

Subvalente Galliumamidinate

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Thomas Zessin

aus

Heidelberg

Gutachter:

Prof. Dr. Gerald Linti

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 2011

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum zwischen November 2007 und April 2011 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerald Linti am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.

Für meine Familie.

To boldly go where no man has gone before.

GENE RODDENBERRY

Danksagung

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater, Herrn **Prof. Dr. Gerald Linti**, aufs Herzlichste danken. Nicht nur für die Überlassung des spannenden Themas oder für all die interessanten Diskussionen, die Sie jederzeit bereit waren zu führen. Nein, auch für die großartigen Experimentalvorlesungen (Chemie und Oper, Lange Nacht der Museen, Harry Potter Nächte, ...), die wir gemeinsam auf die Beine stellen konnten. Meine chemische Ausbildung ist eng mit Ihnen verknüpft, waren Sie doch bei allen wichtigen Prüfungen zugegen. Ihr persönlicher Stil und der wissenschaftliche Freiraum, den Sie Ihren Mitarbeitern lassen, tragen wesentlich zur hervorragenden Arbeitsatmosphäre im AK Linti bei.

Die Person, die meine Leidenschaft für die Chemie erkannt und gefördert hat, ist meine Großmutter, **Helene Albert**. Oma Lenchen, nochmals vielen, vielen Dank für den Chemiekasten, den ich zum 10. Geburtstag bekommen habe!

Bei **Karin Stelzer** und **Marlies von Schoenebeck-Schilli** möchte ich mich für die Unterstützung bei allen Verwaltungs- und Publikationsangelegenheiten bedanken.

Philipp Butzug danke ich für mittlerweile über acht Jahre Freundschaft. Die letzten fünf davon als Mitarbeiter, der immer dafür gesorgt hat, dass man ideale Arbeitsbedingungen vorfindet. Sei es die kaputte HV-Anlage, der verstopfte Abfluss, der pfeifende Abzug, akuter Lösungsmittelmangel – egal was, Philipp war zur Stelle. Vielen Dank auch für die Einweisung in die Bedienung des Diffraktometers und die vielen Kristalle, die Du für mich gemessen hast. Und vielen Dank für all die Albernheiten, die wir zusammen angestellt haben. *„Ich war es, und werde es immer sein – Ihr Freund, Captain.“*

Desweiteren geht mein Dank an alle ehemaligen und aktuellen Mitglieder des AK Linti, namentlich **Dr. Ovidiu Feier-Iova**, **Dr. Annkathrin Seifert**, **Dr. Tobias Adamczyk**, **Dr. Kirill Monakhov**, **Marc Herrmann**, **Dominik Scheid**

und **Julian Anton**. Ihr alle habt für eine unvergesslich gute Zeit gesorgt. Danke auch an die Combas, besonders hervorzuheben sind die zwei Giftmischer **Dr. Christoph Busche** und **Dr. Stefan Helmle**, meine ehemaligen Labornachbarn **Dr. Christina Haaf** und **Sandra Dreisigacker**, und **Maik Jakob**.

Vielen Dank auch meine Forschungspraktikanten und Bachelorkandidaten **Markus Feurer**, **Adrian Komainda**, **Alina Muschko** und **Arne Wagner**. Markus gelang die Synthese von **4**, Adrian erschuf **5**, Alina **10** und **19** und Arnes Forschungspraktikum entspringt **15**.

Nicht zuletzt danke ich **Dominik Scheid** und meinen Bruder **Ulli Zessin** für das Korrekturlesen. Ulli danke ich außerdem für das mehrere Stunden dauernde Umordnen der Arbeit, damit nicht so viele weiße Flecken bleiben.

Ich danke meiner **Famile** für die bedingungslose Unterstützung, die ich stets erfahren habe.

Zu guter Letzt danke ich der Frau in meinem Leben: **Julia Rützel**. „*Love Is All Around.*“

Abstract

This thesis focuses on synthesis, structure and reactions of novel amidinate stabilized oligogallanes of the type of $\text{Ga}_n\text{Am}_n\text{I}_2$ with $n = 1, 2, 3, 4$. The chain length is controlled by the substituent. Using amidinates as substituents corrects the gallium's electron deficiency, thus allowing the gallium units to aggregate to n-alkane-like chains. All compounds are characterized by x-ray diffraction. An illustration of the HOMO of the corresponding substituent anion which is responsible for bond formation is put before every structure discussion. Quantum chemical calculations were performed for every gallium amidinate in order to better explain structure, charge distribution and bonding conditions. These follow the respective crystal structure analysis discussions.

The synthesis of the tri- and tetragallanes is performed by reaction of "GaI" with the respective lithium amidinates. The synthesis of the digallanes is on the one hand done analogous, on the other hand by reduction of an amidinatodiodomonogallane with potassium. The monogallanes are made by salt metathesis of gallium(III)iodide with a lithium amidinate, or by oxidation or disproportionation of higher oligogallanes. By reaction of sodium superhydride with one of the trigallanes, the first gallium(II)hydride is generated by substitution.

In some occurrences the solvent's influence on the compound's conformation in crystal was documented and discussed.

These newly characterized functional oligogallanes offer a wide perspective for preparing chains, rings and cages with oligogallium cores.

gallium, amidinate, subvalent, X-RAY-analysis, RI-DFT, oligogallanes

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Synthese, Struktur und Reaktionen von neuartigen, amidinatstabilisierten Oligogallanen des Typs $\text{Ga}_n\text{Am}_n\text{I}_2$ mit $n = 1, 2, 3, 4$. Die Kettenlänge wird hierbei durch den Substituenten gesteuert. Die Verwendung von Amidinaten als Substituenten ermöglicht eine Absättigung des Elektronenmangels des Galliums. Das führt dazu, dass die Galliumeinheiten zu n-alkanähnlichen Ketten aggregieren. Alle Verbindungen sind röntgenographisch charakterisiert. Jeder Strukturbeschreibung der Galliumamidinate geht eine Darstellung des HOMO's des entsprechenden Substituentenions voran, welches für die Bindung an das Galliumatom verantwortlich ist. Für jedes der Galliumamidinate wurden quantenchemische Rechnungen angestellt, um Struktur, Ladungsverteilung und Bindungsverhältnisse besser erklären zu können. Diese folgen im Aufbau nach der Diskussion der jeweiligen Kristallstrukturanalyse.

Die Synthese der Tri- und Tetragallane erfolgt durch Reaktion von „GaI“ mit passenden Lithiumamidinaten, die Synthese der Digallane erfolgt einerseits analog, andererseits durch Reduktion eines Amidinatodiodmonogallans mit Kalium. Die Monogallane werden einerseits durch Salzmetathese von Gallium(III)iodid mit einem Lithiumamidinat, andererseits durch Oxidation oder Disproportionierung höherer Oligogallane hergestellt. Durch die Reaktion von Natriumsuperhydrid mit einem der Trigallane entstand durch Substitution das erste Gallium(II)hydrid.

Bei einigen der Verbindungen konnte der Einfluss des Lösungsmittels auf die Konformation der Verbindung im Kristall dokumentiert und diskutiert werden.

Diese neu charakterisierten Oligogallane bieten durch die endständigen Iodatome weitläufige Möglichkeiten zur Synthese von weiteren Ketten-, Ring- und Käfigverbindungen, die Gallium-Gallium-Bindungen beinhalten.

