5), Ga-O(3) 248.(3), B-F(1) 137.3(13), B-F(2) 140.1(13), O(1)-Ga-O(2)  $64.0(9)^{\circ}$ , O(2)-Ga-O(3)  $66.7(2)^{\circ}$ , F(1)-B-F(2)  $109.4(6)^{\circ}$ .

Bei **22** befindet sich das Gallium-Kation in der Mitte eines [18]Krone-6-Ethers. Das Fluoroborat-Anion hat keinen direkten Kontakt zum Kation, der Abstand zwischen dem Gallium-Atom und dem nächsten Fluor-Atom ist größer als 500 pm. Bei dem Fluoroborat-Anion sind die Bor-Fluor Bindungslängen (zwischen 137.3 und 140.1 pm) im erwarteten Bereich und die Fluor-Atome umgeben das Bor-Atom perfekt tetraedrisch. Die Gallium-Sauerstoff-Bindungen sind im Durchschnitt mit 260 pm ungefähr 24 pm kürzer als bei dem mit [18]Krone-6-Ether stabilisierten Galliumtriflat **18**.<sup>[55]</sup> Die stärkere Koordination des [18]Krone-6-Ethers bei **22** kann über den Abstand des Fluoroborat-Anion zum Gallium-Kation erklärt werden. Bei dem mit [18]Krone-6-Ether stabilisierten  $[\text{Ga}(\text{18Krone-6})(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ <sup>[57]</sup> ist die Gallium-Sauerstoff Bindung, mit im Schnitt 280 pm, länger als bei **22**, aber 4 pm kürzer als bei **18**, und somit im erwarteten Bereich.

Im Gegensatz zu **18** bilden die Sauerstoff-Atome bei **22** aufgrund der kürzeren Bindungslängen keine Ebene mit dem Gallium-Atom. Neben den Kristallen von **22** konnten Kristalle von

## 2 Ergebnisse und Diskussion

**23** isoliert werden (Abbildung 2.13). Bei **23** liegt ein  $[\text{BF}_4]^-$ -Anion vor, und als Kation ein [18]Krone-6-Ether, bei dem eine  $\text{BF}_3$  Einheit an einem der Sauerstoff-Atome des Kronenether addiert hat. Eine solche Splatung einer Bor-Fluor Bindung ist bei Übergangsmetallen mit  $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen bekannt.<sup>[112,113]</sup>

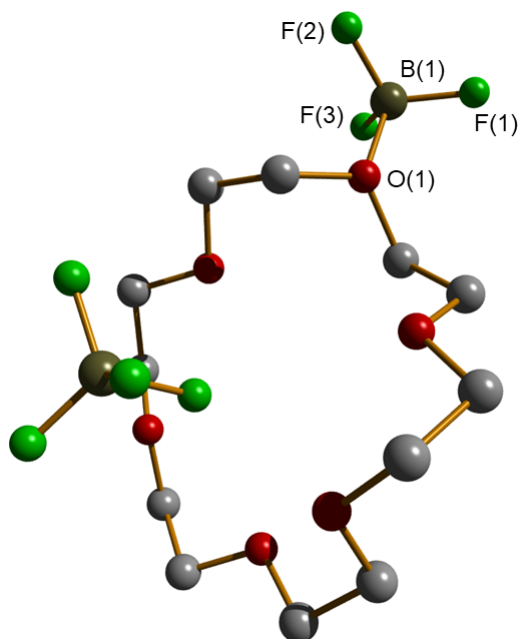


Abbildung 2.13: Struktur von **23**. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: B(1)-O(1) 157.5(3), B(1)-F(1) 136.1(3), B(1)-F(2) 136.1(3), B(1)-F(3) 135.5(3).

### 2.1.3.8 Subvalente Gallium-Silber-Verbindungen

Da bei der Synthese von **16** wiederholt statt eines farblosen Filtrates ein tief-oranges Filtrat erhalten wurde, wird dieses näher untersucht. Nachweise von Silber-Ionen sind bei der orangen Lösung positiv. Nach der Reduktion des Volumen des Lösungsmittels und Lagerung bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  bilden sich Kristalle von **24** (Abbildung 2.14). Die Bildung von **24** ist bereits bekannt<sup>[55]</sup> und die genaueren Bedingungen, die zur Bildung führen, werden im folgenden untersucht. Auf die Kristallstruktur von **24** wird nur kurz eingegangen, da diese bereits bekannt ist.

## 2.1 Subvalente Galliumquellen als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Galliumclustern

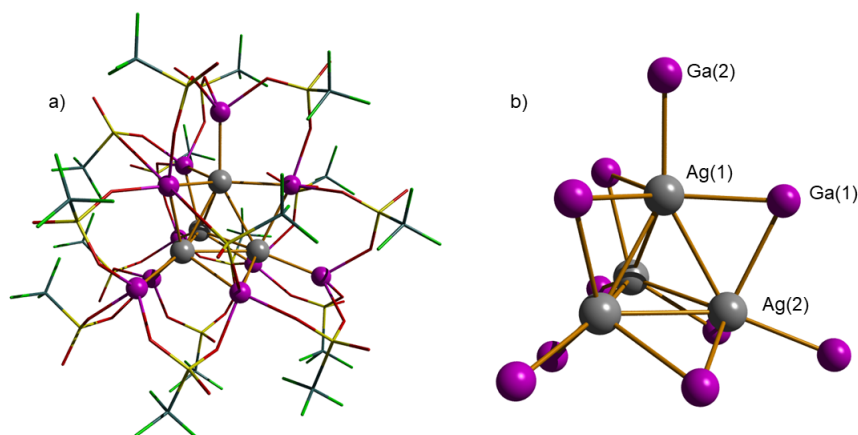


Abbildung 2.14: Struktur des Cluster Anions von **24**, a) Darstellung des gesamten Anions, Triflato-Gruppen sind als Strichverbindungen gezeigt und b) Darstellung des Gallium- und Silber-Kerns. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ag(1)-Ag(2) 287.4, Ag(1)-Ga(1) 257.6, Ag(2)-Ga(1) 267.4, Ag(1)-Ga(2) 246.5.

Es zeigt sich keine Korrelation zwischen der Dauer der sonochemischen Behandlung und der Bildung von **24** statt **16**. Sowohl nach einer Stunde als auch nach über 24 Stunden können beide Produkte erhalten werden. Jedoch fiel auf, dass wenn der Wasserstand des Ultraschallbades unter der optimalen Füllhöhe liegt, ein vermehrtes Auftreten von **24** beobachtet werden kann. Eine mögliche Erklärung hierbei ist, dass bei nicht optimaler Füllhöhe des Ultraschallbades die Resonanzfrequenz beeinträchtigt wird und somit nicht genügend Energie zur Bildung von **16** zugeführt wird.

Eine Steigerung der Wahrscheinlichkeit zur Bildung von **24** kann auch beobachtet werden, wenn ein Reaktionskolben nicht an einem Frequenzmaximum im Ultraschallbad platziert wird. **24** ist ein Salz, welches aus zwei  $[\text{Ga}(\text{ToI})_2]^+$  Kationen und einem Gallium-Silber Cluster-Anion besteht. Bei den Kationen von **24** liegt der Abstand der Gallium-Atome zu den Zentren der Toluolringen zwischen 279.0 und 293.6 pm. Diese Abstände sind im Schnitt 1.5 pm länger als bei **16**. Das Kation besteht aus einem  $[\text{Ag}_4]^{4+}$ -Tetraeder, bei welchem die Ecken von  $[\text{Ga}(\text{OTf})_4]^-$ -Einheiten verbrückt werden. An jeder Ecke des Tetraeders ist darüber hinaus eine  $[\text{Ga}(\text{OTf})_3]^{2-}$ -Einheit gebunden. Der Abstand der Silber-Atome zu den verbrückenden Gallium-Atome ist zwischen 10-20 pm länger als bei den nicht verbrückenden Gallium-Atomen. Sowohl das  $[\text{Ag}_4]^{4+}$  Strukturelement,<sup>[114,115]</sup> als auch das  $[\text{Ga}(\text{OTf})_3]^{2-}$  Strukturelement<sup>[116]</sup> sind bereits bekannt.

Es ist möglich das **24** ein Intermediat zur Bildung von **16** ist, dafür würde neben dem bereits gebildeten  $[\text{Ga}(\text{ToI})_2]^+$  Kations auch die bis dahin noch nicht vollständig abgelaufene Oxidation des Galliums bzw. Reduktion des Silbers, sprechen.

Bei Versuchswiederholungen mit reduziertem Wasserbadstand und erhöhter Silbertriflat Konzen-

## 2 Ergebnisse und Diskussion

tration, sodass normalerweise **17** gebildet wird, kann eine weitere Verbindung isoliert werden, **25** (Abbildung 2.15). Das Kation bei **25** besteht aus einem Silber-Ion, welches von drei Toluol-Molekülen  $\mu^2$ -koordiniert wird. Der Abstand zwischen dem Silber-Ion und den Toluol-Molekülen liegt zwischen 282.9 und 294.5 pm. Ein solches Koordinations Verhalten von Toluol an Silber ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben.<sup>[117]</sup>

Die Methylgruppen der Toluol-Ringe sind zum maximalen Abstand vom Anion ausgerichtet. Ein Sauerstoff-Atom einer der Triflato-Gruppen ist mit einem Abstand von 252.5 pm direkt auf das Silber-Atom gerichtet. Bei dem Anion  $[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  ist das Gallium-Atom oktaedrisch von Sauerstoff-Atomen koordiniert. Die Sauerstoff-Atome, die zu den Triflato-Einheiten gehören, bilden eine Ebene und die Gallium-Sauerstoff Abstände variieren hierbei zwischen 194.2 bis zu 200.8 pm. Neben den Triflato-Gruppen sind zwei Wasser-Moleküle an das Gallium-Atom mit einem Gallium-Sauerstoff Abstand von 192.2 bzw. 192.4 pm koordiniert.

Da Silbertriflat sich hygroskopisch verhält, wurde das Wasser vermutlich dadurch in die Schlenk-Reaktionsumgebung eingeschleppt. Ein ähnliches Anion wurde von Dr. Annekathrin Seifert in ihrer Dissertation beschrieben ( $[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{THF})_2]^-$ ).<sup>[40]</sup> Die Abstände und die Geometrie der an das Gallium koordinierten Triflato-Einheiten stimmen mit der Struktur von **25** überein. Die thf-Einheiten sind jedoch mit 207 pm weiter entfernt als die Wasser Einheiten bei **25**.

Es ist unwahrscheinlich, dass **25** ein Intermediat zur Bildung von **17** ist, denn dafür müsste das Gallium(III) reduziert werden.

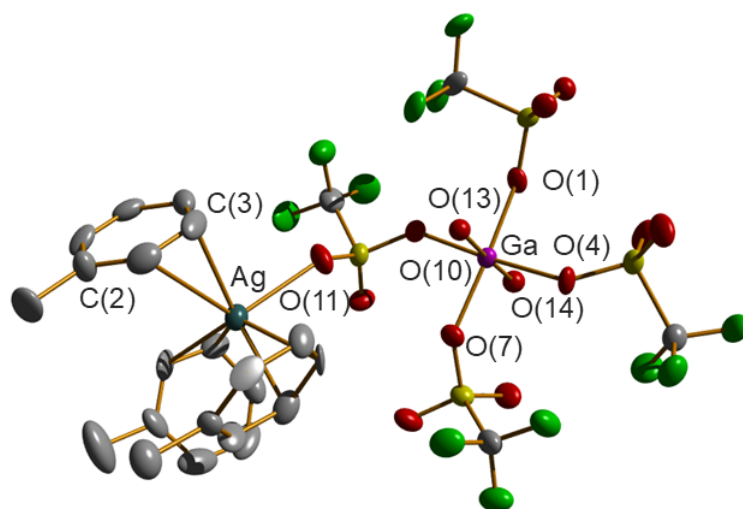


Abbildung 2.15: Ansicht von **25**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ag-O(11) 252.0(8), Ag-C(2) 243.3(14), Ag-C(3) 259.6(12), Ga-O(1) 195.2(8), Ga-O(4) 200.6(7), Ga-O(7) 196.2(8), Ga-O(10) 194.1(8), Ga-O(13) 192.2(8), Ga-O(14) 192.9(8).

#### 2.1.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Es konnten die Reaktionsbedingungen bestimmt werden, unter denen bei der Oxidation von Gallium mit Silbertriflat die Produkte **16** oder **17** entstehen. Es ergaben sich Hinweise auf eine nicht identifizierte Galliumtriflat-Spezies, aus der sich je nach Konzentration **16** oder **17** bilden kann. Eine Lösung von **16** in Toluol wurde mittels XANES- und EXAFS-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass **16** in Lösung in der gleichen Struktur vorliegt wie im Festkörper. Weiterhin konnte ausgeschlossen werden, dass bei **16** ein Gallium-Atom in der Oxidationsstufe (III) vorliegt. Daraus wurde geschlossen, dass im Trigallanat-Anion die Gallium-Atome in den Oxidationsstufen  $\text{Ga}^{II}$ - $\text{Ga}^I$ - $\text{Ga}^{II}$  vorliegen.

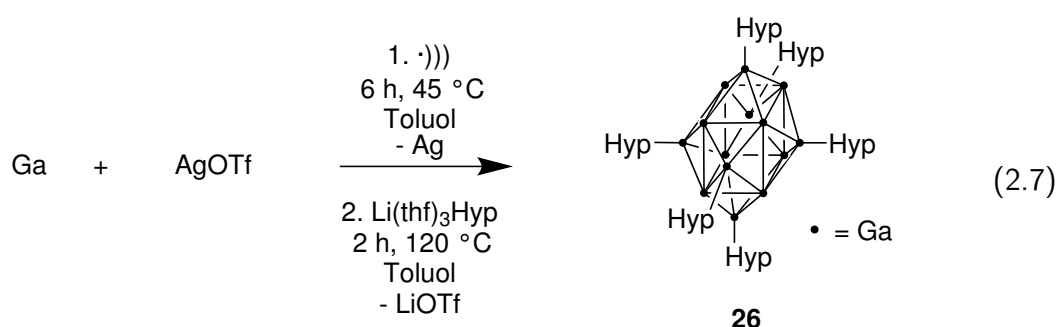
Durch Variation der eingesetzten Silbersalze und Zugabe von Liganden konnten bei der sonochemischen Oxidation von Gallium erstmals die subvalenten Galliumverbindungen **19**, **21** und **22** isoliert und charakterisiert werden. Bei **19** liegt ein direkter Kontakt des Hexafluoroantimonat-Anions mit dem Gallium(I)-Kation vor. Das Kation wird zusätzlich durch zwei Toluol-Moleküle stabilisiert. Die Kristallstrukturanalyse von **21** zeigt, dass das Gallium(I)-Kation tetraedisch durch zwei TMEDA-Moleküle koordiniert ist und dass kein Kontakt zum Triflat-Anion besteht. Bei **22** ist das Gallium(I)-Kation durch einen [18]Krone-6-Ether stabilisiert und auch hier besteht kein Kontakt zum Fluoroborat-Anion.

Die Bildung des bimetallischen Gallium-Silber-Clusters **24** als mögliches Intermediat bei der Darstellung von **16** bzw. **17** wurde untersucht. Außerdem wurde **25** erstmalig dargestellt. Bei **25** ist ein Silber-Kation von drei Toluol-Molekülen  $\eta^2$  koordiniert. Das Anion besteht aus einem Gallium-Atom, das quadratisch planar von vier Triflato-Gruppen koordiniert wird. Zwei Wasser-Moleküle koordinieren ebenfalls an das Gallium-Atom wodurch eine oktaedrische Koordination entsteht.

## 2.2 Tetradecagallium-Cluster

Die in dieser Arbeit untersuchten Gallium-Triflate sollen für die Synthese von Clustern verwendet werden. Für die Darstellung von Galliumclustern eignen sich raumerfüllende Substituenten. Für die Darstellung von Galliumclustern haben sich insbesondere lithiierte Silane als nukleophile Ausgangsverbindungen bewährt, wie bereits im Kapitel 1.1 erläutert.<sup>[3,64,118,119]</sup>

Durch Umsetzung von Hypersilyllithium ( $\text{Li}(\text{thf})_3(\text{Hyp})$ ) mit frisch hergestellten Gallium-Triflat und Erhitzen für zwei Stunden bis zum Rückfluss erhält man den Tetradecagallium-Cluster **26** (2.7).



Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Druckverminderung und anschließenden Extraktion mit *n*-Hexan können rote Kristalle von **26** gewonnen werden. Die Kristalle werden mittels Röntgendiffraktometrie vermessen und das Filtrat mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Im Rahmen der Messung von UV/Vis-Spektren zeigte sich, dass der Cluster sich während der Messung zersetzt. Eine lichtgeschützte Lagerung des Clusters ist daher erforderlich. Eine massenspektrometrische Untersuchung lieferte keine eindeutigen Ergebnisse hinsichtlich der Zuordnung der Fragmente zum Cluster. Wiederholte Experimente mit zuvor isoliertem **16** oder **17** führen zu keinem isolierbaren Produkt, jedoch deutet die violette Extraktionslösung auf  $[\text{Ga}_4\text{hyp}_4]$  hin.<sup>[64]</sup>

### 2.2.1 Kristallstrukturanalyse von 26

**26** kristallisiert bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  aus konzentrierter *n*-Hexan-Lösung in Form von dunkelroten Kristallen im trigonalen Kristallsystem der Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.16 wiedergegeben.

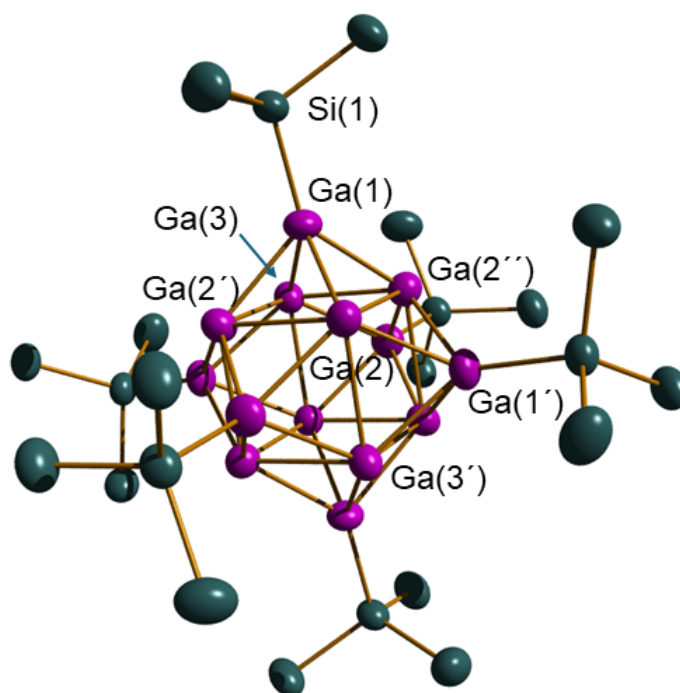


Abbildung 2.16: Ansicht des Clusters **26**. Thermische Ellipsoide entsprechen 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga(1)-Ga(2) 262.68(2), Ga(2)-Ga(3) 282.32(3), Ga(1)-Si(1) 238.95(5), Ga(1)-Ga(3) 261.65(3), Ga(1)-Ga(2') 259.07(3), Ga(1)-Ga(2'') 262.56(3).

Die Kristallstrukturanalyse von **26** zeigt, einen neutralen Tetradecagallium-Cluster mit  $\bar{3}$ -Symmetrie. Der Kern des Clusters besteht aus einem leicht verzerrten Würfel aus acht Gallium-Atomen mit einer Kantenlänge ( $y$ ) zwischen 282.30(1) bis 283.50(1) pm und mit nahezu rechten Winkeln (Ga-Ga-Ga Winkel =  $89.386(1)^\circ$  bis  $90.371(1)^\circ$ ). Jede der sechs Flächen des Würfels wird von einem Gallium-Atom überkappt, an welchem eine Hypersilyl-Gruppe gebunden ist. Die Kantenlänge ( $x$ ) der Dreiecksflächen liegt zwischen 259.04(1) und 262.67(1) pm und ist somit signifikant kürzer als die Kantenlängen des Würfels.

Das Ga<sub>14</sub>-Gerüst bildet einen vollständig überkappten Würfel, wobei eine Ähnlichkeit zur Struktur eines Tetrakishehexaeders festzustellen ist. Ein Tetrakishehexader ist allerdings so definiert dass  $x$  maximal 0.75  $y$  sein darf. Bei **26** ist  $x = 0.92 y$  und somit zu lang. Das Ga<sub>14</sub> Grundgerüst ist statt dessen als Sternkörper zu bezeichnen (Abbildung 2.17).

Wenn die Gallium-Gallium-Bindungen des Würfels nicht beachtet werden, sondern nur die kürzen Bindungen zu den Gallium-Hypersilyl-Einheiten, dann erinnert die Struktur an einen Rhombendodekaeder. Allerdings sind die rhombenförmigen Flächen nicht planar, der Ga(1)-Ga(2)-Ga(1')-Ga(2'') Torsionswinkel beträgt  $9.67^\circ$ .

## 2 Ergebnisse und Diskussion

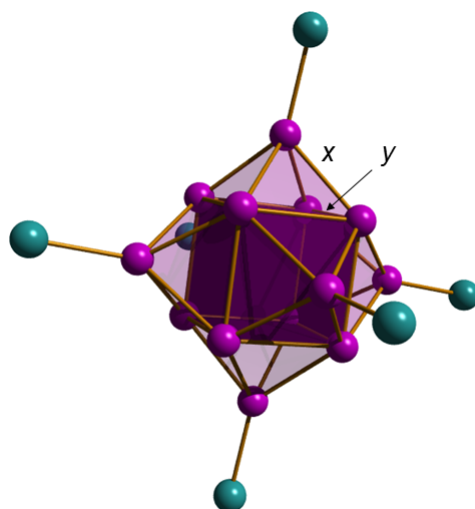


Abbildung 2.17: Ansicht des Clusters **26**. Der vollständig überkappte Würfel ist farblich gekennzeichnet. Die Kanten sind mit  $x$  und  $y$  beschriftet. Die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

Bei einer Betrachtung des Gallium-Grundgerüsts zeigt sich, dass dieses eine  $O_h$ -Symmetrie aufweist. Allerdings weisen die Hypersilyl-Substituenten selbst nur eine  $C_3$ -Achse auf, wodurch die Symmetrie des gesamten Clusters zu  $S_6$  ( $\bar{3}$ ) erniedrigt wird. Des Weiteren sind die Hypersilyl-Gruppen nicht orthogonal zu den Flächen des Würfels orientiert, sondern weisen eine Abweichung von  $6.9^\circ$  auf. Eine ähnliche Abweichung wurde bereits bei anderen Galliumclustern festgestellt.<sup>[3,40,65]</sup> Die Länge der Gallium-Silicium-Bindung ( $238.95(5)$  pm) befindet sich im üblichen Bereich für Gallium-Silicium Einfach-Bindungen.<sup>[3,33,64]</sup>

Ein *closo*-Polyeder mit 14 Ecken würde gemäß der Wade-Regel 15 SEP benötigen.<sup>[34,35,120]</sup> Als Beispiel sei der  $[\text{Ge}_{14}]^{2-}$ -Cluster aufgeführt, welcher ebenfalls als ein vollständig überkappter Würfel beschrieben werden kann, allerdings mit den Kantenlängen  $x = 253.7$  pm und  $y = 296.3$  pm.<sup>[121]</sup> Das Verhältnis von  $x$  zu  $y$  beträgt 0.86, wodurch sich ebenfalls ein Sternkörper ergibt. Im Gegensatz dazu weisen Cluster in der Boran-Chemie zweifach überkappte hexagonale Antiprismen in der Symmetrie  $D_{6d}$  auf.<sup>[122]</sup>

Der  $\text{Ga}_{14}$ -Kern von **26** verfügt über 18 Elektronenpaare, von denen zehn als SEP und die verbleibenden acht als formal freie Elektronenpaare an den nackten Gallium-Atomen vorliegen. Letztere könnten auch für die Cluster-Bindungen benutzt werden. **26** folgt demnach nicht den Wade Regeln.<sup>[34,35,43,44,120,123]</sup>

Unter Verwendung der Lipscomb Elektronenzählregeln für Elektronmangel-Cluster,<sup>[124]</sup> erlauben die 36 Elektronen und 50 Valenzorbitale [ $14 \cdot 3 e^-$  (Ga) +  $6 e^-$  (Silylgruppen) -  $12 e^-$  (Ga-Si-Bindungen)] insgesamt vier Gallium-Gallium zwei-Zentren-zwei-Elektronen ( $2ce$ )-Bindungen und 14 Gallium-Gallium-Gallium  $3c2e$ -Bindungen. In der (styx) Nomenklatur wird **26** als (0 14 4 6)

beschrieben.<sup>[124]</sup>

Das Cluster-Grundgerüst enthält 14 Gallium-Atome und lediglich sechs Substituenten, dies spricht dafür dass **26** ein metalloider Cluster ist.<sup>[6,7]</sup> Metalloide Cluster weisen häufig Strukturelemente der zugrunde liegenden Metallmodifikationen auf.<sup>[7]</sup> Gallium ist bekannt für seine Vielzahl an elementaren Modifikationen, wie in Kapitel 1.1 aufgeführt. Der direkte Vergleich von **26** mit diesen zeigt, dass **26** Strukturmerkmale der Gallium-III Hochdruckmodifikation aufweist, welche in Abbildung 2.18 gezeigt ist.

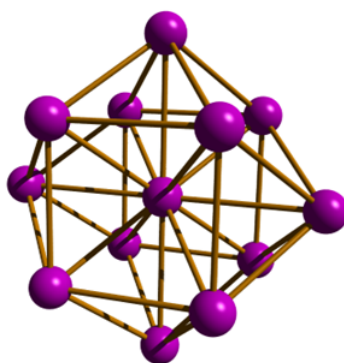


Abbildung 2.18: Die elementare Gallium-III Hochdruckmodifikation.<sup>[125]</sup>

Anstatt eines Würfels ist die Grundstruktur bei Gallium-III die eines rechteckigen Prismas mit einem zentralen Gallium-Atom in der Mitte. Bei **26** beträgt die Kantenlängen des verzerrten Würfels zwischen 282.3 und 283.5 pm, während bei der Gallium-III Hochdruckmodifikation die Kanten zwischen 281.3 und 445.2 pm variieren. **26** ist strukturell verwandt zu dem  $[\text{Ga}_{13}\text{R}_6]^-$ -Cluster **27** (Abbildung 2.20d), bei welchem sieben Gallium-Atome einen verzerrten Würfel bilden.<sup>[3]</sup> Die nicht besetzte Würfecke wird von drei Gallium-Hyp Einheiten aufgefüllt. Die drei vollständigen Flächen des Würfels sind jeweils von den anderen drei Gallium-Hyp Einheiten überkappt. Die Kanten des unvollständigen Gallium Würfels (y) sind zwischen 265.3 und 292.7 pm lang und der Abstand der überkappenden Gallium-Atome zu den Kanten des unvollständigen Würfels (x) beträgt zwischen 248.4 und 277.9 ppm.

Beim Vergleich der Kantenlängen (x und y) von **26** und **27** fällt auf, dass bei **27** sowohl die kürzesten als auch die längsten jeweiligen Kanten aufweist. Bei **27** sind die Gallium-Silicium-Bindungen zwischen 239.4 und 247.0 pm lang, wobei die Würfelflächen der überkappenden Ga-Hyp Einheiten, sehr ähnliche Gallium-Silicium Abstände aufweisen wie bei **26**. Bei den drei Ga-Hyp Einheiten, welche die nicht besetzte Ecke auffüllen sind die Gallium-Silicium-Bindungen signifikant länger.

Formal würde die Addition es  $\text{Ga}^+$ -Ions zu einem Angriff auf die drei zusammenstehenden Ga-Hyp Einheiten führen. Somit wäre der Würfel vervollständigt und die drei Ga-Hyp Gruppen

## 2 Ergebnisse und Diskussion

würden verschoben werden. Es würde die Struktur von **26** erhalten werden. Dieses strukturelle Vorgehen zur Beschreibung von topologischen Beziehungen von Clustern wurde bei dem  $[\text{Ga}_9\text{R}_6]^-$  Cluster vorgeschlagen. Bei diesem greift ein  $\text{Ga}^+$ -Ion an der  $\text{RGa-Ga-GaR}$  Einheit an und eine Ecke des  $[\text{Ga}_6\text{R}_4]$ -Kernes wird verbrückt. Dadurch wird die Struktur von  $[\text{Ga}_{10}\text{R}_6]$  erhalten.  $[\text{Ga}_9\text{R}_6]^-$  leitet sich formal von der Addition eines  $\text{Ga}^+$  Ion zu der verbrückenden  $\text{RGa-GaR}$ -Einheit in  $[\text{Ga}_8\text{R}_6^{4-}]^{-2}$  ab.<sup>[25]</sup> In Abbildung 2.19 ist die soeben beschriebene Topologische Beziehung von **27** und **26**, sowie von  $[\text{Ga}_8\text{R}_6^{4-}]^{-2}$ ,  $[\text{Ga}_9\text{R}_6]^-$  und  $[\text{Ga}_{10}\text{R}_6]$  skizziert.

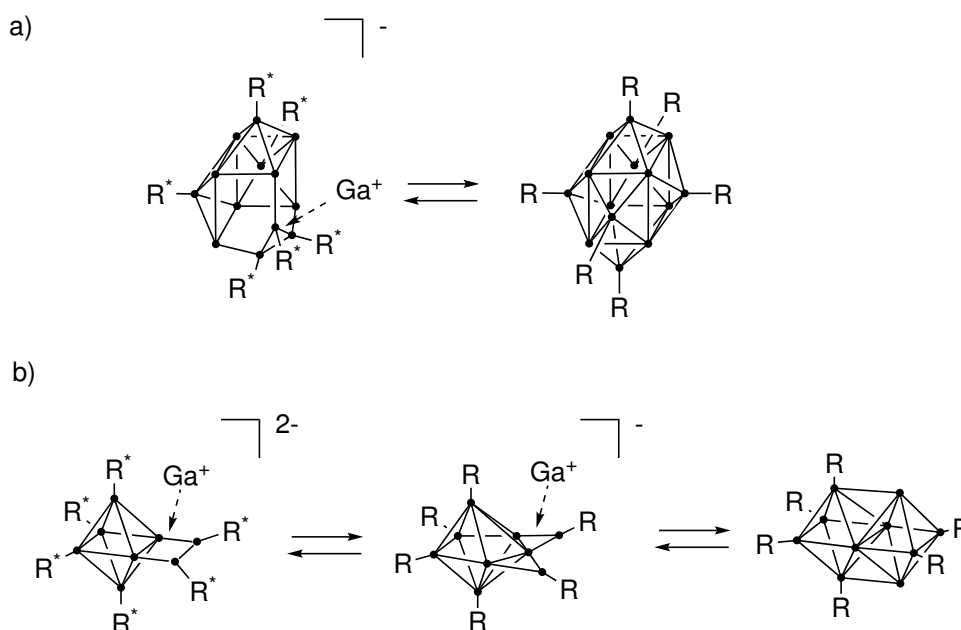


Abbildung 2.19: Topologische Beziehung zwischen a) **27** und **26**, b)  $[\text{Ga}_8\text{R}_6^{4-}]^{-2}$ ,  $[\text{Ga}_9\text{R}_6]^-$  und  $[\text{Ga}_{10}\text{R}_6]$ . Hierbei entspricht  $\text{R} = \text{Hyp}$  und  $\text{R}^* = \text{Si}t\text{Bu}_3$ .<sup>[3,25]</sup>

Eine sehr ähnliche Struktur zu **26** wird bei dem Cluster  $[\text{SiAl}_8(\text{AlCp}^*)_6]$  vorgefunden.<sup>[126]</sup> Bei diesem ist ein zentrales Silicium-Atom von einem Würfel aus Aluminium-Atomen umgeben, bei welchen die Flächen der Würfel von  $\text{AlR}$  Einheiten ( $\text{R} = \text{Cp}^*$ ) überkappt werden.

Strukturelemente von der Gallium-III-Hochdruck Modifikation sind auch bei anderen Gallium Clustern vorzufinden, wie bei beispielsweise dem  $\text{Ga}_{19}$ -Cluster **28** und dem  $\text{Ga}_{26}$ -Cluster **29** (siehe Tabelle 2.2). Bei **28** bilden 13 Gallium-Atome das Grundgerüst der Gallium-III-Hochdruck Modifikation und es werden sechs Dreiecksflächen jeweils von einer  $\text{GaR}$  Einheit überkappt. Sowohl die Gallium-Gallium Kanten des Prismas, als auch die Kanten der zu den überkappenden Gallium-Atomen sind mit 244.9 bis 279.7 pm beziehungsweise 244.4 bis 255.5 pm signifikant kürzer als bei **26**.

Der  $\text{Ga}_{26}$  Cluster **29** kann beschrieben werden über eine  $\text{Ga}_{18}$ -Einheit und acht  $\text{GaR}$ -Einheiten. Bei der  $\text{Ga}_{18}$ -Einheit ist ein zentrales Gallium-Atom umgeben von einem pseudo-Kuboktaeder,

bestehend aus 13 Gallium-Atomen. Die verbleibenden vier nackten Gallium-Atome sind Teil von zwei  $\text{Ga}_4\text{R}_2$ -Einheiten, welche sich jeweils über zwei der  $\text{Ga}_4$ -Flächen des  $\text{Ga}_{14}$ -Kernes befinden. Bei **29** sind ein Teil der Prisma-Kantenlängen kürzer (278.5 pm) und ein Teil länger (286.6 pm) als bei **26**. Bei den überkappenden Gallium-Atomen sind bei **29** die Kantenlängen mit 253.9 bis 275.9 pm ebenfalls teilweise kürzer und länger als bei **26**. Dies zeigt dass die Länge der Gallium-Gallium-Bindungen bei **26** für einen metalloiden Cluster mit Strukturmerkmalen der Gallium-III Hochdruckmodifikation im erwarteten Rahmen liegen.

In Tabelle 2.2 ist ein Vergleich ausgewählter Abstände und Winkel der zuvor diskutierten Cluster zu finden und in Abbildung 2.20 sind ausgewählte Cluster visualisiert.

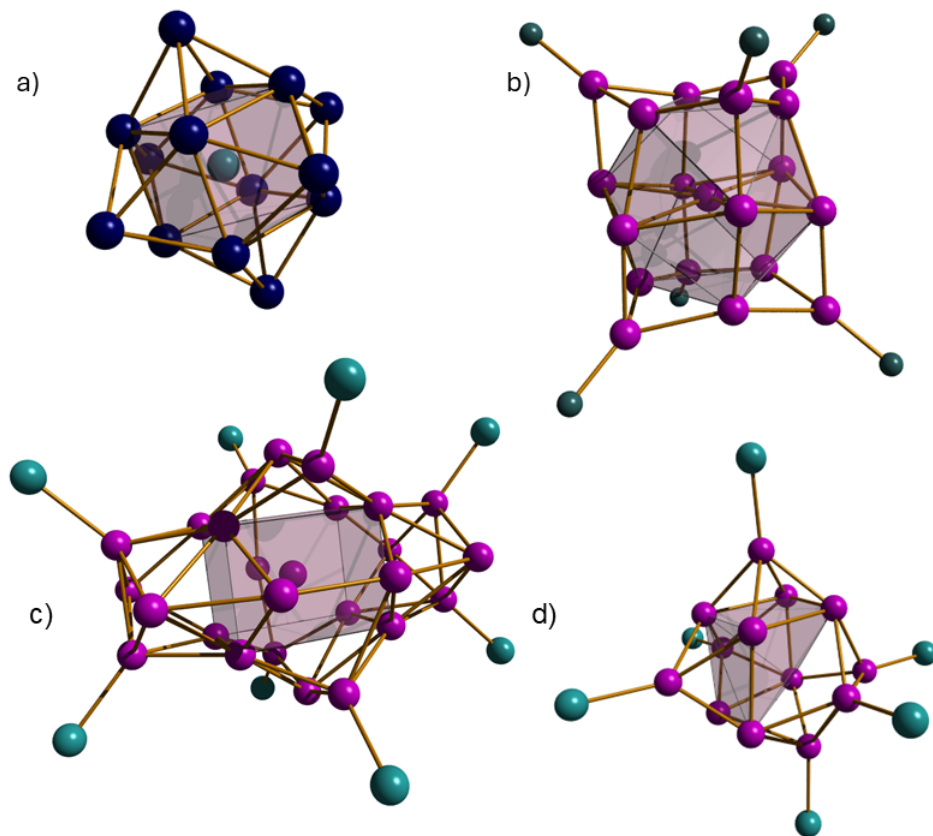


Abbildung 2.20: Ansicht der Cluster bzw. Clusteranionen a)  $\text{SiAl}_8(\text{AlCp}^*)_6$ , b) **28**, c) **29** und d) **27**. Es wurden transparente Polyeder zur Visuellen Unsterzung hinzugefügt, aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde maximal ein Atom jedes Substituentens gezeigt.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.2: Vergleich der Gallium-Gallium Abstände, der Gallium-Silicium Abstände und der Winkel des Substituenten zu den jeweiligen Prismen von **26**, Gallium-III Hochdruckmodifikation,<sup>[127]</sup> **27**,<sup>[3,40]</sup> **29**<sup>[33]</sup> und **28**.<sup>[23]</sup>

	<b>26</b>	Gallim III	<b>27</b>	<b>29</b>	<b>28</b>
$d_{Ga-Ga}$ [pm] Prisma	282.3 - 283.5	281.3- 445.2	265.3 - 292.7	278.5 - 286.6	244.9- 279.7
$d_{Ga-Ga}$ [pm] überkappt	259.1 - 262.7	249.0 -	248.4 - 277.9	253.9 - 275.9	244.4- 255.5
$d_{Ga-Si}$ [pm]	239.0 -	- -	239.4 - 247.0	237.6 - 245.3	- -
$\alpha$ $Si-Prisma$	173.1°	-	173.1°	175.8°	-

### 2.2.2 Quantenchemische Rechnungen zu **26**

#### 2.2.2.1 Geometrische Optimierung von **26**

Ausgehend von der Kristallstrukturanalyse von **26** wurde eine RI-DFT Rechnung mit dem BP86 Funktional und dem def2-TZVP Basissatz in  $S_6$ -Symmetry zur Geometrieoptimierung durchgeführt. Die Ergebnisse von **26**<sub>DFTa</sub> zeigen einen  $Ga_8$  Kern, welcher am besten als Würfel beschrieben wird, der verzerrt wird durch eine Elongation entlang einer Raumdiagonalen (Abbildung 2.21a), was zu zwei pyramidalen  $Ga_4$ -Einheiten mit kurzen Gallium-Gallium-Bindungen ( $d_{Ga-Ga} = 275.5$  pm, Winkel Ga-Ga-Ga = 94.4°) führt. Diese werden durch sechs lange Ga-Ga Kanten ( $d_{Ga-Ga} = 308.9$  pm, Winkel Ga-Ga-Ga = 81.8°) miteinander verbunden. Die Überkappung der Flächen des verzerrten Würfels durch GaHyp-Einheiten ist unsymmetrisch ( $d_{Ga-Ga} = 259.7 - 274.9$  pm).

Es existiert noch ein zweiter stationärer Zustand (**26**<sub>DFTb</sub>), dieser wird erhalten wenn statt dem  $a_g$ , das  $e_g$  Orbital mit zwei Elektronen besetzt wird und somit zum neuen HOMO wird. Die Entartung der beiden  $e_g$  Orbitale wird durch die Besetzung von einem der beiden aufgehoben und es ist zu erwarten dass eine Jahn-Teller-Verzerrung erfolgt. In Abbildung 2.22 sind die HOMOs von a) **26**<sub>DFTb</sub> ( $e_g$ ) und b) **26**<sub>DFTa</sub> ( $a_g$ ) visualisiert.

Bei **26**<sub>DFTb</sub> ist der Würfel des  $Ga_8$ -Kernes an einer Raumdiagonale elongiert, welche durch zwei der Gallium-Atome verläuft (Abbildung 2.21b). Es wird so eine  $Ga_6$ -Einheit erhalten, bei der jedes Gallium-Atom zwei kurze Ga-Ga-Kanten ( $d_{Ga-Ga} = 277.3$  pm, Winkel Ga-Ga-Ga = 94.1°) aufweist. Die beiden verbleibenden Gallium-Atome haben jeweils drei lange Ga-Ga-Kanten ( $d_{Ga-Ga} = 301.8$  pm, Winkel Ga-Ga-Ga = 84.4°) zu der  $Ga_6$ -Einheit. Die Kanten der beiden verschobenen Gallium-Atome zu den überkappenden Ga-Hyp-Einheiten ( $d_{Ga-Ga} = 253.4$  pm) sind kürzer als die Kanten von den Gallium-Atomen der  $Ga_6$ -Einheit zu den überkappenden Ga-Hyp-Einheiten ( $d_{Ga-Ga} = 261.2$  bis 264.8 pm). Energetisch sind sich

beide Strukturen sehr ähnlich,  $26_{DFTa}$  ist dabei um 2.9 kJ/mol stabiler als  $26_{DFTb}$ .

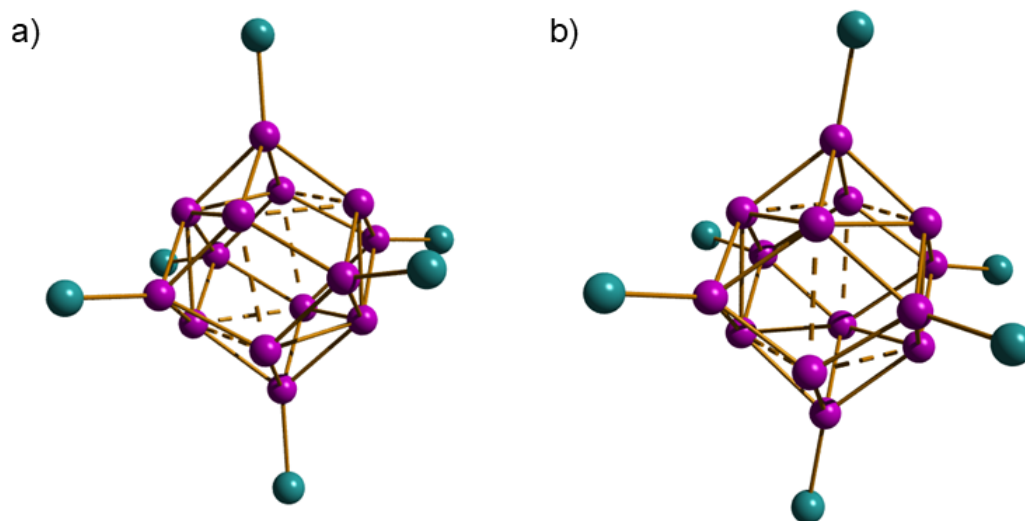


Abbildung 2.21: RI-DFT berechnete Struktur für  $26_{DFT}$ , a) elongiert entlang einer Raumdiagonalen, b) Verschiebung zweier gegenüberliegender Gallium-Atome entlang einer Raumdiagonalen. Die Trimethylsilylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die gestrichelte Linie steht für die langen Kanten des verzerrten  $Ga_8$  Kernes.

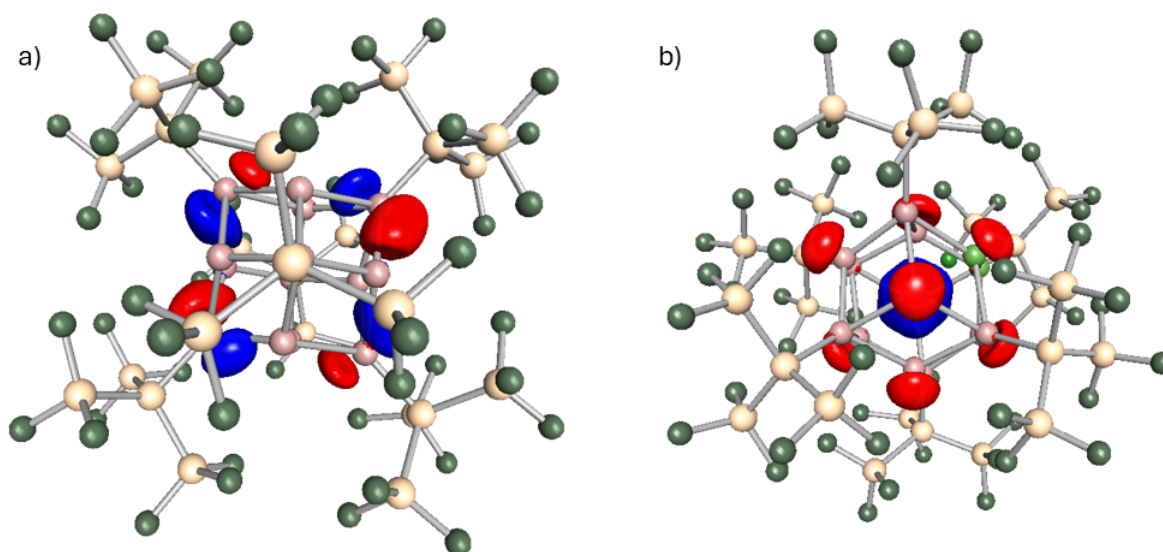


Abbildung 2.22: Visualisierung der HOMOs von a)  $26_{DFTb}$   $e_g$  und b)  $26_{DFTa}$   $a_g$ . Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Eine Wiederholung der Rechnung unter Verwendung der D4-Caldeweyher-Grimme-Dispersion<sup>[128]</sup> verändert die Grundstruktur des  $Ga_{14}$ -Kernes sowie die verschiedenen Gallium-Gallium Abstände nur leicht, aber die Gallium-Silicium-Bindungen sind um 7.4 pm kürzer. Die Dispersions-

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Wechselwirkungen haben einen Beitrag von 0.8567 Hartree zur gesamten Energie des Clusters. Obwohl der kürzeste Abstand zwischen den Hypersilylgruppen ein H- -H Abstand von 267.4 pm ist, haben die Hypersilylgruppen einen signifikanten Einfluss auf die Struktur des Clusters. Für die weitere Diskussion wird nur die RI-DFT Rechnungen mit D4 Korrektur berücksichtigt. Ein Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten sind in Tabelle 2.3 aufgeführt.