Gallium, Amidinat, subvalent, Röntgenstrukturanalyse, RI-DFT, Oligogallane

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Gallium	1
1.2	Was sind Amidinate?	3
1.3	Bekannte Amidinate der Elemente der Gruppe 13	5
1.4	Subvalente Galliumhalogenide	14
1.4.1	Gallium(II)halogenide	14
1.4.2	Gallium(I)halogenide	14
2	Trigallane	17
2.1	Einleitung	17
2.2	Synthese amidinatstabilisierter Trigallane	20
2.2.1	Umsetzung von „GaI“ mit LiDcna zu 1	21
2.2.1.1	Röntgenstrukturanalyse von 1	23
2.2.1.2	Röntgenstrukturanalyse von 1a	25
2.2.1.3	Röntgenstrukturanalyse von 1b	27
2.2.1.4	Röntgenstrukturanalyse von 1c	29
2.2.1.5	Spektroskopische Eigenschaften von 1	30
2.2.1.6	Quantenchemische Berechnungen an 1	31
2.2.1.7	Dissoziationsenergien der Ga-Ga-Bindungen in 1	34
2.2.2	Umsetzung von „GaI“ mit LiDtbea zu 2	36
2.2.2.1	Röntgenstrukturanalyse von 2	37
2.2.2.2	Spektroskopische Eigenschaften von 2	38
2.2.2.3	Quantenchemische Berechnungen an 2	39
2.2.3	Umsetzung von „GaI“ mit LiDipna zu 3	42
2.2.3.1	Röntgenstrukturanalyse von 3	44

2.2.3.2	Spektroskopische Eigenschaften von 3	45
2.2.3.3	Quantenchemische Berechnungen an 3	46
2.3	Reaktionen mit 1	49
2.3.1	Umsetzung von Ga ₃ Dcna ₃ I ₂ mit LiNCMe ₂ zu 4	50
2.3.1.1	Röntgenstrukturanalyse von 4	51
2.3.1.2	Spektroskopische Eigenschaften von 4	52
2.3.1.3	Quantenchemische Berechnungen an 4	54
2.3.2	Umsetzung von Ga ₃ Dcna ₃ I ₂ mit Na[BEt ₃ H] zu 5	57
2.3.2.1	Röntgenstrukturanalyse von 5	58
2.3.2.2	Spektroskopische Eigenschaften von 5	59
2.3.2.3	Quantenchemische Berechnungen an 5	60
3	Digallane	63
3.1	Einleitung	63
3.2	Synthese amidinatstabilisierter Digallane	66
3.2.1	Umsetzung von „GaI“ mit LiDippea zu 6	66
3.2.1.1	Röntgenstrukturanalyse von 6	68
3.2.1.2	Röntgenstrukturanalyse von 6a	70
3.2.1.3	Spektroskopische Eigenschaften von 6	71
3.2.2	Umsetzung von „GaI“ mit LiDcea zu 7	72
3.2.2.1	Röntgenstrukturanalyse von 7	73
3.2.2.2	Spektroskopische Eigenschaften von 7	74
3.2.3	Umsetzung von 7 mit MeLi zu 8	75
3.2.3.1	Röntgenstrukturanalyse von 8	76
3.2.3.2	Spektroskopische Eigenschaften von 8	77
3.2.4	Umsetzung von GaDipnaI ₂ mit Kalium zu 9	78
3.2.4.1	Röntgenstrukturanalyse von 9	79
3.2.4.2	Spektroskopische Eigenschaften von 9	81
3.2.5	Umsetzung von 1 mit <i>tert</i> -BuLi/ <i>tert</i> -BuOLi zu 10	82
3.2.5.1	Röntgenstrukturanalyse von 10	84
3.3	Quantenchemische Berechnungen an den Digallanen 6–10	86
3.3.1	Quantenchemische Berechnungen an 6	86
3.3.2	Quantenchemische Berechnungen an 7, 8 und 9	90
3.3.3	Quantenchemische Berechnungen an 10	96

4	Monogallane	99
4.1	Synthese amidinatstabilisierter Monogallane	99
4.1.1	Umsetzung von 1 mit Iod zu 11	99
4.1.1.1	Röntgenstrukturanalyse von 11	100
4.1.1.2	Spektroskopische Eigenschaften von 11	102
4.1.1.3	Quantenchemische Berechnungen an 11	103
4.1.2	Umsetzung von 1 mit <i>tert</i> -Butyllithium zu 12	106
4.1.2.1	Röntgenstrukturanalyse von 12	107
4.1.2.2	Spektroskopische Eigenschaften von 12	108
4.1.2.3	Quantenchemische Berechnungen an 12	108
4.1.3	Umsetzung von GaI ₃ mit LiDipna zu 13	111
4.1.3.1	Röntgenstrukturanalyse von 13	112
4.1.3.2	Spektroskopische Eigenschaften von 13	113
4.1.3.3	Quantenchemische Berechnungen an 13	114
4.1.4	Umsetzung von LiGaH ₄ mit HDcna zu 14	117
4.1.4.1	Röntgenstrukturanalyse von 14	118
4.1.4.2	Quantenchemische Berechnungen an 14	120
5	Tetragallane	123
5.1	Umsetzung von „GaI“ mit LiDipea zu 15	124
5.1.1	Röntgenstrukturanalyse von 15	125
5.1.2	Spektroskopische Eigenschaften von 15	126
5.1.3	Quantenchemische Berechnungen an 15	127
6	Reaktionen von subvalenten Galliumverbindungen mit DCC	131
6.1	Umsetzung von „GaI“ mit DCC-haltigem LiDcna zu 16	131
6.1.1	Röntgenstrukturanalyse von 16	132
6.2	Umsetzung von Ga ₂ Cl ₄ · 2 Dioxan mit DCC zu 17	134
6.2.1	Röntgenstrukturanalyse von 17	136
6.2.2	Spektroskopische Eigenschaften von 17	138
6.2.3	Quantenchemische Berechnungen an 17	139
6.3	Umsetzung von „GaI“ mit DCC zu 18	142
6.3.1	Röntgenstrukturanalyse von 18	143
6.3.2	Quantenchemische Berechnungen an 18	145

7	Galliumtris(diphenyl)triazenid	149
7.1	Einleitung	149
7.2	Synthese von Lithiumdiphenyltriazenid 19	151
7.2.1	Röntgenstrukturanalyse von 19	152
7.2.2	Quantenchemische Berechnungen an 19	156
7.3	Umsetzung von „GaI“ mit 19 zu 20	159
7.3.1	Röntgenstrukturanalyse von 20	160
7.3.2	Quantenchemische Berechnungen an 20	164
8	Kristallstrukturanalysen von Alkalimetallamidinaten	169
8.1	Umsetzung von N,N'-Bis-2,6-diisopropylphenylcarbodiimid mit MeLi zu 21	170
8.1.1	Röntgenstrukturanalyse von 21	171
8.2	Umsetzung von 6 mit Kaliumgraphit zu 22	175
8.2.1	Röntgenstrukturanalyse von 22	176
9	Kristallstrukturanalysen von Abbauprodukten von Galliumamidi- naten	179
9.1	Bildung von H ₂ Dtbea ⁺ I ⁻ 23	180
9.1.1	Röntgenstrukturanalyse von 23	180
9.2	Bildung von H ₂ Dcna ⁺ I ⁻ 24	183
9.2.1	Röntgenstrukturanalyse von 24	183
9.3	Bildung von H ₂ Dcna ⁺ OTf ⁻ 25	186
9.3.1	Röntgenstrukturanalyse von 25	186
10	Zusammenfassung	189
A	Experimenteller Teil	193
A.1	Beschreibung der Experimente	195
A.1.1	„GaI“ ^[28]	195
A.1.2	Ga ₂ Cl ₄ · 2 Dioxan ^[33]	196
A.1.3	Lithium-N-N'-Dicyclohexylethylamidinat ^[87]	197
A.1.4	Lithium-N-N'-Dicyclohexylneopentylamidinat ^[17]	198
A.1.5	N,N'-Dicyclohexylneopentylamidin	199
A.1.6	Lithium-N-N'-Diisopropylethylamidinat ^[17]	200
A.1.7	Lithium-N-N'-Diisopropylneopentylamidinat ^[17]	201

A.1.8	Lithium-N,N'-Bis-2,6-diisopropylphenylethylamidinat ^[88] 21 . . .	202
A.1.9	Lithium-N-N'-Ditertbutylethylamidinat ^[89]	203
A.1.10	Lithiumpropan-2-ylidenamid	204
A.1.11	Lithiumgalliumhydrid ^[90]	205
A.1.12	Ga ₃ Dcna ₃ I ₂ 1	206
A.1.13	Ga ₃ Dtbea ₃ I ₂ 2	207
A.1.14	Ga ₃ Dipna ₃ I ₂ 3	208
A.1.15	Ga ₃ Dcna ₃ INCMe ₂ 4	209
A.1.16	Ga ₃ Dcna ₃ HEt 5	210
A.1.17	Ga ₂ Dippea ₂ I ₂ 6	211
A.1.18	Ga ₂ Dcea ₂ I ₂ 7	212
A.1.19	Ga ₂ Dcea ₂ Me ₂ 8	213
A.1.20	Ga ₂ Dipna ₂ I ₂ 9	214
A.1.21	(Ga ₂ DcnaI ₂ -μ-O ^t Bu) ₂ 10	215
A.1.22	GaDcnaI ₂ 11	216
A.1.23	GaDcna ^t Bu ₂ 12	217
A.1.24	GaDipnaI ₂ 13	218
A.1.25	Lithiumgalliumhydrid · N,N'-Dicyclohexyl-2,2-dimethylpropan- 1,1-diamin 14	219
A.1.26	Ga ₄ Dipea ₄ I ₂ 15	220
A.1.27	N,N',N'',N''',N''''-Pentacyclohexylbiguanidinato-bis-galliumdichlo- rid 17	221
A.1.28	18	222
A.1.29	Kaliumgraphit ^[91]	223
A.1.30	Diazoaminobenzol (Diphenyltriazin) ^[92]	224
A.1.31	Diphenyltriazinidolithium ^[93] 19	225
A.1.32	Trisdiphenyltriazinidogallium ^[81] 20	226
A.1.33	K(thf) ₃ Dippea · HDippea 21	227
B	Typische Abstände	229
C	Kristallographische Daten	231
D	Verbindungsübersicht	243

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Gallium

Gallium ist bereits in Oxidationsstufe ± 0 ein sehr spannendes Element. Es hat einen Schmelzpunkt von $29.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das bedeutet bei Raumtemperatur ist Gallium fest, jedoch genügt schon Handwärme um Gallium zum Schmelzen zu bringen. Dann ist Gallium über einen weiten Temperaturbereich flüssig, der Siedepunkt liegt bei $2204\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese Eigenschaft nutzt man in Hochtemperaturthermometern aus, da das sonst verwendete Quecksilber bereits bei $356.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ verdampft. Legiert man 59.6% Gallium mit 26% Indium und 14.4% Zinn, so entsteht ein Eutektikum, Handelsname *Galinstan* (**G**allium, **I**ndium, **S**tannum), das einen Schmelzpunkt von $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ besitzt.^[1] Galinstan wird in Fieberthermometern als Ersatz für das giftige Quecksilber verwendet.

Historisch wurde die Existenz eines „Eka-Aluminiums“ bereits von Mendelejew^[2] und Meyer^[3] 1869 bzw. 1870 unabhängig voneinander bei der Aufstellung des Periodensystems vorhergesagt. 1875 entdeckte Paul Émile Lecoq de Boisbaudran bei der Spektroskopie von aufbereitetem Zinkblendeeerz zwei neue Spektrallinien, die er dem vorhergesagten „Eka-Aluminium“ zuordnete.^[4] Als Entdecker taufte er das neue Element auf den Namen „Gallium“, entweder seinem Heimatland Frankreich (Gallien) zu Ehren, oder seiner selbst („gallus“ ist das lateinische Wort für „Hahn“, „Lecoq“).

In Oxidationsstufe +III trägt beinahe jeder tagtäglich Galliumverbindungen mit sich herum. Galliumnitrid (GaN) wird in blauen LEDs verwendet, die wiederum in modernen Mobiltelefonen und BluRay-Laufwerken verbaut sind.

Viel interessanter sind aber Verbindungen, in denen Gallium in den Oxidations-

stufen zwischen ± 0 und $+III$ vorkommt. Betrachtet man das hypothetische GaCH_3 als Beispiel für GaR-Verbindungen, so sieht man, dass das Gallium kein Elektronenoktett besitzt. Dieser lässt sich weder durch Di- noch durch Trimerisierung beheben ($\Delta E_{\text{elektronisch}}$ pro GaMe -31 kJ/mol bzw. -63 kJ/mol, Tabelle 1.1). Erst bei der Tetramerisierung zum Galliumtetraeder erhält man durch $2e3c$ -Bindungen ein Elektronenoktett an den Galliumzentren ($\Delta E_{\text{elektronisch}}$ pro GaMe -100 kJ/mol). Eine weitere Oligomerisierung bringt keinen nennenswerten Anstieg des Energieunterschieds, beim Pentamer gibt es sogar einen leichten Rückgang (Pentamer -96 kJ/mol, Hexamer -107 kJ/mol, Heptamer -118 kJ/mol, Oktamer -128 kJ/mol).

Tabelle 1.1: $\Delta E_{\text{elektronisch}}$ in kJ/mol/n für die Aggregation von n GaMe-Einheiten
TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

n	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta E_{\text{elektronisch}}$ [kJ/mol/n]	-31	-63	-100	-96	-107	-118	-128

Mit geeigneteren Resten, wie z.B. $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, Si^tBu_3 oder $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ konnte eine Vielzahl von Clustern isoliert werden. Die Anzahl der Galliumatome ist dabei vielfältig. Darunter sind Beispiele für Verbindungen mit vier^[5], zehn und 13^[6], 22^[7] und sogar 84^[8] Galliumatomen.

Was aber geschieht, wenn nun der Elektronenmangel von Galliumsubverbindungen auf andere Weise geheilt wird? Beispielsweise durch Zugabe eines Donors? Oder durch Verwendung von mehrzähligen Substituenten, die den Donor durch chemische Bindungen in Position halten? Inwiefern beeinflusst der Raumanspruch solcher Substituenten die Struktur der Verbindung? Lassen sich auf diese Weise neuartige Verbindungen herstellen, vielleicht sogar neuartige Verbindungsklassen?

1.2 Was sind Amidinate?

Amidinate sind die Anionen von Amidinen. Diese sind Stickstoffanaloge der Carbonsäuren. Hierbei wird die Hydroxygruppe durch eine -NH-R-Gruppe und die Oxo-Gruppe durch eine =N-R-Gruppe ersetzt (Abbildung 1.1). So entsteht die Möglichkeit durch das Einführen von entsprechenden Gruppen R die Koordinationsstelle zu beeinflussen. In dieser Arbeit wurden Alkyl- und Arylreste verwendet.

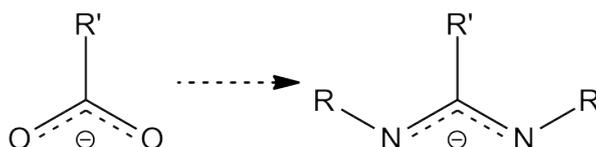


Abbildung 1.1

Das Amidinat hat drei verschiedene Möglichkeiten an ein Metall (E) zu binden (Abbildung 1.2).

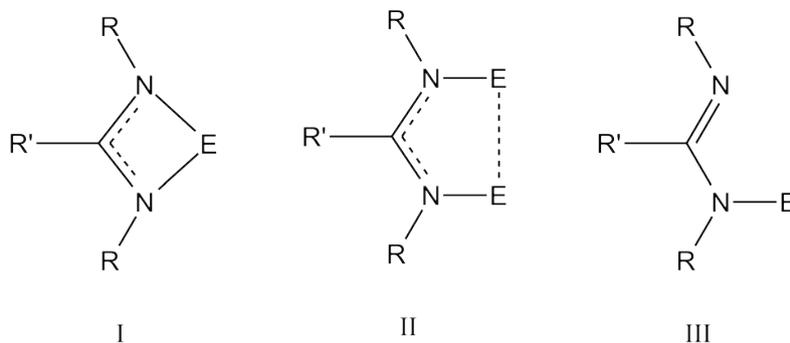


Abbildung 1.2

Möglichkeit I ist der typische Chelatkomplex. Hierbei koordinieren beide Stickstoffatome gleichberechtigt an das Metall. Dabei bildet sich ein spitzer Winkel am Metall, der sogenannte „Bisswinkel“. Die N-C(R')-N Bindungen sind auf Grund delocalisierter Elektronenpaare gleichwertig. Da das Metall auf die Stickstoffatome Kraft ausübt, ist der N-C-N Winkel am dreifach koordinierten Kohlenstoff kleiner als 120° .