Tabelle 2.3: Strukturelle Parameter (Abstände in pm) für **26**, **26<sub>DFT</sub>**, **26<sub>DFT-D4</sub>** und **26<sub>DFT</sub><sup>2+</sup>**, erhalten aus RI-DFT Rechnungen mit dem BP86 Funktional und dem def2-TZVP Basissatz in S<sub>6</sub>-Symmetrie.

	d <sub>Ga-Ga</sub> Würfel (x) [pm]	d <sub>Ga-Ga</sub> überkappt (y) [pm]	d <sub>Ga-Si</sub> [pm]
<b>26</b>	282.32(3) - 283.50(3)	259.07(3) - 262.68(2)	238.95(5)
<b>26<sub>DFT</sub></b>	275.5 - 308.9	259.7 - 274.9	244.9
<b>26<sub>DFT-D4</sub></b>	274.5 - 306.2	252.0 - 267.6	237.5
<b>26<sub>DFT</sub><sup>2+</sup></b>	279.4 - 279.5	260.8 - 263.4	236.6
<b>26<sub>DFT</sub><sup>4+</sup></b>	281.8 - 282.3	274.1 - 275.0	246.3

### 2.2.2.2 Berechnungen zum Ladungszustand von **26** über die Modellverbindung **30**

Es liegt eine Diskrepanz bezüglich der Struktur des Ga<sub>8</sub>-Kernes zwischen **26** und **26<sub>DFT</sub>** vor, weswegen zunächst **26<sub>DFT</sub><sup>2+</sup>**, **26<sub>DFT</sub><sup>4+</sup>** und **26<sub>DFT</sub><sup>2-</sup>** untersucht werden.

Bei **26<sub>DFT</sub><sup>2+</sup>** werden zwei Elektronen aus dem a<sub>g</sub> (**26<sub>DFT</sub>a**) bzw. e<sub>g</sub> (**26<sub>DFT</sub>b**) Orbital entnommen wodurch eine neue Struktur erhalten wird. Bei **26<sub>DFT</sub><sup>2+</sup>** (Abbildung 2.23a) ist die Kantenlänge der Ga<sub>8</sub>-Einheit mit 279.4 bis 279.5 pm etwas kürzer als bei **26** und es wird ein Würfel erhalten. Die Kantenlängen (y) der überkappenden GaR-Einheiten sind mit 260.8 bis 263.4 pm in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, aber die Gallium-Silicium Bindung wird um ca. 2.4 pm unterschätzt. Um die Struktur von **26<sub>DFT</sub><sup>4+</sup>** zu erhalten werden zwei Elektronen aus einem a<sub>g</sub> Orbital entfernt. Bei **26<sub>DFT</sub><sup>4+</sup>** (Abbildung 2.23a) sind die Kantenlängen des Würfels (x) mit 218.8 bis 282.3 pm etwas länger als bei **26<sub>DFT</sub><sup>2+</sup>** aber in guter Übereinstimmung mit **26**. Bei den überkappenden Ga-Hyp-Einheiten erhöhen sich die Kantenlängen (y) auf 274.1 bis 275.0 pm und überschreiten damit deutlich die entsprechenden Längen bei **26** und **26<sub>DFT</sub><sup>2+</sup>**. Auch die Gallium-Silicium Bindung wird schwächer und der Abstand erhöht sich auf 246.3 pm. Darüber hinaus ist das Silicium-Atom nahezu orthogonal zur nächsten Fläche des Würfels mit einem Winkel von 89.0°. Das Grenzorbital a<sub>g</sub>, aus welchem die Elektronen entnommen wurden, ist eindeutig als bindendes Orbital zu beschreiben.

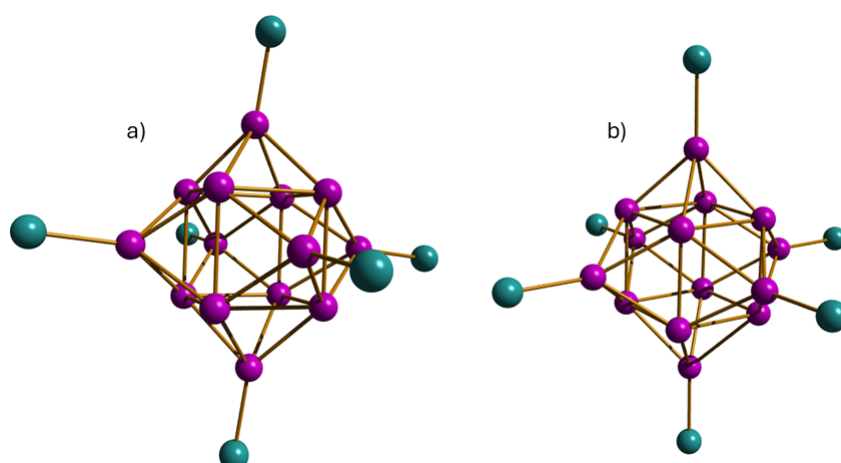


Abbildung 2.23: RI-DFT berechnete Strukturen für a)  $26_{DFT}^{2+}$  und b)  $26_{DFT}^{4+}$ . Die Trimethylsilylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Es konnte für die dianionische Spezies  $26_{DFT}^{2-}$  keine konvergierende Struktur berechnet werden. Sowohl bei der vollständigen Besetzung der entarteten  $e_g$  Orbitale, als auch bei einer Besetzung von zwei Elektronen in das  $a_g$  und zwei in eines der beiden  $e_g$  Orbitale konnte keine Struktur erhalten werden.

Die starke Übereinstimmung von  $26_{DFT}^{2+}$  mit den experimentellen Daten lässt die Frage offen, ob **26** wirklich neutral oder nicht doch positiv geladen ist. Es gibt keinen Hinweis auf ein Gegenion in der Kristallstruktur. Um diesen Gegensatz näher zu untersuchen wird  $[\text{Ga}_{14}\text{H}_6]$  (**30**) als Modellverbindung genutzt. Die aus RI-DFT Rechnungen erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 2.24 dargestellt und die Strukturparameter sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Bei Einhaltung der  $O_h$ -Symmetrie ist die vollständig überkappte Würfelstruktur (**30a**) um 38.6 kJ/mol stabiler als die quadratisch prismatische Struktur in  $D_{4h}$ -Symmetrie (**30b**) und unter Verwendung von  $S_6$ -Symmetrie (**30c**) um 2.5 kJ/mol.

**30a** hat kürzere Gallium-Gallium-Kanten ( $d_{\text{Ga-Ga},x} = 293.2$  pm,  $d_{\text{Ga-Ga},y} = 312.3$  pm) als **30b** ( $d_{\text{Ga-Ga},x} = 272.1, 311.7$  pm,  $d_{\text{Ga-Ga},y} = 259.2$  pm). Bei **30c** ist der  $\text{Ga}_8$  Kern ein verzerrter Würfel mit sechs kurzen und sechs langen Kanten ( $d_{\text{Ga-Ga},x} = 279.5, 312.3$  pm) und Ga-Ga-Ga-Winkeln zwischen  $82.4^\circ$  bis  $94.8^\circ$ . Die überkappten GaH-Einheiten liegen unsymmetrisch auf den Flächen des verzerrten Würfels ( $d_{\text{Ga-Ga},y} = 252.5, 262.1$  pm). Eine Vibrations- Frequenz Analyse ergibt für **30a-c** jeweils Schwingungen mit imaginären Frequenzen, zwischen  $62.58$  bis  $197.49$   $\text{cm}^{-1}$ . Dies bedeutet, dass diese keine Strukturen kein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellen.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.4: Strukturelle Parameter (Abstände in pm) mittels RI-DFT Rechnungen mit dem BP86 Funktional un dem def2-TZVP Basissatz für **30a** , **30b**, **30c**, **30<sup>2+</sup>a** und **30<sup>2+</sup>a**.

	Symmetrie	$d_{Ga-Ga,x}$	$d_{Ga-Ga,y}$	$d_{Ga-H}$
<b>30a</b>	$O_h$	293.2	260.5	156.6
<b>30b</b>	$D_{4h}$	272.1, 311.7	259.2	156.5
<b>30c</b>	$S_6$	279.4, 312.3	252.5, 262.1	157.0
<b>30<sup>2+</sup>a</b>	$O_h$	286.8	264.2	155.9
<b>30<sup>4+</sup>a</b>	$O_h$	301.6	273.5	156.3

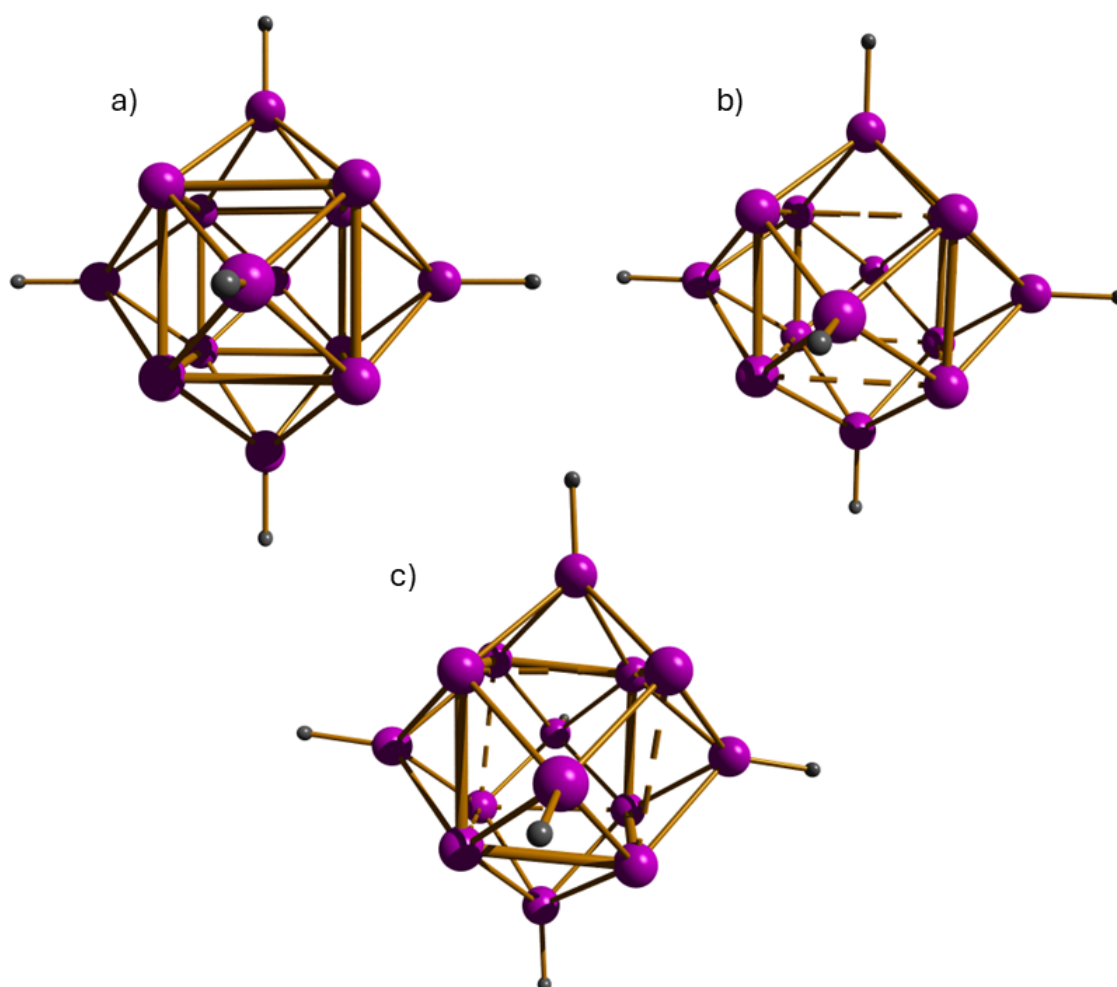


Abbildung 2.24: RI-DFT-berechnete Strukturen für a) **30a**, b) **30b** und c) **30c**. Gestrichelte Linien stehen für die längeren Kanten im  $Ga_8$  Kern. RI-DFT Rechnungen wurden mit dem BP86 Funktional un dem def2-TZVP Basissatz durchgeführt.

Bei den oxidierten Spezies **30<sup>2+</sup>** und **30<sup>4+</sup>** (Abbildung 2.25) liegt ein perfekter Würfel vor, der bei **30<sup>2+</sup>** verkürzte Kanten (x) von 286.8 und bei **30<sup>4+</sup>** verlängerte Kanten von 301.6 pm

aufweist. Die Kantenlängen ( $y$ ) zu den überkappenden Gallium-Atomen sind bei den Kationen verlängert, bei  $\mathbf{30}^{2+}$  auf 264.2 und bei  $\mathbf{30}^{4+}$  auf 273.5 pm. Vergleicht man diese geometrischen Veränderungen durch Ladung, mit denen von  $\mathbf{26}_{DFT}^{2+}$  und  $\mathbf{26}_{DFT}^{4+}$  fallen direkt Differenzen auf. Bei den dikationischen Spezies, verkürzt sich die Kantenlänge des Würfels ( $x$ ). Während bei  $\mathbf{26}_{DFT}^{4+}$  eine Verkürzung der Kantenlängen im Vergleich zu  $\mathbf{26}$  zu beobachten ist, findet bei  $\mathbf{26}_{DFT}^{2+}$  jedoch eine Verlängerung statt. Bei den Kantenlängen ( $y$ ) zu den überkappenden Gallium-Atomen stimmen die Trends zwischen  $\mathbf{26}$  und  $\mathbf{30}$  überein. Eine Vibrations-Frequenz-Analyse ergibt für  $\mathbf{30}^{2+}$  keine Schwingungen mit imaginären Frequenzen und es ist eine Minimums-Struktur. Bei  $\mathbf{30}^{4+}$  dagegen existieren Schwingungen mit niedrigen imaginären Frequenzen im Bereich zwischen 4.52 bis 22.62  $\text{cm}^{-1}$ .

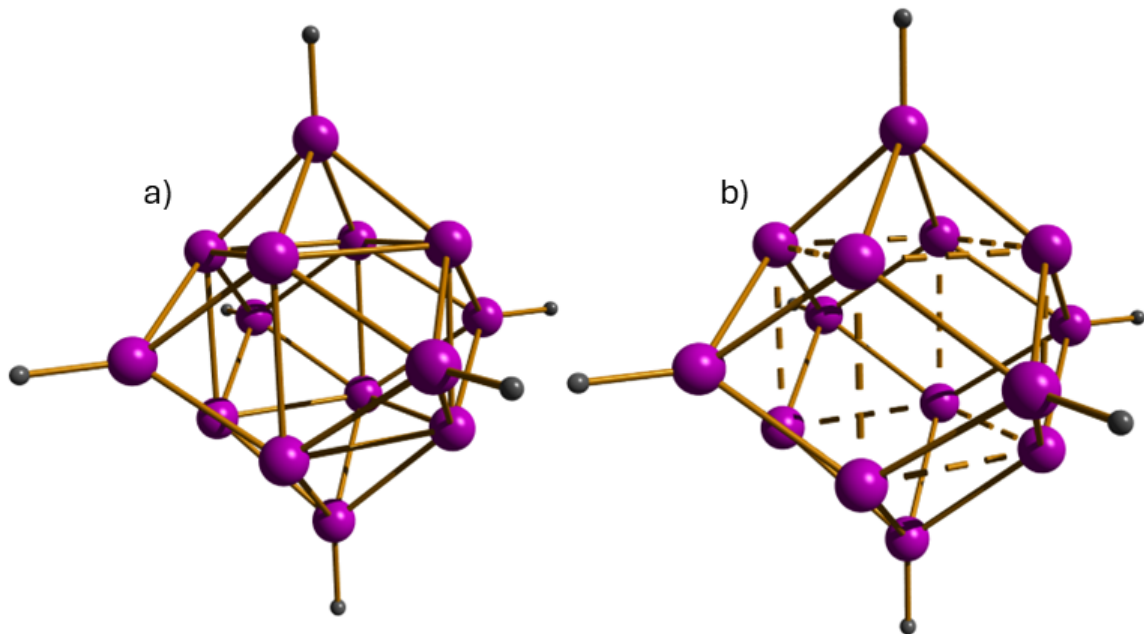


Abbildung 2.25: RI-DFT berechnete Strukturen für a)  $\mathbf{30}^{2+}$  und b)  $\mathbf{30}^{4+}$ . Gestrichelte Linien stehen für die längeren Kanten im  $\text{Ga}_8$ -Kern.

Im Folgenden werden die Grenzorbitale von  $\mathbf{30}$  unter Berücksichtigung der Symmetrie (Abbildung 2.26) betrachtet. Bei  $\mathbf{30a}$  ist das HOMO ein  $t_{1g}$  Orbital, welches nur mit zwei Elektronen besetzt ist und zum LUMO einen Energieunterschied von 0.02 eV aufweist. In diesem Zusammenhang ist davon auszugehen, dass eine Jahn-Teller-Verzerrung statt findet und dass der  $\text{Ga}_8$ -Kern einen verzerrten Würfel bildet. Durch die Beibehaltung der Symmetrie auf  $O_h$  kann diese Verzerrung bei  $\text{Ga}_{14}\text{H}_6\text{a}$  nicht auftreten.

Bei  $\mathbf{30b}$  teilen sich die  $t_{1g}$ -Orbitale durch die  $D_{4h}$ -Symmetrie in ein  $a_{2g^-}$  und zwei  $e_g$ -Orbitale auf. Hierbei ist das  $a_{2g^-}$  Orbital vollständig besetzt und bildet das neue HOMO, während die unbesetzten  $e_g$ -Orbitale das LUMO bilden. Auch hier beträgt der HOMO-LUMO Abstand nur

## 2 Ergebnisse und Diskussion

0.02 eV. Bei **30c** wird mit der gleichen Symmetrie,  $S_6$ , wie bei **26**<sub>DFT</sub> gerechnet. Hier ergibt es sich, dass zwei Elektronen die  $e_g$ -Orbitale zur Hälfte besetzen, weswegen auch hier von einer Jahn-Teller-Verzerrung auszugehen ist.

Bei der Oxidation von **30a** zu den kationischen Spezies **30**<sup>2+</sup> und **30**<sup>4+</sup> werden zunächst Elektronen aus dem  $t_{1g}$ -Orbital entfernt. Wie in Abbildung 2.26b gezeigt, ist dieses Orbital bezogen auf den Ga<sub>8</sub>-Kern antibindend. Dies erklärt die zuvor diskutierte Verkürzung der Kantenlänge (x) des Würfels bei **30**<sup>2+</sup>. Das  $a_{1g}$ -Orbital (Abbildung 2.26c) hat binden Charakter sowohl für den Ga<sub>8</sub>-Kern, als auch für die Bindungen zu den überkappenden Gallium-Atomen. Dementsprechend sorgt die Entfernung der Elektronen aus diesem Orbital bei **30**<sup>4+</sup> zu den bereits zuvor diskutierten Verlängerungen aller Gallium-Gallium-Bindungen.

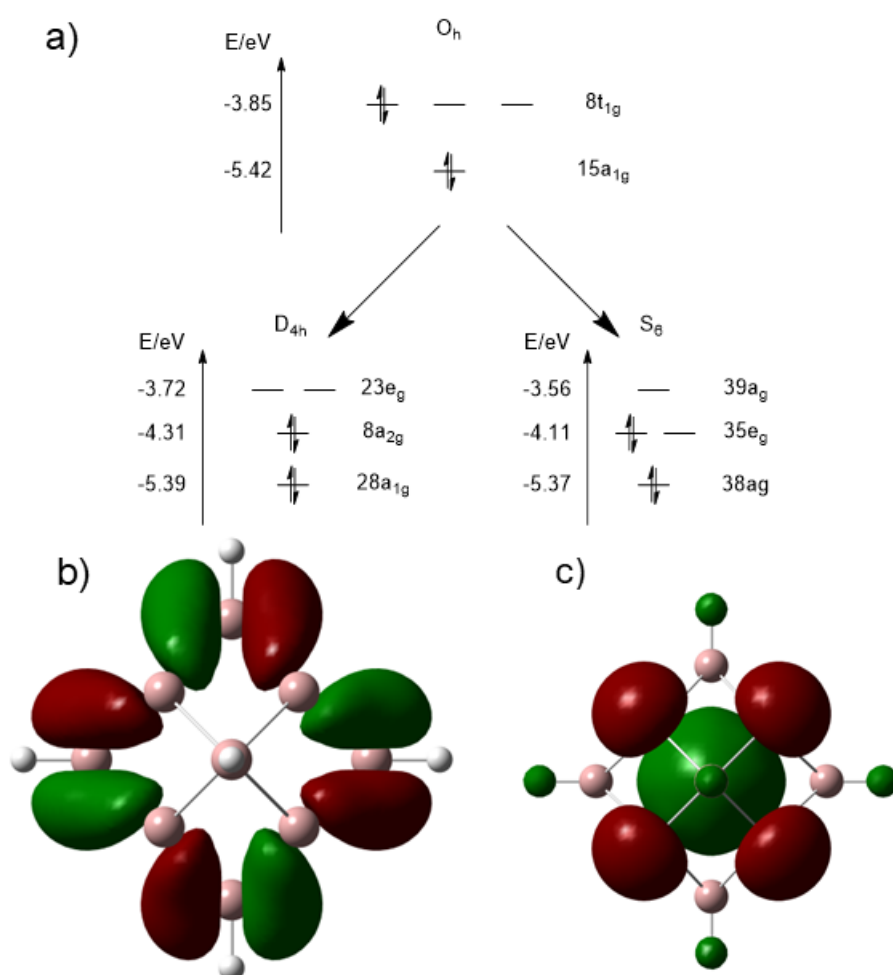


Abbildung 2.26: a) Veränderung der Grenzorbitale von  $O_h$ -Symmetrie (**30a**) durch erniedrigung der Symmetrie zu  $D_{4h}$ -Symmetrie (**30b**) und  $S_6$ -Symmetrie (**30c**), b) besetztes  $t_{1g}$ -Orbital und c)  $a_{1g}$ -Orbital von Ga<sub>14</sub>H<sub>6</sub>a.

Der direkte Vergleich zwischen dem  $e_g$ -HOMO von **26**<sub>DFTb</sub> (Abbildung 2.22a) und dem  $t_{1g}$ -HOMO von **26**<sub>DFTa</sub> (Abbildung 2.26b) zeigt eine hohe Ähnlichkeit. Die Elektronendichte konzentriert sich jeweils mit abwechselndem Vorzeichen auf die, den Gallium-Würfel überkapenden Gallium-Atome. Sowohl bei dem  $a_g$ -Orbital von **26**<sub>DFTa</sub> (Abbildung 2.22a) als auch bei dem  $a_{1g}$ -Orbital von **30a** (Abbildung 2.26c) ist eine hohe Elektronendichte im Zentrum des Würfels aufzufinden. Darüber hinaus ist bei dem  $a_g$  Orbital bei jedem Gallium-Atom des Ga<sub>8</sub>-Kernes Elektronendichte vorhanden, die in ihrer Form freien Elektronenpaaren ähnelt.

Um nun zu bestimmen, ob **26** neutral oder geladen vorliegt, folgt eine kurze Zusammenfassung der zuvor diskutierten Ergebnisse:

Experimentell kann kein Hinweis auf ein Gegenion für **26** gefunden werden. Die Ergebnisse der RI-DFT Rechnungen suggerieren dennoch das **26** ein Dikation sein könnte, aufgrund der bessere Übereinstimmung der Symmetrie und der Bindungslängen von **26** mit **26**<sub>dft</sub><sup>2+</sup> als mit **26**<sub>dft</sub>. Durch Berechnungen am Ga<sub>14</sub>H<sub>6</sub> Modellsystem wurde gezeigt, dass die Stabilität des Clusters steigt wenn die Ga<sub>8</sub>-Einheit einen perfekten Würfel ergibt. Allerdings sind die energetischen Unterschiede gering, was ein möglicher Grund für die Abweichung von **26**<sub>dft</sub> zu **26** sein könnte. Im Anschluss wurde das Verhalten von **30** nach Oxidation diskutiert und der Vergleich mit **26**<sub>dft</sub> zeigt eine gute Übereinstimmung. Auch die nähere Untersuchung der (Grenz-)Orbitale zeigt gute Übereinstimmung, was darauf hinweist, dass **30** als Modellsystem für **26** geeignet ist.

### 2.2.2.3 Bindungsverhältnisse von **26**

Die Bindungsverhältnisse innerhalb von **26** sind nicht trivial und wie bereits in Abschnitt 2.2.1 diskutiert eignen sich die Wade Regeln für diesen Cluster nicht.<sup>[34,35]</sup> Unter Verwendung der Lipscomb-Elektronenzählregel für Elektronenmangel-Cluster,<sup>[124]</sup> liegen bei **26** vier Gallium-Gallium 2c2e-Bindungen und 14 Gallium-Gallium-Gallium 3c2e-Bindungen vor.

Eine Möglichkeit für ein besseres Verständnis der Bindungsverhältnisse in einem Cluster ist die Ahlrichs-Heinzmann Populations-Analyse.<sup>[129]</sup> Diese liefert Informationen über die Elektronenverteilung und die effektiven Atomladungen. Die Zahl der geteilte Elektronen (engl.: shared electron numbers) (SEN) erlaubt die Beschreibung der Elektronenverteilung in Mehrzentrenbindungen. Sie gibt an, wie viele Elektronen zwischen mehreren Atomen geteilt werden und liefert somit Informationen über das delokalisierte Elektronensystemen.

Ahlrichs-Heinzmann Populations-Analyse ergibt hohe Drei-Zentren SEN (SEN = 0.63 und 0.58) für die Dreiecksflächen von **26**<sub>DFT</sub>. Die Flächen des zentralen Würfels weisen ebenfalls Drei-Zentren-Bindungen auf, mit SEN zwischen 0.21 und 0.25. Diese Ergebnisse unterstützen die

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Annahme, dass bei **26** Mehrzentren Bindungen vorliegen. Allerdings ist die Ahlrichs-Heinzmann Populations-Analyse auf die Anzahl der Zentren für die Delokalisierung der Elektronen beschränkt. Eine andere Methode zur Analyse der Bindungsverhältnisse ist die Elektronen Lokalisierungsfunktion (engl.: electron localization function) (ELF).<sup>[130]</sup> ELF ist eine skalare Funktion, die beschreibt, zu welchem Grad die Elektronen in einem Molekül oder Festkörper lokalisiert sind. Der Wertebereich für ELF variiert hierbei zwischen 0 und 1, wobei 0 für eine maximale Delokalisierung steht, während ein Wert von 1 für die maximale Lokalisierung steht. Ein Wert von 0.5 entspricht der Elektronendichte in einem idealen Fermi-Gas und wird als Referenzzustand für die Delokalisierung verwendet.

Die ELF-Oberfläche für **26**<sub>DFT</sub> (Abbildung 2.27) zeigt einen dualen Polyeder über den Flächen des Gallium-Gerüsts. ELF nimmt dabei über den Flächen und den Kanten sehr ähnliche Werte an. In der Mitte des Clusters, wo kein Atom vorliegt, lässt sich eine kugelförmige Lokalisierung von Elektronen beobachten. Aufgrund der Hypersilyl-Gruppen ist jedoch die Visualisierung der ELF Oberfläche unübersichtlich. Zur besseren Übersichtlichkeit kann das Modellsystem **30** (Abbildung 2.28a) und **30**<sup>2+</sup> (Abbildung 2.28b) herangezogen werden. Der duale Polyeder ist bei beiden ersichtlich und die Ladung zeigt nur schwache Veränderungen der Oberfläche. Die Ergebnisse von ELF entsprechen denen für andere Polyeder-Cluster wie B<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub><sup>-2</sup> oder B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup>.<sup>[131,132]</sup>

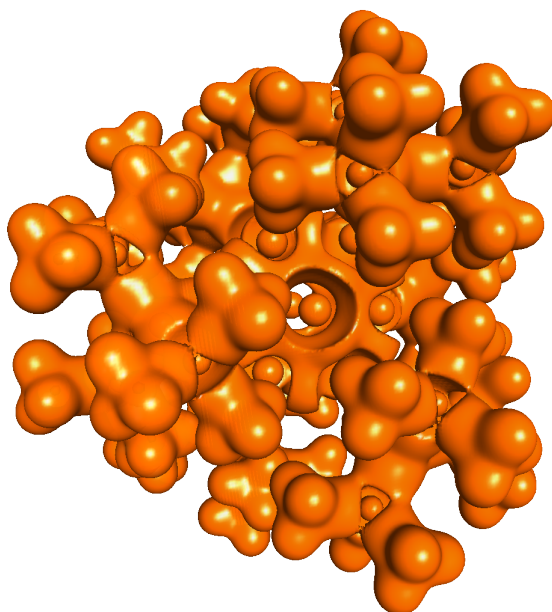


Abbildung 2.27: ELF-Isosfläche von **26** für ELF = 0.5. deuten auf einen dualen Polyeder des vollständig überkappten Würfels hin. Sowohl auf den Flächen als auch auf den Kanten nimmt ELF ähnliche Werte an.

Die ELF Isosflächen für **26**, **30** und **30**<sup>2+</sup>, zeigen alle in der Mitte des Clusters eine Kugelober-

fläche, weshalb ein Querschnitt aus der ELF-Isofläche von **30** in Abbildung 2.28c dargestellt ist. Die erhöhten ELF Werte im Zentrum des Clusters sind auf dem Querschnitt sehr gut zu erkennen. In Anbetracht der lokalisierten Elektronen im Zentrum des Clusters, stellt sich die Frage ob der Cluster möglicherweise ein "echter dreidimensionaler Aromat"<sup>[133,134]</sup> ist. Um die Aromatizität einer Verbindung bestimmen zu können eignet sich die Berechnung der Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS).<sup>[135]</sup>

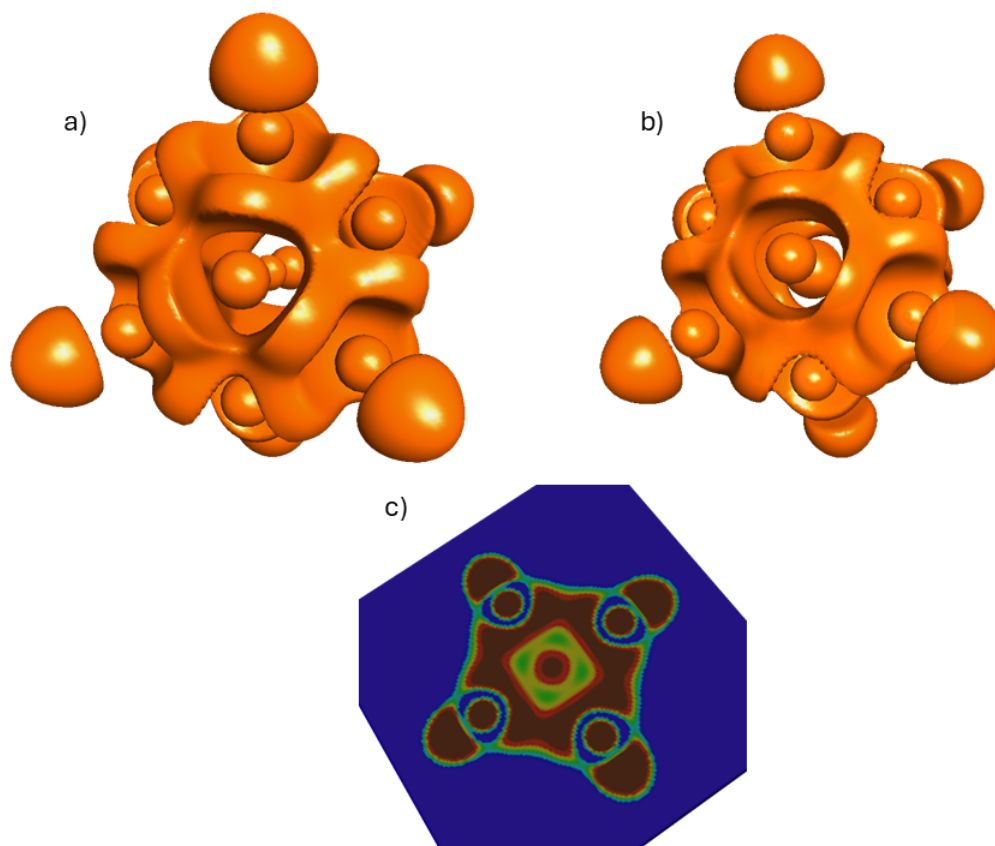


Abbildung 2.28: ELF-Isoflächen von a) **30** und b) **30<sup>2+</sup>** für ELF=0.5 sowie c) ein Querschnitt aus der ELF-Isofläche von **30**.

NICS ist eine theoretische Methode zur Bestimmung der Aromatizität von Molekülen. Es basiert auf der Berechnung des magnetischen Abschirmungstensors an einem Punkt innerhalb eines aromatischen Systems. Ein negativer NICS-Wert deutet auf Aromatizität hin, da der Ringstrom eines Aromaten ein ringförmiges Magnetfeld erzeugt. Je stärker der Ringstrom desto negativer der NICS-Wert.<sup>[135]</sup>

Heute umfasst der Begriff der Aromatizität mehr als nur klassische Aromaten wie Benzol. Beispielsweise existieren Homoaromaten, bei denen eine ausgelagerte Bindung die Delokalisation der Elektronen nicht stört,<sup>[136]</sup>  $\sigma$ -Aromaten bei denen der aromatische Charakter durch  $\sigma$ -

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Elektronen, anstatt durch die typischen  $\pi$ -Elektronen entsteht und auch dreidimensionale Aromaten (Sphärische Aromatizität), bei denen die Aromatizität das gesamte Molekül betrifft und die Elektronendelokalisation in drei Dimensionen statt findet.<sup>[137]</sup>

Bei dreidimensionale Aromaten können mittels NICS-Rechnungen von Aromaten mit mehreren planaren aromatischen Ebenen unterschieden werden.<sup>[133]</sup> Bei dreidimensionale Aromaten müssen die NICS Werte nicht nur auf den Ebenen negativ sein, sondern innerhalb des gesamten Moleküls. Das bedeutet bei einem Käfig, bei dem in der Mitte keine Atome vorliegen, müsste auch dort ein negativer NICS-Wert zu finden sein, der allerdings niedrig genug sein muss, dass er nicht durch die Nähe zu den planaren aromatischen Ebenen zustande kommt. Die Ergebnisse der NICS Rechnung für **26** sind in Tabelle 2.5 aufgeführt.

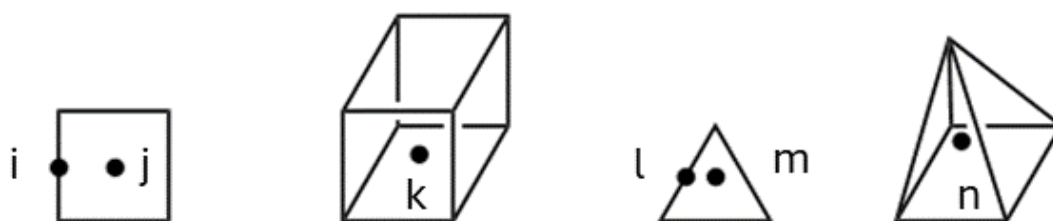


Abbildung 2.29: Schematische Darstellung der für die NICS-Rechnung genutzten Positionen i-n für **26**.

Tabelle 2.5: Mittels RI-DFT berechnete NICS Werte für verschiedene Positionen bei **26**. Die Positionen sind in Abbildung 2.29 dargestellt.

	i	j	k	l	m	n
NICS [ppm]	-36.94	-36.25	-35.13	-32.61	-38.45	-34.82

Sowohl auf den Kanten der  $\text{Ga}_8$ -Einheit als auch auf den Kanten zu den überlappenden Gallium-Atomen sind NICS-Werte zwischen -36.94 bis -32.61 ppm vorzufinden. Bei den dazugehörigen Flächen sind es sehr ähnliche Werte, in der Mitte der Flächen des Würfels -36.25 ppm und auf der Mitte der Dreiecksflächen -38.45 ppm. Zum Vergleich bei Benzol werden NICS-Werte zwischen -9.7 bis -11.5 ppm erhalten,<sup>[134]</sup> dies spricht dafür dass **26** aromatisch ist.

Im Zentrum des Clusters konnte ein NICS-Wert von -35.13 ppm bestimmt werden, dieser ist somit ungefähr so hoch wie auf den Bindungen des Clusters. Im Zentrum der pyramidalen Überkappung konnte ein NICS Wert von -34.82 ppm berechnet werden.

Bei den bereits untersuchten dreidimensional aromatischen *closo*-Clustern  $[\text{Ga}_6\text{H}_6]^{2-}$  (-24.3 ppm),  $[\text{Ga}_8\text{H}_8]^{2-}$  (-16.8 ppm),  $[\text{In}_8\text{H}_8]^{2-}$  (-17.5 ppm) und  $[\text{Ge}_8^{2-}]$  (-17.0 ppm) sind die NICS-Werte für

das Zentrum in einem sehr ähnlichen Bereich.<sup>[61,137,138]</sup>

Aus den zuvor dargelegten Überlegungen lässt sich ableiten, dass **26** als ein dreidimensionaler Aromat zu klassifizieren ist.

### 2.2.3 Kernresonanzspektroskopie von **26**

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **26** wurden die Proben für die Kernresonanzspektroskopie aus dem Filtrat der Reaktionslösung und nicht aus den Kristallen von **26** hergestellt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist nur ein einziges scharfes Singulett Signal bei  $\delta = 0.30$  ppm vorzufinden, welches zu den Methylgruppen an den Hypersilyl-Substituenten gehört. Auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegt nur ein Signal bei  $\delta = 1.75$  ppm vor, welches ebenfalls den Methylgruppen zugeordnet werden kann.

Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum sind zwei Signale mit einer hohen Intensität zu sehen. Das Signal mit der größten Intensität und einer Verschiebung von  $\delta = -21.80$  ppm lässt sich zu den Silicium-Atomen der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen zuordnen. Das Signal mit der Verschiebung von  $\delta = -130.39$  pm wird zu dem zentralen Silicium-Atom zugeordnet. Anderen Galliumclustern mit Hypersilylsubstituenten weisen eine vergleichbare Verschiebung auf.<sup>[139]</sup> Neben den beiden zugeordneten Signalen liegen weitere Signale mit einer niedrigeren Intensität vor. Diese lassen sich in zwei Bereiche aufteilen, in einen Bereich zwischen  $\delta = -8.5$  ppm und  $-13.12$  ppm, mit insgesamt 8 Signalen, und den Bereich mit den beiden Signalen bei  $\delta = -69.05$  ppm und  $\delta = -116.16$  ppm. Diese Signale gehören nicht zu **26**, sondern können dahingehend gedeutet werden, dass neben **26** noch weitere Verbindungen mit Hypersilyl-Substituenten in der Lösung vorhanden sein könnten.

### 2.2.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Ausgehend von einer subvalenten Galliumtriflat-Lösung konnte durch Umsetzung mit dem Nukleophil LiHyp erstmalig der Tetradecagallium-Cluster **26** isoliert und charakterisiert werden. Die subvalente Galliumtriflat-Lösung wird durch die sonochemische Oxidation von Gallium mit Silbertriflat erhalten und muss direkt nach der Filtration umgesetzt werden. Die Umsetzung von **16** und **17** mit LiHyp führt zu keinem isolierbaren Produkt, dies ist ein weiterer Hinweis auf eine nicht isolierte intermediäre Galliumtriflat-Spezies.

**26** besteht aus einem leicht verzerrten Würfel aus acht Gallium-Atomen, wobei jede Fläche von einem Gallium-Atom überkappt wird, an das wiederum eine Hypersilyl-Gruppe gebunden ist. Die Struktur von **26** folgt nicht den Wade-Regeln und wird nach der (styx) Nomenklatur als (0 14 4 6) bezeichnet. **26** ist ein metalloider Cluster mit Strukturmerkmalen der Gallium-III Hochdruckmodifikation.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der quantenchemischen Geometrieoptimierung ( $\mathbf{26}_{DFT}$ ) zu  $\mathbf{26}$  weichen von den experimentell ermittelten Daten ab. Statt eines Würfels ist der Kern bei  $\mathbf{26}_{DFT}$  ein rechteckiges Prisma. Die berechnete Struktur des Dikations  $\mathbf{26}_{DFT}^{2+}$  ist  $\mathbf{26}$  sehr ähnlich. Um dies zu erklären wurden Berechnungen am Modellsystem  $\text{Ga}_{14}\text{H}_6$  ( $\mathbf{30}$ ) durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Stabilität des Clusters zunimmt wenn die  $\text{Ga}_8$ -Einheit einen perfekten Würfel ergibt, aber dass die Energiedifferenzen zu einem rechteckigen Prisma sehr klein sind.

Quantenchemische Rechnungen bezüglich der Bindungsverhältnisse bei  $\mathbf{26}$  ergaben hohe Drei-Zentren SEN für die Dreiecks und Würfelflächen. Diese Ergebnisse unterstützen die Hypothese, dass bei  $\mathbf{26}$  Mehrzentrenbindungen vorliegen. ELF Rechnungen ergaben eine hohe Delokalisierung der Elektronen über den Körper des Clusters. Zusätzlich zeigten die ELF Rechnungen eine hohe Elektronendichte im atomfreien Zentrum des Clusters, was ein Hinweis auf dreidimensionale Aromatizität sein kann. Unter Zuhilfenahme von NICS-Rechnungen wurde die Aromatizität des Clusters bestimmt. Negative NICS-Werte wurden sowohl auf den Flächen, als auch auf den Kanten und im Zentrum von  $\mathbf{26}$  erhalten. Dies spricht nicht nur für Aromatizität, sondern auch für dreidimensionale Aromatizität.

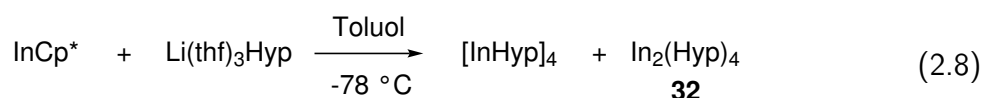
## 2.3 Zur Chemie von Indium(I)triflat

Subvalente Indiumverbindungen sind mit weniger Aufwand darzustellen und häufig stabiler als subvalente Galliumverbindungen. Als Beispiel hierfür sei der Vergleich von GaCl und GaBr zu InCl und InBr aufgeführt.

Während die entsprechenden Galliumverbindungen nur bei sehr hohen Temperaturen und Druck dargestellt werden können und danach auch nur kurze Zeit in Lösung stabil sind,<sup>[140]</sup> lassen sich die entsprechenden Indiumverbindungen direkt durch die elementare Umsetzung von Indium mit Chlor bzw. Brom unter milderen Reaktionsbedingungen darstellen.<sup>[141]</sup> Die Produkte sind danach als Salze viele Jahre haltbar. Sowohl InCl als auch InBr sind kommerziell erhältlich.

Anders als bei den entsprechenden Galliumhalogeniden, sind nur wenige Indiumcluster bekannt welche aus Indiumhalogeniden dargestellt werden können.<sup>[142,143]</sup> Die Löslichkeit von Indiumhalogeniden ist sehr gering, **31** hingegen ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.<sup>[144]</sup>

Es konnte bereits ein Indiumcluster aus **32** gewonnen werden (Gleichung 2.8).<sup>[145]</sup> Die Darstellung von **31** ist bekannt (Gleichung 2.9), ist aber synthetisch aufwendig, da die Darstellung über InCp\* erfolgt.<sup>[144]</sup>



### 2.3.1 Darstellung von **31** durch sonochemische Oxidation von Indium

**31** ist ein sehr gut lösliches, stabiles Indiumsalz, welches bereits erfolgreich als Reaktand mit Nucleophilen umgesetzt wurde.<sup>[145]</sup> Da das Reaktionsverhalten von **31** dem von InCp\* sehr ähnlich ist und InCp\* für die bisherige reine Darstellung von **31** notwendig ist, wurde die Chemie von **31** noch nicht ausführlich untersucht.

Es ist zwar möglich **31** auch über InCl herzustellen, jedoch weist das so synthetisierte **31** eine signifikante Verunreinigung von InCl auf.<sup>[145]</sup> Im folgenden wird untersucht, ob analog zur Galliumtriflat Darstellung auch **31** aus elementarem Indium durch sonochemische Oxidation

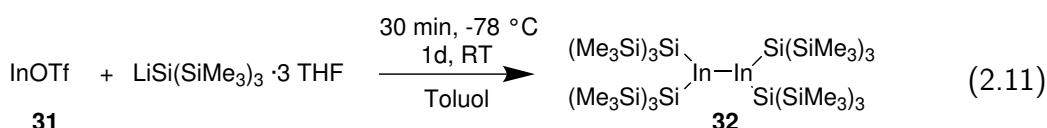
## 2 Ergebnisse und Diskussion

mit Silbertriflat erhalten werden kann (Gleichung 2.10).