Dieser Bindungstyp tritt bei den Amidinaten der 13. Gruppe am häufigsten auf.

Bei Möglichkeit II ist an jedes der beiden Stickstoffatome ein Metallatom gebunden. Zwischen den beiden Metallatomen können Wechselwirkungen auftreten (Vierfachbindung beim Rhenium^[9]), dies muss aber nicht der Fall sein (Lithium^[10]). Wie bei Möglichkeit I sind die N-C(R')-N Abstände gleich, da die Elektronenpaare

delokalisiert sind (Abbildung 1.3). Der N-C-N Winkel ist ebenfalls kleiner als 120° , jedoch größer als in Bindungstyp I.

Dieser Bindungstyp tritt z.B. bei Amidinaten des Lithiums auf (siehe Kapitel 8.1.1, Seite 171), oder auch für $E = H$.

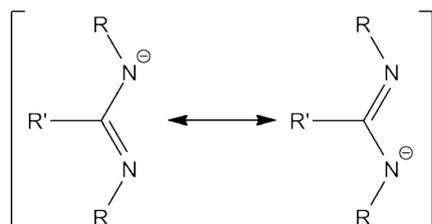


Abbildung 1.3

Wenn das Amidinat mit nur einem Stickstoff an das Metall koordiniert, wie im freien Amidin an das Proton, so liegt Bindungstyp III vor. Bei kovalenter M-N-Bindung findet man hier verschiedene Abstände für die N-C(R') und die N=C(R') Bindungen. Der N-C-N Winkel weicht nur wenig von den idealen 120° ab.

Dieser Bindungstyp wird nur sehr selten realisiert und auch nur, wenn das Metall sterisch gut abgeschirmt ist. Dies ist beispielsweise im Bis(μ_2 -Chloro)-Dichloro-Dioxo-Bis(N,N'-Diisopropylbenzamidinato)-Di-Vanadium^[11] (Abbildung 1.4) oder im Mischkristall Kalium(thf)₃N,N'-bis-2,6-diisopropylphenylethylamidinat mit N,N'-Bis-2,6-diisopropylphenylethylamidin **22** (Abbildung 1.5, siehe auch Kapitel 8.2.1, Seite 176) der Fall.

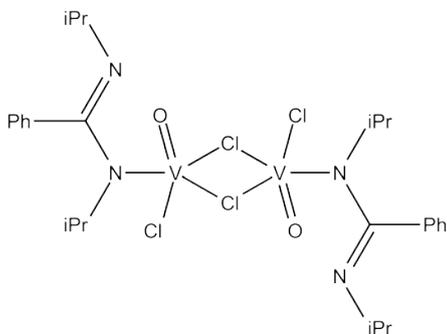


Abbildung 1.4: Bis(μ_2 -Chloro)-Dichloro-Dioxo-Bis(N,N'-Diisopropylbenzamidinato)-Di-Vanadium

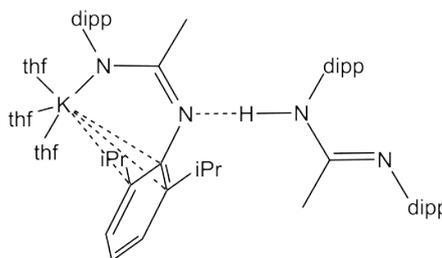


Abbildung 1.5: K(thf)₃Dippea · HDippea

1.3 Bekannte Amidinate der Elemente der Gruppe 13

Röntgenographisch wurden die ersten Amidinate von Elementen der Gruppe 13 1978 von Hausen et al. beschrieben.^[12] Es handelt sich um Amidinate vom Bindungstyp II (siehe Kapitel 1.2, Seite 3) des Galliums und des Aluminiums, genauer gesagt um Dimethylaluminum-N,N'-dimethylethylamidinat und Dimethylgallium-N,N'-dimethylethylamidinat. Diese liegen als isostrukturelle Dimere vor, die unter Bildung eines gewellten Achtrings aus Trimethylgallium bzw. -aluminium und einem Äquivalent N,N'-Dimethylethylamidin unter Abspaltung von Methan entstehen (Abbildung 1.6).

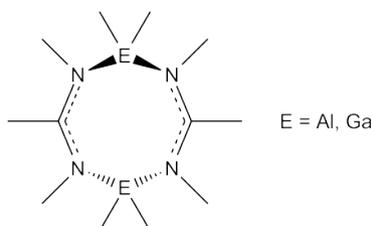


Abbildung 1.6

Dann war es um die Chemie der Amidinate der Gruppe 13 lange still, bis 1994 die Kristallstrukturanalyse des ersten Boramidinats von Geoffroy et al. veröffentlicht wurde.^[13] Es entstand unerwartet bei der Reaktion von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3]^+\text{BCl}_4^-$ mit 1.1 eq. Ditertbutylcarbodiimid und 2.2 eq. Et_3N in Dichlormethan (Abbildung 1.7).

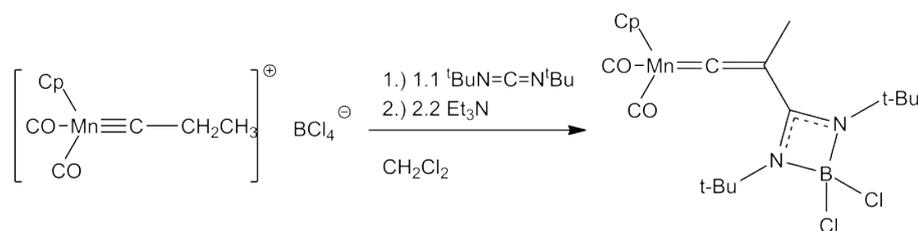


Abbildung 1.7

1996 erhielten Richeson et al. auf der Suche nach neuen Ausgangsstoffen für Halbleiter das erste Indiumamidinat vom Bindungstyp I durch Salzeliminierung aus Indium(III)chlorid und zwei Äquivalenten Lithiumdicyclohexylneopentylamidinat (Abbildung 1.8, links).^[14]

Kurz darauf beschrieb dieselbe Arbeitsgruppe ein Chloroindiumamidinat vom Bindungstyp II. Es besteht aus zwei Indiumatomen im nichtbindenden Abstand von 3.142(5) Å, die über insgesamt vier verbrückende Dicyclohexylmethylamidinate verbunden sind und jeweils ein Chloratom am Indium tragen (Abbildung 1.8, rechts).^[15]

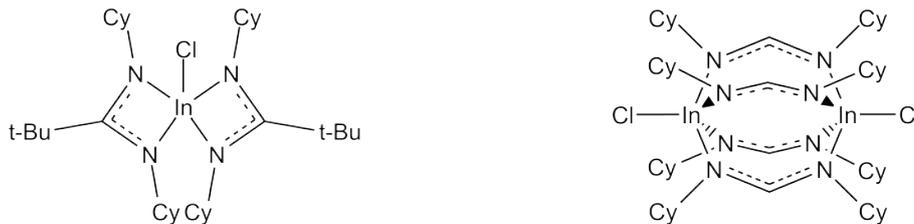


Abbildung 1.8

Im selben Jahr publizierten Wallbridge et al. die ersten Alkylgalliumamidinate vom Bindungstyp I. Diese wurden durch eine Säure-Base-Reaktion aus dem freien Amidin und Methylgallium unter Methanabspaltung hergestellt. Hierbei entstanden je nach Stöchiometrie Mono-, Bis- und Trisamidinatogalliumverbindungen (Abbildung 1.9).^[16]

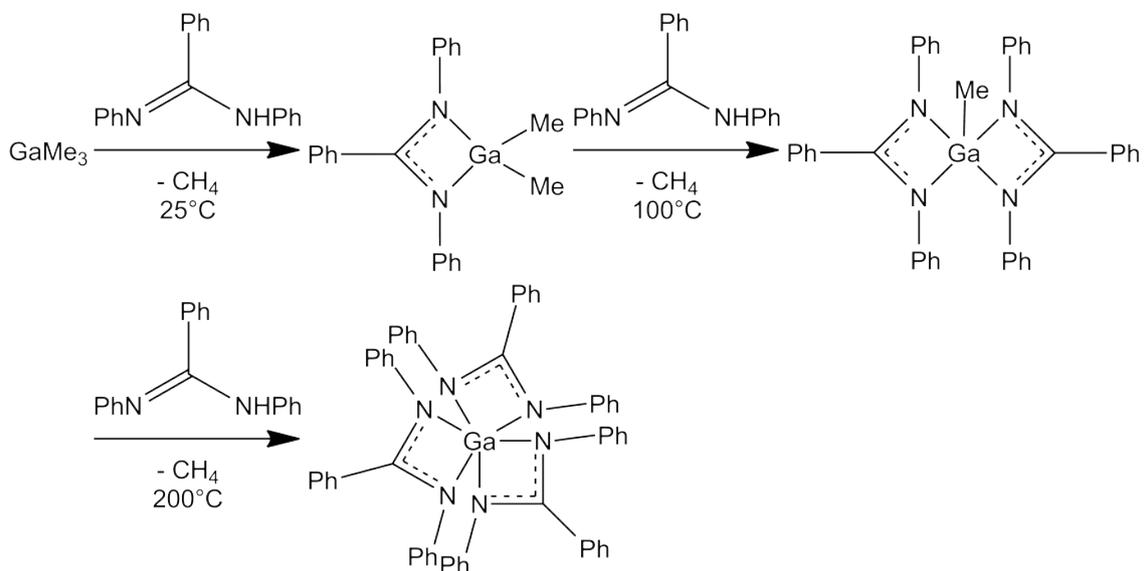


Abbildung 1.9

Ein Jahr später beschrieben Jordan et al. die ersten Dialkyl- und Dichloroaluminiumamidinate vom Bindungstyp I. Sie entstehen entweder direkt durch die Insertion von Carbodiimiden in eine Aluminium-Kohlenstoff-Bindung oder mittels Salzelimierung aus Aluminium(III)chlorid und einem Lithiumamidinat mit anschließender Alkylierung (Abbildung 1.10).^[17]

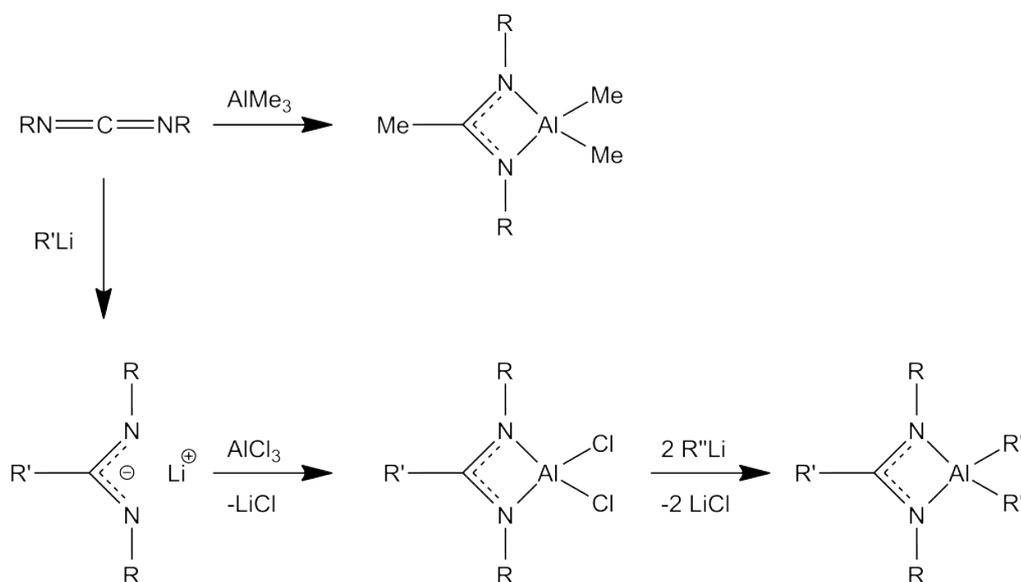


Abbildung 1.10

Nachdem sich alle vorangegangenen Untersuchungen auf Elemente der Gruppe 13 in der Oxidationsstufe +III beschränkt haben, gelang der Arbeitsgruppe Uhl 1999 die Synthese eines amidinatverbrückten Digallans vom Bindungstyp II. Hierfür wird zunächst $\text{Ga}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ mit zwei Äquivalenten Essigsäure behandelt. Dabei entsteht ein di- μ -acetatverbrücktes Digallan, welches zunächst mit einem und dann einem weiteren Äquivalent Lithium-N,N'-diphenylbenzamidinat umgesetzt wird. Dabei werden die beiden verbrückenden Acetate sukzessive durch verbrückende Amidinate ausgetauscht (Abbildung 1.11).^[18]

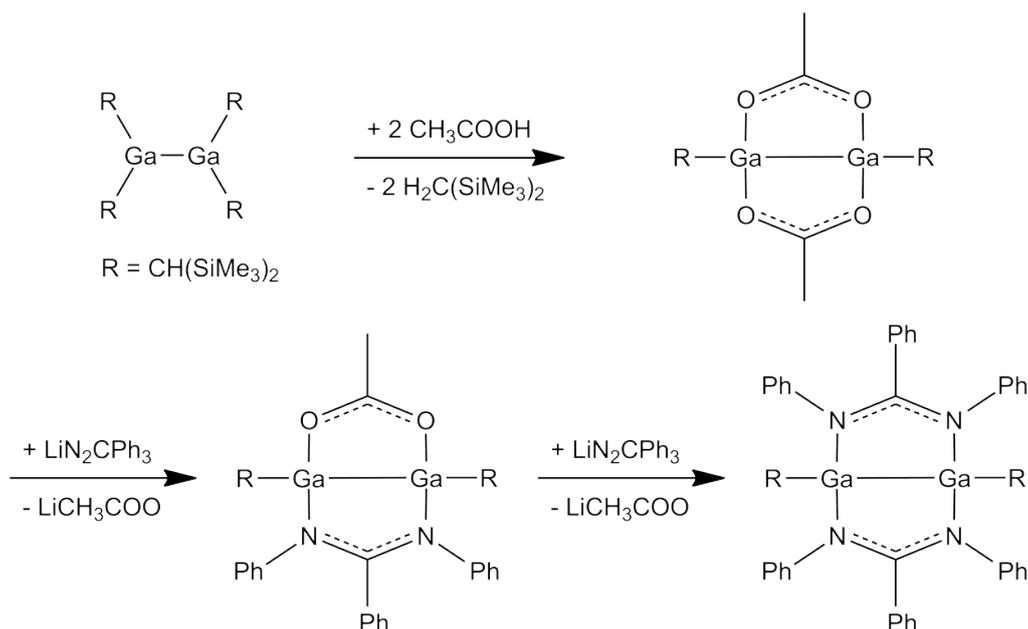


Abbildung 1.11

Im gleichen Jahr übertrugen Jordan et al. ihre Arbeiten auf Gallium und stellten mittels Salzelimination aus Gallium(III)chlorid und einem Äquivalent verschiedener Lithiumamidinate Dichlorogalliumamidinate her, welche durch Grignard- oder Organolithiumreagenzien zu Dialkylgalliumamidinaten umgesetzt werden konnten (Abbildung 1.12).^[19]

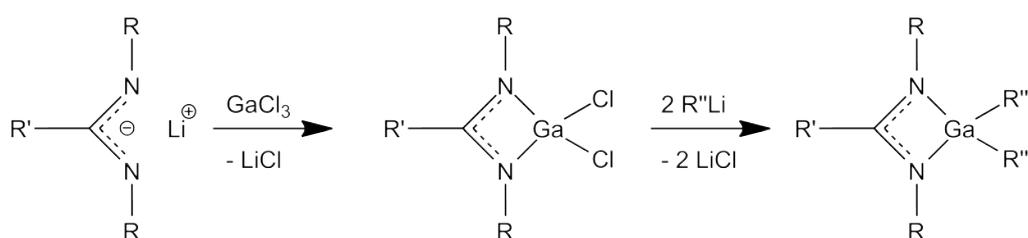


Abbildung 1.12

Mittels $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ gelang ihnen dann im Jahr 2000 die Synthese und Kristallisation von kationischen Gallium- bzw. Aluminiumamidinatkomplexen^[20]. Hierfür wurden Methyltrielamidinate verwendet, die ein Methylanion abspalten und Ph_3CCH_3 und das entsprechende Trielamidinatkation bilden. Diese Kationen werden durch ein weiteres Methyltrielamidinat komplexiert, so dass am Triel auch weiterhin die Koordinationszahl vier vorliegt. Die Zugabe eines geeigneten Donors, wie

NMe_2Ph , bewirkt die Freisetzung des komplexierenden Methyltrielamidinats (Abbildung 1.13).