Ein Reaktionsgemisch bestehend aus elementarem Indium im Überschuss, Silbertriflat und Toluol wird bei 45 °C sonochemisch behandelt. Bei feinem Indiumpulver (Hersteller Fisher scientific) ist die Suspension zu Beginn farblos, während sich bei etwas größeren Indiumpulver (Hersteller Sigma-Aldrich) die Suspension sehr schnell rötlich färbt. Nach wenigen Stunden im Ultraschallbad ist die Bildung eines metallischen Niederschlages zu beobachten. Nach einem Tag kann das Reaktionsgemisch aus dem Ultraschallbad entnommen und filtriert werden um das elementare Silber und verbleibendes Indium abzutrennen. Eine Titration nach Vollhard<sup>[98]</sup> ergibt, dass keine Silber-Ionen in dem farblosen Filtrat vorhanden sind. Nach Lagerung über Nacht bei -28 °C bilden sich feine kristalline Nadeln von **31**.

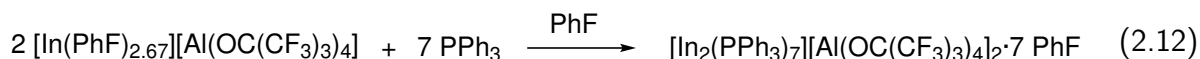
Diese werden mittels Röntgendiffraktometrie vermessen und mittels NMR-Experimenten untersucht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kann bestätigt werden, dass eine nahezu quantitative Umsetzung zum **31** stattgefunden hat. Nach einer Lagerung bei -32° C über mehrere Wochen kristallisiert **31** in Form von Prismen aus. Ausgehend von dieser simplen Methode zur Darstellung von **31** kann die Folgechemie hierzu nun weiter untersucht werden. Die Umsetzung von **31** mit Li(thf)<sub>3</sub>Hyp führt zu dem Diindan **32**(Gleichung 2.11). Die Darstellung von **32** ist bereits über InCp\* und InCl<sub>3</sub> bekannt, weswegen nicht weiter auf dieses Diindan eingegangen wird.<sup>[144,146]</sup>



### 2.3.2 Einfluss von Phosphanen auf die Darstellung von **31**

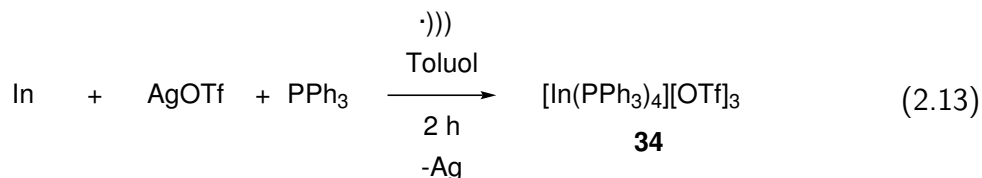
Bereits mit der ersten Veröffentlichung zur Darstellung von **31** haben Macdonald *et al.* Untersuchungen zum Reaktionsverhalten mit Phosphanen durchgeführt.<sup>[144]</sup> Indium(III)triflat ergibt ein Phosphan-Addukt bei Umsetzungen mit Triisopropylphosphan, während **31** auch mit vorhaltendem Triisopropylphosphan ohne Adduktbildung auskristallisiert. Krossing *et al.* stellten In[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] durch die sonochemische Oxidation von elementarem Indium und Ag[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in Fluorbenzol dar.<sup>[54]</sup> Durch Umsetzung von In[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mit Triphenylphosphan wird [In<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]<sup>2+</sup> (**33**) erhalten (Gleichung 2.12). Es findet keine Disproportionie-

nung statt, die Oxidationsstufe des Indiums bleibt erhalten. Drei der Triphenylphosphan-Einheiten bilden jeweils eine trigonale Pyramide mit einem der Indium-Atome und das verbleibende Triphenylphosphan verbrückt beide Pyramiden. Triphenylphosphan wurde aufgrund seines hohen sterischen Anspruches verwendet, der Ligandenkegelwinkel beträgt etwa  $145^\circ$ .<sup>[147]</sup>



Bei der Zugabe von Triphenylphosphan zu **31**, zeigen die  $^{13}\text{C}$ - und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren lediglich die Signale von **31** und freiem Triphenylphosphan. Es bilden sich bei  $-32^\circ\text{C}$  Kristalle von **31**. Dies bestätigt die Versuchsergebnisse von Macdonald *et al.*<sup>[144]</sup>

In Anknüpfung an die zuvor diskutierten Ergebnisse bei den Umsetzungen mit Gallium, wird im Folgenden der Einfluss eines Phosphanes auf die Bildung von Indiumtriflaten untersucht. Hierzu wird Triphenylphosphan im Überschuss zu elementarem Indium und Silbertriflat in Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden sonochemisch behandelt (Gleichung 2.13). Bereits nach wenigen Sekunden verfärbt sich das Reaktionsgemisch schwarz und es bildet sich ein metallischer Feststoff. Durch eine Filtration wird das elementare Silber und nicht umgesetztes Indium von der Lösung getrennt. Bei  $-32^\circ\text{C}$  bilden sich Kristalle von **34**, welche mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. **34** ist eine Indium(III)-Spezies.



Bei einem Vergleich der Synthesen von **31** und **34** stellt sich die Frage, welche Gründe dazu führten, dass Indium zu unterschiedlichen Oxidationsstufen oxidiert wird. Um eine Oxidation in höhere Oxidationsstufen zu verhindern, wird in beiden Fällen ein Überschuss an Indium eingesetzt. Es sei darauf hingewiesen, dass die Bildung von elementarem Silber bereits nach wenigen Sekunden einsetzt, wenn Triphenylphosphan zugegeben wird. Ohne Zusatz erfolgt die Bildung von elementarem Silber erst nach über einer Stunde in sichtbaren Mengen. Als mögliche Erklärung kann die Koordination des Triphenylphosphanes an das Silbertriflat angeführt werden, wodurch das Oxidationspotential erhöht werden könnte. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, dass Triphenylphosphan während der Oxidation des Indiums an dieses koordiniert und dadurch die Oxidation zu Indium(III) begünstigt wird. Bei der sonochemischen Oxidation von Gallium durch Silbersalze ist eine Reduktion der Reaktionszeit durch Zugabe eines Donor Liganden bekannt.<sup>[53,55,57]</sup>

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Kristalle von **34** werden in  $C_6D_6$  gelöst und mittels  $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{19}F$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum ist nur ein Multiplett Signal bei  $\delta = 7.06$  ppm sichtbar, welches den Phenyl-Gruppen von **34** zugeordnet wird. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum sind die Signale bei  $\delta = 138.22, 134.61, 129.67, 129.90$  ppm den Phenyl-Gruppen zuzuordnen, während das Signal bei  $\delta = 126.03$  zu dem Triflat-Anion gehört.<sup>[56,57]</sup> Im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum ist ein einzelnes Signal bei  $\delta = -78.38$  ppm vorhanden. Das Signal von Triflat-Anionen wird in diesem Bereich erwartet. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ist ein einzelnes Signal bei  $\delta = -5.41$  ppm vorhanden, dies spricht für hauptsächlich unkoordiniertes Triphenylphosphan.<sup>[54,148]</sup>

### 2.3.2.1 Kristallstrukturanalyse von **34**

**34** kristallisiert bei  $-32^\circ C$  aus Toluol-Lösung in Form von farblosen Prismen im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.30 wiedergegeben. Die Kristalle streuen sehr schlecht, die Genauigkeit der Kristallstrukturanalyse ist reduziert.

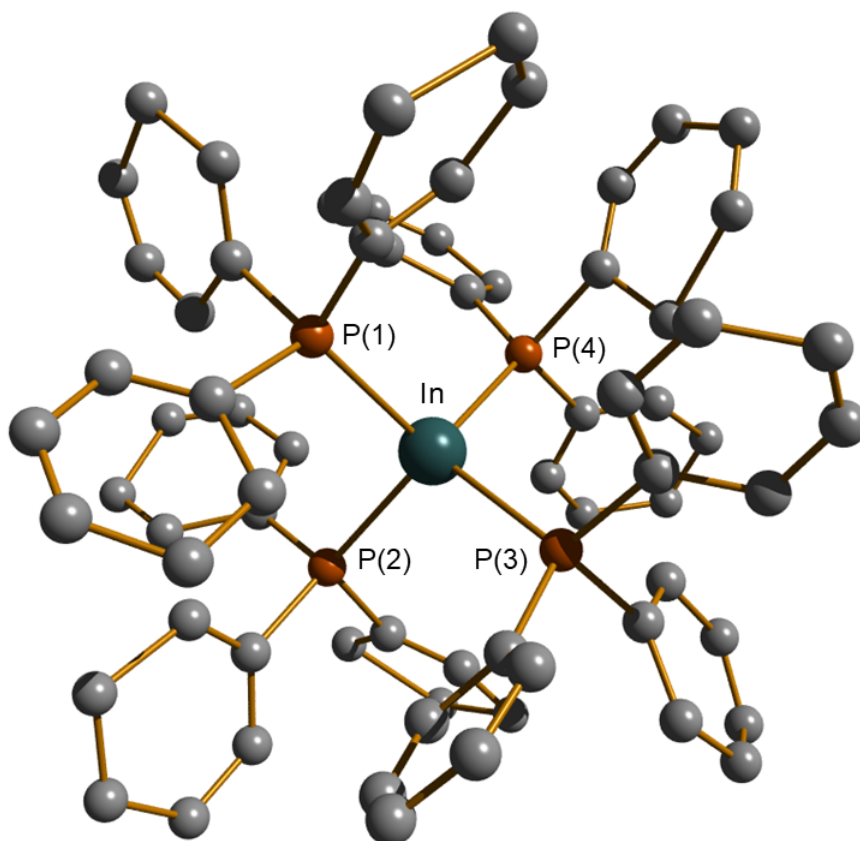


Abbildung 2.30: Ansicht des Kations  $[In(PPh_3)_4]^{3+}$  von **34**. Wasserstoffatome wurde auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: In-P(1) 260.2(14), In-P(2) 261.8(14), In-P(3) 265.4(13), In-P(4) 269.0(16), P(1)-In-P(2) 110.5(45)°, P(3)-In-P(4) 109.4(14)°, P(1)-In-P(3) 108.3(65)°.

Als Anion sind bei **34** drei Triflat-Ionen vorzufinden, welche keinen direkten Kontakt zum  $[\text{In}(\text{PPh}_3)_4]^{3+}$ -Kation haben.

Das Indium-Atom ist tetraedrisch von Phosphor-Atomen umgeben, hierbei wird maximal um  $1.1^\circ$  von idealen Tetraederwinkel abgewichen. Die Länge der Indium-Phosphor-Bindung beträgt im Mittel 264 pm und ist somit 36 pm kürzer als bei Krossings  $[\text{In}_2(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ .<sup>[54]</sup> Dies ist allerdings vermutlich hauptsächlich auf die verschiedenen Oxidationsstufen des Indiums zurückzuführen. Bei der Indium(III)-Verbindung Bis[bis(diisopropylphosphino)amido]indiumchlorid sind die Indium-Phosphor-Bindungen mit 269 pm um 5 pm länger als bei **34**. Die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen variieren zwischen 175.1 bis 188.3 pm und liegen damit im kürzeren Bereich der Phosphor-Kohlenstoff Einfachbindungen (184 - 264 pm).<sup>[149]</sup> Die Bestimmung der Position der Phenyl-Gruppen untereinander ist aufgrund der niedrigen Streuung der **34**-Kristalle mit einer hinreichenden Genauigkeit nicht möglich. Daher können die Winkel der Phenyl-Gruppen nicht diskutiert werden.

## 2.4 Gallium-Guanidinate

Im folgenden Kapitel wurden die synthetischen Arbeiten von Lars Kreutzer (**35**, **37**, **40**, **41**, **44**), Jan Wöltje (**42**), Ekaterina Sofina (**46**, **47**, **49**, **53**) und Martin Büttner (**43**) im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten durchgeführt. Die Betreuung der Bachelorarbeiten wurde von Michael Gast und mir übernommen. Die Quantenchemischenrechnungen zur Aufklärung des Mechanismus der Insertionsreaktionen von Kohlenstoffdioxid und Schwefelkohlenstoff an **11** wurden von Dr. Thomas Zessin durchgeführt.

### 2.4.1 Einleitung

In der Gruppe der Aminogallium-Verbindungen liegen viele der Verbindungen nicht als Monomere vor.<sup>[67]</sup> Damit z.B. Aminogallan-Verbindungen als Monomere vorliegen, müssen die Substituenten am Gallium dieses so stark abschirmen, dass sich keine tetrakoordinierte Struktur der Gallium- und Stickstoff-Atome bilden kann.<sup>[68,72,73]</sup>

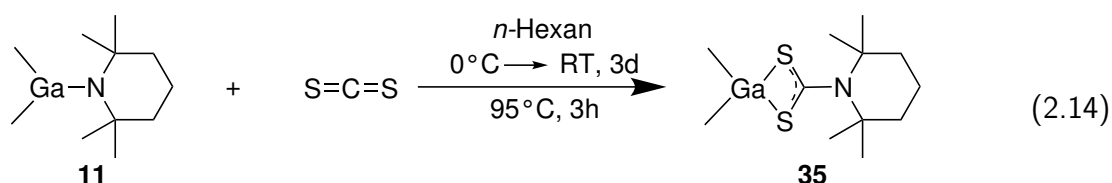
Im Folgenden werden als Ausgangsverbindungen monomere Aminogallane verwendet, wobei zur Vermeidung einer Di-/Oligomerisierung mindestens einer der Substituenten eine 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe (tmp) ist.

Wie im Kapitel 1.3 dargelegt sind Insertionsreaktionen an Aminogallan-Verbindungen wie **11** durch Kohlenstoffdioxid bekannt. In dieser Arbeit sollen Umsetzungen mit weiteren Heteroallenen durchgeführt werden. Als Heteroallene sollen hierbei Schwefelkohlenstoff und verschiedene Carbodiimide eingesetzt werden. Als homologe Verbindung zu Kohlenstoffdioxid wird von Schwefelkohlenstoff ein sehr ähnliches Reaktionsverhalten erwartet. Sollten die Umsetzungen der Carbodiimide analoge Produkte liefern, könnten auf diese Weise Gallium-Guanidinate dargestellt werden, die z.B. als Katalysatoren Verwendung finden könnten.<sup>[150,151]</sup>

### 2.4.2 Insertion von Schwefelkohlenstoff in Gallium-Stickstoff-Bindungen

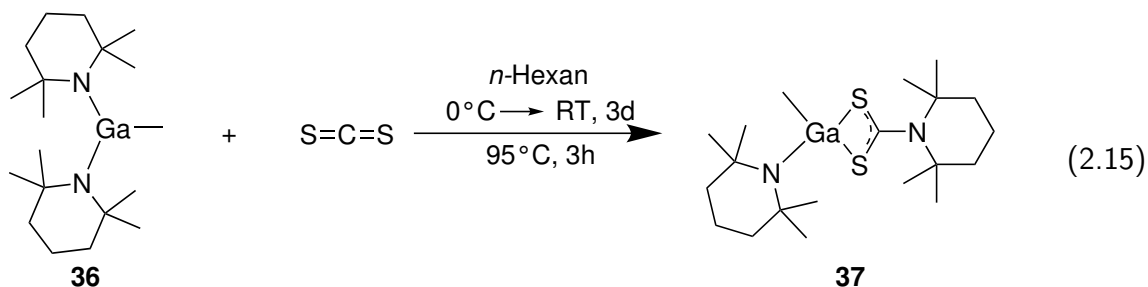
Bei der Reaktion von **11** mit Schwefelkohlenstoff, insertiert Schwefelkohlenstoff in die Gallium-Stickstoff-Bindung und bildete das monomere Dithiocarbamat **35** (Gleichung 2.14). Die Bildung eines Monomers statt eines Dimers, steht im Gegensatz zu der Insertionsreaktion von **11** mit Kohlenstoffdioxid. Bei dieser Reaktion wird das dimere Carbamat **13** als Produkt erhalten

(Schema 1.4a).

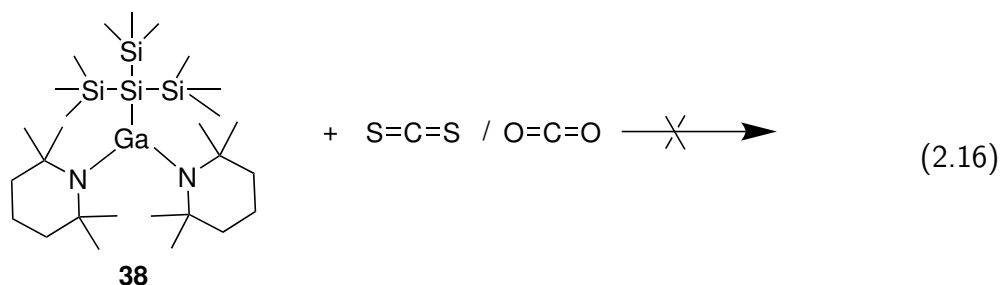


Bei der Umsetzung des Bis(amino)gallans **36** mit einem äquivalenten Schwefelkohlenstoff wird **37** als Produkt erhalten (Gleichung 2.15). Aufgrund des höheren sterischen Anspruchs von **37** im Vergleich zu **35**, ist es nicht überraschend, dass auch **37** als Monomer vorliegt. Es kann kein Produkt einer zweifachen Insertion vorgefunden werden.

Bei **35** und **37** ist von einer Delokalisierung von Elektronendichte, zwischen den Schwefel- und dem Kohlenstoff-Atomen auszugehen, analog zur Delokalisierung zwischen den Sauerstoff- und Kohlenstoff-Atomen bei **13**.<sup>[75]</sup>



Bei Versuchen **38** mit Schwefelkohlenstoff umzusetzen, kann keine Reaktion beobachtet werden (Gleichung 2.16). Kristalle von **38** können in einer hohen Ausbeute zurück gewonnen werden und auch NMR-Experimente bestätigen nur die Anwesenheit der Edukte. Umsetzungen von **38** mit Kohlenstoffdioxid führen ebenfalls zu keiner Produktbildung, weswegen in den folgenden Untersuchungen auf Umsetzungen mit **38** verzichtet wird. Die anscheinend geringere Reaktivität von **38** im Vergleich zu den anderen eingesetzten Aminogallanen wird im Abschnitt 2.5 untersucht.



### 2.4.2.1 Kristallstrukturanalyse von **35** und **37**

**35** kristallisiert bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus *n*-Hexan-Lösung in Form von farblosen Plättchen im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $C2/c$ . Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.31 wiedergegeben.

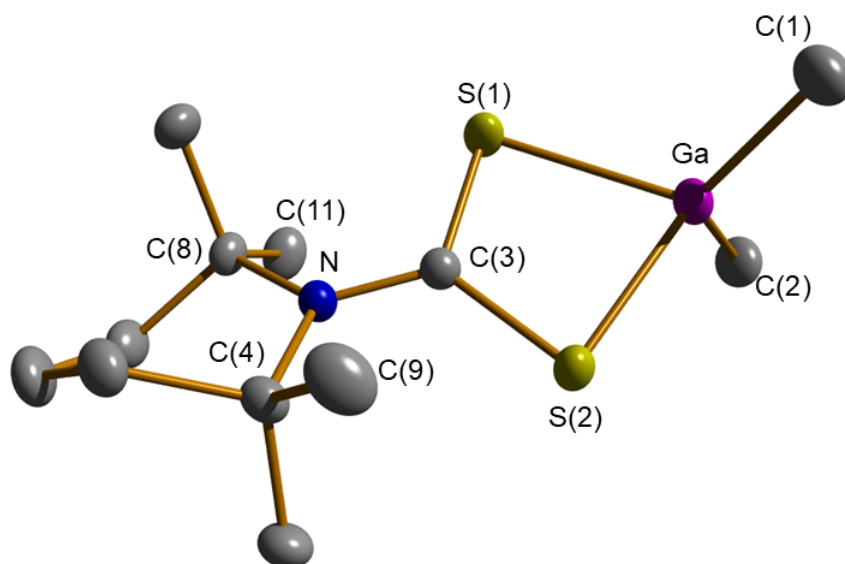


Abbildung 2.31: Ansicht von **35**. Thermische Ellipsoide entsprechen 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga-C(1) 196.42(9), Ga-C(2) 196.42(9), Ga-S(1) 237.17(3), Ga-S(2) 237.17(3), S(1)-C(3) 173.80(6), N-C(3) 133.9(1), N-C(4) 153.33(9), C(4)-N-C(8) 118.26(8)°, S(1)-Ga-S(2) 75.424(12)°, C(1)-Ga-S(1) 109.98(3)°, C(1)-Ga-S(2) 114.81(3)°, S(2)-C(3)-S(2) 113.18(6)°.

Ein planarer GaS<sub>2</sub>C-Ring ist das zentrale Strukturmotiv dieses C<sub>2</sub>-symmetrischen Moleküls. Das Gallium-Atom ist verzerrt tetraedrisch von zwei Schwefel- ( $d_{\text{Ga-S}} = 237.17(3)$  pm)- und zwei Kohlenstoff-Atomen [ $d_{\text{Ga-C}} = 196.42(9)$  pm] umgeben. Die Bindungswinkel von Gallium unterscheiden sich, während der S-Ga-S Winkel spitz (75.42°) ist, liegt der C-Ga-C Winkel stumpf (114.81°) vor.

Der tmp-Substituent ist zum planaren GaS<sub>2</sub>C-Ring leicht verdreht, der Winkel zwischen den C(4)-N-C(8)- und Ga-S(1)-C(3)-S(2)-Ebenen beträgt 28.72°. Hierdurch sind jeweils ein Wasserstoff-Atom von C(9) und C(11) dem jeweiligen Schwefel-Atom mit 247.74 pm sehr nahe. Die Ausrichtung der Methylgruppen erfolgt derart, dass jeweils ein Wasserstoffatom auf kürzester Distanz zu dem nächsten Schwefel liegt. Die exocyclische Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung ist mit 133.8(1) pm signifikant kürzer als eine Stickstoff-Kohlenstoff Einfachbindung, aber länger als eine Doppelbindung.<sup>[75]</sup>

Der Abstand zwischen den Schwefel-Atomen und dem Kohlenstoff-Atom im Ring ist mit

173.80(6) pm kürzer als für eine Schwefel-Kohlenstoff Einfachbindung zu erwarten wäre, diese liegen typischerweise bei ca. 180-184 pm.<sup>[152]</sup> Es ist daher von einer delokalisierten Mehrfachbindung auszugehen. Aufgrund der kurzen Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung ist von einer Erweiterung des mesomeren Systems um die Amino-Gruppe auszugehen. Diese Erweiterung ist nur möglich durch den relativ flachen Winkel (28.72°) der tmp-Gruppe zum GaS<sub>2</sub>C-Ring möglich. Bei Verbindungen, in denen die tmp-Gruppe orthogonal zum Ring orientiert ist, kann das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nicht an den mesomeren Grenzstrukturen beteiligt sein (siehe Abbildung 2.32). Ohne Beteiligung des freien Elektronenpaares liegt eine längere Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung vor.

Der Dithiocarbamato Ligand liegt bei **35** in seiner typischen Chelat-Koordination **A** vor. Die alternativen relevanten Kordinationstypen wurden im Abschnitt 1.3 vorgestellt.

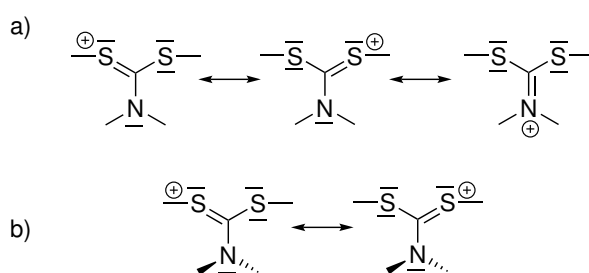


Abbildung 2.32: Mesomere Grenzstrukturen für Dithiocarbamat-Ionen mit a) Coplanerer und b) orthogonaler NR<sub>2</sub>-Gruppe.

**37** kristallisiert bei -32°C aus *n*-Hexan Lösung in Form von farblosen Platten im monoklinen Kristallsystem P2<sub>1</sub> mit zwei Molekülen je asymmetrische Einheit. Aufgrund der starken Ähnlichkeit wird nur eines der Moleküle diskutiert. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.33 wiedergegeben.



2.4.2.2 Quantenchemische Analysen der Mono- und Dimerbildung von **13** und **35**

Bei der Umsetzung von **11** mit Kohlenstoffdioxid bzw. Schwefelkohlenstoff wird das dimere Carbamat **13** bzw. das monomere Dithiocarbamat **35** erhalten. Entsprechend den jeweiligen Kristallstrukturen wurden RI-DFT Geometrieoptimierungen mittels BP86 Funktional und def2-SVP Basissätzen durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurde ebenfalls das monomere Carbamat **13<sub>mono</sub>** und das dimere Dithiocarbamat **35<sub>di</sub>** berechnet (Abbildung 2.34 und Tabelle 2.6).

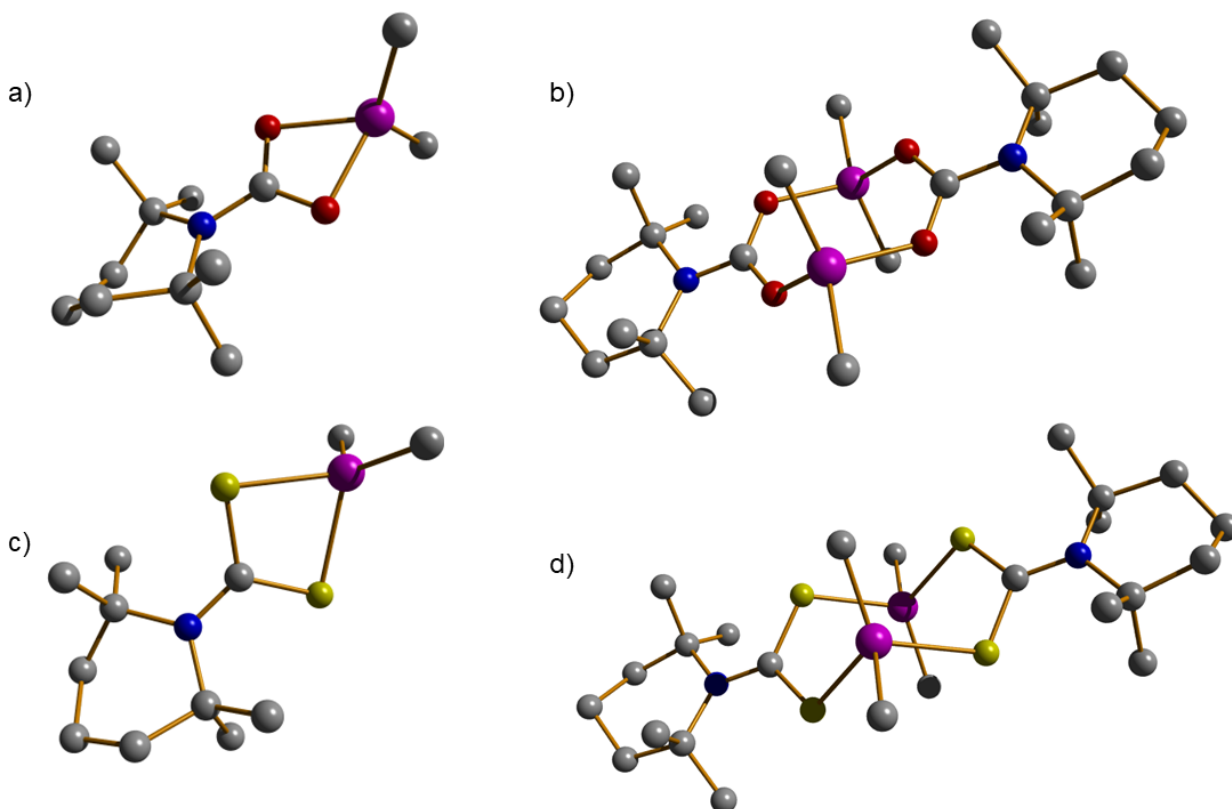


Abbildung 2.34: Geometrieoptimierte Strukturen von a) **13<sub>mono</sub>**, b) **13<sub>di</sub>**, c) **35<sub>mono</sub>** und d) **35<sub>di</sub>**.

Bei den Carbamaten ist die dimere **13<sub>di</sub>** Struktur um 53.4 kJ/mol günstiger als die monomere **13<sub>mono</sub>** Struktur, während bei den Dithiocarbamaten die monomere Struktur um 91.4 kJ/mol günstiger ist als die dimere Struktur. Dies entspricht den experimentellen Befunden, da nur das Dimer **13** und das Monomer **35** isoliert werden konnten.

**13<sub>di</sub>** ist in guter Übereinstimmung mit **13**, wobei die Bindungslängen von den Gallium-Atomen zu seinen umgebenden Atomen leicht unterschätzt werden (zwischen 3.8 bis 4.8 pm). Bei **13<sub>mono</sub>** ist der größte Bindungslängen-Unterschied zu den experimentellen Daten bei den Gallium-Sauerstoff-Bindungen. Diese werden um 10.8 pm zu lang berechnet. Bei den Bindungswinkeln der Sauerstoff-Atome gibt es sehr starke Unterschiede zwischen **13<sub>mono</sub>** (89.22°) und **13<sub>di</sub>**

## 2 Ergebnisse und Diskussion

(128.23 bis 130.47°). Sauerstoff präferiert die größeren Winkel.

**35<sub>mono</sub>** ist in guter Übereinstimmung mit **35**, wobei auch hier die Bindungslängen zum Gallium-Atom zu lang berechnet werden. Die Gallium-Schwefel/Kohlenstoff Bindungslängen von **35<sub>mono</sub>** und **35<sub>di</sub>** liegen sehr nah zusammen. Der S-Ga-S Winkel unterscheidet sich jedoch stark zwischen den Strukturen von **35<sub>mono</sub>** (74.68°) und **35<sub>di</sub>** (103.16°). Auch der C-S-Ga Winkel ist zwischen **35<sub>mono</sub>** (85.12°) und **35<sub>di</sub>** (111.40-112.14°) stark verschieden.

Sauerstoff bevorzugt Bindungswinkel von 104.5°, während Schwefel kleinere Winkel um 90° begünstigt. Die Präferenz für bestimmte Bindungswinkel ist ein wesentlicher Faktor bei der Bildung einer monomeren (Schwefel) oder dimeren (Sauerstoff) Struktur bei diesen Carbamaten und Dithiocarbamaten.

Die Sauerstoff/Schwefel-Kohlenstoff und die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen bestätigen die zuvor diskutierten mesomeren Grenzstrukturen sowohl für die beiden Monomere als auch für beiden Dimere.

Tabelle 2.6: Tabellarischer Vergleich von Bindungslängen [pm] und Winkel der berechneten Strukturen von **13<sub>mono</sub>**, **13<sub>di</sub>**, **35<sub>mono</sub>** und **35<sub>di</sub>** mit den aus den Kristallstrukturen gewonnenen Daten von **13** und **35**.

	<b>13<sub>mono</sub></b>	<b>13<sub>di</sub></b>	<b>13</b>	<b>35<sub>mono</sub></b>	<b>35<sub>di</sub></b>	<b>35</b>
Bindungslänge [pm]						
Ga-O	204.65	198.66	193.87	-	-	-
	204.66	198.70	193.23	-	-	-
Ga-S	-	-	-	243.00	243.89	237.17
	-	-	-	243.00	242.25	237.17
Ga-C	197.68	198.11	194.98	198.89	198.39	196.43
	197.69	198.53	194.64	198.89	200.77	196.43
C-N	136.73	138.32	135.37	136.70	137.61	133.87
C-O	129.90	128.82	127.63	-	-	-
	129.90	128.95	128.33	-	-	-
C-S	-	-	-	174.68	175.31	173.80
	-	-	-	174.68	175.34	173.80
Winkel						
O-Ga-O	105.34°	105.34°	102.95	-	-	-
S-Ga-S	-	-	-	74.68°	103.16°	75.42°
C-O-Ga	89.22°	130.47°	127.09	-	-	-
	89.22°	128.23°	124.34	-	-	-
S-O-Ga	-	-	-	85.12°	111.40°	85.98°
	-	-	-	85.12°	112.14°	84-83°
TMP-CO <sub>2</sub>	21.76°	14.50°	18.86°	-	-	-
TMP-CS <sub>2</sub>	-	-	-	36.65°	11.34°	28.72°

### 2.4.2.3 Mechanismusvorschlag zur Bildung von **35** basierend auf quantenchemischen Rechnungen

RI-DFT Rechnungen mit dem BP86 Funktional und dem def2-SVP Basisatz wurden verwendet um Geometrie Veränderungen von **11** in der Gegenwart von Kohlenstoffdioxid oder Schwefelkohlenstoff zu bestimmen. Die Resultate der durchgeführten Berechnungen dienen als Hinweis für den initialen Reaktionsschritt bei der Insertion der Heteroallene in die Gallium-Stickstoff-Bindung. Die Visualisierung der Ergebnisse findet sich in Abbildung 2.35.

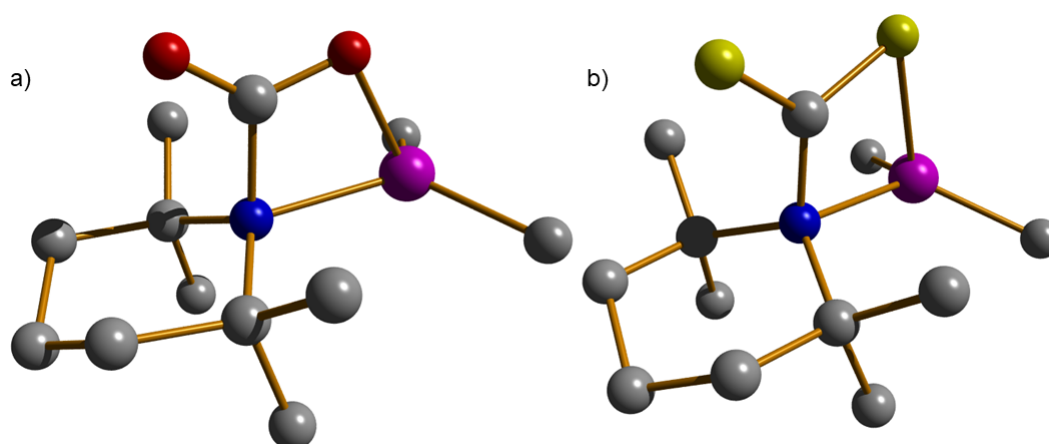


Abbildung 2.35: Visualisierung der Ergebnisse zur Berechnung der Addukt-Bildung von **11** mit a) Kohlenstoffdioxid und b) Schwefelkohlenstoff.

Die Heteroallene Kohlenstoffdioxid und Schwefelkohlenstoff bilden jeweils ein Addukt mit **11**, im folgenden **13<sub>Addukt</sub>** und **35<sub>Addukt</sub>** genannt. Bei beiden Addukten liegt ein planarer GaNCX-Ring vor. Es erfolgt also eine Anlagerung über eine Cycloaddition des Heteroallens (C=X-Bindung) an die Gallium-Stickstoff-Bindung. Eine ebenso vorstellbare terminale Insertierung des Heteroallens zu X=C=X-Ga erfolgte demnach nicht. Während der Abstand vom Gallium- zu den Kohlenstoff-Atomen der Methylgruppe sich bei **13<sub>Addukt</sub>** ( $d_{Ga-C} = 199.4$  pm) und **35<sub>Addukt</sub>** ( $d_{Ga-C} = 200.0$  pm) nur minimal von **11** ( $d_{Ga-C} = 199.7$  pm) unterscheidet, ist die Gallium-Stickstoff-Bindung bei **13<sub>Addukt</sub>** ( $d_{Ga-N} = 220.4$  pm) 30.9 pm und bei **35<sub>Addukt</sub>** ( $d_{Ga-N} = 228.1$  pm) 38.6 pm länger als bei **11** ( $d_{Ga-N} = 189.8$  pm). Dies spricht für eine dative Gallium-Stickstoff-Bindung, analog zu Amin Addukten an Gallanen ( $d_{Ga-N} = 200-230$  pm).<sup>[68,73,81]</sup>

Die Gallium-Sauerstoff bzw. Gallium-Schwefel-Bindungen sind bei **13<sub>Addukt</sub>** ( $d_{Ga-O} = 197.9$  pm) und **35<sub>Addukt</sub>** ( $d_{Ga-S} = 235.3$  pm) kürzer als bei **13<sub>mono</sub>** ( $d_{Ga-O} = 204.7$  pm) und **13<sub>di</sub>** ( $d_{Ga-O} = 198.7$  pm) sowie **35<sub>mono</sub>** ( $d_{Ga-S} = 243.0$  pm) und **35<sub>di</sub>** ( $d_{Ga-S} = 243.1$  pm). Dies deutet auf eine stärkere Gallium-Sauerstoff/Schwefel-Bindung bei den Addukten im Vergleich zu den experimentell erhalten Produkten hin.

Der O-Ga-O/S-Ga-O-Bindungswinkel ist wie erwartet bei  $\mathbf{13}_{Addukt}$  ( $100.8^\circ$ ) weiter als bei  $\mathbf{35}_{Addukt}$  ( $85.0^\circ$ ). Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung zum ehemaligen Kohlenstoffdioxid, bzw. Schwefelkohlenstoff sind mit 154.9 bzw. 151.4 pm im erwarteten Bereich für Stickstoff-Kohlenstoff Einfachbindungen.<sup>[153]</sup>

Anhand der Berechnungen zu den Strukturen des Adduktes ( $\mathbf{35}_{Addukt}$ ) wird der folgende Reaktionsmechanismus zur Bildung von  $\mathbf{35}$  vorgeschlagen (Abbildung 2.36).

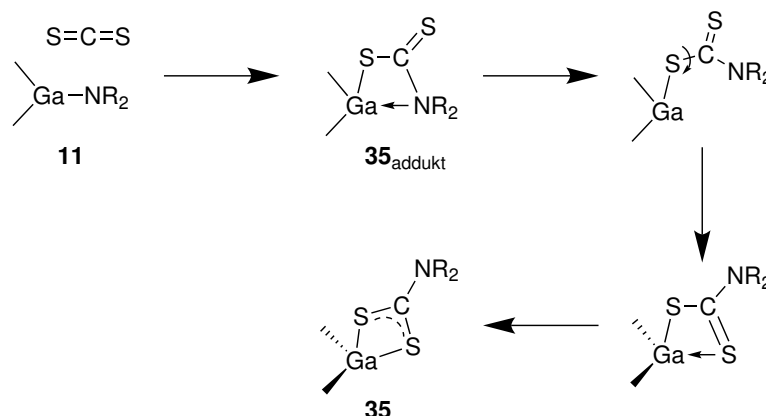


Abbildung 2.36: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Bildung des Monomeres  $\mathbf{35}$ .

Im ersten Schritt des Reaktionsmechanismus koordiniert ein freies Elektronenpaar des Schwefel-Atomes an das Gallium-Atom. Durch die reduzierte Elektronendichte um das Kohlenstoff-Atom des Schwefelkohlenstoffes bildet ein freies Elektronenpaar des Stickstoff-Atomes eine Dative-Bindung zum Kohlenstoff-Atom aus. Die Bindungslängen der dativen-Bindungen reduzieren sich, bis kovalente Bindungen zwischen dem Gallium- und Schwefel-, sowie dem Kohlenstoff- und Stickstoff-Atom vorliegen. Hierdurch wird die Gallium-Stickstoff-Bindung schwächer. Bei diesem Schritt liegt das Addukt  $\mathbf{35}_{Addukt}$  vor.

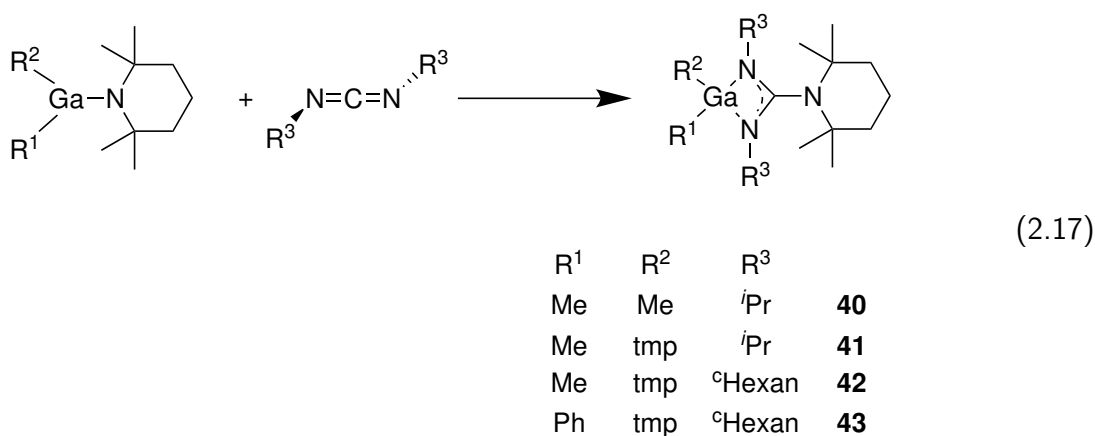
Das Addukt  $\mathbf{35}_{Addukt}$  ist 33.0 kJ/mol energetisch günstiger als die Edukte. Hinweise auf eine terminale Insertion von Schwefelkohlenstoff liegen nicht vor. Die nachfolgenden Schritte basieren auf der Berechnung von  $\mathbf{35}_{Addukt}$  und  $\mathbf{35}_{mono}$  und stellen einen möglichen Reaktionsmechanismus dar. Eine Verifizierung durch weitere Berechnungen ist nicht erfolgt.

Im nächsten Schritt entfernt sich das Stickstoff-Atom soweit von dem Gallium-Atom, dass von einem Bindungsbruch auszugehen ist. Es erfolgt eine Rotation um die Schwefel-Kohlenstoff Einfachbindung. Dabei nähert sich das zweite Schwefel-Atom dem Gallium-Atom an und geht eine dative Bindung zu diesem ein. Eine Angleichung der Gallium-Stickstoff-Bindungslängen führt zur Bildung des planaren  $\text{GaS}_2\text{C}$ -Rings. Es findet eine Delokalisierung eines Elektronenpaares über die Schwefel-Kohlenstoff-Schwefel-Einheit statt und  $\mathbf{35}$  wird als Produkt erhalten.

### 2.4.3 Insertion von Carbodiimiden an Gallium-Stickstoff-Bindungen

Analog zur Insertion von Kohlenstoffdioxid und Schwefelkohlenstoff in die Gallium-Stickstoff-Bindung, wird im folgenden die Reaktion von Carbodiimiden mit Aminogallanen untersucht. Die erwarteten Gallium-Guanidinate Produkte könnten analog zu den von North *et al.* entwickelten Aminoalanen als Katalysator für Kohlenstoffdioxid Fixierung genutzt werden.<sup>[154,155]</sup>

Durch die Zugabe von Carbodiimiden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu den Aminogallanen **11**, **36** und **39** in Toluol und anschließendes Erhitzen unter Rückfluss erfolgt eine Insertion in eine der Gallium-Stickstoff-Bindungen, wodurch sich Guanidinate bilden (Gleichung 2.17).



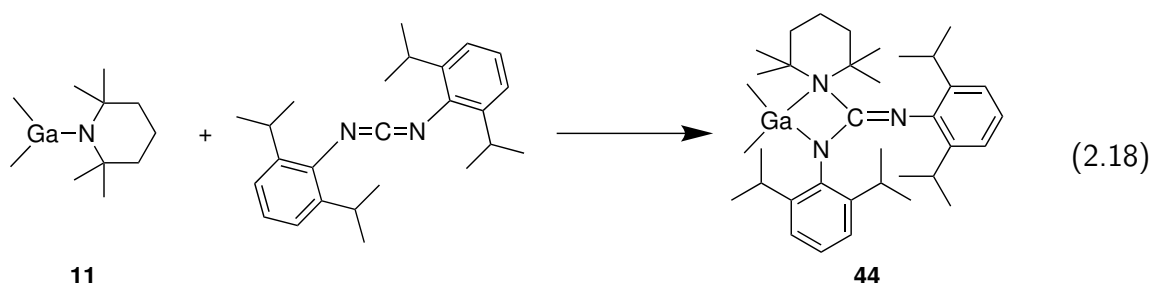
Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Druckverminderung und Extraktion der Rückstände mit *n*-Hexan, Toluol bzw. THF, kristallisieren die Produkte **40**, **41**, **42** und **43** aus. Bei der Umsetzung einer Mischung aus **11** und **36** mit Diisopropylcarbodiimid wird **40** und **41** gebildet und die Produkte cokrystallisieren. Die Bildung der Produkte ist analog zu der Insertion der Heteroallene Kohlenstoffdioxid und Schwefelkohlenstoff in die Gallium-Stickstoff-Bindung. Bei Umsetzungen mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Carbodiimides mit **36** und **39** wird ebenfalls nur das einfach insertierte Produkt erhalten.

**11**, **36** und **39** zeigen kein unterschiedliches Verhalten bei der Reaktion mit Heteroallen, trotz des steigenden sterischen Anspruchs der Substituenten.