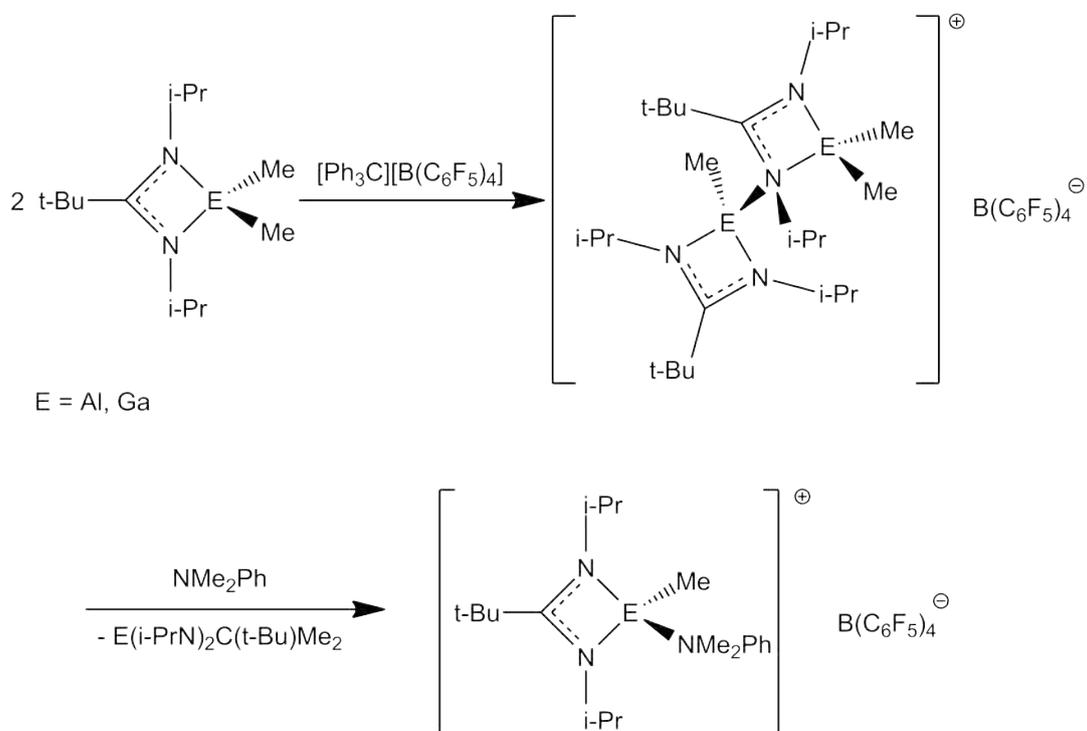


Abbildung 1.13

2002 gelang Coles et al. durch die Reaktion von 1,4-Dilithiumbenzol mit zwei Äquivalenten Diisopropylcarbodiimid und der anschließenden Umsetzung mit Dimethylaluminiumchlorid die Herstellung eines verbrückten Tetramethyldialuminiumdiamidinats (Abbildung 1.14).^[21]

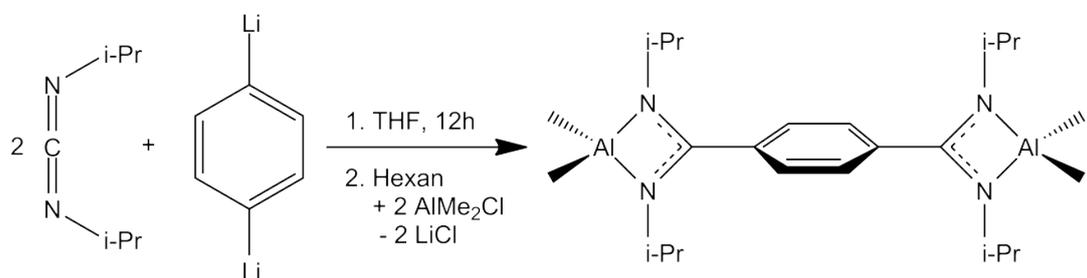


Abbildung 1.14

2004 veröffentlichten Hagadorn et al. weitere Beispiele für zweikernige Bis(amidinat)-dialuminiumkomplexe (Abbildung 1.15).^[22]

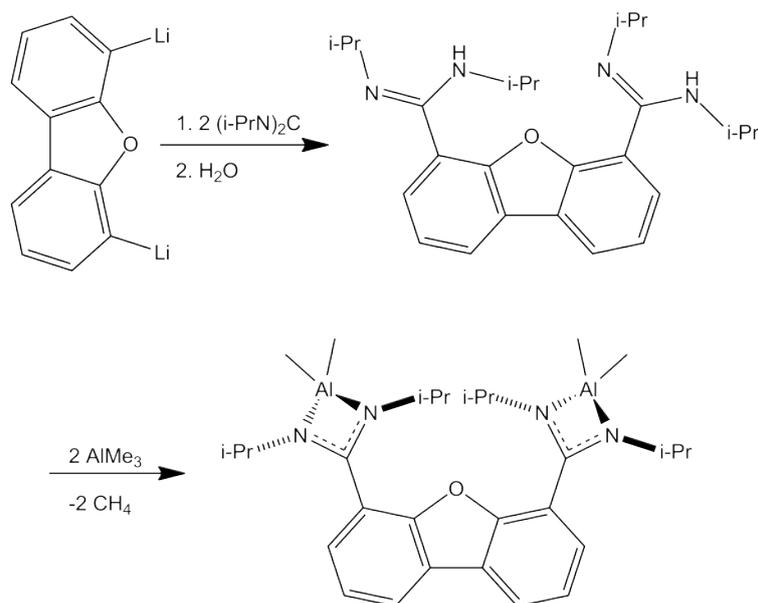


Abbildung 1.15

Im selben Jahr stellten Jones et al. das erste amidinatstabilisierte Indiumhydrid aus Lithiumindiumhydrid und zwei Äquivalenten Bis(2,6-Diisopropylphenyl)formamidin her. Im Gegensatz zum hochempfindlichen Lithiumindiumhydrid bleibt dieses Indiumhydrid als Feststoff sogar nach einer Woche an Luft stabil.^[23] 2005 wurden diese Arbeiten erfolgreich auf Gallium und Aluminium übertragen (Abbildung 1.16).^[24] Cowley et al. stellten im selben Jahr eine Reihe von Boramidinaten durch

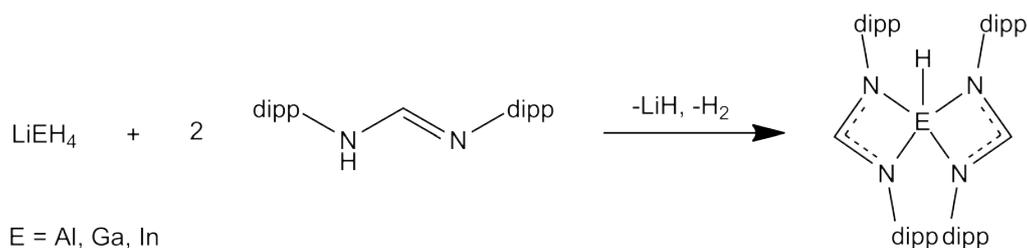


Abbildung 1.16

1. Salzeliminierung aus Lithiumamidinaten und Borhalogeniden,
 2. Insertion von Carbodiimiden in eine Bor-Kohlenstoffbindung (hier in eine Bor-Ferrocen-Bindung) und
 3. die Elimination von Trimethylsilylhalogeniden aus N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin mit Borhalogeniden
- her (Abbildung 1.17).^[25]