Bei der Reaktion von **11** mit Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid werden nicht wie erwartet Kristalle des analogen Guanidinate erhalten, sondern stattdessen Kristalle von **44** (Gleichung 2.18). Bei der Darstellung von **44** bleibt die Gallium-Stickstoff-Bindung des tmp-Substituenten zum Gallium erhalten. Es bildet sich eine weitere Gallium-Stickstoff-Bindung aus und der Stickstoff der tmp-Einheit wird Teil eines GaN<sub>2</sub>C-Ringes. Die Imino-Gruppe ist hierbei exocyclisch. Eine solche Koordination von Guanidinate ist ungewöhnlich.<sup>[151]</sup>

Allerdings ist **44** als der erste Schritt der Insertion entsprechend des vorgeschlagenen Me-

chanismus anzusehen. Es handelt sich hierbei um das Cycloadditionsprodukt einer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an die Gallium-Stickstoff-Bindung. Die Umlagerung zum Guanidinat in die übliche Koordinationsform scheint gehindert zu sein.



#### 2.4.4 Kristallstrukturanalysen von 40, 41, 42, 43 und 44

Ein tabellarischer Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungs/Torsions-Winkel von **40**, **41**, **42**, **43** und **44** ist in Tabelle 2.7 aufgeführt.

**40** kristallisiert bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus *n*-Hexan-Lösung in Form farbloser Quadern im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.37 wiedergegeben.

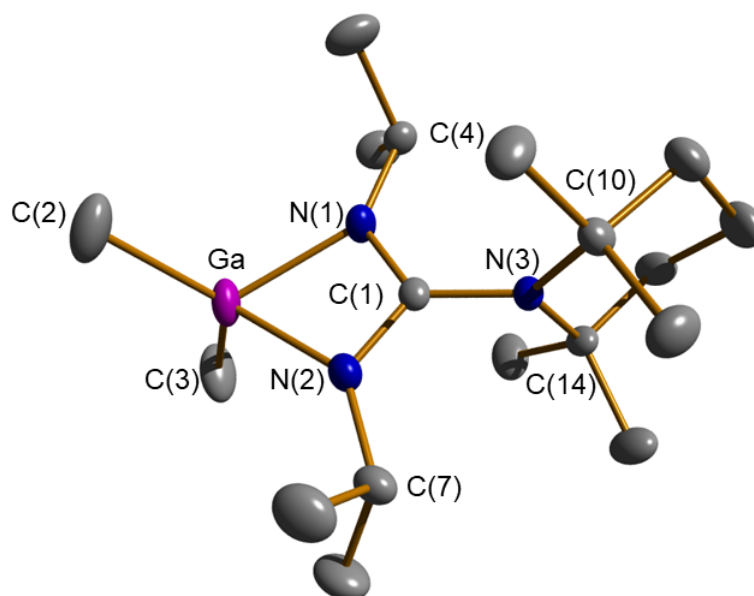


Abbildung 2.37: Ansicht von **40**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Ga-N(1) 200.32(13), Ga-N(2) 200.32(13), Ga-C(2) 197.3(2), Ga-C(3) 196.42(19), N(1)-C(1) 133.39(18), N(2)-C(1) 133.61(19), N(3)-C(1) 141.03(17), N(1)-C(4) 145.3(2), N(2)-C(7) 144.8(2), N(3)-C(10) 148.76(18), N(3)-C(14) 149.50(18).

## 2 Ergebnisse und Diskussion

**40** ist das Insertionsprodukt von N,N'-Diisopropylcarbodiimid in die Gallium-Stickstoff-Bindung, bei dem ein Gallium-Atom von einem Guanidinat chelatisiert wird. Das Gallium-Atom ist umgeben von vier Atomen, zwei Kohlenstoff- ( $d_{\text{Ga}-\text{C}} = 196.42(19), 197.3(2)$  pm) und zwei Stickstoff-Atomen ( $d_{\text{Ga}-\text{N}} = 200.32(13)$  pm). Die Gallium-Stickstoff-Bindungen sind äquivalent und innerhalb des erwarteten Bereichs zwischen 190-205 pm.<sup>[81,156,157]</sup> Es liegt ein planarer GaN<sub>2</sub>C-Ring vor, die Abweichung aus der Planarität ist mit einem Torsions-Winkel (Ga-N(1)-C(1)-N(2)) von 4.564(1)° und einer Winkelsumme (Summe aller Winkel innerhalb des Ringes) von 359.75° gering. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen im planaren Ring ( $d_{\text{C}-\text{N}} = 133.39(18), 133.61(19)$  pm) sind durch ihre Länge zwischen einer Kohlenstoff-Stickstoff Einfach- und Zweifach-Bindung einzuordnen. Dies spricht für die Delokalisierung eines Elektronenpaares über drei Zentren.

Der innere Winkel des Ringes ist an dem Gallium-Atom spitz, während am Kohlenstoff-Atom der Winkel um 10° spitzer ist als bei typischen planar koordinierten Kohlenstoff-Atomen. Die exocyclische Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung ( $d_{\text{C}(1)-\text{N}(3)} = 141.03(17)$  pm) dagegen ist typisch für eine einfach gebundene Amino Gruppe an einem trigonal planar koordinierten Kohlenstoff-Atom mit zusätzlichen elektronegativen Substituenten. N(3) bildet eine planare Ebene mit der N<sub>2</sub>C-Einheit, mit einer Abweichung von 0.65° aus der Planarität. Der tmp-Substituent (87.12(1)°) sowie die am Gallium-Atom gebundenen Methylgruppen (88.74(5)°) sind annähernd orthogonal zum GaN<sub>2</sub>C-Ring. Aufgrund der Orthogonalität des tmp-Substituenten und der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen ist davon auszugehen, dass die Delokalisierung von Elektronendichte zwischen N(1)-C(1)-N(2) sich nicht auf N(3) erstreckt.

Der Abstand der Stickstoff- zu den Kohlenstoff-Atomen außerhalb des planaren Ringes variiert, wobei bei den Isopropyl-Gruppen ( $d_{\text{N}(1)-\text{C}(4)} = 145.3(1), d_{\text{N}(2)-\text{C}(7)} = 144.8(2)$  pm) wie erwartet der Abstand etwas geringer ist als innerhalb der tmp-Gruppe ( $d_{\text{N}(3)-\text{C}(10)} = 148.76(18), d_{\text{N}(3)-\text{C}(14)} = 149.50(18)$  pm). Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen entsprechen den Erwartungen für dreifach bzw. vierfach koordinierte Stickstoff-Atome.<sup>[68,73,81]</sup>

Der Guanidinat Ligand liegt bei **40** in der erwarteten Chelat Koordination **E** vor.

**41** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan Lösung in Form farbloser Quadern im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Es liegt ein Cokristallisat mit einem Äquivalent **40** vor. Die Kristallstruktur von **41** ist in Abbildung 2.38 wiedergegeben.

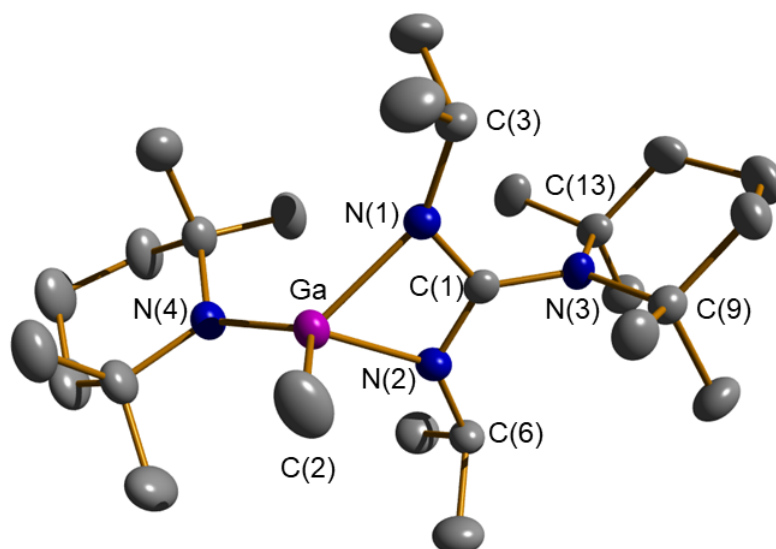


Abbildung 2.38: Ansicht von **41**. Thermische Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Ga-N(1) 198.98(11), Ga-N(2) 204.89(11), Ga-C(2) 197.53(15), Ga-N(4) 189.35(11), N(1)-C(1) 132.87(17), N(2)-C(1) 134.14(16), N(3)-C(1) 141.63(17), N(1)-C(3) 145.16(16), N(2)-C(6) 146.36(17), N(3)-C(9) 149.14(17), N(3)-C(13) 149.32(17).

Auch bei **41** wird das Gallium-Atom von einer Guanidinato-Gruppe chelatisiert. Der  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring ist planar, die Abweichung aus der Planarität ist mit einem Torsions-Winkel ( $\text{Ga-N(1)-C(1)-N(2)}$ ) von  $8.748(3)^\circ$  und einer Winkelsumme von  $359.116^\circ$  höher als bei **40**. Die beiden Gallium-Stickstoff-Bindungen innerhalb des Ringes sind nicht äquivalent ( $d_{\text{Ga-N(1)}} = 198.98(11)$ ,  $d_{\text{Ga-N(2)}} = 204.89(11)$  pm), aber beide innerhalb des erwarteten Bereiches.<sup>[81,156,157]</sup> Die sehr ähnlichen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen im planaren Ring ( $d_{\text{N(1)-C(1)}} = 132.87(17)$ ,  $d_{\text{N(2)-C(1)}} = 134.14(16)$  pm) deuten auf eine ähnliche mesomere Anordnung wie bei **40** hin, jedoch ist nur N(1) planar.

Die am Kohlenstoff-Atom gebundene tmp-Einheit steht auch dieses mal, annähernd orthogonal zum  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring ( $88.22(1)^\circ$ ).

Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu Kohlenstoff-Atomen außerhalb des planaren Ringes sind im Durchschnitt um 0.5 pm kürzer als die analogen Bindungen bei **40** ( $d_{\text{N(1)-C(3)}} = 141.63(17)$ ,  $d_{\text{N(2)-C(6)}} = 146.36(17)$ ,  $d_{\text{N(3)-C(9)}} = 149.14(17)$ ,  $d_{\text{N(3)-C(13)}} = 149.32(17)$  pm). Obwohl der sterische Anspruch eines tmp-Substituenten im Vergleich zu einem Methyl-Substituenten als wesentlich höher zu erachten ist, weisen **40** und **41** eine hohe Ähnlichkeit auf. Der Guanidinat Ligand liegt bei **41** ebenfalls in der Chelat-Koordination **E** vor.

**42** kristallisiert bei  $-32^\circ\text{C}$  aus Toluol-Lösung in Form von farblosen Platten in dem triklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.39 wiedergegeben.

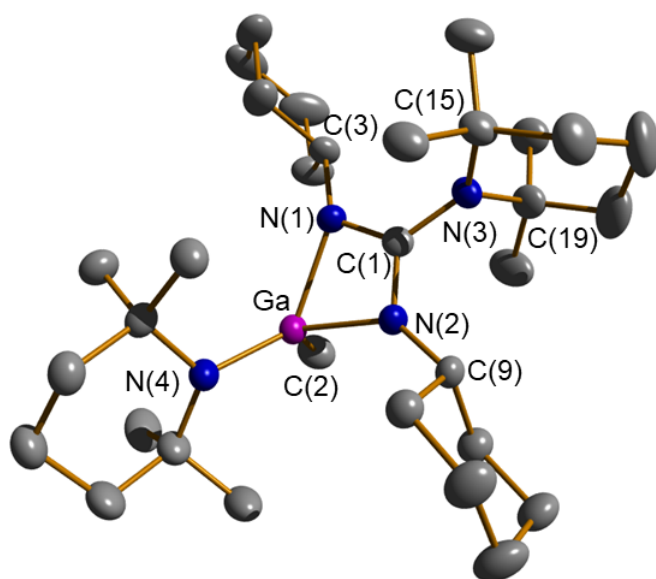


Abbildung 2.39: Ansicht von **42**. Thermische Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Ga-N(1) 205.52(16), Ga-N(2) 198.19(15), Ga-C(2) 197.8(2), Ga-N(4) 189.28(16), N(1)-C(1) 133.9(2), N(2)-C(1) 133.5(2), N(3)-C(1) 141.3(2), N(1)-C(3) 145.9(2), N(2)-C(9) 145.4(2), N(3)-C(15) 149.5(2), N(3)-C(19) 149.3(2).

**42** ist ein weiteres Gallium-Guanidinat, dieses wird als Insertionsprodukt von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in eine der Gallium-Stickstoff-Bindungen von **36** erhalten.

Die Gallium-Stickstoff-Bindungen im  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring sind nicht äquivalent ( $d_{\text{Ga}-\text{N}(1)} = 205.52(16)$ ,  $d_{\text{Ga}-\text{N}(2)} = 198.19(15)$  pm) und weisen eine ähnliche Länge auf wie die entsprechenden Bindungen bei **41**. Mit äquivalenten Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen ( $d_{\text{N}(1)-\text{C}(1)} = 133.9(2)$ ,  $d_{\text{N}(2)-\text{C}(1)} = 133.5(2)$  pm) setzt sich der Trend von **40** und **41** fort. Die Planarität des  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring ist mit einem Torsionswinkel von  $5.260(3)^\circ$ , einer Winkelsumme von  $359.288^\circ$ , etwas höher als bei **41** aber signifikant niedriger als bei **40**.

Die exocyclischen Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen ( $d_{\text{N}(1)-\text{C}(3)} = 145.9(2)$ ,  $d_{\text{N}(2)-\text{C}(9)} = 145.4(2)$ ,  $d_{\text{N}(3)-\text{C}(15)} = 149.5(2)$ ,  $d_{\text{N}(3)-\text{C}(19)} = 149.3(2)$  pm) sind im Vergleich zu den analogen Bindungen bei **40** um 1.0 pm länger.

**43** kristallisiert bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus Toluol-Lösung in Form von farblosen Platten in dem triklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.40 aufgeführt.

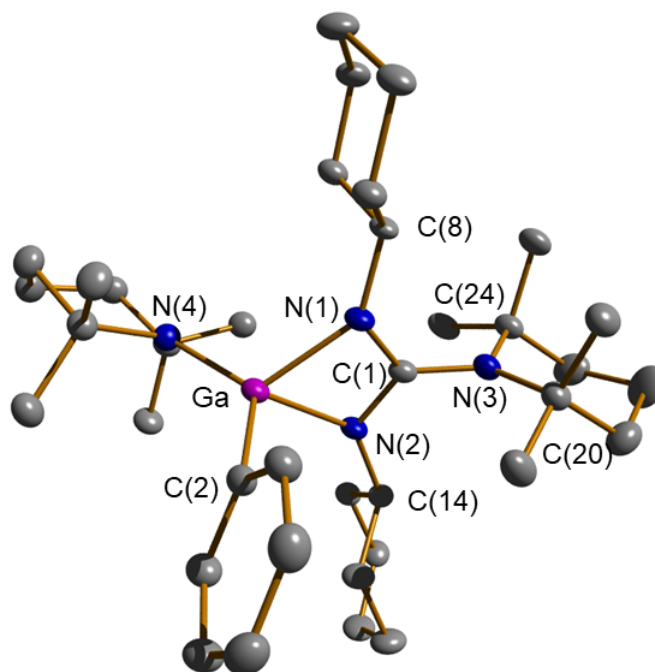


Abbildung 2.40: Ansicht von **43**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Ga-N(1) 203.8(3), Ga-N(2)198.6(3), Ga-C(2) 199.6(3), Ga-N(4) 189.5(3), N(1)-C(1) 134.5(4), N(2)-C(1) 133.5(4), N(3)-C(1) 142.2(4), N(1)-C(8) 146.5(4), N(2)-C(14) 146.0(4), N(3)-C(20) 149.5(4), N(3)-C(24) 149.8(4).

Die Kristalle von **43** sind nahezu isomorph zu den Kristallen von **42**. Die Bildung der beiden Gallium-Guanidinate erfolgt durch Insertion von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in die Verbindungen **39** (bei **43**) und **36** (bei **42**). Der Torsionswinkel des planaren  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Rings ( $5.899(8)^\circ$ ) bei **43** unterscheidet sich nicht merklich von dem bei **42** ( $5.260(3)^\circ$ ). Die größten Unterschiede hinsichtlich der Bindungslängen sind bei der Gallium-Kohlenstoff Bindung mit  $1.8\text{ pm}$  zu verzeichnen. Dies entspricht den Erwartungen, dass die Bindung zu einer Methyl-Gruppe kürzer ist, als die zu einer Phenyl-Gruppe. Die Abweichung von N(3) aus der  $\text{N}_2\text{C}$ -Ebene ist mit  $6.85\text{ pm}$  signifikant größer als bei den anderen Guanidinen.

Wie auch bei **40** und **41** liegt der Guanidinat Ligand bei **42** und **43** jeweils in der Chelat Koordination **E** vor.

Es zeigt sich dass der Einfluss der Stickstoff-Substituenten und der Substituenten am Gallium-Atom vernachlässigbar für die Grundstruktur sind.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reaktion von **11** mit Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimid wird **44** als Produkt erhalten. Die Bildung von **44** ist von hohem Interesse, denn **44** unterscheidet sich deutlich von den anderen Guanidinen. Bei **44** ist das Stickstoff-Atom des tmp-Substituenten Teil des GaN<sub>2</sub>-Ringes. **44** kristallisiert bei -32 °C aus *n*-Hexan-Lösung in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Abbildung 2.41).

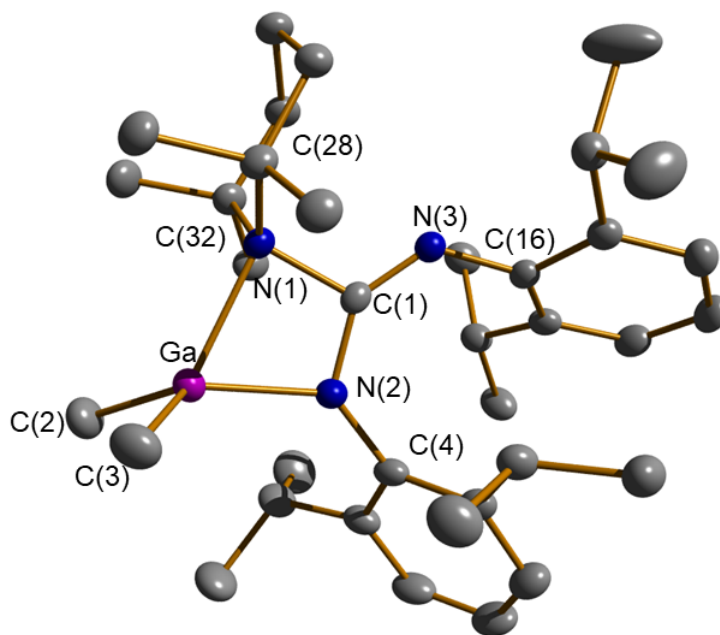


Abbildung 2.41: Ansicht von **44**. Thermische Ellipsoide entsprechen 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Ga-N(1) 214.04(10), Ga-N(2) 197.16(10), Ga-C(2) 197.68(13), Ga-C(3) 197.96(13), N(1)-C(1) 152.91(15), N(2)-C(1) 136.33(15), N(3)-C(1) 127.98(15), N(1)-C(28) 155.08(15), N(1)-C(32) 155.91(15), N(2)-C(4) 143.93(15), N(3)-C(16) 141.76(15).

Das Gallium-Atom ist vierfach koordiniert. Während die Bindungen zu den Methyl-Gruppen ( $d_{\text{Ga}-\text{C}(2)} = 197.68(13)$ ,  $d_{\text{Ga}-\text{C}(3)} = 197.96(13)$  pm) äquivalent zueinander sind, unterscheiden sich die beiden Gallium-Stickstoff-Bindungen ( $d_{\text{Ga}-\text{N}(1)} = 214.04(10)$ ,  $d_{\text{Ga}-\text{N}(2)} = 197.16(10)$  pm) um fast 17 pm. Die Ga-N(2) Bindung ist ähnlich lang wie die Gallium-Stickstoff-Bindungen bei **40**, **41**, **42** und **43**.

Bei **44** liegt ebenfalls ein planarer GaN<sub>2</sub>C-Ring vor, Eine Abweichung von der Planarität ist mit einem Torsionswinkel (Ga-N(1)-C(1)-N(2)) von 6.076(2)° und einer Winkelsumme von 359.57° gegeben. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen zum zentralen Kohlenstoff-Atom unterscheiden sich untereinander. Die Bindung zum Stickstoff der tmp-Gruppe ist im erwarteten Bereich für eine Stickstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu einem vierfach ( $d_{\text{N}(1)-\text{C}(1)} = 152.91(15)$  pm) koordinierten Stickstoff-Atom. Die Bindung von N(2)-C(1) ist etwas länger als die analoge

Bindung bei **40**, **41**, **42** und **43** aber mit 136.33(15) pm immer noch im Bereich einer partiellen Stickstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung.

Die exocyclische Stickstoff-Kohlenstoff Bindung ( $d_{N(3)-C(1)} = 127.98(15)$  pm) ist eine typische Kohlenstoff-Stickstoff Doppelbindung in einem Imin.

Der Abstand der Kohlenstoff- und Stickstoff-Atome innerhalb der tmp-Einheit ist im erwarteten Bereich. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu den Phenylringen ( $d_{N(2)-C(4)} = 143.93(15)$ ,  $d_{N(3)-C(16)} = 141.76(15)$  pm) sind kürzer als bei den anderen Gallium-Guanidinen, was aufgrund der vorliegenden  $\pi$ -Wechselwirkungen zu erwarten ist. Als Vergleich kann die Stickstoff-Kohlenstoff Bindung bei Anilin herangezogen werden, welche eine Länge von 141 pm aufweist. Die Struktur von **44** ist ungewöhnlich im Bezug zur Koordination des Guanidinato Liganden. Die hier vorliegende Koordination gehört nicht zu den im Abschnitt 1.3 beschriebenen Koordination Moden und wird im weiteren Verlauf als Koordination **F** bezeichnet.

Bei der Verwendung von alkylsubstituierten Carbodiimiden wird in den meisten Fällen ein Guanidinate erhalten, welches bidentat über die zwei NR(C)-Gruppen bindet. Bei **44** ist die Amino-Gruppe orthogonal zum zentralen Ring, dies bedeutet, dass das freie Elektronenpaar von dem Amino Stickstoff-Atom kann nicht Teil der  $CN_3$  mesomeren Grenzstruktur sein (siehe Abbildung 2.42). Das Guanidinat koordiniert wie eine Amidinat-Gruppe ( $R^+C(NR)_2^-$ ). Wenn die Amino-Gruppe in der Ebene liegt ist das mesomere System um die Amino-Gruppe erweitert. Dies sorgt dafür das Guanidinate elektrisch flexible Liganden sind.<sup>[151]</sup> Bei den hier beschriebenen Gallium-Guanidinen liegt keine Erweiterung des mesomeren Systemes auf drei Stickstoff-Atome vor, aufgrund der Orthogonalität der tmp-Gruppen zum  $GaN_2C$ -Ringes.

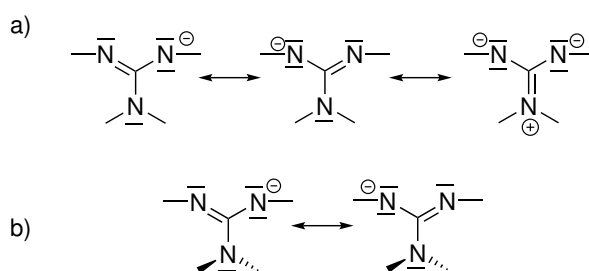


Abbildung 2.42: Mesomere Grenzstrukturen für Guanidinat-Ionen mit a) coplaner und b) orthogonaler  $NR_2$ -Gruppe.

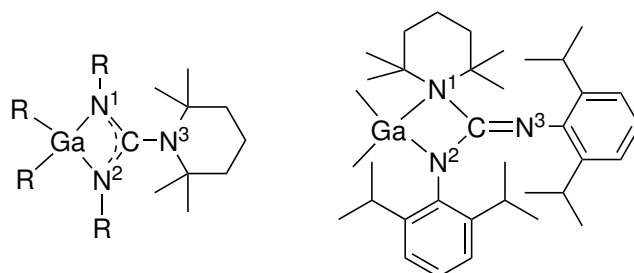
Bei **44** ist der Ligand bidentat, aber nur eine Gallium-Stickstoff-Wechselwirkung kommt von einem der Imino Stickstoff-Atome, während die andere Gallium-Stickstoff-Wechselwirkung durch das Stickstoff-Atom der Amino-Gruppe erfolgt. Selbst bei dem artverwandten Guanidinat **45** erfolgt die Koordination über die zwei NR(C)-Gruppen.<sup>[158]</sup> Bei **45** liegt eine Coplanarität der Amino-Gruppe mit dem zentralen Ring (Torsionswinkel  $(CNCN) = 28.31^\circ$ ) vor, wodurch

## 2 Ergebnisse und Diskussion

$\pi$ -Wechselwirkungen möglich sind. Unter Verwendung der  $\cos^2\alpha$ -Regel lässt sich abschätzen, dass die  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem zentralen Kohlenstoff-Atom um 12% reduziert ist. Durch die Drehung außerhalb der Coplanarität hat die Bindung bei **40** nur noch einen 3%  $\pi$ -Charakter. Dies zeigt sich daran, dass bei **45** die exocyclische Stickstoff-Kohlenstoff Bindung um 7-10 pm kürzer ist als bei **40**, **41**, **42** und **43**, während die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen innerhalb des Ringes um 4 pm länger sind.

**44** kann als Cycloadditionsprodukt einer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an die Gallium-Stickstoff-Bindung beschrieben werden. Dies entspricht dem ersten Schritt des vorgeschlagenen Insertionsmechanismus.

Tabelle 2.7: Tabellarischer Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm], Bindungs-Winkel, Winkelsumme (Summe aller Innenwinkel des  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ringes) und Planarität N(3) (Abweichung aus der N(1)-C(1)-N(2) Ebene) [pm] der Strukturen von **40**, **41**, **42**, **43** und **44**.



	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>
Bindungslänge [pm]					
Ga-N(1)	200.32(13)	198.98(11)	205.52(16)	203.8(3)	214.04(10)
Ga-N(2)	200.32(13)	204.89(11)	198.19(15)	198.6(3)	197.16(10)
Ga-R	197.3(2)	197.53(15)	197.8(2)	199.6(3)	197.68(13)
	196.42(19)	189.35(11)	189.28	189.5(3)	197.96(13)
N(1)-C(1)	133.39(18)	132.87(17)	133.9(2)	134.5(4)	152.91(15)
N(2)-C(1)	133.61(19)	134.14(16)	133.5(2)	133.5(4)	136.33(15)
N(3)-C(1)	141.03(17)	141.63(17)	141.3(2)	142.2(4)	127.98(15)
(Torsions)-Winkel					
Ga-N(1)-C(1)	91.813(1)°	90.410(2)°	90.0205(4)°	92.949(6)°	88.121(1)°
Ga-N(2)-C(1)	91.840(1)°	93.382(2)°	93.541(4)°	90.404(6)°	100.271(2)°
$\text{GaN}_2\text{C}$ -tmp	87.12(1)°	88.22(1)°	78.83(9)°	79.41(3)°	87.65(7)°
Ga-N(1)-C-N(2)	4.564(1)°	8.748(3)°	5.260(3)°	5.899(8)°	6.076(2)°
Winkelsumme	359.750°	359.116°	359.288°	359.596°	359.568°
Planarität N(3) [pm]	2.47	2.23	2.04	6.85	1.15

### 2.4.5 Kernspinresonanzspektroskopie zu **40**, **41**, **42**, **43** und **44**

Ein Vergleich und Zuordnung der Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **40**, **41**, **42**, **43** und **44** ist in Tabelle 2.8 aufgeführt. Eine explizite Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Substituenten ist in Abschnitt 3.2 zu finden.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind im aliphatischen Bereich die Signale der tmp-Gruppen zu finden. Die Signale der Protonen in *para*-Position der tmp-Gruppen liegen jeweils als Multipllett vor und unterscheiden sich maximal um  $\delta = 0.20$  ppm. Die Signale der Protonen in *meta*-Position liegen mit einer maximalen  $\delta = 0.07$  ppm noch näher zusammen. Während die Signale bei **40** und **44** Triplets sind, liegen bei den Signale bei **41**, **42** und **43** Multiplets vor welche durch einer Überlagerung der beiden verschieden gebundenen tmp-Gruppen entstehen. Bei den Signalen der Methyl-Gruppen ist es auffällig das bei **42** die Signale der beiden tmp-Gruppen aufspalten, während bei den anderen Verbindungen nur ein einzelnes scharfes Singulett erhalten wird. Die am Gallium-Atom gebundenen Methylgruppen erzeugen Singulett Signale zwischen  $\delta = 0.12$  bis  $0.42$  ppm und während die beiden Methyl-Gruppen bei **40**, wie zu erwarten, nicht aufspalten, sind bei **44** zwei Singulett Signale vorzufinden.

Aufgrund der Reduzierung der Symmetrie wäre zu erwarten, dass auch die Signale der *Isopropyl*-Gruppen bei **44** aufspalten, doch es ist nur ein einziges Septett bei  $\delta = 3.65$  ppm vorhanden. Ohne die Aufspaltung wäre von einer zu **40-43** analogen Struktur für **44** auszugehen, allerdings wäre damit nicht die Aufspaltung der Signale der am Gallium-Atom gebundener Methyl-Gruppen vereinbar.

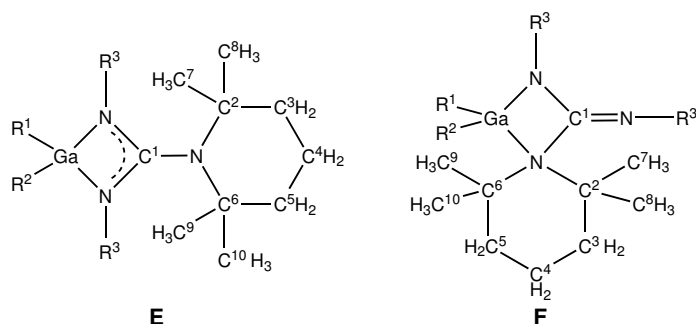
In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gehören die Signale mit der größten Verschiebung zu den Kohlenstoff-Atomen in den  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ringen. Sowohl bei **41**, wie auch bei **44** fehlt dieses Signal. Bei **40**, **42** und **43** weist dieses Signal eine sehr niedrige Intensität auf. Möglicherweise fehlen die Signale bei **41** und **44** nur aufgrund einer zu niedrigen Intensität. Bei den Spektren von **41**, **42** und **43** sind die Signale der beiden tmp-Gruppen klar differenzierbar. Der Unterschied der Signale für Kohlenstoff-Atome auf analogen Positionen ist ungefähr  $\delta = 0.5$  ppm. Während die am Gallium-Atom gebundenen Methylgruppen bei **40** nur ein Signal aufweisen, findet bei **44** wieder eine Aufspaltung statt. Wie bereits im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei **44** keine Aufspaltung der Signale der *Isopropylphenyl*-Gruppen vor. Sowohl die Signale im aromatischen Bereich, sowie die Signale der *Isopropyl*-Gruppen liegen ohne Aufspaltung vor. Die Spektren von **40**, **41**, **42** und **43** entsprechen den aus den kristallographisch erhaltenen Strukturen abgeleiteten Erwartungen. Die Spektren von **44** sind hingegen nicht eindeutig. Die Äquivalenz der 2,6-*Diisopropylphenyl*-Gruppen wird für eine zu **40**, **41**, **42** und **43** Analoge Struktur erwartet, jedoch nicht für **44**. Wenn **44** eine analoge Struktur zu den anderen Verbindungen aufweisen würde, wäre keine Aufspaltung der am Gallium-Atom gebundenen

## *2 Ergebnisse und Diskussion*

Methylgruppen zu erwarten.

Die Bildung von **44** war unerwartet und auch die Auswertung der NMR-Spektren zeigt uneindeutige Ergebnisse für **44**, weshalb im folgenden quantenchemische Rechnungen zu **44** und analogen Verbindungen diskutiert werden.

Tabelle 2.8: Tabellarischer Vergleich und Zuordnung der Signale der  $^1\text{H}$ - (400 MHz) und  $^{13}\text{C}$ - (100 MHz) NMR-Spektren [ppm]. Die Kopplungskonstanten sowie die explizite Zuordnung zu den  $\text{R}^X$ -Substituenten sind im Abschnitt 3.2 zu finden.



	40	41	42	43	44
$^1\text{H}$ -NMR					
H(4)	1.58(m, 2H)	1.67(m, 4H)	1.47(m, 4H)	1.65(m, 4H)	1.53(m, 2H)
H(3)/H(5)	1.31(t, 4H)	1.37(m, 8H)	1.37(m, 8H)	1.35(m, 8H)	1.38(t, 4H)
H(7)-H(10)	1.20(s, 12H)	1.07(s, 24H)	1.27(12H)	1.30(s, 12H)	1.07(s, 12H)
R(1)	0.12(s, 6H)	0.42(s, 3H)	0.32(s, 3H)	8.06(dd, 2H) 7.35(t, 3H)	0.30(s, 3H)
R(2)	0.12(s, 6H)	1.67(m, 4H) 1.37(m, 8H) 1.07(s, 24H)	1.47(m, 4H) 1.37(m, 8H) 1.23(s, 12H)	1.65(m, 4H) 1.35(m, 8H) 1.20(s, 12H)	0.12(s, 3H)
R(3)	3.78(sep, 2H) 1.10(d, 12H)	3.65(sep, 2H) 1.24(d, 12H)	1.86(m, 4H) 1.73(m, 8H) 1.55(m, 8H) 1.12(m, 2H)	1.85(m, 4H) 1.77(m, H) 1.55(m, 8H) 1.09(m, 2H)	7.05(m, 6H) 3.65(sep, 4H) 1.24(d, 24H)
$^{13}\text{C}$ -NMR					
C(1)	162.04	-	163.29	166.36	-
C(2)/C(6)	53.07	54.30	53.75	54.55	50.12
C(3)/C(5)	40.72	38.97	40.53	40.26	40.58
C(7)-C(10)	30.74	29.88	30.68	30.96	32.35
C(4)	19.10	19.11	19.04	19.16	19.14
R(1)	1.76	1.76	1.51	138.06- 127.53	1.75
R(2)	1.76	54.30 38.97 29.88	53.72 40.50 30.63 18.99	54.07 38.80 30.68 19.02	-4.54
R(3)	45.31 26.28	41.46 23.75	43.10- 25.42	42.93- 25.97	143.39- 23.74

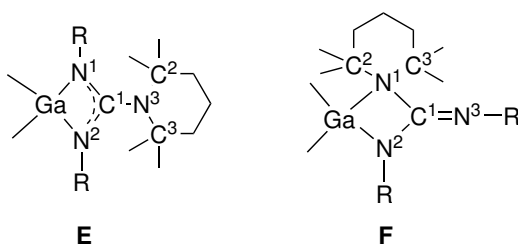
### 2.4.6 Quantenchemische Rechnungen zur Bildung von **44**

Im Folgenden wird unter Zuhilfenahme von RI-DFT Rechnungen diskutiert, weshalb verschiedene Koordinations-Moden bei den Gallium-Guanidinen vorliegen. Hierzu werden Geometrieoptimierungen von Gallium-Guanidinen  $\text{Me}_2\text{GaL}$   $\{L = (\text{NR})_2\text{CNR}_2\}$  in der Koordination **E** und in der zu **44** analogen Koordination **F** durchgeführt.

Ausgehend von den experimentellen Befunden, werden die folgenden Substituenten (R) verwendet: *Isopropyl-* (**Ra, Rb**), *Cyclohexyl-* (**Rc, Rd**), *Phenyl-* (**Re, Rf**) und *2,6-Diisopropylphenyl-* (**Rg, Rh**).

Die berechneten Strukturen sind in Abbildung 2.43 visualisiert und ausgewählte Bindungslängen sowie Winkel sind in Tabelle 2.9 aufgeführt.

Tabelle 2.9: Tabellarischer Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm], Torsionswinkel, Winkel zwischen den Ebenen des Ringes (Ga-N(1)-C(1)-N(2)) und der tmp-Einheit (N(1/3)-C(2)-C(3)), Winkelsumme (Summe aller Innenwinkel des  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ringes) Planarität N(3) (Abweichung aus der N(1)-C(1)-N(2) Ebene) [pm] und der Energiedifferenz [kJ/mol] zwischen den Koordinationsmoden **E** (**Ra, Rc, Re** und **Rg**) und **F** (**Rb, Rd, Rf** und **Rh**).



	<b>Ra</b>	<b>Rb</b>	<b>Rc</b>	<b>Rd</b>	<b>Re</b>	<b>Rf</b>	<b>Rg</b>	<b>Rh</b>
Ga-N(1)	203.98	220.44	203.86	222.28	205.04	224.20	206.18	218.47
Ga-N(2)	204.31	196.82	204.22	196.50	205.84	198.26	203.58	200.39
N(1)-C(1)	134.64	153.83	134.71	152.30	135.71	150.50	136.81	154.55
N(2)-C(1)	134.57	135.77	134.57	135.82	135.47	135.94	136.93	136.78
N(3)-C(1)	142.43	128.39	142.43	128.76	140.01	129.16	140.80	128.90
GaN(1)C(1)N(2)	0.142°	2.401°	0.044°	2.041°	1.024°	5.881°	7.294°	3.312°
GaN <sub>2</sub> C-tmp	86.465°	88.895°	89.342°	89.190°	58.261°	87.774°	53.686°	87.702°
Winkelsumme	360.00°	359.92°	360.00°	359.94°	359.99°	359.24°	359.57°	359.85°
Planarität N(3)	0.85	0.44	0.21	0.42	4.51	0.14	9.05	0.20
$\Delta E$	62.6		37.6		20.5		5.1	

Zunächst sollen die Ergebnisse der Rechnungen verifiziert werden, durch einen Vergleich mit den experimentell erhaltenen Strukturen. Der Vergleich von **40** zu **44** zeigt sehr gute Übereinstimmungen in allen Bindungslängen, jedoch ist der Torsionswinkel des GaN<sub>2</sub>C-Ringes bei **Ra** nur bei 0.142°. Die Planarität des Ringes wird überschätzt, dies ist auch durch eine Erhöhung der Winkelsumme auf 359.85°

Ein Vergleich von **44** mit **Rh** zeigt sehr ähnliche Bindungslängen und Winkel, allerdings ist die Abweichung von N(3) aus der N<sub>2</sub>C-Ebene bei **Rh** geringer als bei **44**.

Bei den Gallium-Guanidinen der Koordinationsmode **E** (**Ra**, **Rc**, **Re** und **Rg**) weichen die Bindungslängen nur gering untereinander ab. Die GaN<sub>2</sub>C-Ringe weichen bei **Ra**, **Rc** und **Re** gemessen am Torsionswinkel um maximal 1.024° von der Planarität ab. Darüber hinaus liegt auch N(3) auf der Ebene die vom Ring aufgespannt wird. Im Gegensatz dazu weist der GaN<sub>2</sub>C-Ring bei **Rg** einen Torsionswinkel von 7.294° auf und weicht somit signifikant stärker von der idealen Planarität ab, als bei den anderen Verbindungen. Die Planarität der N<sub>3</sub>C-Einheit ist jedoch eine Voraussetzung für die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen. Diese Abweichung führt zu einer energetisch ungünstigeren Konfiguration im Vergleich zu **Ra**, **Rc** und **Re**. Diese Abweichung erfolgt vermutlich aufgrund des sterischen Anspruches der 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppen. Dies ist jedoch nicht der einzige Unterschied, denn N(3) weicht mit 9.05 pm sehr viel stärker von der Planarität ab, als bei den anderen Guanidinen. Darüber hinaus steht der tmp-Substituent bei **Rg** mit 53.686° nicht orthogonal zum GaN<sub>2</sub>C-Ring, wie es bei **Ra** und **Rc** der Fall ist. Allerdings wird ein ähnlicher Winkel des tmp-Substituenten auch bei **Re** beobachtet.

Die Gallium-Guanidinate der Koordinationsmode **F** (**Rb**, **Rd**, **Rf** und **Rh**) weisen sehr ähnliche Bindungslängen auf. Der GaN<sub>2</sub>C-Ring ist relativ planar, wobei die größte Abweichung des Torsionswinkel bei **Rf** mit 5.881° zu verzeichnen ist. Die tmp-Gruppen stehen bei **Rb**, **Rd**, **Rf** und **Rh** nahezu orthogonal zu dem GaN<sub>2</sub>C-Ring. **Rh** zeigt im Vergleich zu den anderen Guanidinen keine Besonderheiten.

Ein Vergleich der Energien zwischen Guanidinen mit dem gleichen Substituenten jedoch verschiedener Koordinationsmoden, ergibt dass die Guanidinate in der Koordinationsmode **E** günstiger als die Verbindungen in **F** sind. Dies betrifft auch **Rg/Rh**, obwohl experimentell nur Kristalle der Koordinationsmode **F** (**44**) gefunden wurden. Der größte energetische Unterschied manifestiert sich bei dem Substituenten (**Ra/Rb**) mit dem kleinsten sterischen Anspruch (62.6 kJ/mol). Der sterische Anspruch der Substituenten kann jedoch nicht als alleinige Ursache für die festgestellten Energieunterschiede herangezogen werden. Während bei **Rc/Rd** (Cyclohexyl-Substituent) eine Differenz von 37.6 kJ/mol vorliegt, ist der energetische Unterschied bei **Re/Rf** (Phenyl-Substituent) mit 20.5 kJ/mol geringer. Der energetische Unterschied ist bei **Rg/Rh** am geringsten und beträgt lediglich 5.1 kJ/mol. Der sehr niedrige

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Energieunterschied ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei **Rg** energetisch ungünstiger ist als die anderen Guanidinate der Koordinationsmode **E** aufgrund einer Abweichung der Planarität im  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring.

Die sehr ähnlichen Energien könnten eine Erklärung für die beobachtete, ungewöhnliche Koordination bei **44** darstellen.

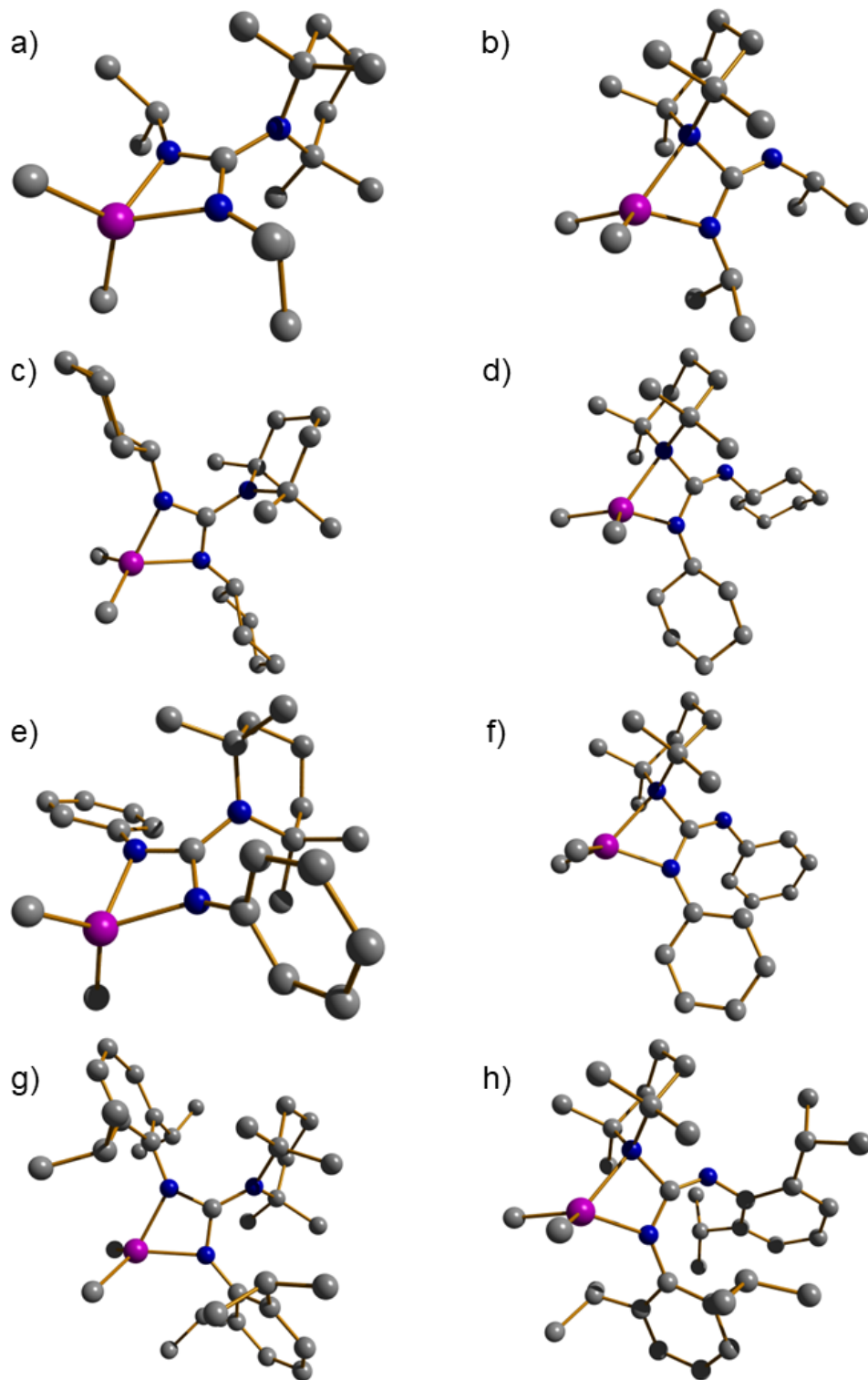


Abbildung 2.43: Visualisierung der Strukturen von a) **Ra**, b) **Rb**, c) **Rc**, d) **Rd**, e) **Re**, f) **Rf**, g) **Rg** und h) **Rh**. Die Wasserstoffatome werden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

### 2.4.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Es konnten verschiedene Heteroallene in Gallium-Stickstoff-Bindungen eingeschoben werden. Die Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit **11** und **36** ergibt **35** und **37**. Die Monomere **35** und **37** sind sich strukturell sehr ähnlich, der höhere sterische Anspruch des Substituenten bei **37** scheint keinen signifikanten Einfluss zu haben. Beide Strukturen weisen einen planaren  $\text{GaS}_2\text{C}$ -Ring auf, zu dem die nicht an das Gallium-Atom gebundene tmp-Gruppe annähernd coplanar ausgerichtet ist. Dadurch wird das mesomere System der  $\text{S}_2\text{C}$ -Einheit um die Amino-Gruppe erweitert. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass bei Gallium-Dithiocarbamaten monomere Verbindungen bevorzugt werden, während für Gallium-Carbamate dimere Verbindungen günstiger sind. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Auf Basis von Geometrieoptimierungen der Kohlenstoffdioxid- und Schwefelkohlenstoff-Addukte von **11** wurde ein Reaktionsmechanismus für die Heteroallen-Insertion vorgeschlagen.