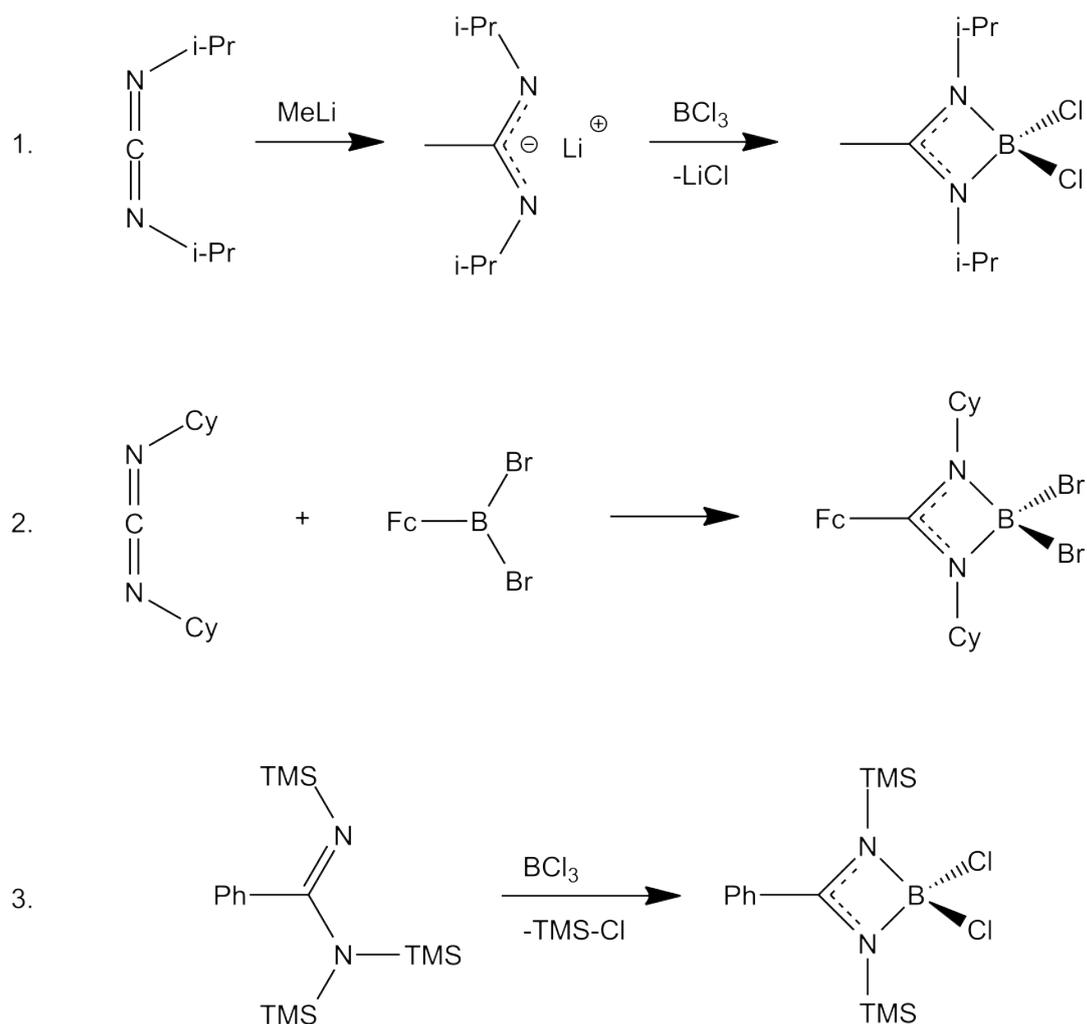


Abbildung 1.17

Bei diesen Untersuchungen konnten sie ein Zwischenprodukt bei der Insertion von Dicyclohexylcarbodiimid in die Bor-Kohlenstoffbindung in Phenylbordichlorid isolieren und röntgenographisch charakterisieren. Es entstand beim Zusammengeben der beiden Edukte in Hexan bei Raumtemperatur. Ein Stickstoffatom des Carbodiimids koordiniert an das jetzt tetraedrisch umgebene Bor des BPhCl_2 . Erst beim Erhitzen in Toluol entsteht das Amidinat (Abbildung 1.18).^[26]

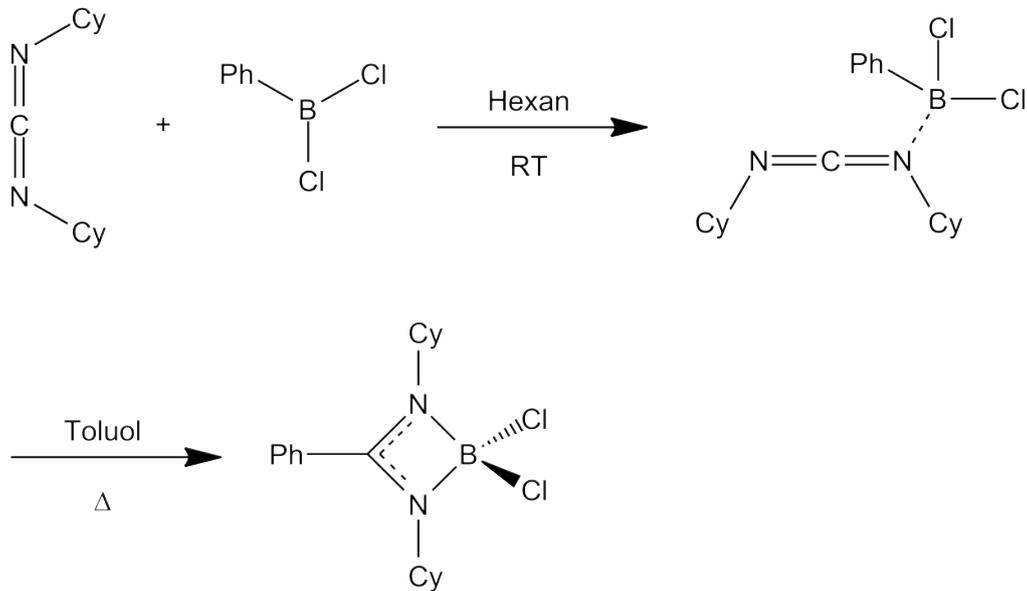


Abbildung 1.18

Ebenfalls 2005 veröffentlichten Jones et al. die Synthese von zwei Galliumamidinaten vom Bindungstyp I mit Gallium in der Oxidationsstufe $+II$ ^[27]. Dieses gelang durch die Verwendung der sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenylgruppen (dipp) an den beiden Stickstoffen des Amidinats und des Digallans $Ga_2I_4(NHCy_2)_2$ bzw. des Green'schen „GaI“^[28] als Galliumquelle (Abbildung 1.19). Die Gallium-Gallium-Abstände messen 2.430(1) Å im $[GaI(dippN)_2CH]_2$ bzw. 2.451(2) Å im $[GaI(dippN)_2C^tBu]_2$.