Die Umsetzung von Carbodiimiden mit Aminogallanen ergab die Gallium-Guanidinate **40**, **41**, **42**, **43** und **44**. Die Strukturen von **40**, **41**, **42** und **43** sind sich sehr ähnlich und weisen jeweils eine Koordination nach **E** auf. Als gemeinsames Strukturmerkmal liegt jeweils ein planarer  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring vor und der exocyclische Stickstoff gehört zu einer tmp-Gruppe. Die tmp-Gruppe steht jeweils orthogonal zum  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring, wodurch das exocyclische Stickstoff-Atom eine Einfachbindung zum Ring-Kohlenstoff-Atom aufweist. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen im  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring sind partielle Mehrfachbindungen.

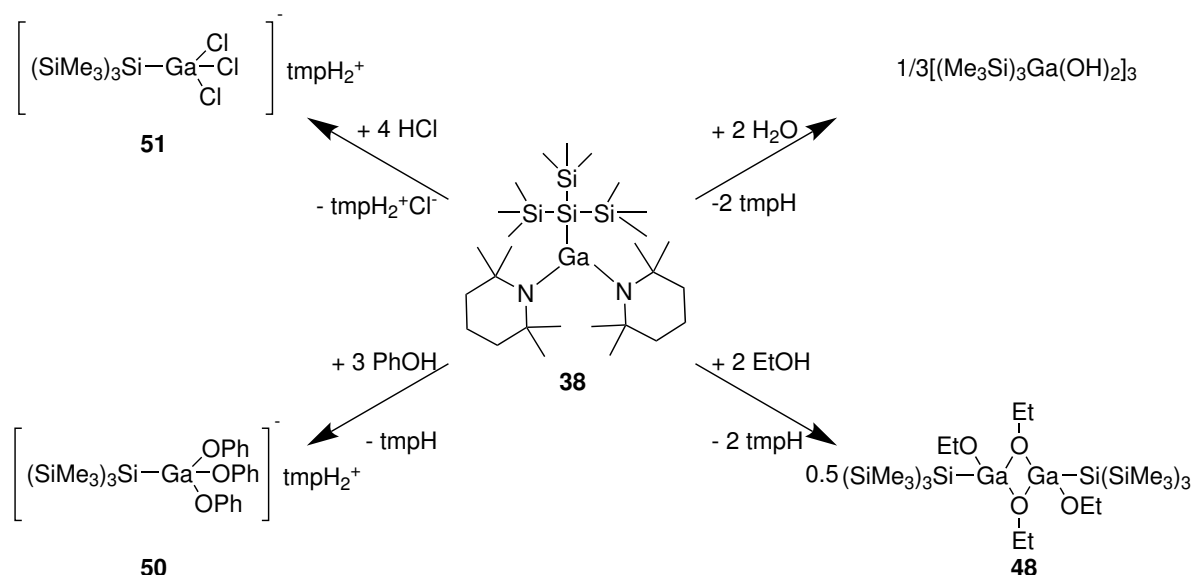
Bei **44** ist der Stickstoff der tmp-Gruppe ein Teil des  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Rings. Die Bindung zum exocyclischen Stickstoff-Atom hat die typische Länge einer Kohlenstoff-Stickstoff Doppelbindung in einem Imin. Es findet nur eine schwächere Delokalisierung der Doppelbindung als bei **40**, **41**, **42** und **43** statt. Die Koordination des Gallium Guanidinate ist ungewöhnlich, weshalb hierfür der Koordinationsmodus **F** eingeführt wurde. **44** kann als Cycloadditionsprodukt einer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an die Gallium-Stickstoff-Bindung beschrieben werden. Dies entspricht dem ersten Schritt des vorgeschlagenen Insertionsmechanismus.

Die Quantenchemische Rechnungen zum Vergleich der Koordinationsmoden **E** und **F** mit verschiedenen Substituenten ergaben, dass **E** immer energetisch günstiger ist. Die zu **E** analoge Verbindung für **44** (**Rg**) unterscheidet sich jedoch von den anderen berechneten Strukturen. Der Energieunterschied zum Koordinationsmodus **F** beträgt nur 5.1 kJ/mol.

Die Gallium-Guanidinate **40**, **41**, **42** und **43** zeigen strukturelle Ähnlichkeiten zu den von Rojas *et al.* vorgestellten Aluminium-Guanidinen auf.<sup>[150,159,160]</sup> Letztere haben sich als effektive Katalysatoren für die Kohlenstoffdioxid-Fixierung erwiesen, weshalb die katalytischen Fähigkeiten von **40**, **41**, **42** und **43** in Zukunft untersucht werden sollten.

## 2.5 Untersuchungen zur Stabilität der Gallium-Stickstoff-Bindung von **38**

Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen zeigt sich **38** inert gegenüber Schwefelkohlenstoff und sogar Kohlenstoffdioxid. Bei den sterisch weniger anspruchsvollen Diaminogallane **36** und **39** wird die Gallium-Stickstoff-Bindung von verschiedenen Heteroallenen angegriffen und es wird kein unterschiedliches Reaktionsverhalten bezüglich Heteroallenen festgestellt. Im folgenden wird das Reaktionsverhalten von **38** gegenüber protischen Reagenzien untersucht. Linti *et al.* setzte **38** bereits mit Wasser, Ethanol, Phenol und Salzsäure (Schema 2.2) um.<sup>[72]</sup> Während jede Gallium-Stickstoff-Bindung gekappt wurde, zeigte sich, dass die Gallium-Silicium-Bindung auch unter den verwendeten Reaktionsbedingungen stabil ist.



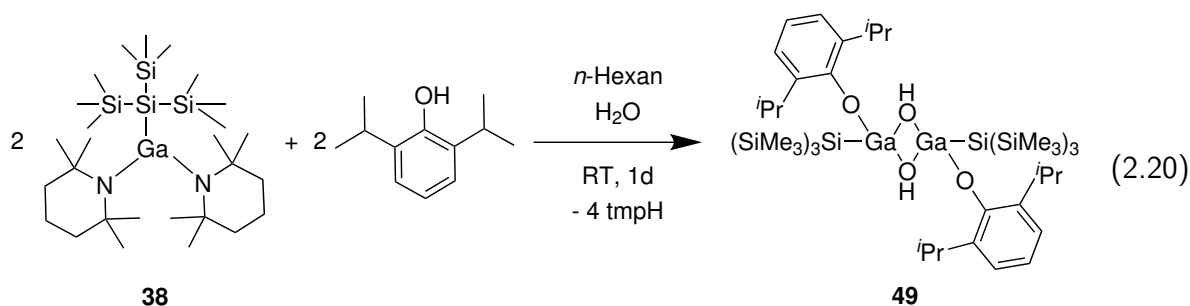
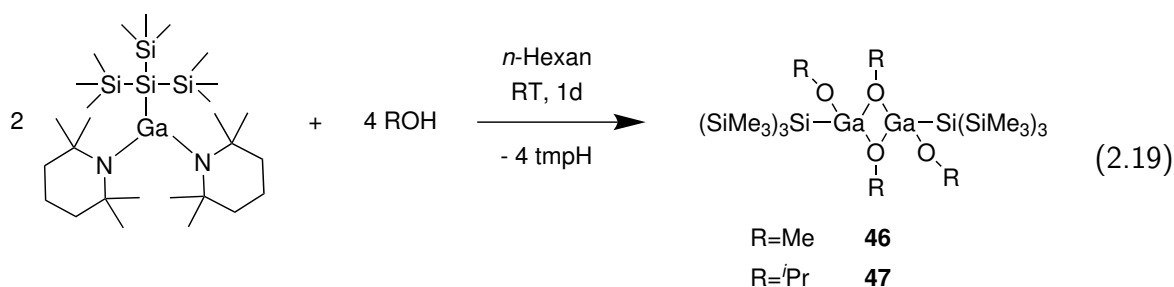
Schema 2.2: Spaltung der Gallium-Stickstoff-Bindungen des Diaminogallanes **38**, durch Umsetzung mit Wasser, Ethanol, Phenol und Salzsäure.<sup>[72]</sup>

### 2.5.1 Spaltung der Gallium-Stickstoff-Bindungen von **38** durch Umsetzungen mit Alkoholen

Bei der Umsetzung von **38** mit den Alkoholen Methanol (Gleichung 2.19), *Isopropanol* (Gleichung 2.19) und *2,6-Diisopropylphenol* (Gleichung 2.20) wird jede Gallium-Stickstoff-Bindung gespalten, während die Gallium-Silicium-Bindung unberührt bleibt. Bei den Reaktionen mit den aliphatischen Alkoholen kristallisieren **46** und **47** direkt aus der Reaktionslösung aus. Bei der Umsetzung mit *2,6-Diisopropylphenol* wird das Lösungsmittel mittels Druckverminderung

## 2 Ergebnisse und Diskussion

entfernt und der Rückstand mit THF extrahiert. Aus dem Filtrat bilden sich Kristalle von **49**.



### 2.5.2 Kristallstrukturanalyse von **46**, **47** und **49**

**46** und **47** kristallisieren bei  $-32^{\circ}\text{C}$  aus *n*-Hexan-Lösung in Form von farblosen Platten im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Kristallstruktur von **46** ist in Abbildung 2.44 und von **47** in Abbildung 2.45 aufgeführt. Die Strukturen von **46** und **47** weisen große Ähnlichkeiten zur bereits bekannten Struktur von **48** auf.<sup>[72]</sup> Ein tabellarischer Vergleich der atomaren Abstände und Winkel dieser Strukturen ist in Tabelle 2.10 zu finden.

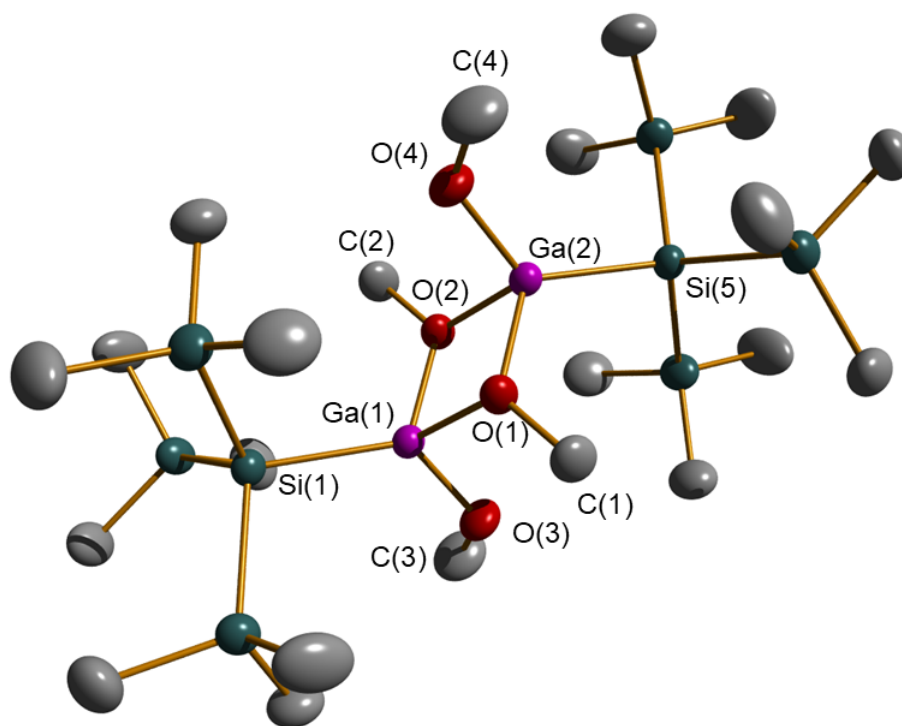


Abbildung 2.44: Ansicht von **46**. Thermische Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Abstände [pm]: Ga(1)-O(1) 194.46(7), Ga(1)-O(2) 194.18(7), Ga(1)-O(3) 181.05(8), Ga(1)-Si(1) 237.98(3), O(1)-C(1) 143.21(13), O(3)-C(3) 140.22(15) und Ga(1)-Ga(2) 295.63(3).

**46**, **47** und **48** sind zentrosymmetrische, dimere Gallane mit einem planaren  $\text{Ga}_2\text{O}_2$ -Ring. Der O(1)-Ga(1)-O(1) Winkel von **46** ( $80.95(3)^\circ$ ) ist stumpfer als bei **48** ( $80.43(4)^\circ$ ) und **47** ( $80.4(3)^\circ$ ), was auf den höher werdenden sterischen Anspruch der Alkoxy-Gruppen zurückzuführen ist. Der Abstand zwischen den Gallium- und Sauerstoff-Atomen des Ringes sinkt dementsprechend ebenfalls von **46** ( $\text{Ø}_{\text{Ga-O}} = 194.32 \text{ pm}$ ), über **48** ( $\text{Ø}_{\text{Ga-O}} = 194.04 \text{ pm}$ ) zu **47** ( $\text{Ø}_{\text{Ga-O}} = 190.27 \text{ pm}$ ). Die Gallium-Atome sind tetraedrisch von drei Sauerstoff- und einem Silicium-Atom umgeben. Die terminalen Sauerstoff-Atome weisen einen geringeren Abstand zu den Gallium-Atomen ( $d_{\text{Ga-O}} = 178.6(19)$  bis  $181.9(3) \text{ pm}$ ) als die verbrückenden Sauerstoff-Atome auf. Dies ist zu erwarten, da die verbrückenden Sauerstoff-Atome jeweils drei Bindungen und die terminalen Sauerstoff-Atome zwei Bindungen aufweisen. Der Abstand der verbrückenden Sauerstoff-Atomen zu den Kohlenstoff-Atomen ( $d_{\text{O-C}} = 143.21(13)$  bis  $155.(3) \text{ pm}$ ) nimmt mit steigendem sterischen Anspruch der Alkoxy-Gruppen zu. Bei den terminalen Alkoxy-Gruppen ist der kürzeste Kohlenstoff-Sauerstoff Abstand bei der Ethoxy-Gruppe ( $d_{\text{O-C}} = 132.1(9) \text{ pm}$ ) zu finden und setzt somit den Trend nicht fort. Die Gallium-Silicium-Bindung ist bei **46** ( $d_{\text{Ga-Si}} = 237.98(3) \text{ pm}$ ) am kürzesten und verlängert

## 2 Ergebnisse und Diskussion

sich bei **48** ( $d_{\text{Ga-Si}} = 238.54(16)$  pm) und **47** ( $d_{\text{Ga-Si}} = 239.8(8)$  pm) mit Erhöhung des sterischen Anspruches der Alkoxy-Gruppe. Die Gallium-Silicium Abstände sind im erwarteten Bereich für Einfachbindungen.<sup>[3,33,64]</sup>

Die  $\text{O}_{\text{verbrückend}}\text{-O}_{\text{verbrückend}}\text{-Ga-Si}$ -Torsionswinkel unterscheiden sich bei den drei Verbindungen um maximal  $0.4^\circ$  und die  $\text{O}_{\text{verbrückend}}\text{-O}_{\text{verbrückend}}\text{-Ga-O}_{\text{terminal}}$  Torsionswinkel sind bei **46** und **48** identisch ( $95.05(0)^\circ$ ), während bei **47** ( $99.18(2)^\circ$ ) der Torsionswinkel um  $4.1^\circ$  stumpfer ist. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung der verbrückenden *Isopropoxy*-Gruppen bei **47** weicht  $11.7^\circ$  von der  $\text{Ga}_2\text{O}_2$ -Ring Ebene ab. Demgegenüber liegen die Methoxy- bzw. Ethoxy-Gruppen ausserhalb der Ebene, mit einer Abweichung von  $40.1^\circ$  bzw.  $39.3^\circ$ . Sowohl die terminalen Alkoxy- als auch die Hypersilyl-Gruppen verändern ihre relative Positionen im Bezug zum  $\text{Ga}_2\text{O}_2$ -Ring nur geringfügig. Im Gegensatz dazu führt ein höherer sterischer Anspruch der verbrückenden Alkoxy-Gruppen dazu dass die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung sich immer weiter der planaren  $\text{Ga}_2\text{O}_2$ -Ebene annähert.

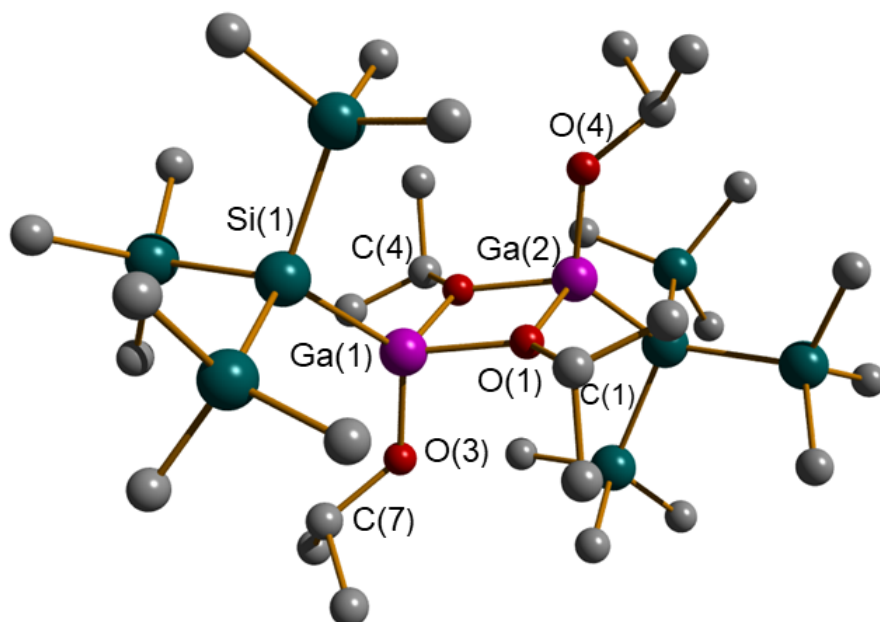


Abbildung 2.45: Ansicht von **47**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Abstände [pm]: Ga(1)-O(1) 189.5(17), Ga(1)-O(2) 191.0(16), Ga(1)-O(3) 178.6(19), Ga(1)-Si(1) 239.8(8), O(1)-C(1) 155.3(3), O(3)-C(7) 132.1(9) und Ga(1)-Ga(2) 300.9(6).

## 2.5 Untersuchungen zur Stabilität der Gallium-Stickstoff-Bindung von **38**

Tabelle 2.10: Tabellarischer Vergleich von atomaren Abständen und Winkeln von **46**, **48**<sup>[72]</sup> und **47**.

	<b>46</b>	<b>48</b>	<b>47</b>
Abstände [pm]			
Ga-Ga	295.63(3)	296.31(12)	300.9(6)
Ga-O <sub>verbrückend</sub>	194.46(7) 194.18(7)	193.8(4) 194.2(4)	189.5(17) 191.0(16)
Ga-O <sub>terminal</sub>	181.05(8)	181.9(3)	178.6(19)
Ga-Si	237.98(3)	238.54(16)	239.8(8)
C-O <sub>verbrückend</sub>	143.21(13)	144.1(8)	155.(3)
C-O <sub>terminal</sub>	140.22(15)	132.1(9)	149.(3)
Winkel [°]			
O-Ga-O	80.95(3)	80.43(4)	80.4(3)
Si-Ga-O <sub>terminal</sub>	126.46(3)	124.67(19)	126.6(45)
Ga-Ga-O <sub>verbrückend</sub> -C	139.15(8) 140.72(9)	140.82(5) 140.51(9)	168.0(1) 168.6(5)
O <sub>verbrückend</sub> -O <sub>verbrückend</sub> -Ga-O <sub>terminal</sub>	95.05(0)	95.05(0)	99.18(2)
O <sub>verbrückend</sub> -O <sub>verbrückend</sub> -Ga-Si	117.03(0)	117.25(3)	117.45(6)

## 2 Ergebnisse und Diskussion

**49** kristallisiert bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus THF-Lösung in Form von farblosen Platten im monoklinen Kristallsystem  $C2/c$ . Die Kristallstruktur von **49** ist in Abbildung 2.46 aufgeführt.

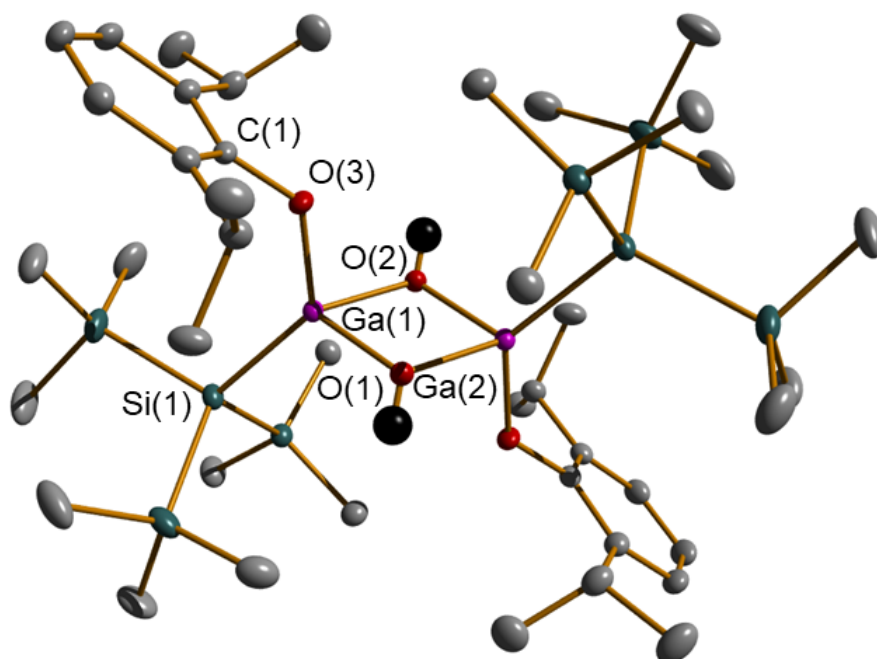


Abbildung 2.46: Ansicht von **49**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt, mit Ausnahme der Wasserstoffatome an den galliumverbrückenden Hydroxygruppen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Abstände [pm]: Ga(1)-Si(1) 239.16(3), Ga(1)-O(1) 195.39(7), Ga(1)-O(2) 195.60(7), Ga(1)-O(3) 182.59(7), O(3)-C(1) 136.71(11) und Ga(1)-Ga(2) 298.55(2).

**49** ist ein dimeres zentrosymmetrisches Gallan mit einem planaren  $\text{Ga}_2\text{O}_2$ -Ring. Dies unterscheidet sich massiv von dem Gallat **50**, welches bei der Umsetzung von Phenol mit **38** erhalten wird.<sup>[72]</sup> Statt dessen ähnelt die Struktur von **49** der von **46**, **47** und **48**, wobei die verbrückenden Sauerstoff-Atome nicht zu Alkoxy-Gruppen sondern zu Hydroxy-Gruppen gehören.

Der Innenwinkel des Ringes, ausgehend von Gallium, beträgt  $80.43(4)^{\circ}$  und ist damit identisch zu den Innenwinkel bei **48** und **47**. Der Abstand der Gallium-Atome zu den verbrückenden Sauerstoff-Atomen ( $\text{Ø}_{\text{Ga-O}} = 195.50\text{ pm}$ ) ist größer als bei den bisher besprochenen Gallanen. Dies folgt aus dem niedrigeren Platzbedarf der Hydroxy-Gruppen im Vergleich zu den Alkoxy-Gruppen. Eine Verbrückung der Gallium-Atome erfolgt nicht über 2,6-Diisopropylphenoxy-Gruppen, aufgrund der Sterik. Die Hydroxy-Gruppen stammen aus dem Wasser des nicht getrockneten Phenols. Auch bei **46**, **47** und **48** sollte Wasser während der Reaktionsführung

## 2.5 Untersuchungen zur Stabilität der Gallium-Stickstoff-Bindung von **38**

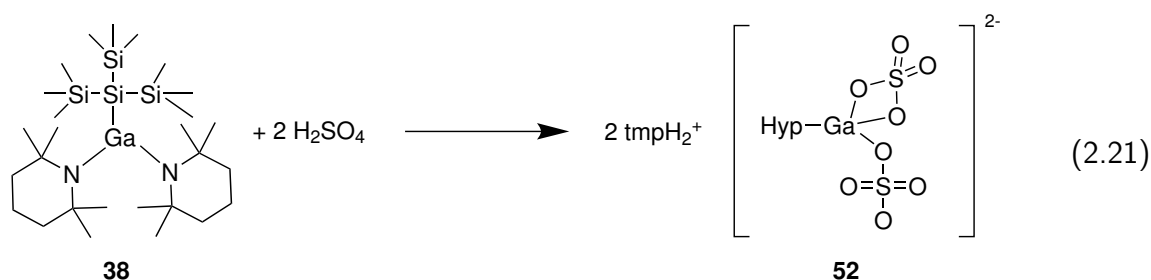
vorhanden sein, da auch hier nicht getrocknete Alkohole eingesetzt wurden.

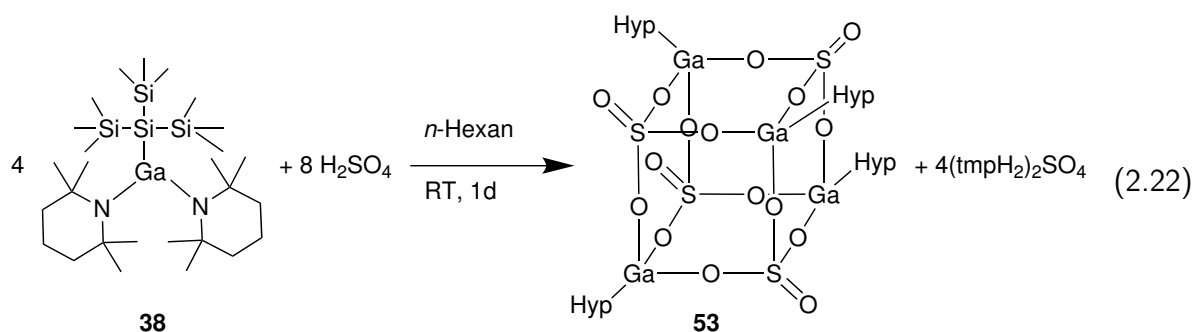
Während die Gallium-Sauerstoff-Bindung der terminalen 2,6-Diisopropylphenoxy-Gruppe ( $d_{\text{Ga-O}} = 182.59(7)$  pm) länger ist als bei den Alkoxy-Gallanen, ist die dazugehörige Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung ( $d_{\text{O-C}} = 136.71(11)$  pm) kürzer als bei **46** und **47**.

Der Abstand zwischen den Gallium-Atomen im Dimer ist mit 298.55(2) pm länger als bei **46** und **48**, aber kürzer als bei **47**. Auf den ersten Blick widerspricht dies dem zuvor diskutierten Trend, aber der sterische Anspruch der terminalen 2,6-Diisopropylphenoxy-Gruppe ist zwar größer als bei den Alkoxy-Gruppen, doch die verbrückenden Hydroxy-Gruppen haben einen geringeren räumlichen Anspruch, wodurch am Ende der Gallium-Gallium Abstand im mittleren Bereich der diskutierten Gallane liegt. Bei **49** liegt der Gallium-Silicium Abstand bei 239.16(3) pm und ist somit länger als bei **46** und **48**, aber kürzer als bei **47**. Dies ist ebenfalls auf die sterischen Ansprüche der 2,6-Diisopropylphenoxy- und Hydroxy-Gruppe herzuführen.

### 2.5.3 Spaltung der Gallium-Stickstoff-Bindungen von **38** durch Umsatz mit Schwefelsäure

Die Spaltung von Gallium-Stickstoff-Bindungen durch Salzsäure ist bekannt.<sup>[72]</sup> Beispielsweise ergibt die Umsetzung von **38** mit Salzsäure das monomere Gallat **51**. Analog hierzu wäre die Umsetzung von Schwefelsäure mit **38** nach der Gleichung 2.21 zu erwarten. **52** wäre ein Dikation, bei dem vermutlich ebenfalls drei Sauerstoff-Atome an das Gallium koordiniert sind. Nach der Zugabe von Schwefelsäure zu **38**, Entfernung des Lösungsmittels und anschließender Extraktion mit THF kristallisierte allerdings das Gallan **53** aus (Gleichung 2.22). **53** ist ein neutrales tetrameres Silylgalliumsulfat.





### 2.5.4 Kristallstrukturanalyse von 53

**53** kristallisiert bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Plättchen im trigonalen Kristallsystem der Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.47 wiedergegeben. Die Sauerstoff-Atome der Sulfate sind fehlgeordnet.

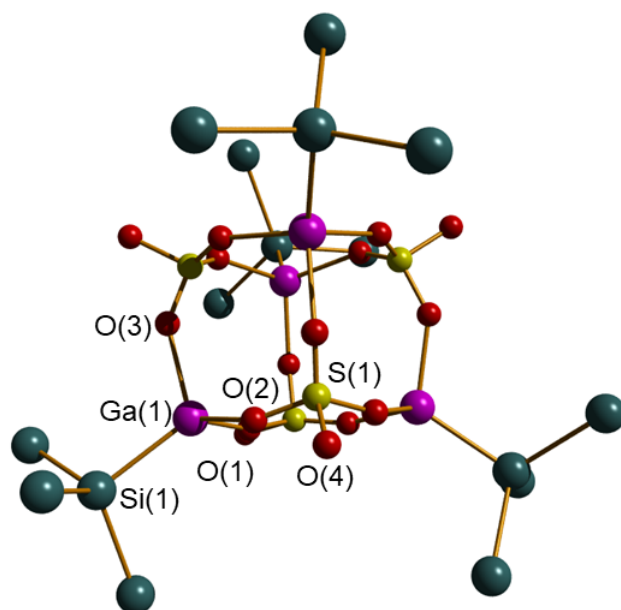


Abbildung 2.47: Ansicht von **53**. Methylgruppen wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga(1)-Si(1) 232.7(7), Ga(1)-O(1) 190.(2), Ga(1)-O(2) 197.1(15), Ga(1)-O(3) 204.(5), S(1)-O(1) 131.6(15), S(1)-O(4) 142.(2), O(1)-Ga(1)-O(2)  $101.5(3)^\circ$ , O(2)-Ga(1)-O(3)  $102.3(2)^\circ$ , O(1)-Ga(1)-O(3)  $103.1(1)^\circ$ , Ga(1)-O(1)-S(1)  $145.1(4)^\circ$ .

Die Struktur von **53** lässt sich als verzerrte Kuban-Struktur beschreiben, bei der drei der Ecken mit Gallium- und drei mit Schwefel-Atomen besetzt sind. Die Winkel zwischen den

Gallium-Schwefel-Gallium-Atomen ist mit  $91.7^\circ$  bis  $94.9^\circ$  etwas stumpfer als die Schwefel-Gallium-Schwefel Winkel ( $85.8^\circ$  und  $88.1^\circ$ ). Die Kanten des Kuban-Würfels sind zwischen 315.8 bis 318.4 pm lang. Die Ecken des Würfels werden entlang der Kanten von Sauerstoff-Atomen verbrückt. An den Gallium-Ecken sind jeweils eine Hypersilyl-Gruppe ( $d_{\text{Ga-Si}} = 232.7(7)$  pm) und an den Schwefel-Ecken Sauerstoff-Atome gebunden sind ( $d_{\text{S-O}} = 142.(2)$  pm). Die Bindungen der verbrückenden Sauerstoff-Atome zu den Schwefel-Atomen sind im Durchschnitt um 12 pm kürzer als bei den terminalen Sauerstoff-Atomen.

Bei Sulfat-Ionen sind typische Bindungslängen für die Schwefel-Sauerstoff-Bindung zwischen 140 - 180 pm.<sup>[161]</sup> Der Winkel zwischen den Schwefel-Sauerstoff-Bindungen variiert zwischen  $98^\circ$  -  $111^\circ$  und ist damit im erwarteten Rahmen.<sup>[161]</sup> Auch die Gallium-Sauerstoff-Bindungen sind mit durchschnittlich 197 pm im erwarteten Bereich.<sup>[162]</sup> Die Winkel zwischen diesen-Bindungen liegen im Bereich von  $101^\circ$ - $103^\circ$  und somit stumpfer als bei einem idealen Würfel. Die Kanten des Würfels verlaufen nicht geradlinig zwischen den Ecken. Der Winkel zwischen den Gallium-Sauerstoff und Sauerstoff-Schwefel-Bindungen beträgt im Durchschnitt  $145^\circ$ , was zu einer charakteristischen Knickung der Kanten nach außen führt. Diese Abweichung von der linearen Struktur verstärkt die Verzerrung der Geometrie des Würfels.

### 2.5.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

**38** erweist sich gegenüber Reaktionen mit Schwefelkohlenstoff und sogar Kohlenstoffdioxid als inert. Anders als bei **11**, **36** und **39** kann die Gallium-Stickstoff-Bindung unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht gespalten werden. Die Umsetzung mit den Alkoholen Methanol, Isopropanol und 2,6-Diisopropylphenol führt zu den dimeren Gallane **46**, **47** und **49**. Die Umsetzungen mit den aliphatischen Alkoholen ergeben analoge Produkte zu **48**. Das Strukturmotiv des planaren  $\text{Ga}_2\text{O}_2$ -Ringes ist auch bei **49** vorhanden, hier jedoch sind die Gallium-Atome durch zwei Hydroxy-Gruppen verbrückt. Dies steht im Gegensatz zum Gallat **50**, bei diesem sind drei Phenoxy-Gruppen an das Gallium-Atom gebunden und  $\text{tmpH}_2^+$  liegt als Gegenion vor. Es wäre nicht überraschend, wenn bei der Umsetzung von trockenen 2,6-Diisopropylphenol mit **38** ein zu **50** analoges Gallat als Produkt entstehen würde.

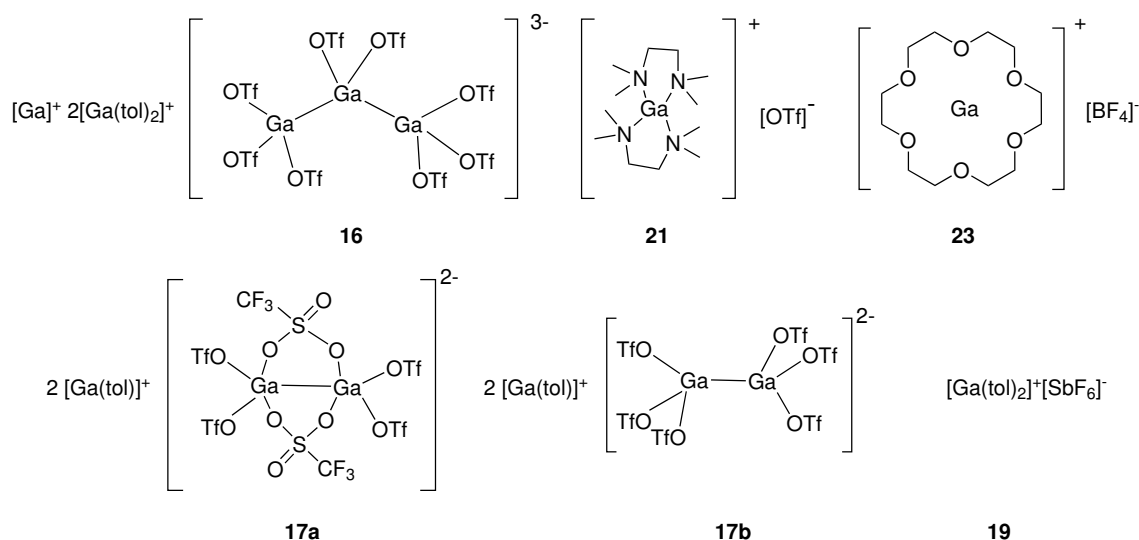
Die Reaktion von **38** mit Schwefelsäure führt zur neutralen tetrameren Silylgalliumsulfat-Verbindung **53**. Die Gallium- und Schwefel-Atome weisen eine Kuban-Struktur auf, in der drei Ecken mit Gallium- und drei Ecken mit Schwefel-Atomen besetzt sind. Die Gallium-Sauerstoff und Schwefel-Sauerstoff-Bindungen bilden die nach außen abgeknickten Kanten des Würfels. Sulfate sind in der dreidimensionalen Cluster Chemie etabliert zur Bildung von verschiedenster Strukturen.<sup>[163]</sup> Nach derzeitigem Kenntnisstand kann jedoch kein Sulfat mit einer vergleichbaren Struktur identifiziert werden.

## *2 Ergebnisse und Diskussion*

Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen können die Gallium-Stickstoff-Bindungen erfolgreich gespalten werden, während die Gallium-Silicium-Bindung stabil bleibt. Dies entspricht den bisherigen Erfahrungen bei Versuchen Aminosilylgallanen mit protischen Reagenzien.<sup>[72,164]</sup>

## 2.6 Gesamtzusammenfassung

Für die Darstellung von Galliumclustern haben sich subvalente Gallium-Verbindungen als besonders geeignet erwiesen. Allerdings neigt Gallium in den Oxidationsstufen (I) und (II) zur Disproportionierungsreaktionen, wodurch der Zugang zu stabilen subvalenten Gallium-Verbindungen eingeschränkt ist. Daher befasst sich der erste Teil dieser Arbeit mit der sonochemischen Synthese von subvalenten Gallium-Verbindungen. Elementares Gallium und ein Silbersalz wurden in Toluol vorgelegt und sonochemisch behandelt. Durch eine Filtration wurde Silber und verbleibendes Gallium abgetrennt und bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisierten die subvalenten Gallium-Verbindungen aus dem Filtrat aus. Zunächst wurde die bereits bekannte sonochemische Oxidation von Gallium mittels Silbertriflat untersucht. Es zeigte sich, dass durch eine Variation der Silbertriflat Konzentration eingestellt werden konnte ob **16** (0.025 mol/L) oder **17** (0.1 mol/L) als Produkt erhalten werden. In weiteren Experimenten ergab sich jedoch, dass durch Zugabe von Lösungsmittel nach Beendigung der sonochemischen Behandlung **16** als Produkt erhalten wird, auch wenn die Ausgangskonzentration von Silbertriflat bei 0.1 mol/l liegt. Dies wurde als Hinweis auf eine nicht identifizierte subvalente Galliumtriflat-Spezies gedeutet, die in Abhängigkeit von der Konzentration innerhalb kurzer Zeit zu **16** oder **17** weiterreagiert.



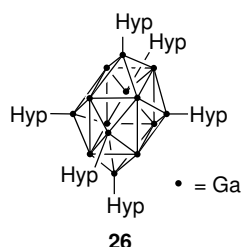
**16** wurde mittels EXAFS- und XANES-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse der EXAFS-Messungen lassen den Schluss zu, dass **16** in Lösung in der gleichen Struktur vorliegt wie im Festkörper. Es gab keine Hinweise auf eine andere Gallium-Spezies. Mittels XANES-Spektroskopie wurde die K-Absorptionskante von Gallium untersucht, und festgestellt dass in **16** nur Gallium-Atome der Oxidationsstufe (I) und (II), jedoch nicht in der Oxidationsstufe (III) vorhanden

## 2 Ergebnisse und Diskussion

sind. Daraus wurde geschlossen, dass im Trigallanat-Anion die Gallium-Atome die folgende Verteilung der Oxidationsstufen aufweisen:  $\text{Ga}^{\text{II}}\text{-Ga}^{\text{I}}\text{-Ga}^{\text{II}}$ .

Durch Variation der Silbersalze und Zugabe von Liganden vor der sonochemischen Behandlung konnten die subvalenten Galliumverbindungen **19**, **21** und **22** als Kristalle isoliert werden. In allen drei Verbindungen liegt Gallium in der Oxidationsstufe (I) vor. Bei **21** schirmen zwei TMEDA-Moleküle das Gallium-Atom von der Triflato-Gruppe ab. Bei **19** ist das Gallium-Atom durch zwei Toluol-Molekülen koordiniert. Es liegt eine Gallium-Fluor-Bindung vor und NMR-Experimente zeigen, dass die Fluor-Atome des Hexafluoroantimonat-Anions bei Raumtemperatur unterscheidbar sind. Bei **22** ist das Gallium-Atom koordiniert durch einen [18]Krone-6-Ether. Der [18]Krone-6-Ether liegt hierbei nicht planar vor wie bei **18** und schirmt das Gallium-Kation vom Tetrafluoroborat-Anion ab, sodass kein Ionen-Kontakt vorliegt.

Ausgehend von einer subvalenten Galliumtriflat-Lösung konnte durch Umsetzung mit dem Nukleophil LiHyp erstmalig der Tetradecagallium-Cluster **26** isoliert und charakterisiert werden. Zur Darstellung von **26** ist es notwendig, dass die subvalente Galliumtriflat-Lösung direkt nach der Filtration verwendet wird, bevor sich Kristalle von **16** oder **17** bilden. Dies unterstützt die Hypothese, dass bei der sonochemischen Oxidation von Gallium mit Silbertriflat eine nicht identifizierte subvalente Galliumtriflat-Spezies gebildet wird.



**26** besteht aus einem leicht verzerrten Würfel aus acht Gallium-Atomen, bei dem jede Fläche von einem Gallium-Atom überkappt wird, an dem wiederum eine Hypersilyl-Gruppe gebunden ist. Die Struktur von **26** folgt nicht den Wade-Regeln und wird nach der (styx) Nomenklatur als (0 14 4 6) bezeichnet. **26** ist ein metalloider Cluster mit Strukturmerkmalen der Gallium-III-Hochdruck Modifikation.

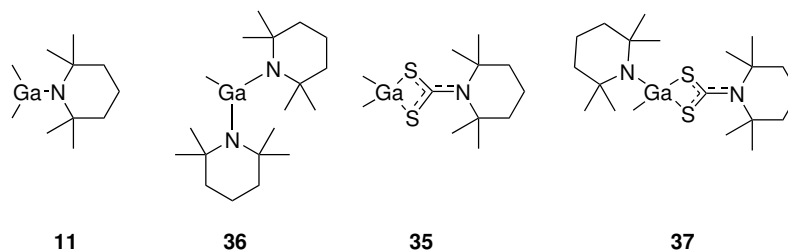
Die Ergebnisse von quantenchemischen Geometrieoptimierungen (**26**<sub>DFT</sub>) von **26** weichen von zu den experimentell erhaltenen Daten ab. Statt eines Würfels ist der Kern von **26**<sub>DFT</sub> ein rechteckiges Prisma. Die berechnete Struktur des Dikations **26**<sub>DFT</sub><sup>2+</sup> ist **26** sehr ähnlich. Um dies zu erklären wurden Berechnungen am Modellsystem Ga<sub>14</sub>H<sub>6</sub> (**30**) durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Stabilität des Clusters zunimmt wenn die Ga<sub>8</sub>-Einheit einen perfekten Würfel ergibt, aber dass die Energiedifferenzen zu einem rechteckigen Prisma sehr klein sind.

Quantenchemische Berechnungen bezüglich der Bindungsverhältnisse in **26** ergaben hohe Drei-Zentren SEN für die Dreiecks- und Würfelflächen. Diese Ergebnisse unterstützen die Hypothese, dass bei **26** Mehrzentrenbindungen vorhanden sind. ELF Rechnungen zeigen eine hohe Delokalisierung der Elektronen über den Clusterkörper. Darüber hinaus zeigten die ELF Rechnungen eine hohe Elektronendichte im atomfreien Zentrum des Clusters, was ein Hinweis auf dreidimensionale Aromatizität sein könnte.

Mit Hilfe von NICS-Rechnungen wurde die Aromatizität des Clusters bestimmt. Negative NICS-Werte wurden sowohl auf den Flächen, als auch auf den Kanten und im Zentrum von Ga<sub>14</sub> erhalten. Dies spricht nicht nur für Aromatizität, sondern auch für dreidimensionale Aromatizität, vergleichbar mit *closo*-Boranen wie [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>.

Ausgehend von den Erfahrungen mit der sonochemischen Oxidation von Gallium, wurde Indium mit Silbertriflat sonochemisch zu **31** oxidiert. Diese Darstellungsmethode von **31** hat einen geringen Synthesaufwand und liefert **31** frei von anderen Indium(I)-Verbindungen. Durch Zugabe von Triphenylphosphan vor der sonochemischen Behandlung, wird anstelle von **31** **34** gebildet. Triphenylphosphan koordiniert entweder an das Silbertriflat und verstärkt die Oxidationswirkung oder aber es koordiniert an **31** und reduziert das Reduktionspotential.

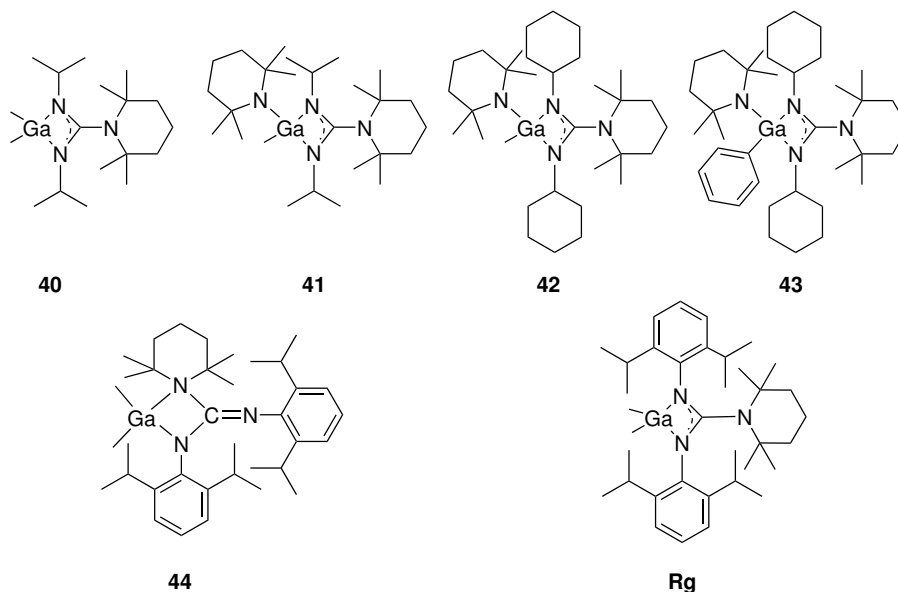
Im nächsten Abschnitt dieser Arbeit wurden Aminogallium-Verbindungen untersucht. Bei der Reaktion von Aminogallium-Verbindungen mit Heteroallenen erfolgt eine Insertion in die Gallium-Stickstoff-Bindung. Die Umsetzungen von **11** und **36** mit Schwefelkohlenstoff ergaben die Dithiocarbamate **35** und **37**.



Die Strukturen der Monomere **35** und **37** sind sich sehr ähnlich. In beiden Verbindungen liegt ein planarer GaS<sub>2</sub>C-Ring vor, bei dem eine tmp-Gruppe an das Kohlenstoff-Atom des Ringes gebunden ist. Aufgrund der Bindungslängen ist davon auszugehen, dass es sich bei der S<sub>2</sub>CN-Einheit um ein mesomeres System handelt. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass für die Struktur von **35** die Bildung eines Monomers energetisch günstiger ist, als die Bildung eines Dimers. Für das zu **35** analoge Carbamat **13** wird dagegen das Dimer bevorzugt. Basierend auf Geometrieoptimierungen der Kohlenstoffdioxid- und Schwefelkohlenstoff-Addukte

## 2 Ergebnisse und Diskussion

von **11** wurde ein Reaktionsmechanismus für die Bildung von **35** vorgeschlagen. Analog zur Insertion von Schwefelkohlenstoff wurden Carbodiimide mit Aminogallanen umgesetzt und die Gallium-Guanidinate **40**, **41**, **42**, **43** und **44** wurden als Produkte erhalten.



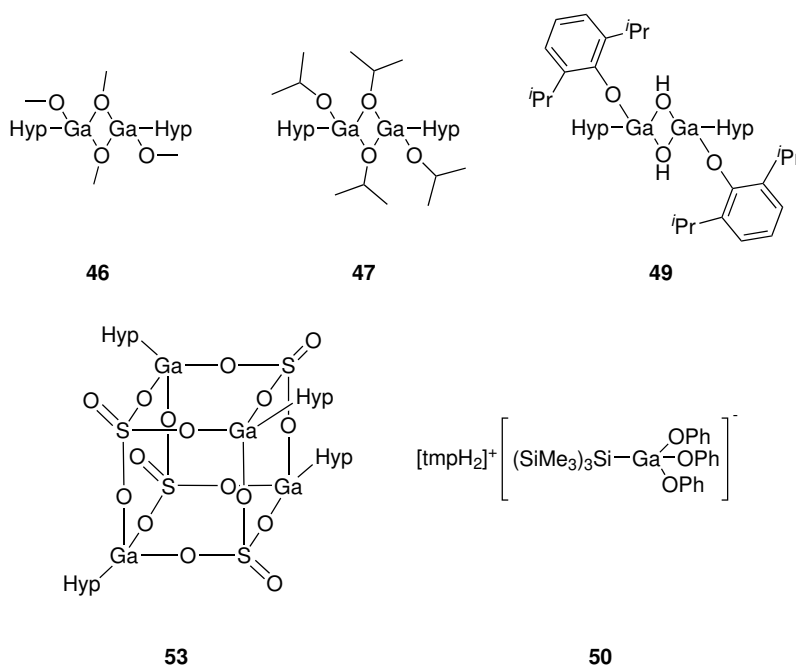
Die Strukturen der Gallium-Guanidinate **40**, **41**, **42** und **43** sind sich sehr ähnlich und weisen als gemeinsames Strukturmerkmal jeweils einen planaren  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring auf. Die Bindungslängen innerhalb des Ringes sprechen für eine partielle Mehrfachbindung innerhalb der  $\text{N}_2\text{C}$ -Einheit. An dem Kohlenstoff-Atom des Rings ist eine tmp-Gruppe gebunden, die annähernd orthogonal zum  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring orientiert ist. Aufgrund des großen Winkels kann die Amino-Gruppe des tmp-Substituenten nicht an den mesomeren Grenzstrukturen beteiligt sein. Es sind Guanidinate bekannt, bei denen die  $\text{NR}_2$ -Gruppen coplanar zur  $\text{N}_2\text{C}$ -Einheit liegen und Teil des mesomeren Systems sind.

Das Gallium-Guanidinate **44** zeigt eine ungewöhnliche Koordination auf. Das Stickstoff-Atom der tmp-Gruppe ist Teil des  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Rings. Die Bindung zum exocyclischen Stickstoff-Atom hat die typische Länge einer Kohlenstoff-Stickstoff Doppelbindung eines Imins. **44** kann als Cycloadditionsprodukt einer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an die Gallium-Stickstoff-Bindung beschrieben werden. Dies entspricht dem ersten Schritt des vorgeschlagenen Insertionsmechanismus.

Aufgrund der ungewöhnlichen Koordination wurden quantenchemische Rechnungen zu Gallium-Guanidinate des Koordinationsmodus analog zu **44** und analog zu **40**, **41**, **42** und **43** durchgeführt. Diese ergaben, dass für alle untersuchten Substituenten die Koordinationsmode nach **40**, **41**, **42** und **43** günstiger ist als die nach **44**. Bei sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Carbodiimiden verringert sich die Energiedifferenz, so dass **44** nur 5.1 kJ/mol ungünstiger ist

als das Gallium-Guanidinat der Koordination analog zu **40** (Rg).

**38** erwies sich inert gegenüber Schwefelkohlenstoff und Kohlenstoffdioxid, weshalb Umsetzungen mit protischen Reagenzien durchgeführt wurden. Umsetzungen von **38** mit den Alkoholen Methanol, *Isopropanol* und 2,6-*Isopropylphenol* ergaben die dimeren Gallane **46**, **47** und **49**. Die Gallane teilen sich das Strukturmotiv des planaren  $\text{Ga}_2\text{O}_4$ -Rings. Bei **46** und **47** erfolgt die Verbrückung der Gallium-Atome über Alkoxy-Gruppen, während bei **49** die Verbrückung über zwei Hydroxy-Gruppen erfolgt. Die Bildung der drei Gallane steht der literaturbekannten Darstellung des Gallates **50** durch Umsetzung von **38** mit Phenol, entgegen. Die Reaktion von **38** mit Schwefelsäure ergibt die neutrale tetramere Silylgalliumsulfat-Verbindung **53**. Die Gallium- und Schwefel-Atome bilden eine Kuban-Struktur, bei der drei Ecken mit Gallium- und drei Ecken mit Schwefel-Atomen besetzt sind. Die Ecken sind durch Sauerstoff-Atome verbrückt. Sulfate sind in der dreidimensionalen Clusterchemie zur Bildung verschiedener Strukturen etabliert, jedoch ist nach derzeitigem Kenntnisstand kein Sulfat mit einer zu **53** analogen Struktur bekannt. Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen wurde die der Gallium-Silicium-Bindungen nicht gespalten.



# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden

### Versuchsbedingungen

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Reagenzien wurden alle Experimente unter Verwendung von Schlenk-Techniken unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Das als Schutzgas verwendete, vorgetrocknete Argon wurde durch Überleitung über Phosphorpentoxid auf Bimssteinträgern und Kieselgel von letzter Restfeuchtigkeit befreit. Die verwendeten Apparaturen wurden zur Vorbereitung im Ölpumpenvakuum ( $10^{-3}$  mbar) mehrfach ausgeheizt und mit Argon befüllt. Die verwendeten Lösungsmittel (*n*-Hexan, Toluol, thf, Diethylether, Dichlormethan) wurden wasserfrei erworben und an einer M.Braun-SPS-800-Lösungsmittelanlage getrocknet und unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

Zur sonochemischen Behandlung von Reaktionsgemischen wurde ein Elmasonic TI-H-10 MF2 230 V Multifrequenz Ultraschall-Reinigungsgerät verwendet. Für die sonochemischen Behandlungen wurde die Frequenz auf 25 kHz und der Modus auf normal eingestellt. Das Wasserbad wurde auf eine Temperatur von 45 °C eingestellt, bei einer Behandlungsdauer von mehr als 8 Stunden wurde das Wasserbad nachgefüllt.

### Kernspinmagnetresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden, falls nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur mit folgenden Geräten gemessen: Bruker DRX200, Bruker Avance II 400 und Bruker Avance III 600. Chemische Verschiebungen in  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{71}\text{Ga}$ -NMR Spektren wurden angegeben in Anteile pro Millionen (engl.: parts per million) (ppm) mit Tetramethylsilan (TMS), Trichlorfluormethan und  $\text{Ga}^{3+}(\text{aq.})$  als externem Standard. Lösungsmittelrückständen in den jeweiligen Proben wurden als interne Referenz genutzt.<sup>[165]</sup> Kopplungskonstanten wurden in Hz angegeben.  $^{13}\text{C}$ -NMR wurden  $^1\text{H}$  entkoppelt aufgenommen. Für die Multiplizität wurden die folgenden

Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Dublett von einem Dublett (dd), Triplett (t), Septett (sept) Multipllett (m) und breites Signal (br.). Für die Zuweisung der Signale zu den entsprechenden Atomen wurden zusätzlich Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC)- und  $^{13}\text{C}$ -DEPT-135-NMR-Experimente genutzt.

## Kristallstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturbestimmung wurden geeignete Einkristalle unter Argon in perfluoriertes Polyetheröl eingeschlossen, auf der Spitze eines Glasfadens platziert und direkt in den gekühlten Stickstoffstrom auf den Goniometerkopf gesetzt. Die Datensammlung erfolgte bei tiefer Temperatur auf einem Bruker D8 Venture Diffraktometer (Mo  $K\alpha$ -Strahlung,  $T = 100(1)$  K), ausgerüstet mit Microfokus-Röntgenröhren und Mehrschicht-Montel-Optik. Die Datensätze wurden gegen Luft- und Detektorabsorption, Lorentz und Polarisierungseffekte korrigiert und vorrangig durch geeignete sphärische, harmonische Funktionen angepasst.<sup>[166]</sup> Absorption durch den jeweiligen Kristall wurde semiempirisch durch die Multiscan-Methode (als Teil der Datenkorrektur) ausgeglichen, unterstützt durch eine sphärische Korrektur. Die Struktur wurde mit ShelXT (intrinsic phasing) gelöst und mit ShelXL (least squares) verfeinert.<sup>[167–170]</sup> Alle nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern behandelt. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen platziert und mit dem Reitermodell verfeinert. An Heteroatome gebundene Wasserstoffatome wurden eigenständig ohne Reitermodell verfeinert. Zur Beschreibung von fehlgeordneten Gruppen und/oder Lösungsmittelmolekülen wurde mit geteilten Atompositionen verfeinert.<sup>[171–174]</sup> Wenn angebracht wurden geeignete Beschränkungen der Geometrie- und Auslenkungsparameter eingesetzt.<sup>[171–175]</sup> Bei verzwilligten Kristallen wurden zur Lösung der Strukturen Zwillingsgesetze verwendet.<sup>[176,177]</sup> Zur Bearbeitung und Datenzusammenführung wurde die Arbeitsumgebung OLEX2 verwendet.<sup>[178]</sup>

## Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Messungen wurden im Massenspektrometrie-Labor der Universität Heidelberg durchgeführt. Im Rahmen der Untersuchungen wurden JEOL AccuTOF GCx Instrument, Bruker Autoflex speed MALDI-TOF Instrument und timsTOFflex verwendet.

Als Ionisierungsmethoden wurden die Verfahren der Elektronenionisation (EI) sowie der Matrix-assistierten Laserdesorption/Ionisation (MALDI) eingesetzt. Es wurden ausschließlich positiv geladene Ionen detektiert.<sup>[179,180]</sup> Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte anhand der jeweiligen Massenzahl sowie des Isotopenmusters. Bei der Angabe der Signale wurde die Intensität in Prozent zum Signal der größten Intensität angegeben. In vielen Fällen war die Gewinnung

### 3 Experimenteller Teil

aussagekräftiger Spektren aufgrund der Ladung, Hydrolyseempfindlichkeit und/oder leichten Zersetzlichkeit der untersuchten Verbindungen nicht möglich.

## Quantenmechanische Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen erfolgten unter Verwendung des Programmpakets Turbomole V6.6<sup>[181–183]</sup> mit dem Frontend-Client TmoleX.<sup>[184]</sup> Alle RI-DFT Rechnungen wurden mit dem Funktional BP86,<sup>[185–189]</sup> dem Basissatz def2-TZVP<sup>[190,191]</sup> und entsprechenden Auxiliärbasissätzen durchgeführt. Bei Berechnungen zu Ga14 wurde Grimmes Dispersionskorrektur D4 verwendet.<sup>[128,192,193]</sup> Für die Analyse der elektronischen Struktur wurde Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse,<sup>[129]</sup> Electron Localization Function<sup>[130,131]</sup> und Nucleus-Independent Chemical Shifts<sup>[134,135]</sup> verwendet.

## EXAFS- und XANES-Spektroskopie

Die EXAFS und XANES Messungen erfolgten an der bending magnet beamline SuperXAS - X10DA am Paul Scherrer Institute in Villingen, Schweiz, im August 2022 unter Anleitung von Dr. Griogori Smoletsev. Sowohl für die EXAFS- als auch für die XANES-Messungen wurde dieselbe Probe verwendet. Das Filtrat wurde in ein Kapton Tube, hergestellt von DuPont, mit einer Glasdicke von 0.3 mm unter Argon Gegenstrom eingefüllt und luftdicht verschlossen. Die Messungen wurden an einer sechs Tage zuvor hergestellten Probe durchgeführt. Vor Beginn der Messung wurde die Probe mit einem Flüssig Stickstoff Cryojet auf 100 K gekühlt. An drei verschiedenen Stellen des Kapton-Tube wurden jeweils über einen Zeitraum von 15 Minuten drei EXAFS-Messungen in Transmissionsgeometrie durchgeführt.

Die Messdaten wurden mittels Athena aus dem Programmpaket Demeter zu einem XAS-Spektrum gemittelt.<sup>[194]</sup> Die gemittelten Daten wurden mit PySpline normalisiert, der Spline entfernt, gewichtet und Fourier-Transformiert.<sup>[195]</sup> Aus Kristallstrukturanalysen wurden Pfade mittels FEFF10<sup>[92,104]</sup> generiert und mit Artemis aus dem Programmpaket Demeter an die Messdaten angepasst.<sup>[194]</sup> Alle gezeigten Spektren wurden mittels Athena oder Artemis erstellt.<sup>[194]</sup>

## Elementaranalysen

Zur Probenvorbereitung wurden die in den Proben enthaltenen Kristalle mittels Schlenktechnik in Schraubdeckelgläser überführt und im Anschluss daran unter Verwendung eines Ölpumpenvakuums von etwaigen Lösungsmittelresten befreit.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Heidelberg durchgeführt. Hierbei wurde ein Vario MICRO cube Elementar eingesetzt, um eine gleichzeitige Analyse für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durchzuführen. Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit und teilweise leichten Zersetzlichkeit der Proben ist eine gewisse Varianz bei den Elementaranalysen zu erwarten.

## Chemikalien

Die verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel wurden von kommerziellen Händlern (ABCR, Acros, Alfa Aesar, Chempur, Deutero, Fluka, Grüssing, Merck und Sigma Aldrich) oder der Chemikalienausgabe der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg erworben und verwendet. Alle weiteren Chemikalien wurden entsprechend der angegebenen Literatur hergestellt.

## 3.2 Versuchsbeschreibungen

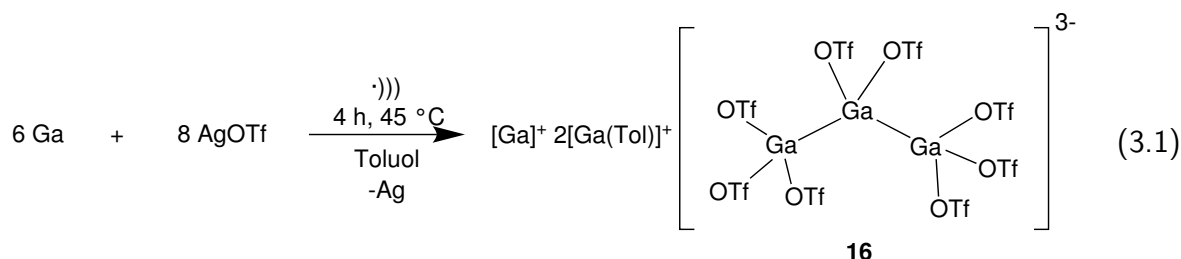
### Handelpräparate

[18]Krone-6-Ether, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Chlor, Chlor(trimethyl)silan, Chlor(triphenyl)silan, Dicyclohexancarbondiimid, Diisopropylcarbodiimid, Gallium, Kohlenstoffdioxid, Lithium, Methyllithium, Natrium, *n*-Butyllithium, Silberchlorid, Silberfluorid, Silberhexafluoroantimonat, Silbertetrafluoroborat, Silberhexafluorophosphat, Silbertoluol-4-sulfonat, Schwefelkohlenstoff, Triphenylphosphan, TMEDA.

### Nach Literaturvorschrift hergestellte Präparate

11,<sup>[73]</sup> 36,<sup>[73]</sup> 38,<sup>[72]</sup> Galliumchlorid,<sup>[196]</sup> Tris(trimethylsilyl)silyllithium,<sup>[197]</sup>  
Tetrakis(trimethylsilyl)silan.<sup>[198]</sup>

## 3.2.1 Reaktionen zum Abschnitt 2.1

3.2.1.1 Darstellung von  $[\text{Ga}][\text{Ga}(\text{Tol})_2][\text{Ga}_3\text{OTf}_8]$ 

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Slattery *et al.*<sup>[55]</sup>

In einem Schlenkrohr wurden elementares Gallium (140 mg, 2.0 mmol) und Silbertriflat (260 mg, 1.0 mmol) in Toluol (40 ml) vorgelegt und lichtgeschützt für vier Stunden bei 45 °C und 25 kHz sonochemisch behandelt. Die sonochemische Behandlung wurde beendet sobald die Suspension die in Abschnitt 2.1.1.2 beschriebene Farbe angenommen hatte.

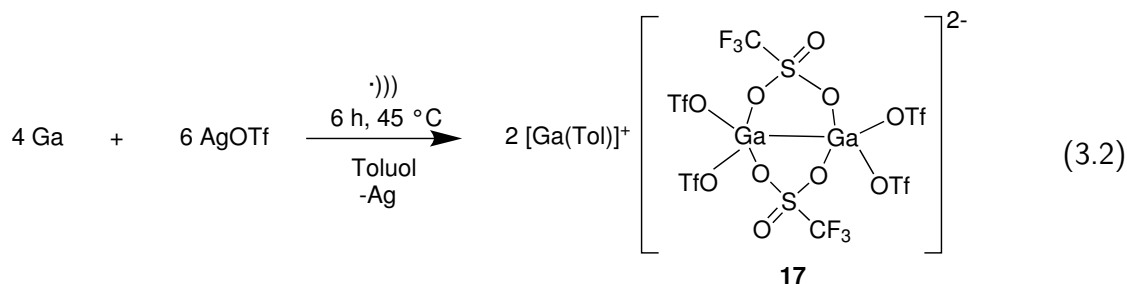
Die farblose Lösung wurde von der braunen Suspension lichtgeschützt abfiltriert und über Nacht bei -32 °C gelagert. Es bildeten sich Kristalle von **16** (169 mg, 75.4% bezogen auf das eingesetzte Silbertriflat).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 600 MHz, 295 K)  $\delta = 7.13$  (m, 3H, CH<sub>*o/p*</sub>), 7.02 (m, 2H, CH<sub>*m*</sub>), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 151 MHz, 295 K)  $\delta = 137.90$  (CH<sub>*i*</sub>), 129.32 (CH<sub>*o*</sub>), 128.56 (CH<sub>*m*</sub>), 125.68 (CH<sub>*p*</sub>), 120.71 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 320 Hz, CF<sub>3</sub>), 20.88 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 565 MHz, 295 K)  $\delta = -78.53$  ppm.

<sup>71</sup>Ga-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 122 MHz, 295 K)  $\delta = -692.0$  ppm.

3.2.1.2 Darstellung von  $[\text{Ga}(\text{Tol})]_2[\text{Ga}_2\text{OTf}_6]$ 

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Linti *et al.*<sup>[96]</sup>

In einem Schlenkrohr wurden elementares Gallium (140 mg, 2.0 mmol) und Silbertriflat (260 mg, 1.0 mmol) in Toluol (10 ml) vorgelegt und lichtgeschützt für sechs Stunden bei 45 °C und 25 kHz sonochemisch behandelt. Die sonochemische Behandlung wurde beendet sobald die Suspension die in Abschnitt 2.1.1.2 beschriebene Farbe angenommen hatte.

Die farblose Lösung wurde von der braunen Suspension lichtgeschützt abfiltriert und über Nacht bei -32 °C gelagert. Es bildeten sich Kristalle von **17** (161 mg, 93.4% bezogen auf das eingesetzte Silbertriflat).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 600 MHz, 295 K)  $\delta = 7.14$  (m, 3H, CH<sub>o/p</sub>), 7.03 (m, 2H, CH<sub>m</sub>), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

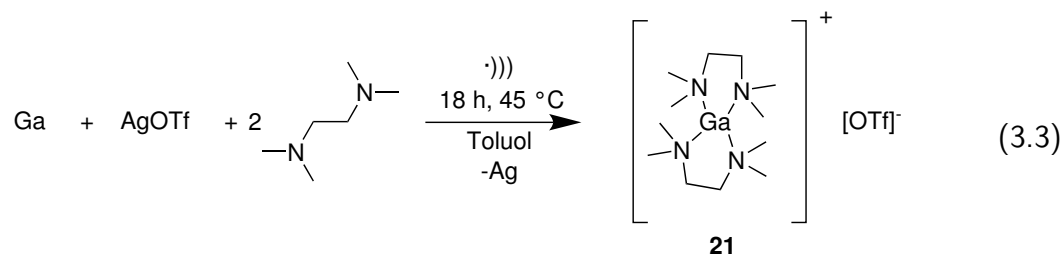
<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 151 MHz, 295 K)  $\delta = 137.40$  (CH<sub>i</sub>), 129.35 (CH<sub>o</sub>), 128.58 (CH<sub>m</sub>), 125.48 (CH<sub>p</sub>), 120.71 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 320 Hz, CF<sub>3</sub>), 20.79 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 565 MHz, 295 K)  $\delta = -78.51$  ppm.

<sup>71</sup>Ga-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 122 MHz, 295 K)  $\delta = -689.0$  ppm.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.2.1.3 Darstellung von $[\text{Ga}(\text{TMEDA})_2][\text{OTf}]$



In einem Schlenkrohr wurden elementares Gallium (130 mg, 1.9 mmol), Silbertriflat (240 mg, 0.9 mmol) und TMEDA (1.4 ml, 9.3 mmol) in Toluol (20 ml) vorgelegt und lichtgeschützt für 18 Stunden bei 45 °C und 25 kHz sonochemisch behandelt.

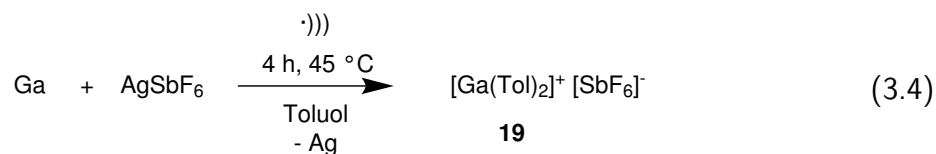
Ein Farbwechsel der Suspension von gelb zu rot zeigt das Ende der Reaktion an.

Die rote Lösung wurde von der Suspension lichtgeschützt abfiltriert und über eine Woche bei -32 °C gelagert. Es bildeten sich Kristalle von Verbindung **21** (362 mg, 89.1% bezogen auf das eingesetzte Silbertriflat).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 600 MHz, 295 K)  $\delta = 1.82$  (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.70 (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 151 MHz, 295 K)  $\delta = 57.61$  ( $\text{NCH}_2$ ), 47.28 ( $\text{NCH}_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 565 MHz, 295 K)  $\delta = -78.51$  ppm.

3.2.1.4 Darstellung von  $[\text{Ga}(\text{Tol})_2][\text{SbF}_6]$ 

In einem Schlenkrohr wurden elementares Gallium (115 mg, 1.6 mmol) und Silberhexafluoroantimonat (280 mg, 0.8 mmol) in Toluol (30 ml) vorgelegt. Die Suspension wurde für vier Stunden bei 45 °C und 25 kHz lichtgeschützt sonochemisch behandelt. Die sonochemische Behandlung wurde beendet, nachdem keine weitere farbliche Veränderung festgestellt werden konnte.

Die farblose Lösung wurde von der graue Suspension lichtgeschützt abfiltriert und für eine Woche bei -32 °C gelagert. Es bildeten sich Kristalle von **19** (121 mg, 25.3%).

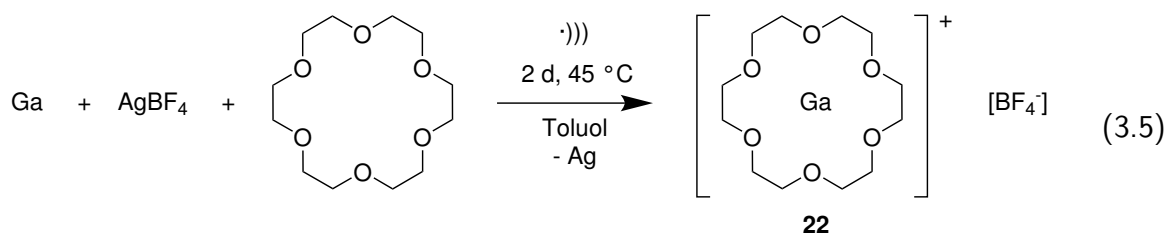
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 600 MHz, 295 K)  $\delta = 7.17$  (m, 2H, CH *m*-Ph), 7.07 (m, 2H, CH *o*-Ph), 7.04 (m, 1H, CH *p*-Ph), 2.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 151 MHz, 295 K)  $\delta = 138.00$  (C *i*-Ph), 129.38 (CH *o*-Ph), 128.69 (CH *m*-Ph), 125.75 (CH *p*-Ph), 21.55 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 565 MHz, 295 K)  $\delta = -129.75, -129.94, -130.30, -130.90$  ppm.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.2.1.5 Darstellung von [Ga[18]Krone-6-Ether][BF<sub>4</sub>]



In einem Schlenkrohr wurden elementares Gallium (80 mg, 1.1 mmol), Silbertetrafluoroborat (115 mg, 0.5 mmol) und [18]Krone-6-Ether in Toluol (40 ml) vorgelegt und lichtgeschützt für zwei Tage bei 45 °C und 25 kHz im Ultraschallbad behandelt. Nach drei Stunden war die Bildung von Feststoff zu beobachten, nach zwei Tagen lag eine graue Suspension vor.

Die farblose Lösung wurde von der grauen Suspension lichtgeschützt abfiltriert und für eine Woche bei -32 °C gelagert. Es bildeten sich Kristalle von **22** (113 mg, 53.7% bezogen auf eingesetztes Silbertetrafluoroborat).

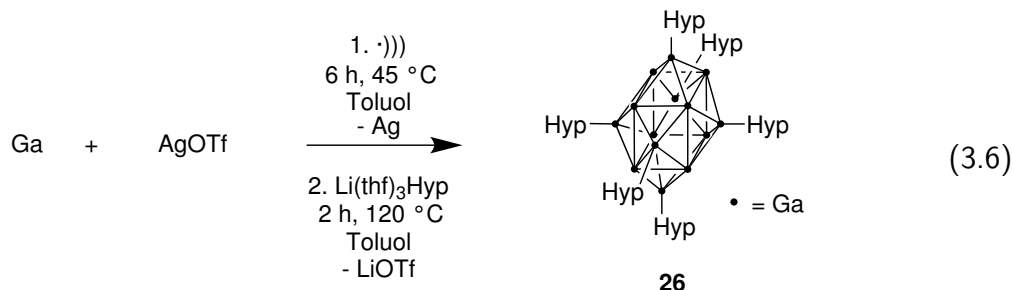
<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 600 MHz, 295 K)  $\delta = 3.28$  (m, 24H, CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 151 MHz, 295 K)  $\delta = 70.14$  (CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 565 MHz, 295 K)  $\delta = -148.83, -148.95, -157.79$  ppm.

### 3.2.2 Reaktion zum Abschnitt 2.2

#### 3.2.2.1 Darstellung von $\text{Ga}_{14}\text{R}_6$



In einem Schlenkrohr wurden elementares Gallium (140 mg, 2.0 mmol) und Silbertriflat (260 mg, 1.0 mmol) in Toluol (10 ml) vorgelegt. Es folgte eine lichtgeschützte sonochemische Behandlung für sechs Stunden bei 45 °C und 25 kHz.

Nach Farbkontrolle wurde die sonochemische Behandlung beendet. Die farblose Lösung wurde von der braunen Suspension lichtgeschützt abfiltriert und dann sofort eine Maßlösung aus LiHyp in Toluol (1.1 mmol, 4.0 ml) hinzugegeben.

Die Lösung verfärbte sich schwarz. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Hierbei nahm die Lösung eine dunkelrote Farbe an und wurde über Nacht gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum, wurde mit *n*-Hexan (30 ml) extrahiert. Nach zwei Wochen der Lagerung bei -32 °C wurden einzelne dunkelrote Kristalle von **26** erhalten.

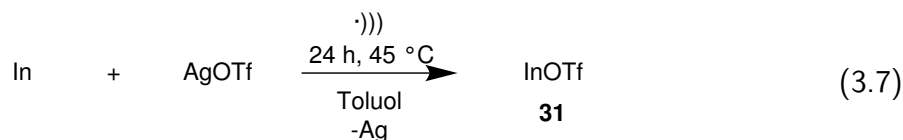
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 600 MHz, 295 K)  $\delta = 0.30$  (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz, 295 K)  $\delta = 1.75$  ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 39.6 MHz, 295 K)  $\delta = -21.80$  (Si- $\text{Me}_3$ ),  $-130.39$  (Si-Ga) ppm.

## 3.2.3 Reaktionen zum Abschnitt 2.3

## 3.2.3.1 Darstellung von InOTf

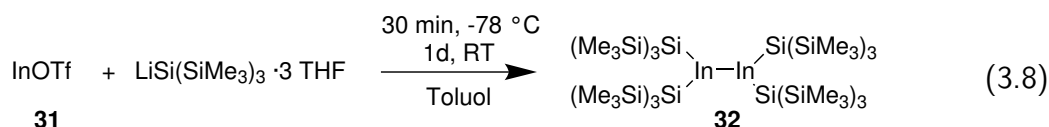


In einem Schlenkrohr wurden elementares Indium-Pulver (fein) (229 mg, 2.0 mmol) und Silbertriflat (256 mg, 1.0 mmol) in Toluol (20 ml) vorgelegt. Das Dispersionsmedium muss farblos sein, eine gelbe Färbung zeigt Feuchtigkeit an. Die Suspension wurde lichtgeschützt für 24 Stunden bei 45 °C und 25 kHz sonochemisch behandelt. Nach wenigen Sekunden bildete sich der erste metallische Feststoff.

Die farblose Lösung wurde von dem metallischen Rückstand lichtgeschützt abfiltriert und über Nacht bei -32 °C gelagert. Es bildeten sich Kristalle von **31** (259 mg, 98.5% bezogen auf eingestetztes Silbertriflat).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 151 MHz, 295 K)  $\delta = 120.71$  (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 320 Hz) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 565 MHz, 295 K)  $\delta = -78.51$  ppm.

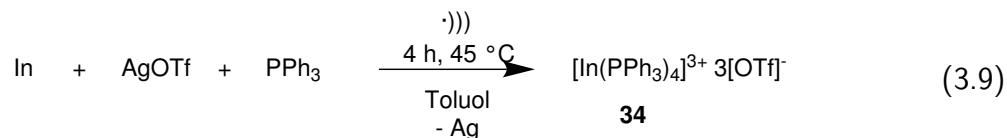
3.2.3.2 Darstellung von In<sub>2</sub>{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>

Es wurde **31** wie zuvor geschrieben dargestellt, ausgehend von 320 mg Indiummetall (2.7 mmol) und 355 mg Silbertriflat (1.4 mmol), und die Reaktionslösung direkt umgesetzt.

Zu der farblosen Lösung von Indiumtriflat in Toluol (20 ml) wurde bei -78 °C eine Lösung aus Li(thf)<sub>3</sub>Hyp (1.43 g, 3.0 mmol) in 2.5 ml Toluol langsam über 30 min zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt und die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und anschließend bei -32 °C gelagert.

Es bildeten sich nach einer Woche rote Kristalle von **32** (204 mg, 24%).

Die Kristallparameter und die NMR-Spektren stimmen mit der Literatur überein.<sup>[146]</sup>

3.2.3.3 Darstellung von  $[\text{In}(\text{PPh}_3)_4][(\text{OTf})_3]$ 

In einem Schlenkrohr wurden elementares Indium (50 mg, 0.4 mmol), Silbertriflat (55 mg, 0.21 mmol) und Triphenylphosphin (120 mg, 0.4 mmol) in Toluol (10 ml) vorgelegt. Die Suspension wurde lichtgeschützt für 4 Stunden bei 45 °C und 25 kHz sonochemisch behandelt. Es bildete sich eine gelb-braune Suspension.

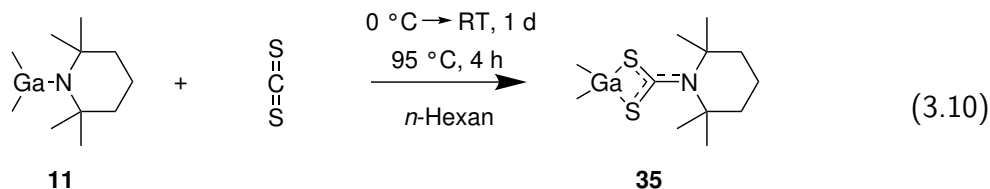
Die farblose Lösung wurde von dem Feststoff lichtgeschützt abfiltriert und über Nacht bei -32 °C gelagert. Es bildeten sich Kristalle von **34**. Eine Bestimmung der Ausbeute ist nicht möglich, da nicht reagiertes Triphenylphosphin ebenfalls auskristallisierte.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 600 MHz, 295 K)  $\delta = 7.39$  (m, 6H,  $\text{CH}_p$ ), 7.04 (m, 9H,  $\text{CH}_{o,m}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz, 295 K)  $\delta = 134.6$  ( $\text{C}_i$ ), 134.44 ( $\text{C}_o$ ), 129.2 ( $\text{C}_p$ ), 129.1 ( $\text{C}_m$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96 MHz, 295 K)  $\delta = -5.35$  ppm

## 3.2.4 Reaktionen zum Abschnitt 2.4

3.2.4.1 Darstellung von GaMe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C(tmp)

Zu **11** (1.84 g, 7.7 mmol) in *n*-Hexan (20 ml) wurde bei 0 °C Schwefelkohlenstoff (580 ml, 9.6 mmol) zugetropft. Während der Zugabe trübte sich die Lösung.

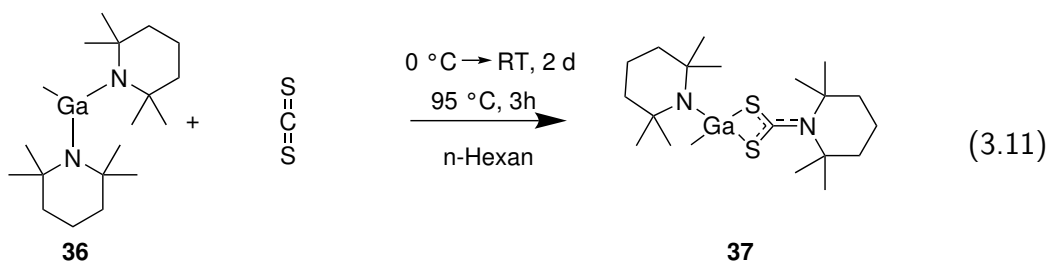
Nach zwei Stunden wurde die Kühlung entfernt und anschließend die Reaktionslösung für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es folgte eine Erwärmung der Reaktionslösung für drei Stunden bis zum Rückfluss. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde anschließend mit *n*-Hexan (20 ml) extrahiert.

Das Lösungsmittel des Extraktes wurde unter vermindertem Druck auf die Hälfte reduziert und bei -32 °C gelagert. Es bildeten sich nach wenigen Tagen farblose Kristalle von **35** (1.96 g, 6.20 mmol, 81% bezogen auf eingesetztes **11**).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 299 K)  $\delta$  = 1.61 (s, 12H, CH<sub>3</sub>-tmp), 1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub> *p*-tmp), 1.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub> *m*-tmp), 0.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-Ga) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101 MHz, 300 K)  $\delta$  = 211.66 (C<sub>q</sub>-S), 63.72 (C *o*-tmp), 36.26 (CH<sub>2</sub> *m*-tmp), 29.25 (CH<sub>3</sub>-tmp), 14.17 (CH<sub>2</sub> *p*-tmp), -1.68 (CH<sub>3</sub>-Ga) ppm.

EI-MS (70 eV, DIP), *m/z*: 316.919 (28%) [M]<sup>+</sup>, 300.886 (5%) [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 126.145 (100%) [C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>, 98.986 (68%) [Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

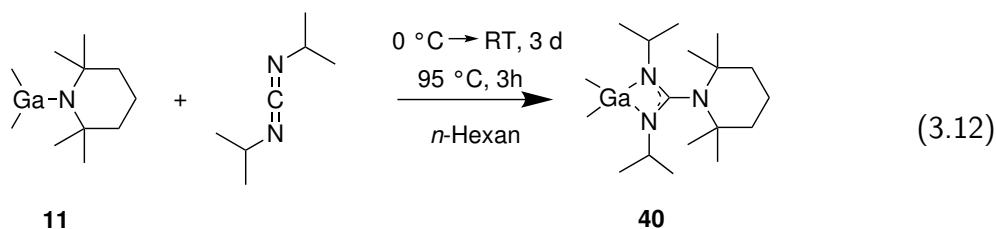
3.2.4.2 Darstellung von GaMe(tmp)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C(tmp)

Zu **36** (1.46 g, 4.0 mmol) in *n*-Hexan (30 ml) wurde bei 0 °C Schwefelkohlenstoff (381 mg, 5.0 mmol) zugetropft. Nach zwei Stunden wurde die Kühlung entfernt und anschließend das Reaktionslösung für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde die Reaktionslösung für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (20 ml) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde nach der Extraktion unter vermindertem Druck auf die Hälfte reduziert und bei -32 °C gelagert. Es bildeten sich nach wenigen Tagen gelbe Kristalle von **37** (1.22 g, 2.78 mmol, 69% Ausbeute).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 295 K)  $\delta$  = 1.61 (s, 12H, CH<sub>3</sub>-tmp), 1.56 (s, 12H, CH<sub>3</sub>-tmp<sub>Ga</sub>), 1.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub> *p*-tmp), 1.48 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 4H, CH<sub>2</sub> *m*-tmp), 1.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub> *m*-tmp<sub>Ga</sub>), 0.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Ga) ppm.

<sup>13</sup>C{H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101 MHz, 295 K)  $\delta$  = 209.82 (C<sub>q</sub>-S), 64.72 (C *o*-tmp), 64.12 (C *o*-tmp<sub>Ga</sub>), 36.26 (CH<sub>2</sub> *m*-tmp), 42.58 (CH<sub>3</sub>-tmp), 39.13 (CH<sub>3</sub>-tmp<sub>Ga</sub>), 19.68 (CH<sub>2</sub> *p*-tmp), 19.35 (CH<sub>2</sub> *p*-tmp<sub>Ga</sub>), 4.17 (CH<sub>3</sub>-Ga) ppm.

3.2.4.3 Darstellung von  $\text{GaMe}_2\text{N}_2(\text{iPr})_2\text{C}(\text{tmp})$ 

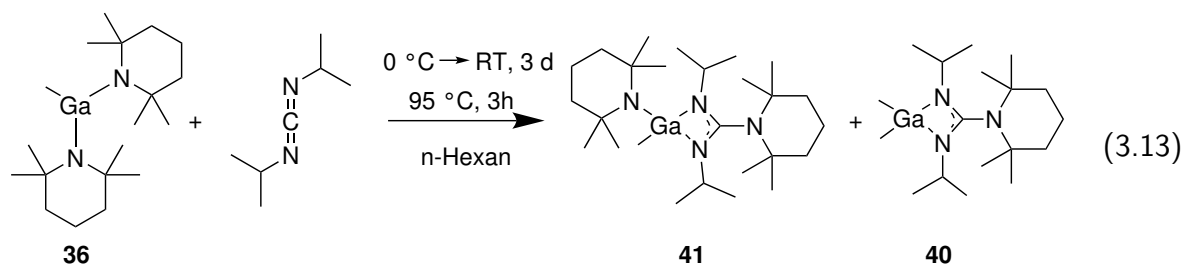
Zu **11** (1.68 g, 7.0 mmol) in *n*-Hexan (20 ml) wurde bei 0 °C *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIC) (1.35 ml, 8.8 mmol) zugetropft. Es bildete sich ein hellbrauner Feststoff. Nach zwei Stunden wurde die Kühlung entfernt und das Reaktionsgemisch für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde mit *n*-Hexan (20 ml) extrahiert. Die Hälfte des Lösungsmittels wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Extraktion bei -32 °C gelagert.

Nach zwei Wochen bildeten sich farblose Kristalle von **40**.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 600 MHz, 298 K)  $\delta = 3.78$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{N-HC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.58 (m, 2H, *p*-tmp), 1.31 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 4H, *m*-tmp), 1.20 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ -tmp) 1.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 12H,  $\text{N-HC}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

■  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 151 MHz, 295 K)  $\delta = 162.04$  ( $\text{N-C}_q\text{-N}$ ), 53.07 ( $\text{N-HC}(\text{CH}_3)_2$ ), 45.31 (C *o*-tmp), 40.72 (C<sub>2</sub> *m*-tmp), 30.74 ( $\text{CH}_3$ -tmp), 26.26 ( $\text{N-HC}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.10 ( $\text{CH}_2$  *p*-tmp), 1.76 (Ga- $\text{CH}_3$ ) ppm.

3.2.4.4 Darstellung von GaMe(tmp)N<sub>2</sub>(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>C(tmp)

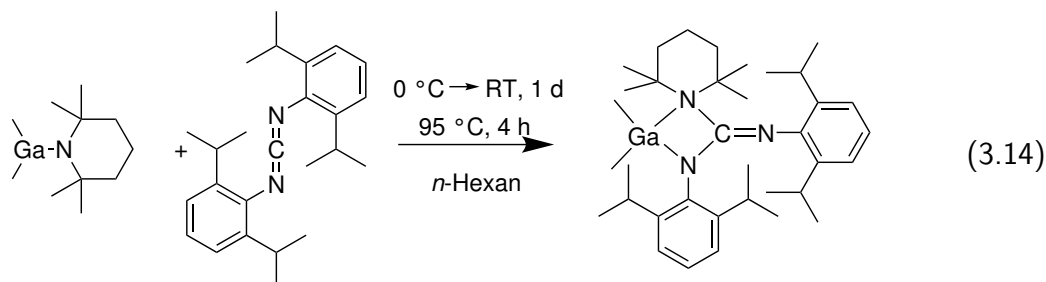
Zu **36** (898 mg, 2.5 mmol) in *n*-Hexan (35 ml) wurde bei 0 °C DIC (0.5 ml, 3.0 mmol) zugetropft. Nach drei Stunden wurde die Kühlung entfernt und das Reaktionsgemisch wurde für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend erfolgte eine Erwärmung des Reaktionsgemisches bis zum Rückfluss für zwei Stunden. Bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (20 ml) extrahiert. Durch Lagerung bei -32 °C bildeten sich Kristalle bei denen **40** und **41** kokristallisiert sind.

NMR von **41**:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 298 K) δ = 3.65 (sept, <sup>3</sup>H<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H, HC-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.67 (m, 4H, *p*-TMP), 1.37 (m, 8H, *m*-TMP), 1.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, HC-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 (s, 24H, CH<sub>3</sub>-tmp), 0.42 (s, 3H, Ga-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 151 MHz, 295 K) δ = 143.37 (N-C<sub>q</sub>-N), 54.30 (C *o*-tmp), 41.46 (N-HC-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 38.97 (CH<sub>2</sub> *m*-tmp), 29.88 (CH<sub>3</sub>-tmp), 23.75 (N-HC-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.11 (CH<sub>2</sub> *p*-tmp), 1.76 (Ga-CH<sub>3</sub>) ppm.

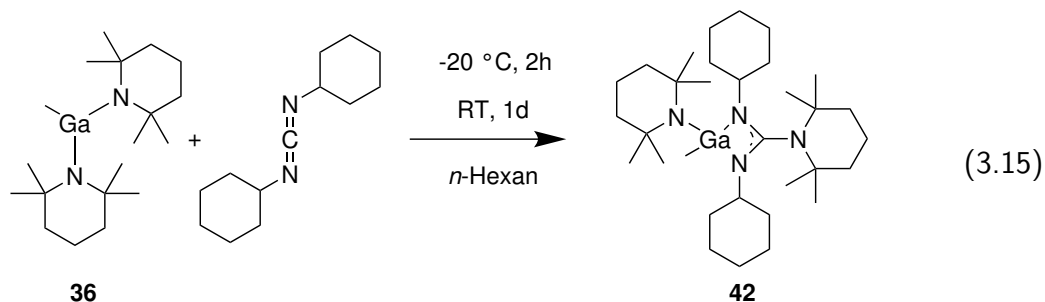
3.2.4.5 Darstellung von  $\text{GaMe}_2\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{17})(\text{tmp})\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_{17})$ 

Zu **11** (1.77 g, 7.4 mmol) in *n*-Hexan (20 ml) wurde bei 0 °C Bis(2,6-diisopropylphenyl)-carbodiimid (3.35 g, 9.2 mmol) zugetropft. Es bildete sich bei der Zugabe ein farbloser Feststoff. Nach drei Stunden wurde die Kühlung entfernt und anschließend das Reaktionsgemisch für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und mit *n*-Hexan (20 ml) extrahiert. Die Hälfte des Lösungsmittels des Extraktes wurde unter vermindertem Druck entfernt und d bei -32 °C gelagert. Es bildeten sich nach ca. einer Woche farblose Kristalle von **44** (4.007 g, 90%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 298 K)  $\delta = 7.05$  (m, 6H, CH *arom.*), 3.65 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4H,  $\underline{\text{HC}}-(\text{CH}_3)_2$ ), 1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub> *p*-tmp), 1.38 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub> *m*-tmp), 1.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 24H,  $\underline{\text{HC}}-(\text{CH}_3)_2$ ), 1.07 (s, 12H, CH<sub>3</sub>-tmp), 0.10 (s, 3H, Ga-CH<sub>3</sub>), -0.10 (s, 3H, Ga-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz, 295 K)  $\delta = 143.39$  (C *i*-Ph), 134.04 (C *o*-Ph), 125.87 (CH *p*-Ph), 124.11 (CH *m*-Ph), 50.12 (C *o*-tmp), 40.58 (CH<sub>2</sub> *m*-tmp), 32.35 (CH<sub>3</sub>-tmp), 29.89 ( $\underline{\text{HC}}-(\text{CH}_3)_2$ ), 23.74 ( $\underline{\text{HC}}-(\text{CH}_3)_2$ ), 19.14 (CH<sub>2</sub> *p*-tmp), 1.75 (Ga-CH<sub>3</sub>), -4.54 (Ga-CH<sub>3</sub>) ppm.

Im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum ist kein Signal vorhanden, welches sich dem quartären Kohlenstoff-Atom im  $\text{GaN}_2\text{C}$ -Ring zuordnen lässt.

3.2.4.6 Darstellung von  $\text{GaMe}(\text{tmp})\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{C}(\text{tmp})$ 

Zu **36** (2.40 g, 6.5 mmol) in *n*-Hexan (20 ml) wurde bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus *N,N'*-Dicyclohexylmethandiimin (DCC) (1.30 g, 6.5 mmol) in 20 ml *n*-Hexan zugetropft.

Nach Beendigung der Zugabe wurde die Kühlung für zwei Stunden aufrechterhalten. Unter Rühren über Nacht nahm die Reaktionslösung eine schwach orange Färbung an und es bildeten sich Kristalle. Diese Kristalle konnten röntgenkristallographisch nicht bestimmt werden. Das Lösungsmittel wurde mittels Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan gewaschen und mit Toluol extrahiert.

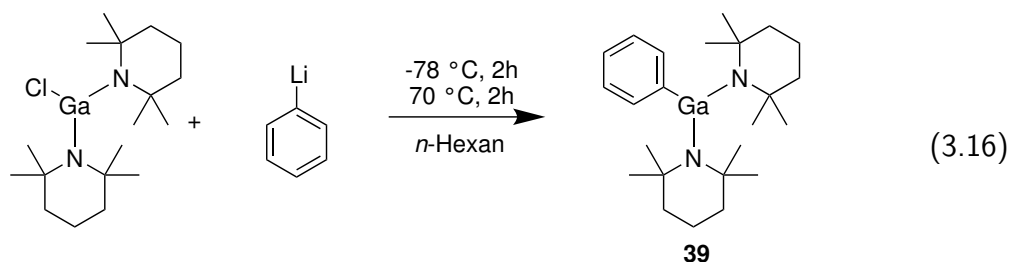
Nach vier Tagen Lagerung bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden farblose Kristalle von **42** (710 mg, 19%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 298 K)  $\delta = 1.86$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 1.73 (m, 8H,  $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 1.55 (m, 8H,  $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 1.47 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  *p*-tmp), 1.43 (m, 2H, CH  $^{\text{e}}$ Hexan) 1.37 (m, 8H,  $\text{CH}_2$  *m*-tmp), 1.27 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ -tmp), 1.23 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ -tmp<sub>Ga</sub>), 1.12 (m, 2H, CH  $^{\text{e}}$ Hexan) 0.32 (s, 3H, Ga- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz, 295 K)  $\delta = 163.29$  (N- $\text{C}_q$ -N), 53.75 (C *o*-tmp), 53.71 (C *o*-tmp<sub>Ga</sub>), 43.10 (CH  $^{\text{e}}$ Hexan), 41.65 (CH  $^{\text{e}}$ Hexan), 40.53 ( $\text{CH}_2$  *m*-tmp), 40.50 ( $\text{CH}_2$  *m*-tmp<sub>Ga</sub>), 36.95 ( $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 36.52 ( $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 30.68 ( $\text{CH}_3$ -tmp), 30.63 ( $\text{CH}_3$ -tmp<sub>Ga</sub>), 27.20 ( $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 27.14 ( $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 26.56 ( $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 26.53 ( $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 25.61 ( $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 25.42 ( $\text{CH}_2$   $^{\text{e}}$ Hexan), 19.04 ( $\text{CH}_2$  *p*-tmp), 18.99 ( $\text{CH}_2$  *p*-tmp<sub>Ga</sub>), 1.51 (Ga- $\text{CH}_3$ ) ppm.

**EI-MS** (70 eV, DIP), *m/z*: 347.3310 (28%)  $[\text{HC}(\text{tmp})(\text{NC}_6\text{H}_{11})]^+$ , 207.0335 (33%)  $[\text{HC}(\text{NC}_6\text{H}_{11})]^+$ , 126.1285 (100%)  $[\text{C}_9\text{H}_{18}]^+$ .

**EA**  $\text{C}_{32}\text{H}_{61}\text{Ga}\text{N}_4$  (571.59  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): Berechnet C 67.24, H 10.76, N 9.80 ; Gefunden C 67.65, H 10.94, N 9.78.

3.2.4.7 Darstellung von Ga(tmp)<sub>2</sub>(Ph)

Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von *Linti et al.* durchgeführt.<sup>[73]</sup>

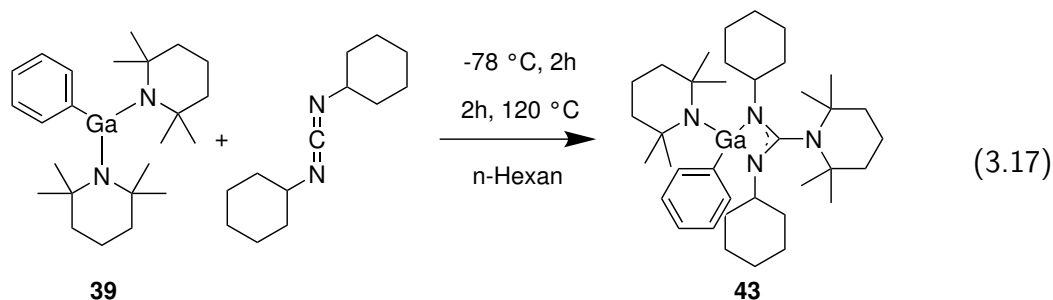
Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)galliumchlorid (1.43 g, 3.71 mmol) wurde in *n*-Hexan (10 ml) vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Phenyllithium (1.95 ml, 1.9 M in Dibutylether, 3.71 mmol) wurde über 30 Minuten zugetropft und die Kühlung der Reaktionslösung wurde nach zwei Stunden entfernt.

Nach dem Rühren über Nacht, wurde die Reaktionslösung zwei Stunden lang bis zum Rückfluss erhitzt. Hierbei bildete sich ein oranger Feststoff. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates wurde im Ölpumpenvakuum entfernt.

**39** (1.17 g, 2.75 mmol, 74%) wurde als oranger Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 296 K)  $\delta$  = 7.96 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8, 1.4 Hz, 2H, CH *m*-Ph), 7.42 (m, 3H, CH *o,p*-Ph), 1.69 (m, 4H, CH<sub>2</sub> *p*-tmp), 1.52 (m, 8H, *p*-tmp), 1.39 (m, 4H, *m*-tmp), 1.33 (s, 24H, CH<sub>3</sub>-tmp) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101 MHz, 297 K)  $\delta$  = 135.76 (C *i*-Ph), 129.66 (CH *m*-Ph), 128.90 (CH *p*-Ph), 127.84 (CH *o*-Ph), 54.56 (C *o*-tmp), 41.52 (CH<sub>3</sub>-tmp), 35.34 (CH<sub>2</sub> *m*-tmp), 19.40 (CH<sub>2</sub> *p*-tmp) ppm.

3.2.4.8 Darstellung von  $\text{Ga}(\text{Ph})(\text{tmp})\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{C}(\text{tmp})$ 

**39** (0.91 g, 2.12 mmol) wurde in Toluol (10 ml) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt. DCC (0.44 g, 2.12 mmol) wurde über 30 Minuten zugetropft. Nach zwei Stunden wurde die Kühlung entfernt und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte keine Trübung der Lösung beobachtet werden.

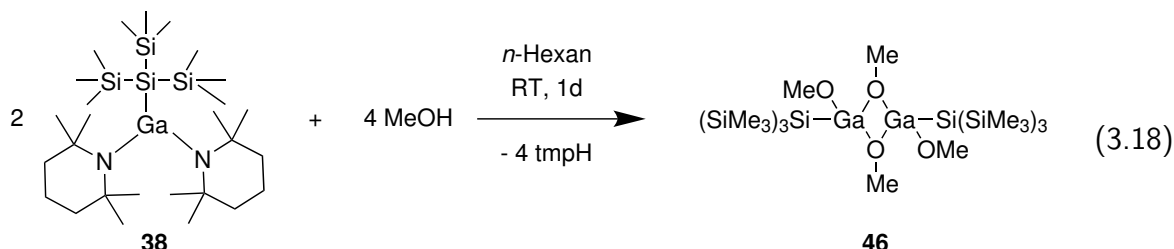
Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und mit 5 ml Toluol extrahiert.

Aus der Extraktion bildeten sich bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  farblose Kristalle von **43** (1.15 g, 1.80 mmol, 85%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 296 K)  $\delta = 8.06$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4, 1.2$  Hz, 2H, CH *m*-Ph), 7.35 (m, 3H, CH *o/p*-Ph), 1.85 (m, 4H,  $\text{CH}_2$   $^{\text{c}}$ Hexan), 1.77 (m, 8H,  $\text{CH}_2$   $^{\text{c}}$ Hexan), 1.65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  *p*-tmp), 1.55 (m, 8H,  $\text{CH}_2$   $^{\text{c}}$ Hexan), 1.35 (m, 8H,  $\text{CH}_2$  *m*-tmp), 1.30 (s, 12H, CH–3-tmp), 1.20 (s, 12H, CH–3-tmp<sub>Ga</sub>), 1.09 (m, 2H, CH  $^{\text{c}}$ Hexan) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz, 297 K)  $\delta = 166.36$  (N-C<sub>q</sub>-N), 138.06 (C *i*-Ph), 128.74 (CH Ph), 127.72 (CH Ph), 127.53 (CH Ph), 54.55 (C *o*-tmp), 54.07 (C *o*-tmp<sub>Ga</sub>), 42.93 (CH,  $^{\text{c}}$ Hexan), 41.72 (CH,  $^{\text{c}}$ Hexan), 40.26 ( $\text{CH}_2$  *m*-tmp), 38.80 ( $\text{CH}_2$  *m*-tmp<sub>Ga</sub>), 37.10 ( $\text{CH}_2$ ,  $^{\text{c}}$ Hexan), 36.52 ( $\text{CH}_2$ ,  $^{\text{c}}$ Hexan), 30.96 ( $\text{CH}_3$ -tmp), 30.68 ( $\text{CH}_3$ -tmp<sub>Ga</sub>), 26.80 ( $\text{CH}_2$ ,  $^{\text{c}}$ Hexan), 26.71 ( $\text{CH}_2$ ,  $^{\text{c}}$ Hexan), 26.39 ( $\text{CH}_2$ ,  $^{\text{c}}$ Hexan), 25.97 ( $\text{CH}_2$ ,  $^{\text{c}}$ Hexan), 19.16 ( $\text{CH}_2$  *p*-tmp), 19.02 ( $\text{CH}_2$  *p*-tmp<sub>Ga</sub>) ppm.

## 3.2.5 Reaktionen zum Abschnitt 2.5

3.2.5.1 Darstellung von  $\{\text{Ga}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{OMe})_2\}_2$ 

**38** (0.40 g, 0.66 mmol) wurde in *n*-Hexan (10 ml) vorgelegt und Methanol (0.13 ml, 3.30 mmol) im Überschuss hinzugegeben. Während der Zugabe kam es zu einer schlagartigen Entfärbung der hellgelben Lösung, nachdem 2/3 des eingesetzten Methanols zugegeben waren. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wurde mittels Ölpumpenvakuum reduziert und durch Lagerung bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  wurden nach zwei Tagen farblose Kristalle von **46** erhalten (0.49 g, 0.65 mmol, 98% bezogen auf eingesetztes **38**).

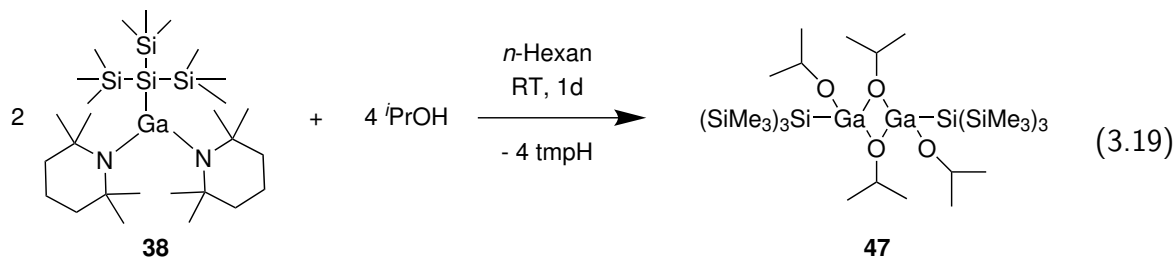
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 296 K)  $\delta = 3.85$  (s, 3H,  $\mu\text{-OCH}_3$ ), 3.51 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 0.31 (s, 27H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz, 297 K)  $\delta = 53.46$  ( $\text{OCH}_3$ ), 3.62 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 79 MHz, 296 K)  $\delta = -9.00$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-21.81$  ( $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ) ppm.

**MALDI-MS**,  $m/z$ : 756.1638 (1%)  $[\text{M}]^+$ , 494.0239 (2%)  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{Si}(\text{Si}\{\text{CH}_3\}_3)_3]^+$ , 347.06285 (4%)  $[\text{Ga}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3]^+$ .

**EA**  $\text{C}_{22}\text{H}_{66}\text{Ga}_2\text{O}_4\text{Si}_8$  ( $758.89\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): Berechnet C 34.82, H 8.71; Gefunden 38.44, H 8.73.

3.2.5.2 Darstellung von  $\{\text{Ga}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2$ 

**38** (0.63 g, 1.05 mmol) wurde in *n*-Hexan (10 ml) vorgelegt und *iso*-Propanol (0.40 ml, 5.325 mmol) im Überschuss hinzugegeben. Es kam zu einer langsamen Entfärbung der hellgelben Lösung.

Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan und Toluol gewaschen und anschließend mit thf (30 ml) extrahiert.

Durch eine Lagerung bei  $-32$  °C wurden nach zwei Tagen farblose Plättchen von **47** (0.20 g, 0.23 mmol, 22% bezogen auf eingesetztes **38**) erhalten.

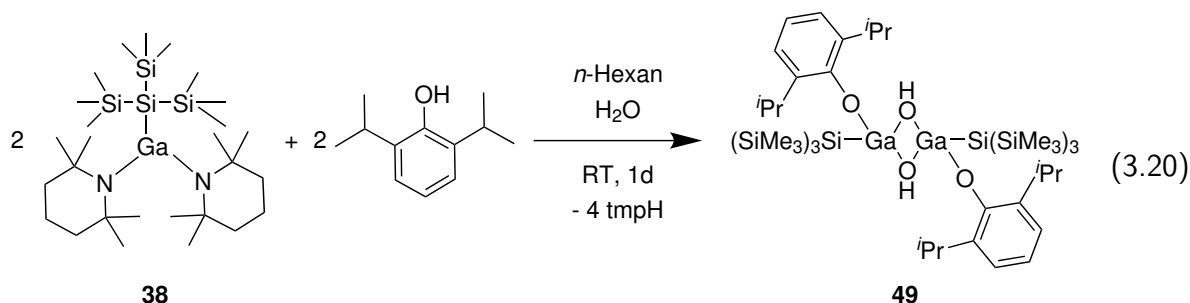
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 296 K)  $\delta = 4.35$  (m, 4H,  $\underline{\text{CH}}-(\text{CH}_3)_2$ ),  $0.95$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 12H,  $\text{CH}-\underline{(\text{CH}_3)_2}$ ),  $0.30$  (s, 27H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) pm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz, 297 K)  $\delta = 62.43$  ( $\underline{\text{CH}}-(\text{CH}_3)_2$ ),  $25.49$  ( $\text{CH}-\underline{(\text{CH}_3)_2}$ ),  $3.30$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) pm.

$^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 79 MHz, 296 K)  $\delta = -9.31$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-21.80$  ( $\underline{\text{Si}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) pm.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.2.5.3 Darstellung von $\{\text{Ga}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{OH})(\text{OC}_{12}\text{H}_{17})\}_2$



**38** (0.33 g, 0.54 mmol) wurde in *n*-Hexan (10 ml) vorgelegt und 2,6-Diisopropylphenol (0.50 ml, 2.70 mmol) im Überschuss hinzugegeben. Die hellgelbe Lösung färbte sich während der Zugabe dunkelblau.

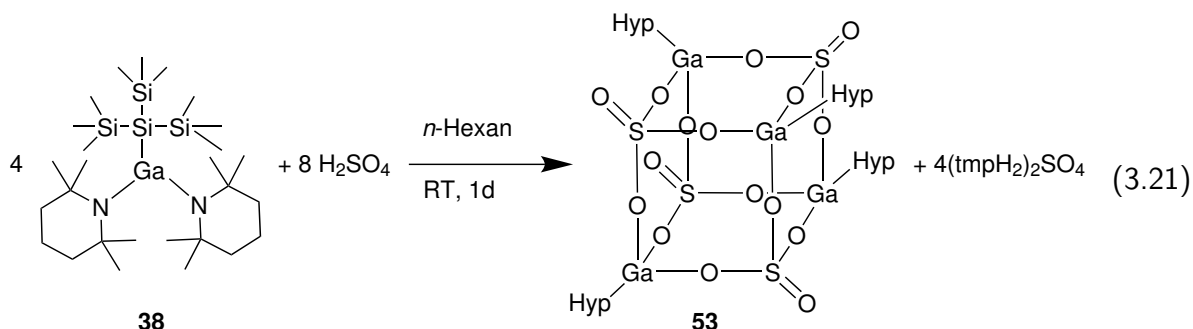
Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf die Hälfte reduziert. Bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  wurden nach zwei Tagen farblose Plättchen von **49** (0.37 g, 0.53 mmol, 99% bezogen auf eingesetztes **38**) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 296 K)  $\delta = 7.11$  (m, 4H, CH *m*-Ph), 6.90 (m, CH *p*-Ph), 3.58 (m, 2H,  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (m, 12H,  $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ), 0.24 (s, 27H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz, 297 K)  $\delta = 150.49$  (OC), 134.00 (C *o*-Ph), 123.78 (CH *m*-Ph), 121.09 (CH *p*-Ph), 27.43 ( $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ), 23.04 ( $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ), 3.03 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 79 MHz, 296 K)  $\delta = -9.31$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-21.80$  ( $\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**EA**  $\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{Ga}_2\text{O}_4\text{Si}_8$  ( $1023.30\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): Berechnet C 49.30, H 8.87; Gefunden 49.54, H 8.70.

3.2.5.4 Darstellung von  $\{\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{SO}_4)\}_4$ 

**38** (0.63 g, 1.05 mmol) wurde in n-Hexan (10 ml) vorgelegt und konzentrierte Schwefelsäure (0.51 ml, 5.25 mmol) im Überschuss langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich und es fiel ein farbloser Niederschlag aus.

Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und anschließend abfiltriert. Der Rückstand wurde mit thf (30 ml) extrahiert und bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach zwei Tagen wurden farblose Plättchen von **53** (0.10 g, 0.15 mmol, 57% bezogen auf eingesetztes **38**) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 296 K)  $\delta = 0.11$  (s, 27H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz, 297 K)  $\delta = 1.51$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 79 MHz, 296 K)  $\delta = -8.74$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-22.34$  ( $\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

## 4 Anhang

## Verbindungsverzeichnis

$\text{Ga}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4$	1
$\text{Ga}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4$	2
$[\text{Ga}_{13}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_6]^-$	3
$[\text{Ga}_{26}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_8]^{2-}$	4
$\text{Ga}(\text{C}_9\text{H}_{11})\text{Cl}_2\{\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})\text{CMe}_2\}$	5
$\text{Ga}_6(\text{C}_9\text{H}_{12})_4\{\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})\text{CMe}_2\}_2$	6
$\text{Ga}\{\text{N}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{C}_5\text{H}_7\}$	7
$[\text{Ga}_4(\text{CN}^t\text{Bu})_8][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_4$	8
$[\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_3][\text{Ga}_5\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_5]$	9
$[\text{Ga}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_2][\text{Ga}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_2]$	10
$\text{GaMe}_2(\text{NC}_9\text{H}_{18})$	11
$\{(\text{Ga}(\text{NC}_9\text{H}_{18})_2)_2\}_2\text{Fe}$	12
$[\text{GaMe}_2\text{O}_2\text{C}(\text{NC}_9\text{H}_{18})]_2$	13
$[\{\text{Ga}(\text{O}_2\text{CNC}_9\text{H}_{18})_2\text{C}_5\text{H}_4\}_2\text{Fe}]$	14
$\text{Ga}\{(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{CNMe}_2\}$	15
$[\text{Ga}][\text{Ga}(\text{C}_7\text{H}_8)_2]_2[\text{Ga}_3(\text{O}_3\text{SCF}_3)_8]$	16
$[\text{Ga}(\text{C}_7\text{H}_8)]_2[\text{Ga}_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_6]$	17
$[\text{Ga}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{O}_3\text{SCF}_3]$	18
$[\text{Ga}(\text{C}_7\text{H}_8)_2][\text{SbF}_6]$	19
$[\text{GaCl}_2\{\text{C}(\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{17})\text{CH})_2\}][\text{SbF}_6]$	20
$[\text{Ga}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_2][\text{O}_3\text{SCF}_3]$	21
$[\text{Ga}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{BF}_4]$	22
$[\text{BF}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{BF}_4]$	23
$[\text{Ga}(\text{C}_7\text{H}_8)_2]_2[\text{Ag}_4\text{Ga}_8(\text{O}_3\text{SCF}_3)_{28}]$	24
$[\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_8)_3]_2[\text{Ga}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	25
$\text{Ga}_{14}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6$	26
$[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{CMe}_3)_3\}_6]^-$	27
$\text{Ga}_{19}\{\text{Si}^t\text{Bu}_3\}_6$	28
$\text{Ga}_{26}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_8$	29
$\text{Ga}_{14}\text{H}_6$	30

$\text{In}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$	31
$\text{In}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4$	32
$[\text{In}_2(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$	33
$[\text{In}(\text{PPh}_3)_4][\text{O}_3\text{SCF}_3]_3$	34
$\text{GaMe}_2\text{S}_2\text{C}(\text{NC}_9\text{H}_{18})$	35
$\text{GaMe}(\text{NC}_9\text{H}_{18})_2$	36
$\text{GaMe}(\text{NC}_9\text{H}_{18})\text{S}_2\text{C}(\text{NC}_9\text{H}_{18})$	37
$\text{Ga}(\text{NC}_9\text{H}_{18})_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}$	38
$\text{Ga}(\text{NC}_9\text{H}_{18})_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	39
$\text{GaMe}_2\text{N}_2(^i\text{Pr})_2\text{C}(\text{NC}_9\text{H}_{18})$	40
$\text{GaMe}(\text{NC}_9\text{H}_{18})\text{N}_2(^i\text{Pr})_2\text{C}(\text{NC}_9\text{H}_{18})$	41
$\text{GaMe}(\text{NC}_9\text{H}_{18})\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{C}(\text{NC}_9\text{H}_{18})$	42
$\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NC}_9\text{H}_{18})\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{C}(\text{NC}_9\text{H}_{18})$	43
$\text{GaMe}_2\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{17})\text{N}(\text{C}_9\text{H}_{18})\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_{17})$	44
$\text{GaMe}_2\text{N}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{17})_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11})$	45
$\{\text{Ga}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{OMe})_2\}_2$	46
$\{\text{Ga}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2$	47
$\{\text{Ga}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{OEt})_2\}_2$	48
$\{\text{Ga}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{OH})(\text{OC}_{12}\text{H}_{17})\}_2$	49
$[\text{NC}_9\text{H}_{20}][\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$	50
$[\text{NC}_9\text{H}_{20}][\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{Cl}_3]$	51
$[\text{NC}_9\text{H}_{20}]_2[\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{SO}_4)_2]$	52
$\{\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{SO}_4)\}_4$	53

## Abkürzungsverzeichnis

**br.** breites Signal

**DIC** N,N'-Diisopropylcarbodiimid

**DCC** N,N'-Dicyclohexylmethandiimin

**d** Dublett

**dd** Dublett von einem Dublett

**HMBC** Heteronuclear Multiple Bond Correlation

**m** Multiplett

**ppm** Anteile pro Millionen (engl.: parts per million)

**sept** Septett

**thf** Tetrahydrofuran

**t** Triplett

**TMEDA** N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin

**TMS** Tetramethylsilan

*Anhang*

**tmp** 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino

**s** Singulett

**XAS** Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: x-ray absorption spectroscopy)

**EXAFS** erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl.: extended x-ray absorption fine structure)

**XANES** Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl.: x-ray absorption near-edge spectroscopy)

**ELF** Elektronen Lokalisierungsfunktion (engl.: electron localization function)

**SEN** Zahl der geteilte Elektronen (engl.: shared electron numbers)

**SEP** Gerüstelektronenpaare (engl.: skeletal electron pairs)

**NICS** Nucleus-Independent Chemical Shifts

**WCA** schwach koordinierende Anionen (engl.: weakly coordinating anions)

# Schemataverzeichnis

1.1 Darstellung von metastabilen Gallium(I)-Halogenid-Lösungen und anschließende Umsetzung zu Galliumclustern. <sup>[16]</sup> . . . . .	2
1.2 Reduktion der Halogen-Gallium Verbindung <b>5</b> durch Kalium und Kaliumgraphit. <sup>[42]</sup>	6
1.3 Darstellung von GaCp* ausgehend von verschiedenen Galliumquellen. <sup>[46-49]</sup> . . . . .	8
1.4 Insertion von Kohlenstoffdioxid in Gallium-Stickstoff-Bindungen von a) <b>11</b> und b) <b>12</b> . <sup>[75]</sup> . . . . .	12
1.5 Stöchiometrische Kontrolle der Carbodiimid-Insertion in Gallium-Stickstoff-Bindungen. <sup>[81]</sup>	13
2.1 Darstellung von subvalenten Galliumtriflaten nach Slattery <i>et al.</i> <sup>[55]</sup> . . . . .	18
2.2 Spaltung der Gallium-Stickstoff-Bindungen des Diaminogallanes <b>38</b> , durch Umsetzung mit Wasser, Ethanol, Phenol und Salzsäure. <sup>[72]</sup> . . . . .	93

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Ansicht der Clusteranionen a) <b>3</b> und b) <b>4</b> . Bei beiden Verbindungen sind nur die an Gallium-Atome gebundenen Silicium-Atome des Liganden gezeigt. <sup>[3,33,40]</sup>	5
1.2	Ansicht a) des Cluster-Anions $[\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{CMe}_3)_4\}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2-}$ und b) des Clusters $[\text{Ga}_6\{\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ . <sup>[45]</sup> Es wird nur ein Atom jedes Liganden dargestellt. Gestrichelte Linien stehen für längere Kanten im $\text{Ga}_6$ -Kern.	7
1.3	Beispiele des Einflusses des sterischen Anspruches von Substituenten bei Aminogallium-Verbindungen.	11
1.4	Relevante Koordinations-Moden von Dithiocarbamato-Liganden ( <b>A-D</b> ) und eine typische Koordination eines Guanidato-Liganden ( <b>E</b> ). <sup>[78,80]</sup>	13
1.5	XAS Spektrum von <b>16</b> , unterteilt in den XANES und EXAFS Messbereich.	14
2.1	Suspension von Silbertriflat mit Gallium in Toluol, nach 1 min (links), 90 min (mitte) und nach 4 h (rechts) sonochemischer Behandlung.	19
2.2	Ansicht des Anions von <b>16</b> . Thermische Ellipsoide entsprechen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga(1)-Ga(2) 237.7(1), Ga(2)-Ga(3) 237.9(1), Ga(1)-O(1) 197(9), Ga(2)-O(13) 197(3), Ga(3)-O(19) 188(3).	21
2.3	Ansicht von a) <b>17a</b> und b) dem Anion von <b>17b</b> . Thermische Ellipsoide entsprechen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: a) Ga(1)-Ga(2) 235.5(2), Ga(1)-O(5) 220(3), Ga(2)-O(1) 183(1), Ga(2)-O(4) 215(4), b) Ga(1)-Ga(2) 235.5(2), Ga(2)-O(1) 184(9).	22
2.4	Darstellung der Ergebnisse der RI-DFT Rechnung für die Kationen a) $[\text{Ga}(\text{Tol})]^+_{DFT}$ , b) $[\text{Ga}(\text{Tol})_2]^+_{DFTa}$ und c) $[\text{Ga}(\text{Tol})_2]^+_{DFTb}$ . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel für a) Ga-C <sub>6</sub> (Zentrum) 236.1, Ga-C(1) 279.5, Ga-C(4) 273.3, b) Ga-C <sub>6</sub> (Zentrum) 263.4/ 263.6, Ga-C(1) 308.5, Ga-C(4) 290.6, Ga-C(8) 308.4, Ga-C(11) 291.0, Ga-C <sub>6</sub> -Ga-C <sub>6</sub> 29.51° und c) Ga-C <sub>6</sub> (Zentrum) 263.5/ 263.6, Ga-C(1) 306.7, Ga-C(4) 293.6, Ga-C(8) 303.2, Ga-C(11) 296.9, Ga-C <sub>6</sub> -Ga-C <sub>6</sub> 21.10°.	24

2.5	EXAFS-Spektren von <b>16</b> , Energie aufgetragen gegen normalem $\chi(k)$ . . . . .	25
2.6	Vergleich der experimentellen und simulierten $k^3\chi(k)$ -Funktionen (oben) sowie deren Fouriertransformierten (unten) für <b>16</b> gemessen in Toluol an der Ga K-Absorptionskante. Die experimentelle Funktion ist in Rot dargestellt, während die simulierte Funktion in Blau zu sehen ist. . . . .	26
2.7	XANES-Bereich des Ga K-Absorptionsspektrum von <b>16</b> (oben) und 1. Ableitung des XANES-Bereich des Ga K-Absorptionsspektrum von <b>16</b> (unten). . . . .	29
2.8	(a) Erste Ableitung von verschiedenen Gallium K-Kanten XAS Spektren. Die Maxima, welche mit den Oxidationsstufen korrelieren sind mit Asterisk gekennzeichnet. (b) Darstellung der Maxima (relativ zur metallischen Gallium Absorptionskante bei 10367 eV) im Vergleich mit dem berechneten Oxidationszustand. Die Farben in (b) stimmen mit den Farben der Spektren in (a) überein. Die vorliegende Grafik wurde mit Genehmigung aus einer Veröffentlichung von Liu <i>et al.</i> übernommen. <sup>[88]</sup> . . . . .	30
2.9	Ansicht von <b>19</b> . Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga-F(1) 283(74), Sb-F(1) 187(3), Sb-F(2) 185(2), Sb-F(3) 173(3), Sb-F(4) 184(3), Sb-F(5) 188.2(16), Sb-F(6) 188.2(16), Ga-C(1) 306(9), Ga-C(4) 300(4), Ga-C(8) 306(9), Ga-C(11) 300(4), Ga-Tol 270(6), Tol-Ga-Tol 133.25°, F(1)-Sb-F(4) 89.06°, F(5)-Sb-F(6) 179.11°. . . . .	32
2.10	Ansicht von <b>20</b> . Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. <sup>[107]</sup> . . . . .	33
2.11	Ansicht von <b>21</b> . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga-N(1) 234.0(10), Ga-N(2) 236.4(9), Ga-N(3) 233.7(10), Ga-N(4) 238.1(10), N(1)-Ga-N(2) 78.7(4)°, N(1)-Ga-N(3) 132.4(4)°, N(1)-Ga-N(4) 123.9(3)°, N(3)-Ga-N(4) 79.2(4)°. . . . .	35
2.12	Ansicht von <b>22</b> . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga-O(1) 259.(2), Ga-O(2) 272.(5), Ga-O(3) 248.(3), B-F(1) 137.3(13), B-F(2) 140.1(13), O(1)-Ga-O(2) 64.0(9)°, O(2)-Ga-O(3) 66.7(2)°, F(1)-B-F(2) 109.4(6)°. . . . .	37
2.13	Struktur von <b>23</b> . Ausgewählte Bindungslängen [pm]: B(1)-O(1) 157.5(3), B(1)-F(1) 136.1(3), B(1)-F(2) 136.1(3), B(1)-F(3) 135.5(3). . . . .	38

## Abbildungsverzeichnis

- 2.14 Struktur des Cluster Anions von **24**, a) Darstellung des gesamten Anions, Triflato-Gruppen sind als Strichverbindungen gezeigt und b) Darstellung des Gallium- und Silber-Kerns. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ag(1)-Ag(2) 287.4, Ag(1)-Ga(1) 257.6, Ag(2)-Ga(1) 267.4, Ag(1)-Ga(2) 246.5. . . . . 39
- 2.15 Ansicht von **25**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ag-O(11) 252.0(8), Ag-C(2) 243.3(14), Ag-C(3) 259.6(12), Ga-O(1) 195.2(8), Ga-O(4) 200.6(7), Ga-O(7) 196.2(8), Ga-O(10) 194.1(8), Ga-O(13) 192.2(8), Ga-O(14) 192.9(8). 40
- 2.16 Ansicht des Clusters **26**. Thermische Ellipsoide entsprechen 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga(1)-Ga(2) 262.68(2), Ga(2)-Ga(3) 282.32(3), Ga(1)-Si(1) 238.95(5), Ga(1)-Ga(3) 261.65(3), Ga(1)-Ga(2') 259.07(3), Ga(1)-Ga(2'') 262.56(3). . . 43
- 2.17 Ansicht des Clusters **26**. Der vollständig überkappte Würfel ist farblich gekennzeichnet. Die Kanten sind mit x und y beschriftet. Die SiMe<sub>3</sub>-Gruppen wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. . . . . 44
- 2.18 Die elementare Gallium-III Hochdruckmodifikation.<sup>[125]</sup> . . . . . 45
- 2.19 Topologische Beziehung zwischen a) **27** und **26**, b) [Ga<sub>8</sub>R\*<sub>6</sub>]<sup>-2</sup>, [Ga<sub>9</sub>R<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [Ga<sub>10</sub>R<sub>6</sub>]. Hierbei entspricht R = Hyp und R\* = SitBu<sub>3</sub>.<sup>[3,25]</sup> . . . . . 46
- 2.20 Ansicht der Cluster bzw. Clusteranionen a) SiAl<sub>8</sub>(AlCp\*)<sub>6</sub>, b) **28**, c) **29** und d) **27**. Es wurden transparente Polyeder zur Visuellen Unterstützung hinzugefügt, aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde maximal ein Atom jedes Substituentens gezeigt. . . . . 47
- 2.21 RI-DFT berechnete Struktur für **26**<sub>DFT</sub>, a) elongiert entlang einer Raumdiagonalen, b) Verschiebung zweier gegenüberliegender Gallium-Atome entlang einer Raumdiagonalen. Die Trimethylsilylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die gestrichelte Linie steht für die langen Kanten des verzehrten Ga<sub>8</sub> Kernes. . . . . 49
- 2.22 Visualisierung der HOMOs von a) **26**<sub>DFT</sub> b) e<sub>g</sub> und b) **26**<sub>DFT</sub> a) a<sub>g</sub>. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. . . . . 49
- 2.23 RI-DFT berechnete Strukturen für a) **26**<sub>DFT</sub><sup>2+</sup> und b) **26**<sub>DFT</sub><sup>4+</sup>. Die Trimethylsilylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. . . . . 51

2.24	RI-DFT-berechnete Strukturen für a) <b>30a</b> , b) <b>30b</b> und c) <b>30c</b> . Gestrichelte Linien stehen für die längeren Kanten im Ga <sub>8</sub> Kern. RI-DFT Rechnungen wurden mit dem BP86 Funktional und dem def2-TZVP Basissatz durchgeführt. . . . .	52
2.25	RI-DFT berechnete Strukturen für a) <b>30<sup>2+</sup></b> und b) <b>30<sup>4+</sup></b> . Gestrichelte Linien stehen für die längeren Kanten im Ga <sub>8</sub> -Kern. . . . .	53
2.26	a) Veränderung der Grenzorbitale von O <sub>h</sub> -Symmetrie ( <b>30a</b> ) durch erniedrigung der Symmetrie zu D <sub>4h</sub> -Symmetrie ( <b>30b</b> ) und S <sub>6</sub> -Symmetrie ( <b>30c</b> ), b) besetztes t <sub>1g</sub> -Orbital und c) a <sub>1g</sub> -Orbital von Ga <sub>14</sub> H <sub>6a</sub> . . . . .	54
2.27	ELF-Isofläche von <b>26</b> für ELF = 0.5. deuten auf einen dualen Polyeder des vollständig überkappten Würfel hin. Sowohl auf den Flächen als auch auf den Kanten nimmt ELF ähnliche Werte an. . . . .	56
2.28	ELF-Isoflächen von a) <b>30</b> und b) <b>30<sup>2+</sup></b> für ELF=0.5 sowie c) ein Querschnitt aus der ELF-Isofläche von <b>30</b> . . . . .	57
2.29	Schematische Darstellung der für die NICS-Rechnung genutzten Positionen i-n für <b>26</b> . . . . .	58
2.30	Ansicht des Kations [In(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup> von <b>34</b> . Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: In-P(1) 260.2(14), In-P(2) 261.8(14), In-P(3) 265.4(13), In-P(4) 269.0(16), P(1)-In-P(2) 110.5(45)°, P(3)-In-P(4) 109.4(14)°, P(1)-In-P(3) 108.3(65)°. . . . .	64
2.31	Ansicht von <b>35</b> . Thermische Ellipsoide entsprechen 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga-C(1) 196.42(9), Ga-C(2) 196.42(9), Ga-S(1) 237.17(3), Ga-S(2) 237.17(3), S(1)-C(3) 173.80(6), N-C(3) 133.9(1), N-C(4) 153.33(9), C(4)-N-C(8) 118.26(8)°, S(1)-Ga-S(2) 75.424(12)°, C(1)-Ga-S(1) 109.98(3)°, C(1)-Ga-S(2) 114.81(3)°, S(2)-C(3)-S(2) 113.18(6)°. . . . .	68
2.32	Mesomere Grenzstrukturen für Dithiocarbamat-Ionen mit a) Coplanarer und b) orthogonaler NR <sub>2</sub> -Gruppe. . . . .	69

- 2.33 Ansicht von **37**. Thermische Ellipsoide entsprechen 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga-C(1) 196.2(2), Ga-N(1) 187.77(18), Ga-S(1) 236.00(6), Ga-S(2) 240.05(6), S(1)-C(11) 173.3(2) , S(2)-C(11) 172.7(2), N(2)-C(11) 134.0(2), S(1)-Ga-S(2) 75.09(2)°, C(1)-Ga-N(1) 120.86(9), N(1)-Ga-S(1) 110.63(7)°, N(1)-Ga-S(2) 108.04(7)°. . . . . 70
- 2.34 Geometrieoptimierte Strukturen von a) **13<sub>mono</sub>**, b) **13<sub>di</sub>**, c) **35<sub>mono</sub>** und d) **35<sub>di</sub>**. 71
- 2.35 Visualisierung der Ergebnisse zur Berechnung der Addukt-Bildung von **11** mit a) Kohlenstoffdioxid und b) Schwefelkohlenstoff. . . . . 74
- 2.36 Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Bildung des Monomeres **35**. . . . 75
- 2.37 Ansicht von **40**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Ga-N(1) 200.32(13), Ga-N(2) 200.32(13), Ga-C(2) 197.3(2), Ga-C(3) 196.42(19), N(1)-C(1) 133.39(18), N(2)-C(1) 133.61(19), N(3)-C(1) 141.03(17), N(1)-C(4) 145.3(2), N(2)-C(7) 144.8(2), N(3)-C(10) 148.76(18), N(3)-C(14) 149.50(18). . . . . 77
- 2.38 Ansicht von **41**. Thermische Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Ga-N(1) 198.98(11), Ga-N(2) 204.89(11), Ga-C(2) 197.53(15), Ga-N(4) 189.35(11), N(1)-C(1) 132.87(17), N(2)-C(1) 134.14(16), N(3)-C(1) 141.63(17), N(1)-C(3) 145.16(16) , N(2)-C(6) 146.36(17), N(3)-C(9) 149.14(17), N(3)-C(13) 149.32(17). . . . . 79
- 2.39 Ansicht von **42**. Thermische Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Ga-N(1) 205.52(16), Ga-N(2) 198.19(15), Ga-C(2) 197.8(2), Ga-N(4) 189.28(16), N(1)-C(1) 133.9(2), N(2)-C(1) 133.5(2), N(3)-C(1) 141.3(2), N(1)-C(3) 145.9(2), N(2)-C(9) 145.4(2), N(3)-C(15) 149.5(2), N(3)-C(19) 149.3(2). . . . . 80
- 2.40 Ansicht von **43**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Ga-N(1) 203.8(3), Ga-N(2) 198.6(3), Ga-C(2) 199.6(3), Ga-N(4) 189.5(3), N(1)-C(1) 134.5(4), N(2)-C(1) 133.5(4), N(3)-C(1) 142.2(4), N(1)-C(8) 146.5(4), N(2)-C(14) 146.0(4), N(3)-C(20) 149.5(4), N(3)-C(24) 149.8(4). . . . . 81

2.41	Ansicht von <b>44</b> . Thermische Ellipsoide entsprechen 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: Ga-N(1) 214.04(10), Ga-N(2) 197.16(10), Ga-C(2) 197.68(13), Ga-C(3) 197.96(13), N(1)-C(1) 152.91(15), N(2)-C(1) 136.33(15), N(3)-C(1) 127.98(15), N(1)-C(28) 155.08(15), N(1)-C(32) 155.91(15), N(2)-C(4) 143.93(15), N(3)-C(16) 141.76(15). . . . .	82
2.42	Mesomere Grenzstrukturen für Guanidinat-Ionen mit a) coplaner und b) orthogonaler NR <sub>2</sub> -Gruppe. . . . .	83
2.43	Visualisierung der Strukturen von a) <b>Ra</b> , b) <b>Rb</b> , c) <b>Rc</b> , d) <b>Rd</b> , e) <b>Re</b> , f) <b>Rf</b> , g) <b>Rg</b> und h) <b>Rh</b> . Die Wasserstoffatome werden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. . . . .	91
2.44	Ansicht von <b>46</b> . Thermische Ellipsoide entsprechen 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Abstände [pm]: Ga(1)-O(1) 194.46(7), Ga(1)-O(2) 194.18(7), Ga(1)-O(3) 181.05(8), Ga(1)-Si(1) 237.98(3), O(1)-C(1) 143.21(13), O(3)-C(3) 140.22(15) und Ga(1)-Ga(2) 295.63(3). . . . .	95
2.45	Ansicht von <b>47</b> . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Abstände [pm]: Ga(1)-O(1) 189.5(17), Ga(1)-O(2) 191.0(16), Ga(1)-O(3) 178.6(19), Ga(1)-Si(1) 239.8(8), O(1)-C(1) 155.(3), O(3)-C(7) 132.1(9) und Ga(1)-Ga(2) 300.9(6). . . . .	96
2.46	Ansicht von <b>49</b> . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt, mit Ausnahme der Wasserstoffatome an den galliumverbrückenden Hydroxygruppen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Abstände [pm]: Ga(1)-Si(1) 239.16(3), Ga(1)-O(1) 195.39(7), Ga(1)-O(2) 195.60(7), Ga(1)-O(3) 182.59(7), O(3)-C(1) 136.71(11) und Ga(1)-Ga(2) 298.55(2). . . . .	98
2.47	Ansicht von <b>53</b> . Methylgruppen wurden auf Grunde der besseren Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel: Ga(1)-Si(1) 232.7(7), Ga(1)-O(1) 190.(2), Ga(1)-O(2) 197.1(15), Ga(1)-O(3) 204.(5), S(1)-O(1) 131.6(15), S(1)-O(4) 142.(2), O(1)-Ga(1)-O(2) 101.5(3)°, O(2)-Ga(1)-O(3) 102.3(2)°, O(1)-Ga(1)-O(3) 103.1(1)° Ga(1)-O(1)-S(1) 145.1(4)°. . . . .	100

# Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenfassung der simulierten Strukturparameter von <b>16</b> . Die Strukturdaten wurden durch die Simulation der experimentellen $k^3\chi(k)$ -Funktion mittels feff10 ermittelt. Diese Lösung weist einen Wert von $r = 0.0586887$ auf. $N_{ideal}$ gibt hierbei die erwartete Koordinationszahl der jeweiligen Koordinationsschale an.	27
2.2	Vergleich der Gallium-Gallium Abstände, der Gallium-Silicium Abstände und der Winkel des Substituenten zu den jeweiligen Prismen von <b>26</b> , Gallium-III Hochdruckmodifikation, <sup>[127]</sup> <b>27</b> , <sup>[3,40]</sup> <b>29</b> <sup>[33]</sup> und <b>28</b> . <sup>[23]</sup>	48
2.3	Strukturelle Parameter (Abstände in pm) für <b>26</b> , <b>26</b> <sub>DFT</sub> , <b>26</b> <sub>DFT-D4</sub> und <b>26</b> <sub>DFT</sub> <sup>2+</sup> , erhalten aus RI-DFT Rechnungen mit dem BP86 Funktional und dem def2-TZVP Basissatz in $S_6$ -Symmetrie.	50
2.4	Strukturelle Parameter (Abstände in pm) mittels RI-DFT Rechnungen mit dem BP86 Funktional und dem def2-TZVP Basissatz für <b>30a</b> , <b>30b</b> , <b>30c</b> , <b>30</b> <sup>2+</sup> <sub>a</sub> und <b>30</b> <sup>2+</sup> <sub>a</sub> .	52
2.5	Mittels RI-DFT berechnete NICS Werte für verschiedene Positionen bei <b>26</b> . Die Positionen sind in Abbildung 2.29 dargestellt.	58
2.6	Tabellarischer Vergleich von Bindungslängen [pm] und Winkel der berechneten Strukturen von <b>13</b> <sub>mono</sub> , <b>13</b> <sub>di</sub> , <b>35</b> <sub>mono</sub> und <b>35</b> <sub>di</sub> mit den aus den Kristallstrukturen gewonnenen Daten von <b>13</b> und <b>35</b> .	73
2.7	Tabellarischer Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm], Bindungs-Winkel, Winkelsumme (Summe aller Innenwinkel des GaN <sub>2</sub> C-Ringes) und Planarität N(3) (Abweichung aus der N(1)-C(1)-N(2) Ebene) [pm] der Strukturen von <b>40</b> , <b>41</b> , <b>42</b> , <b>43</b> und <b>44</b> .	84
2.8	Tabellarischer Vergleich und Zuordnung der Signale der <sup>1</sup> H- (400 MHz) und <sup>13</sup> C- (100 MHz) NMR-Spektren [ppm]. Die Kopplungskonstanten sowie die explizite Zuordnung zu den R <sup>X</sup> -Substituenten sind im Abschnitt 3.2 zu finden.	87

2.9	Tabellarischer Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm], Torsionswinkel, Winkel zwischen den Ebenen des Ringes (Ga-N(1)-C(1)-N(2)) und der tmp-Einheit (N(1/3)-C(2)-C(3)), Winkelsumme (Summe aller Innenwinkel des GaN <sub>2</sub> C-Ringes) Planarität N(3) (Abweichung aus der N(1)-C(1)-N(2) Ebene) [pm] und der Energiedifferenz [kJ/mol] zwischen den Koordinationsmoden <b>E (Ra, Rc, Re und Rg)</b> und <b>F (Rb, Rd, Rf und Rh)</b> . . . . .	88
2.10	Tabellarischer Vergleich von atomaren Abständen und Winkeln von <b>46, 48</b> <sup>[72]</sup> und <b>47</b> . . . . .	97

## Kristallographische Daten

Bezeichnung	<b>17</b>
Summenformel	$C_{20}H_{16}F_{18}Ga_4O_{18}S_6$
Molekulargewicht	678.78
Messtemperatur [K]	100
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	11.309(2)
$b$ [Å]	12.023(2)
$c$ [Å]	16.355(3)
$\alpha$ [°]	80.14(3)
$\beta$ [°]	87.66(3)
$\gamma$ [°]	86.38(3)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2185.5(8)
Z	2
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	2.063
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.868
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.423/0.563
F(000) [e]	1324
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.314 × 0.269 × 0.200
2 $\theta$ [°]	5.058 .. 61.054
Indexbereiche	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	26251
Unabhängige Reflexe	12047 [Rint = 0.1615, Rsigma = 0.2738]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	3036
Daten / Restraints / Parameter	12047 / 0 / 597
Goodness-of-fit von $F^2$	0.784
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1104, wR2 = 0.2647
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2600, wR2 = 0.3251
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1509, w2 = +2Fc <sup>2</sup>
Gerätetyp	STOE IPDS I
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	4.76/-1.15

Bezeichnung	<b>19</b>
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> GaSb
Molekulargewicht	474.11
Messtemperatur [K]	100
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /m
Zelldimensionen	
<i>a</i> [Å]	6.666(3)
<i>b</i> [Å]	17.095(6)
<i>c</i> [Å]	7.268(5)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	91.104(11)
$\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	828.2(7)
Z	2
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.901
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.306
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6832/0.7463
F(000) [e]	441
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.075 × 0.135 × 0.217
2 $\Theta$ [°]	4.766 .. 46.908
Indexbereiche	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gesammelte Reflexe	1255
Unabhängige Reflexe	1255 [R <sub>int</sub> = 0.1314, R <sub>sigma</sub> = 0.1850]
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	997
Daten / Restraints / Parameter	1255 / 0 / 110
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.104
R-Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.1431, wR <sub>2</sub> = 0.3284
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.2127, wR <sub>2</sub> = 0.3495
Gewichtungsfaktoren	w <sub>1</sub> = 0.1132, w <sub>2</sub> = +101.8195
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	3.59/-2.88

Tabellenverzeichnis

Bezeichnung	<b>21</b>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> F <sub>3</sub> GaN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S
Molekulargewicht	437.67
Messtemperatur [K]	100
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	Cc
Zelldimensionen	
<i>a</i> [Å]	9.788(3)
<i>b</i> [Å]	15.308(5)
<i>c</i> [Å]	14.213(6)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	96.316(11)
$\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2116.8(13)
Z	4
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.357
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.439
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6648/0.7453
F(000) [e]	892
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.139 × 0.239 × 0.241
2 $\theta$ [°]	4.96 .. 51.614
Indexbereiche	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gesammelte Reflexe	39415
Unabhängige Reflexe	4036 [R <sub>int</sub> = 0.0298, R <sub>sigma</sub> = 0.0161]
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	3987
Daten / Restraints / Parameter	4036 / 2 / 229
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.143
R-Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0523, wR <sub>2</sub> = 0.1559
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0527, wR <sub>2</sub> = 0.1566
Gewichtungsfaktoren	w <sub>1</sub> = 0.1123, w <sub>2</sub> = +5.3406
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.30/-0.93

Bezeichnung	<b>22</b>
Summenformel	$C_{12}H_{24}BF_4GaO_6$
Molekulargewicht	420.84
Messtemperatur [K]	100
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	9.309(4)
$b$ [Å]	20.564(6)
$c$ [Å]	8.853(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	94.033(15)
$\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1690.5(10)
Z	4
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.653
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.694
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.5707/0.7453
F(000) [e]	864
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.074 × 0.052 × 0.097
2 $\theta$ [°]	3.962 .. 51.524
Indexbereiche	-11 ≤ h ≤ 11, -25 ≤ k ≤ 24, -10 ≤ l ≤ 9
Gesammelte Reflexe	17061
Unabhängige Reflexe	3221 [R <sub>int</sub> = 0.0518, R <sub>sigma</sub> = 0.0227]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	2796
Daten / Restraints / Parameter	3218 / 0 / 217
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.087
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1863
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1939
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1142, w2 = +8.2188
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.83/-0.69

Tabellenverzeichnis

Bezeichnung	<b>25</b>
Summenformel	$C_{25}H_{28}AgF_{12}GaO_{14}S_4$
Molekulargewicht	1086.30
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	9.840(3)
$b$ [Å]	12.463(3)
$c$ [Å]	16.438(5)
$\alpha$ [°]	91.868(10)
$\beta$ [°]	104.254(10)
$\gamma$ [°]	104.309(10)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1883.9(9)
Z	2
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.915
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.578
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.5231/0.7446
F(000) [e]	1080.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.160 × 0.172 × 0.299
2 $\theta$ [°]	4.044 .. 41.79
Indexbereiche	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16
Gesammelte Reflexe	22170
Unabhängige Reflexe	3975 [Rint = 0.1894, Rsigma = 0.1407]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	2606
Daten / Restraints / Parameter	3975 / 2 / 513
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.053
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1372
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1102, wR2 = 0.1603
Gewichtungsfaktoren	w1 = .4289P] where P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> , w2 =
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.62/-0.54

Bezeichnung	<b>26</b>
Summenformel	$C_{54}H_{162}Ga_{14}Si_{24}$
Molekulargewicht	2462.05
Messtemperatur [K]	120
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R-3
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	15.9992(7)
$b$ [Å]	15.9992(7)
$c$ [Å]	41.502(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	120
Volume [Å <sup>3</sup> ]	9200.1(12)
Z	3
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.929
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.256
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.5661/0.7454
F(000) [e]	5724
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.511 × 0.248 × 0.128
2 $\Theta$ [°]	4.904 .. 59.292
Indexbereiche	-22 ≤ h ≤ 20, -21 ≤ k ≤ 22, -57 ≤ l ≤ 57
Gesammelte Reflexe	77679
Unabhängige Reflexe	5658 [Rint = 0.0514, Rsigma = 0.0260]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	5442
Daten / Restraints / Parameter	5658 / 0 / 139
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.074
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0717
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0723
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0351, w2 = +21.3893
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.96/-0.49

Tabellenverzeichnis

Bezeichnung	<b>35</b>
Summenformel	$C_{12}H_{24}GaNS_2$
Molekulargewicht	316.16
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	12.2038(13)
$b$ [Å]	11.5006(12)
$c$ [Å]	11.0607(12)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	106.924(4)
$\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1485.1(3)
Z	4
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.414
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.111
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.5935/0.7461
F(000) [e]	664.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.355 × 0.275 × 0.158
2 $\theta$ [°]	4.972 .. 61.052
Indexbereiche	-16 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 15
Gesammelte Reflexe	19915
Unabhängige Reflexe	2251 [Rint = 0.0355, Rsigma = 0.0219]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	2231
Daten / Restraints / Parameter	2251 / 0 / 78
Goodness-of-fit von $F^2$	1.043
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0159, wR2 = 0.0411
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0160, wR2 = 0.0412
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0169, w2 = +0.7698
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.45/-0.23

Bezeichnung	<b>37</b>
Summenformel	$C_{20}H_{39}GaN_2S_2$
Molekulargewicht	441.37
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	16.7367(19)
$b$ [Å]	8.0713(8)
$c$ [Å]	17.331(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	101.597(4)
$\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2293.4(4)
Z	4
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.278
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.388
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6570/0.7457
F(000) [e]	944.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.301 × 0.158 × 0.109
2 $\Theta$ [°]	4.798 .. 56.692
Indexbereiche	-22 ≤ h ≤ 22, -10 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	46657
Unabhängige Reflexe	11414 [Rint = 0.0328, Rsigma = 0.0399]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	10832
Daten / Restraints / Parameter	11414 / 1 / 469
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.017
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0469
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0239, wR2 = 0.0477
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0120, w2 = +2Fc <sup>2</sup>
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.51/-0.26

Tabellenverzeichnis

Bezeichnung	<b>40</b>
Summenformel	$C_{18}H_{38}GaN_3$
Molekulargewicht	366.23
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	8.8269(2)
$b$ [Å]	14.4616(4)
$c$ [Å]	16.7633(5)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	104.3810(10)
$\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2072.80(10)
Z	4
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.174
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.330
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.5724/0.7461
F(000) [e]	792.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.286 × 0.253 × 0.229
2 $\theta$ [°]	4.802 .. 61.04
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	25969
Unabhängige Reflexe	6311 [Rint = 0.0322, Rsigma = 0.0273]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	5743
Daten / Restraints / Parameter	6311 / 0 / 209
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.052
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0996
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.1022
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0499, w2 = +1.4823
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.10/-0.96

Bezeichnung	<b>40</b> und <b>41</b>
Summenformel	$C_{40}H_{40}N_4Ga$
Molekulargewicht	646.48
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	17.3429(6)
$b$ [Å]	19.1600(6)
$c$ [Å]	15.7989(5)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	112.3210(10)
$\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	4856.4(3)
Z	6
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.326
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.885
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6993/0.7457
F(000) [e]	2034.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.194 × 0.180 × 0.061
2 $\Theta$ [°]	4.252 .. 56.668
Indexbereiche	-23 ≤ h ≤ 23, -25 ≤ k ≤ 25, -21 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	107054
Unabhängige Reflexe	12082 [Rint = 0.0611, Rsigma = 0.0304]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	10109
Daten / Restraints / Parameter	12082 / 0 / 501
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.037
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0600
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0649
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0241, w2 = +1.9436
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.34/-0.37

Tabellenverzeichnis

Bezeichnung	<b>42</b>
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>61</sub> Ga <sub>1</sub> N <sub>4</sub>
Molekulargewicht	571.58
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	
<i>a</i> [Å]	9.7253(6)
<i>b</i> [Å]	10.6107(6)
<i>c</i> [Å]	17.1299(11)
$\alpha$ [°]	83.190(2)
$\beta$ [°]	78.500(2)
$\gamma$ [°]	66.958(2)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1592.38(17)
Z	2
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.192
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.890
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.7065/0.7449
F(000) [e]	624.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.208 × 0.206 × 0.121
2 $\theta$ [°]	4.176 .. 47.014
Indexbereiche	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gesammelte Reflexe	66875
Unabhängige Reflexe	4662 [R <sub>int</sub> = 0.0457, R <sub>sigma</sub> = 0.0168]
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	4268
Daten / Restraints / Parameter	4662 / 0 / 343
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.070
R-Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0253, wR <sub>2</sub> = 0.0587
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0294, wR <sub>2</sub> = 0.0605
Gewichtungsfaktoren	w <sub>1</sub> = 0.0197, w <sub>2</sub> = +1.4956
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.61/-0.28

Bezeichnung	<b>43</b>
Summenformel	$C_{37}H_{63}GaN_4$
Molekulargewicht	633.63
Messtemperatur [K]	101.0
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	9.6629(10)
$b$ [Å]	10.7669(11)
$c$ [Å]	18.2822(19)
$\alpha$ [°]	83.591(4)
$\beta$ [°]	84.848(4)
$\gamma$ [°]	68.214(4)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1752.8(3)
Z	2
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.201
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.815
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6218/0.7453
F(000) [e]	688.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.054 × 0.109 × 0.112
2 $\Theta$ [°]	4.088 .. 51.558
Indexbereiche	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22
Gesammelte Reflexe	38311
Unabhängige Reflexe	6693 [Rint = 0.0474, Rsigma = 0.0325]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	5971
Daten / Restraints / Parameter	6693 / 0 / 631
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.082
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1301
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1344
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0543, w2 = +4.5144
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.37/-0.75

Tabellenverzeichnis

Bezeichnung	<b>44</b>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> Ga
Molekulargewicht	372.11
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	
<i>a</i> [Å]	19.8770(7)
<i>b</i> [Å]	10.9301(4)
<i>c</i> [Å]	30.2913(12)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	91.904(2)
$\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	6577.4(4)
Z	16
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.503
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.679
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6243/0.7457
F(000) [e]	3072.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.297 × 0.233 × 0.200
2 $\theta$ [°]	4.1 .. 56.626
Indexbereiche	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -40 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Gesammelte Reflexe	31216
Unabhängige Reflexe	8165 [Rint = 0.0252, Rsigma = 0.0228]
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	7461
Daten / Restraints / Parameter	8165 / 0 / 375
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.038
R-Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0689
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0705
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0309, w2 = +6.7978
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.46/-0.40

Bezeichnung	<b>46</b>
Summenformel	$C_{22}H_{66}Ga_2O_4Si_8$
Molekulargewicht	758.90
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 $_1$ /c
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	9.3099(5)
$b$ [Å]	12.7806(7)
$c$ [Å]	18.0854(9)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	102.638(2)
$\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2099.77(19)
Z	2
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.200
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.534
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6835/0.7452
F(000) [e]	808.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.376 × 0.199 × 0.167
2 $\Theta$ [°]	3.934 .. 50.17
Indexbereiche	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	33940
Unabhängige Reflexe	3711 [Rint = 0.0198, Rsigma = 0.0109]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	3648
Daten / Restraints / Parameter	3711 / 0 / 174
Goodness-of-fit von F <sup>2</sup>	1.080
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0139, wR2 = 0.0392
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0141, wR2 = 0.0393
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0195, w2 = +0.6898
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.28/-0.23

Tabellenverzeichnis

Bezeichnung	<b>47</b>
Summenformel	$C_{30}H_{82}Ga_2O_4Si_8$
Molekulargewicht	871.10
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	9.646(4)
$b$ [Å]	10.243(4)
$c$ [Å]	13.209(6)
$\alpha$ [°]	91.667(17)
$\beta$ [°]	103.281(12)
$\gamma$ [°]	105.282(19)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1219.6(9)
Z	1
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.073
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.325
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6099/0.7446
F(000) [e]	387.3
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.095 × 0.120 × 0.198
$2\theta$ [°]	5.46 .. 41.64
Indexbereiche	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 10, -11 \leq l \leq 13$
Gesammelte Reflexe	3835
Unabhängige Reflexe	2118 [Rint = 0.0730, Rsigma = 0.1131]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	1770
Daten / Restraints / Parameter	2118 / 0 / 89
Goodness-of-fit von $F^2$	2.376
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1613, wR2 = 0.3964
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1741, wR2 = 0.4021
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1, w2 = +2Fc <sup>2</sup>
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	1.83/-2.35

Bezeichnung	<b>49</b>
Summenformel	$C_{42}H_{90}Ga_2O_4Si_8$
Molekulargewicht	1023.30
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	23.3049(11)
$b$ [Å]	12.7859(7)
$c$ [Å]	19.0322(9)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90.485(2)
$\gamma$ [°]	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	5670.9(5)
Z	52
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	2.144
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.395
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.6605/0.7459
F(000) [e]	3503.1
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.102 × 0.237 × 0.282
$2\theta$ [°]	4.2 .. 59.34
Indexbereiche	$-32 \leq h \leq 32, -17 \leq k \leq 17, -26 \leq l \leq 25$
Gesammelte Reflexe	81523
Unabhängige Reflexe	8004 [Rint = 0.0321, Rsigma = 0.0152]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	7465
Daten / Restraints / Parameter	8004 / 0 / 266
Goodness-of-fit von $F^2$	1.033
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0635
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0654
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0375, w2 = +4.3558
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	0.90/-0.20

Tabellenverzeichnis

Bezeichnung	<b>53</b>
Summenformel	$C_{36}H_{108}Ga_4S_4O_{16}Si_{16}$
Molekulargewicht	1653.76
Messtemperatur [K]	100.0
Strahlung	Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R-3
Zelldimensionen	
$a$ [Å]	15.357(2)
$b$ [Å]	15.357(2)
$c$ [Å]	66.65(2)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	120
Volume [Å <sup>3</sup> ]	13614(5)
Z	2
$\rho$ berechnet [g·cm <sup>3</sup> ]	1.210
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.520
Absorptionskorrektur	none
Transmissionsfaktoren	0.6168/0.7459
F(000) [e]	5184.0
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.050 × 0.126 × 0.203
$2\theta$ [°]	4.326 .. 46.578
Indexbereiche	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -73 \leq l \leq 73$
Gesammelte Reflexe	18116
Unabhängige Reflexe	3872 [Rint = 0.1434, Rsigma = 0.1294]
Beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	2341
Daten / Restraints / Parameter	3872 / 15 / 241
Goodness-of-fit von $F^2$	1.134
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1242, wR2 = 0.3194
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1788, wR2 = 0.3643
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.1693, w2 = +319.3607
Gerätetyp	Bruker D8 Venture
Restelektronendichte [e·Å <sup>3</sup> ]	2.22/-1.67

# Literaturverzeichnis

- [1] F. A. Cotton, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1966**, 20(3), 389–401.
- [2] M. Gast, B. Ejlli, H. Wadepohl, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019(25), 2964–2971.
- [3] M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, 20(5), 860–867.
- [4] J. Hartig, A. Stöber, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46(10), 1658–1662.
- [5] Z. W. Wang, R. E. Palmer, *Nanoscale* **2012**, 4(16), 4947–4949.
- [6] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, (19), 3131.
- [7] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41(19), 3532–3554.
- [8] R. Ahlrichs, S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1(1), 13–21.
- [9] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38(19), 2926–2928.
- [10] H. Schnöckel, *Chem. Rev.* **2010**, 110(7), 4125–4163.
- [11] W. H. Jin, C. Seldon, M. Butkus, W. Sauerwein, H. B. Giap, *Int J Part Ther* **2022**, 9(1), 71–82.
- [12] D. Buceta, Y. Piñeiro, C. Vázquez-Vázquez, J. Rivas, M. A. López-Quintela, *Catalysts* **2014**, 4(4), 356–374.
- [13] B. L. L. Réant, B. van Ijzendoorn, G. F. S. Whitehead, M. Mehta, *Dalton Trans.* **2022**, 51(47), 18329–18336.
- [14] T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45(4), 789–899.
- [15] R. J. Baker, C. Jones, *Dalton Trans.* **2005**, (8), 1341–1348.

## Literaturverzeichnis

- [16] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35(2), 129–149.
- [17] C. U. Doriati, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36(18), 1969–1971.
- [18] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35(2), 129–149.
- [19] R. J. Baker, C. Jones, M. Kloth, D. P. Mills, *New J. Chem.* **2004**, 28(2), 207–213.
- [20] M. R. Lichtenthaler, F. Stahl, D. Kratzert, L. Heidinger, E. Schleicher, J. Hamann, D. Himmel, S. Weber, I. Krossing, *Nat. Commun.* **2015**, 6(1), 8288.
- [21] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626(7), 1676–1680.
- [22] A. Schnepf, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40(7), 1241–1243.
- [23] A. Schnepf, G. Stösser, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(38), 9178–9181.
- [24] J. Steiner, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43(47), 6549–6552.
- [25] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002(4), 929–934.
- [26] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38(22), 3381–3383.
- [27] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 31(10), 1364–1366.
- [28] K. Weiß, R. Köppe, H. Schnöckel, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 214(3), 383–395.
- [29] S. M. Ali, F. M. Brewer, J. Chadwick, G. Garton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 9(2), 124–135.
- [30] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, 4(2), 84–89.
- [31] J. C. Beamish, A. Boardman, I. J. Worrall, *Polyhedron* **1991**, 10(1), 95–99.
- [32] T. Duan, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, 630(15), 2622–2626.
- [33] A. Rodig, G. Linti, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39(16), 2952–2954.
- [34] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, (15), 792–793.

- [35] K. Wade, *Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry*, Bd. 18, S. 1–66, Academic Press, **1976**.
- [36] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, 9(22), 2763–2765.
- [37] G. Gerlach, W. Höhle, A. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, 486(1), 7–21.
- [38] S. Coban, *Untersuchungen an sonochemisch hergestellten Galliumsubiodiden und ihre Umsetzung mit verschiedenen Alkalisilaniden* **1999**, Diplomarbeit.
- [39] A. Schnepf, C. Doriat, *Chem. Commun.* **1997**, (21), 2111–2112.
- [40] A. Seifert, *Niedervalente Galliumverbindungen und deren Reaktionen* **2008**, Dissertation.
- [41] L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **2008**, 68(3), 1221–1223.
- [42] B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(9), 3168–3169.
- [43] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17(9), 311–319.
- [44] D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci.* **1972**, 236(68), 99–102.
- [45] G. Linti, S. Çoban, D. Dutta, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, 630(2), 319–323.
- [46] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36(8), 860–862.
- [47] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 31(10), 1362–1364.
- [48] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1998**, 17(7), 1305–1314.
- [49] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, 48(2), 172–174.
- [50] M. Bühler, G. Linti, *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, 632(15), 2453–2460.
- [51] M. Bühler, *Synthese silylsubstituierter Indiumcluster und quantenchemische Berechnungen von Clusterverbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe* **2007**, Dissertation.

## Literaturverzeichnis

- [52] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R. A. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45(7), 1074–1076.
- [53] J. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49(18), 3228–3231.
- [54] A. Higelin, U. Sachs, S. Keller, I. Krossing, *Chem. - Eur. J.* **2012**, 18(32), 10029–10034.
- [55] J. T. Boronski, M. P. Stevens, B. van IJzendoorn, A. C. Whitwood, J. M. Slattery, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60(3), 1567–1572.
- [56] P. Dabringhaus, A. Barthélemy, I. Krossing, *Z. anorg. allg. Chem.* **2021**, 647(18), 1660–1673.
- [57] A. Higelin, C. Haber, S. Meier, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2012**, 41(39), 12011–12015.
- [58] K. Glootz, A. Barthélemy, I. Krossing, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60(1), 208–211.
- [59] K. Glootz, D. Kratzert, D. Himmel, A. Kastro, Z. Yassine, T. Findeisen, I. Krossing, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57(43), 14203–14206.
- [60] K. Glootz, D. Himmel, D. Kratzert, B. Butschke, H. Scherer, I. Krossing, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58(40), 14162–14166.
- [61] O. Kysliak, S. H. F. Schreiner, N. Grabicki, P. Liebing, F. Weigend, O. Dumele, R. Kretschmer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61(31), e202206963.
- [62] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, 18(2), 220–223.
- [63] A. Schnepf, C. Doriat, *Chem. Commun.* **1997**, (21), 2111–2112.
- [64] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520(1), 107–113.
- [65] G. Linti, A. Seifert, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, 634(8), 1312–1320.
- [66] M. Gast, *Über niedervalente Galliumsilylverbindungen und Biphenylene der Gruppen 12 und 13* **2019**, Dissertation.
- [67] A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, (20), 1543–1545.
- [68] K. M. Waggoner, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Polyhedron* **1990**, 9(2), 257–263.

- [69] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40(4), 711–715.
- [70] A. Schnepf, B. Jee, H. Schnöckel, E. Weckert, A. Meents, D. Lübbert, E. Herrling, B. Pilawa, *Inorg. Chem.* **2003**, 42(24), 7731–7733.
- [71] A. Seifert, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007(32), 5080–5086.
- [72] G. Linti, R. Frey, W. Köstler, H. Urban, *Chem. Ber.* **1996**, 129(5), 561–569.
- [73] G. Linti, R. Frey, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1994**, 127(8), 1387–1393.
- [74] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465(1), 79–83.
- [75] O. Feier-lova, G. Linti, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, 634(3), 559–564.
- [76] K.-H. Yih, S.-C. Chen, Y.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494(1), 149–155.
- [77] A. Edwards, G. Hogarth, N. Hollingsworth, J. J. Oller, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14(12), 1932–1936.
- [78] H. Graeme, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2012**, 12(12), 1202–1215.
- [79] L. G. Costa, M. Aschner, *Toxicology of Pesticides*, Elsevier, **2014**.
- [80] J. C. Sarker, G. Hogarth, *Chem. Rev.* **2021**, 121(10), 6057–6123.
- [81] A. P. Kenney, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, 44(8), 2926–2933.
- [82] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, 72(3), 621–654.
- [83] P. Glatzel, U. Bergmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249(1), 65–95.
- [84] B. K. Teo, *X-Rays and Electrons*, S. 1–20, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1986**.
- [85] F. Hinterberger (Hrsg.: ), *Einleitung*, S. 5–28, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [86] G. S. Henderson, F. M. de Groot, B. J. Moulton, *Rev. Mineral. Geochem.* **2014**, 78(1), 75–138.

- [87] A. Sharma, J. P. Singh, S. O. Won, K. H. Chae, S. K. Sharma, S. Kumar, *Introduction to X-Ray Absorption Spectroscopy and Its Applications in Material Science*, S. 497–548, Springer International Publishing, Cham, **2018**.
- [88] L. Yang, J. L. Bourque, J. A. McLeod, P. Shen, K. M. Baines, L. Liu, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*(5), 2985–2991.
- [89] N. Basavaraju, K. R. Priolkar, D. Gourier, A. Bessière, B. Viana, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*(16), 10993–10999.
- [90] M. Tromp, J. Moulin, G. Reid, J. Evans, *AIP Conf. Proc.* **2007**, *882*(1), 699–701.
- [91] M. Risch, D. M. Morales, J. Villalobos, D. Antipin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*(50), e202211949.
- [92] J. J. K. Tan, F. D. Vila, J. J. Rehr, C. D. Pemmaraju, T. S., „Advanced calculations of x-ray spectroscopies with FEFF10 and Corvus“, **2021**.
- [93] B. J. Malbrecht, J. W. Dube, M. J. Willans, P. J. Ragogna, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*(18), 9644–9656.
- [94] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*(1), 1–18.
- [95] G. Linti, A. Seifert, *Dalton Trans.* **2008**, (28), 3688–3693.
- [96] D. Scheid, *Untersuchungen zu Trifluormethansulfonat- und Kronenetherkomplexen von Gallium(I)* **2012**, Dissertation.
- [97] B. Qin, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*(40), 13119–13122.
- [98] J. Volhard, *J. prakt. Chem.* **1874**, *9*(1), 217–224.
- [99] H. Schmidbaur, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*(11), 893–904.
- [100] S. E. Ashbrook, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*(32), 6892–6905.
- [101] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Organometallics* **1983**, *2*(11), 1550–1554.
- [102] A. Barthélemy, K. Gloatz, H. Scherer, A. Hanske, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2022**, *13*(2), 439–453.

- [103] J. Penner-Hahn, „Comprehensive Coordination Chemistry II; McCleverty, JA, Meyer, TJ, Eds“, **2003**.
- [104] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, K. Jorissen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*(21), 5503–5513.
- [105] A. Schnepf, C. Doriat, *Chem. Commun.* **1997**, (21), 2111–2112.
- [106] R. J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*(16), 5173–5178.
- [107] C. Bour, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, J. Farjon, V. Gandon, *Organometallics* **2014**, *33*(2), 594–599.
- [108] A. S. Barrière, G. Couturier, G. Gevers, H. Guégan, T. Seguelond, A. Thabti, D. Bertault, *Thin Solid Films* **1989**, *173*(2), 243–252.
- [109] K. R. Cairns, W. Levason, G. Reid, W. Zhang, *Polyhedron* **2021**, *210*, 115529.
- [110] J. Anton, *Über fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen des Galliums* **2015**, Dissertation.
- [111] M. Gast, J. Anton, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*(36), 4074–4083.
- [112] H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, *27*(10), 2293–2299.
- [113] S. G. Weber, D. Zahner, F. Rominger, B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2012**, *48*(92), 11325–11327.
- [114] J. Zhao, D. Adcock, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*(22), 4358–4360.
- [115] S. Hagen, H. Schubert, C. Maichle-Mössmer, I. Pantenburg, F. Weigend, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(16), 6775–6784.
- [116] T. Bollermann, G. Prabusankar, C. Gemel, R. Seidel, M. Winter, R. Fischer, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*(29), 8846–8853.
- [117] E.-M. Rummel, P. Mastorilli, S. Todisco, M. Latronico, G. Balázs, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*(42), 13301–13305.
- [118] A. Donchev, A. Schnepf, E. Baum, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, *628*(1), 157–161.

Literaturverzeichnis

- [119] G. Linti, S. Çoban, D. Dutta, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, 630(2), 319–323.
- [120] R. E. Williams, *Coordination Number Pattern Recognition Theory of Carborane Structures*, Bd. 18, S. 67–142, Academic Press, **1976**.
- [121] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, M. M. Uță, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008(25), 3996–4003.
- [122] A. R. Pitochelli, F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82(12), 3228–3229.
- [123] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9(12), 446–452.
- [124] W. H. Eberhardt, J. Crawford, Bryce, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22(6), 989–1001.
- [125] L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68(3), 1221–1223.
- [126] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppe, H. Krautscheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(29), 6955–6959.
- [127] L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68(3), 1221–1223.
- [128] E. Caldeweyher, J.-M. Mewes, S. Ehlert, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22(16), 8499–8512.
- [129] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, 42(1), 33–45.
- [130] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36(17), 1808–1832.
- [131] A. Burkhardt, U. Wedig, H. G. von Schnering, A. Savin, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619(3), 437–441.
- [132] S. Mebs, R. Kalinowski, S. Grabowsky, D. Förster, R. Kickbusch, E. Justus, W. Morgenroth, C. Paulmann, P. Luger, D. Gabel, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **2011**, 50(1), 90–103.
- [133] P. v. R. Schleyer, K. Najafian, S. 169–190, *The Borane, Carborane and Carbocation Continuum*, John Wiley and Sons, New York, **1998**.
- [134] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(26), 6317–6318.

- [135] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*(10), 3842–3888.
- [136] S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*(24), 6524–6525.
- [137] Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.* **2005**, *105*(10), 3613–3642.
- [138] R. B. King, P. V. R. Schleyer, *Theory and Concepts in Main-Group Cluster Chemistry*, S. 1–33, **2004**.
- [139] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*(23), 2644–2646.
- [140] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*(2), 129–149.
- [141] J. S. Poland, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*(2), 315–323.
- [142] W. Uhl, A. Jantschak, W. Saak, M. Kaupp, R. Wartchow, *Organometallics* **1998**, *17*(23), 5009–5017.
- [143] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*(1), C1–C5.
- [144] C. L. B. Macdonald, A. M. Corrente, C. G. Andrews, A. Taylor, B. D. Ellis, *Chem. Commun.* **2004**, (2), 250–251.
- [145] M. Bühler, *Synthese silylsubstituierter Indiumcluster und quantenchemische Berechnungen von Clusterverbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe* **2007**, Dissertation.
- [146] R. Wochele, W. Schwarz, K. W. Klinkhammer, K. Locke, J. Weidlein, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, *626*(9), 1963–1973.
- [147] T. E. Müller, D. M. P. Mingos, *Transit. Met. Chem.* **1995**, *20*(6), 533–539.
- [148] R. Guthrie, I. Jenkins, *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*(4), 767–774.
- [149] D. A. Dickie, M. T. Barker, M. A. Land, K. E. Hughes, J. A. C. Clyburne, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*(23), 11121–11126.
- [150] A. Mesías-Salazar, J. Martínez, R. S. Rojas, F. Carrillo-Hermosilla, A. Ramos, R. Fernández-Galán, A. Antiñolo, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*(15), 3879–3886.
- [151] F. Carrillo-Hermosilla, R. Fernández-Galán, A. Ramos, D. Elorriaga, *Molecules* **2022**, *27*(18), 5962.

Literaturverzeichnis

- [152] Z.-W. Chen, R. Bai, P. Annamalai, S. S. Badsara, C.-F. Lee, *New J. Chem.* **2022**, 46(1), 15–38.
- [153] N. L. Allinger (Hrsg.: ), *Experimental Molecular Structures*, S. 7–27, **2010**.
- [154] M. North, R. Pasquale, C. Young, *Green Chem.* **2010**, 12(9), 1514–1539.
- [155] K. Kasuga, T. Kato, N. Kabata, M. Handa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 69(10), 2885–2888.
- [156] C. E. Knapp, D. Pugh, P. F. McMillan, I. P. Parkin, C. J. Carmalt, *Inorg. Chem.* **2011**, 50(19), 9491–9498.
- [157] R. Frey, G. Linti, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1994**, 127(1), 101–103.
- [158] G. Jin, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, R. P. Rose, A. Stasch, *New J. Chem.* **2009**, 33(1), 64–75.
- [159] Y. Rios Yepes, C. Quintero, D. Osorio Meléndez, C. G. Daniliuc, J. Martínez, R. S. Rojas, *Organometallics* **2019**, 38(2), 469–478.
- [160] n. Mesías-Salazar, Y. R. Yepes, J. Martínez, R. S. Rojas, *Catalysts* **2021**, 11(1), 2.
- [161] S. J. Louisnathan, R. J. Hill, G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.* **1977**, 1(1), 53–69.
- [162] V. W. Muramba, A. I. A. Ali, J. M. Nel, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2023**, 34(34), 2221.
- [163] C. Papatrifiantafyllopoulou, E. Manessi-Zoupa, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362(3), 634–650.
- [164] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**.
- [165] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29(9), 2176–2179.
- [166] *SAINT 1997-2019*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.
- [167] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany **2004-2014**.
- [168] M. Ruf, B. C. Noll, *Application Note SC-XRD 503*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany **2014**.

- [169] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*(1), 3–10.
- [170] R. Blessing, *Acta Crystallogr. A* **1995**, *51*(1), 33–38.
- [171] J. S. Rollett, F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber, „*Crystallographic Computing*“ *Munksgaard, Copenhagen, Denmark* **1970**, 167.
- [172] D. Watkin, N. W. Isaaks, M. R. Taylor, „*Crystallographic Computing 4*“, *Ch. 8, IUCr and Oxford University Press, Oxford, UK* **1988**.
- [173] P. Müller, A. L. Herbst-Irmer, R. Spek, M. R. Schneider, T. R. Sawaya, „*Crystal Structure Refinement*“, *Ch. 5, Oxford University Press, Oxford, UK* **2006**.
- [174] D. Watkin, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*(3), 491–522.
- [175] C. I. Daly, M. Zeller, C. M. Zaleski, *Acta Crystallogr. E* **2014**, *70*(12), 494–498.
- [176] G. Menzer, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1938**, *99*(1-6), 378–409.
- [177] G. Aminoff, B. Broomé, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1931**, *80*(1-6), 355–376.
- [178] K. M. Tawfiq, G. J. Miller, M. J. Al-Jeboori, P. S. Fennell, S. J. Coles, G. J. Tizzard, C. Wilson, H. Potgieter, *Acta Crystallogr. B* **2014**, *70*(2), 379–389.
- [179] M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **1985**, *57*(14), 2935–2939.
- [180] J. C. Traeger, *The Development of Electron Ionization*, S. 77–82, Elsevier, Boston, **2016**.
- [181] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*(3), 165–169.
- [182] A. Murso, P. Rittmeyer, *ChemInform* **2007**, *38*(15).
- [183] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*(3), 165–169.
- [184] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*(16), 2967–2970.
- [185] P. A. M. Dirac, R. H. Fowler, *Proc. R. Soc. A* **1929**, *123*(792), 714–733.
- [186] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*(3), 385–390.

*Literaturverzeichnis*

- [187] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [188] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*(12), 8822–8824.
- [189] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*(6), 3098–3100.
- [190] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.
- [191] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*(18), 3297–3305.
- [192] E. Caldeweyher, J.-M. Mewes, S. Ehlert, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*(16), 8499–8512.
- [193] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*(15).
- [194] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*(4), 537–541.
- [195] B. Hedman, P. Pianetta, *X-ray Absorption Fine Structure-XAFS13* **2007**, 882.
- [196] L. d. Boisbaudran, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci* **1881**, *93*, 294–297.
- [197] S. Kamio, T. Imagawa, M. Nakamoto, M. Oestreich, H. Yoshida, *Synthesis* **2021**, *53*(24), 4678–4681.
- [198] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*(2), 245–253.

## Danksagungen

Das Ende dieser Arbeit ist gekommen, nun heißt es nur noch Danke sagen.

Ich möchte mich zuallererst bei Prof. **Gerald Linti** bedanken. Du hast mir ein Interessantes Thema zum Forschen gegeben und hattest immer Zeit wenn ich mal wieder vor deinem Büro mit Fragen aufgetaucht bin. Ich konnte viel von dir lernen und es hat mir wirklich Spaß gemacht für dich zu arbeiten. Du bist ein positives Beispiel, dass man bei der Wahl des Doktorvaters nicht nur auf die Forschung achten sollte.

Mein Dank geht auch an **Karin Stelzer** für die Hilfe bei allen Verwaltungsarbeiten und bei dem Kampf mit Endnote.

Alleine im Labor wäre es doch zu langweilig gewesen, weswegen ich mich natürlich auch bei meinen Verbündeten im Laboralltag bedanken möchte. **Melanie Lakmann** du warst immer bereit zu helfen, egal ob im Labor oder im Praktikum und ich konnte mich auf dich verlassen. Die Neujahrsputzaktion im Labor ist für mich auf jeden Fall auch nicht zu vergessen, aber immerhin ist jetzt alles an seinem etikettierten Platz. Du bist immer Feuer und Flamme für deine Chemie. **Angela Schwarz** du warst immer gut gelaunt unterwegs und hattest ein offenes Ohr wenn es was zu bereden gab. Ohne dich und deine Geduld mit den Studenten wäre die Praktika Betreuung sehr viel härter gewesen. Nun zu allen Helfern dieser Arbeit: **Lars Kreutzer** erst als Bachelorand und jetzt als Masterand warst du einige Zeit im Arbeitskreis und ich hoffe ich konnte dir einiges mitgeben. Dass das alte Thema am Ende doch noch so interessante Facetten hatte, hätte ich nicht erwartet. **Jan Wöltje** dir scheint es auch bei uns gefallen zu haben, da du ebenfalls wieder gekommen bist, die Betreuung hat mir auf jeden Fall Spaß gemacht. **Martin Büttner** trotz der kurzen Verzweigung bei den NMRs bin ich froh, dass auch du den Weg noch einmal zu uns gefunden hast. **Ekaterina Sofina** obwohl das erste Thema nichts wurde, ist doch am Ende einiges gutes bei Raus gekommen. **Elias Drolshagen** deine Hilfe beim Praktikum war wichtig und noch wartet hier immer ein Stein auf dich. **Maik Jakob** du bist zwar offiziell kein Teil des AKs aber ohne dich wären die Pausen nicht so unterhaltsam gewesen.

Ich möchte mich auch bei ehemaligen Mitgliedern des Ak bedanken, zuallererst bei **Michael Gast**. Du hast mir damals die ersten Schutzgashandgriffe, das Schreiben der Arbeit, das Lösen von Kristallen und vieles mehr gezeigt. Deine Betreuung war ein wichtiger Punkt, dass ich damals zur Masterarbeit zurückgekommen bin. **Phillip Siebenbürger** möchte ich für

## *Danksagungen*

die angenehmen Pausen und die Chemie-freien Diskussionen danken. **Thomas Zessin** war eigentlich schon weg, als ich angefangen habe, aber die Unterstützung bei den Rechnungen und der Austausch über das Lehramt haben mir wirklich geholfen.

Allen Korrektoren dieser Arbeit sei an dieser Stelle gedankt: **Melanie Lakmann, Carsten Placke-Yen, Jana Diener** und **Harald Henning**.

Das Leben besteht nicht nur aus Arbeit, sondern ab und zu auch etwas Freizeit, deswegen möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken ohne die Zeit in Heidelberg trostlos gewesen wäre: **Carsten, Gerrit, Jana, Jonathan, Justin, Lisa, Meli, Nano, Thomas** und **Tjark**.

Ich möchte mich auch bei meiner Familie bedanken, zuerst bei meinen Eltern **Carlo** und **Maria-Theresia**, die mir das Studium erst ermöglicht haben. Auch wenn das Ende des Weges nicht gesehen wird, so weiß man doch wo er gestartet hat. Meinen Schwiegereltern **Karl** und **Regina** will ich auch danken, wenn es drauf ankam konnte ich mich immer auf euch verlassen.

Der letzte Dank geht an meine Frau **Jennifer**. Du hältst es jetzt schon 16 Jahre mit mir aus und ich weiß dass du immer an meiner Seite bist. Gerade zum Ende dieser Arbeit musstet du zurück stecken, aber jetzt ist auch dieser Stress erledigt. Ohne dich wäre alles so anders verlaufen, ich bin froh dass du bei mir bist.