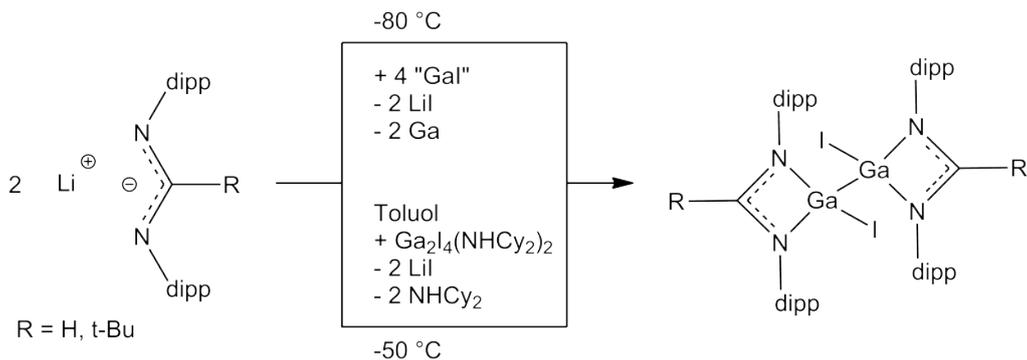


Abbildung 1.19

2006 beschrieben Jones et al. die ersten Aluminium-, Gallium- bzw. Indiumamidinate mit einer E-Fe-Bindung. Diese können aus Trielamidinatdihalogeniden mit $Na[FeCp(CO)_2]$ unter Salzeliminierung hergestellt werden (Abbildung 1.20).^[29]

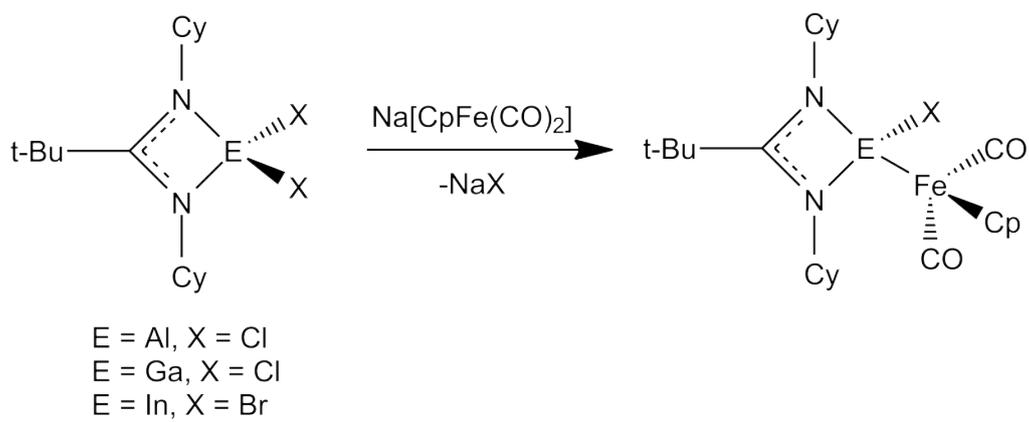


Abbildung 1.20

1.4 Subvalente Galliumhalogenide

Subvalente Galliumhalogenide haben sich in der Vergangenheit als Ausgangsmaterial zur Synthese von Clustern, Käfigen und Ringen bewährt. Die Halogenide eignen sich besonders zur Salzmetathese mit Alkalimetallreagenzien. Hierbei finden oft Disproportionierungsreaktionen statt, deren Produkte mit entsprechenden Reagenzien abgefangen werden können. Auf diesem Weg entstehen Verbindungen mit Gallium in der mittleren Oxidationszahl zwischen ± 0 und $+III$.^[30-32]

1.4.1 Gallium(II)halogenide

Beim einfachen Erhitzen von elementarem Gallium mit zwei Äquivalenten Gallium(III)chlorid auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol, bzw. auf $170\text{ }^\circ\text{C}$ in Substanz, entsteht das Salz $\text{Ga}^+\text{GaCl}_4^-$. Durch Zugabe von geeigneten Donoren wie 1,4-Dioxan oder Morpholin kommt es unter Synproportionierung zur Bildung von $(\text{Donor})\text{Cl}_2\text{Ga}-\text{GaCl}_2(\text{Donor})$. Diese Verbindung besitzt eine Gallium-Gallium-Bindung von $2.406(1)\text{ \AA}$ (Dioxan).^[33]

1.4.2 Gallium(I)halogenide

Gallium(I)halogenide sind bei Raumtemperatur metastabil. Erst bei Temperaturen ab $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 10^{-2} mbar liegt das Gleichgewicht der Reaktion von Galliummetall mit Halogenwasserstoff zu einem praktikablen Teil auf der Seite von GaX und H_2 . Schnöckel entwickelte eine Apparatur, die die Erzeugung von GaX aus Galliummetall und Halogenwasserstoff ermöglicht. Hierbei wird das $1000\text{ }^\circ\text{C}$ heiße Gasgemisch auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschreckt und mit einem koordinierenden Lösungsmittel, z.B. THF, kokondensiert.^[34] Die entstehende Lösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit beliebigen Reagenzien umgesetzt. Auf diese Weise konnte 2001 unter Verwendung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ der bislang größte Galliumcluster mit 84 Galliumatomen ($\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}^{4-}$) erzeugt werden.^[35]

Leider steht diese Apparatur nur sehr wenigen Chemikern zur Verfügung. Glücklicherweise entdeckten Green et al. 1990 eine Alternative.^[28] Dazu werden Galliummetall und elementares Iod im Atomverhältnis 1:1 in Toluol unter Argon mit Ultraschall behandelt. Hierbei entsteht das Green'sche „GaI“. Die Anführungszeichen sollen verdeutlichen, dass es sich nicht um eine stöchiometrische Verbindung von Ga^+ und I^- handelt, sondern um ein Gemisch von verschiedenen Galliumsubhalogeniden. „GaI“ ist ein grünes Pulver, das in sämtlichen bislang getesteten

Lösungsmitteln unlöslich ist. In donorhaltigen Lösungsmitteln findet eine sofortige Disproportionierung statt. Jones et. al. konnten bei solchen Disproportionierungen durch die Verwendung verschiedener stickstoff- und phosphorhaltiger Donoren mehrere Digallane isolieren (siehe auch Kapitel 3.1, Seite 64).^[36] Die Disproportionierung von „GaI“ kann man sich auch zunutze machen, indem man dem Reaktionspartner ein donorhaltiges Lösungsmittel beifügt, um ein Disproportionierungsprodukt mit Gallium in einer mittleren Oxidationsstufe zwischen ± 0 und $+I$ abzufangen.^[37] Bei der Ramanspektroskopie von „GaI“ konnte $[\text{Ga}]_2[\text{Ga}_2\text{I}_6]$ als Hauptbestandteil eines Gemisches von Galliumsubiodiden ausgemacht werden.^[37]

Aber auch wenn die Zusammensetzung von „GaI“ nicht vollständig geklärt ist, so eignet sich dieses grüne, unlösliche, luftempfindliche Pulver doch hervorragend als Quelle für Gallium(I)verbindungen.

Die älteste Syntheseroute für ein „GaI“ stammt von Corbett und McMullan. Diese erhitzten 1955 Gallium und Iod im Atomverhältnis 1:1 im Vakuum für drei Tage auf $350\text{ }^\circ\text{C}$.^[38] Simon et. al. konnten 1982 jedoch zeigen, dass das Pulverdiffraktogramm von Corbett und McMullans „GaI“ mit dem von Ga_2I_3 identisch ist.^[39]

Kapitel 2

Trigallane

2.1 Einleitung

Subvalente Galliumverbindungen wurden in den letzten Jahren ausgiebig untersucht. In den meisten Fällen bilden diese Verbindungen Cluster, Käfige oder Ringe.^[30–32,40] Für offenkettige Galliumverbindungen gibt es nur einige wenige Beispiele. Das erste Trigallan wurde 1997 in der Arbeitsgruppe Schnöckel entdeckt. Es entsteht bei der Behandlung von „Gal“ mit Triethylphosphan (Abbildung 2.1).^[41]

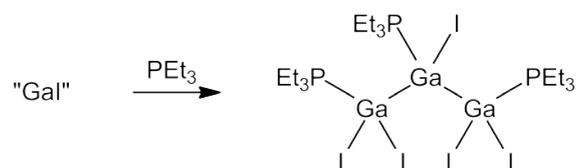


Abbildung 2.1: Isolation des ersten Trigallans

2001 beschrieben Linti et al. ein monoanionisches Trigallanat. Die Galliumatome sind linear angeordnet und nur die beiden terminalen Galliumatome tragen jeweils drei Triphenylgermanylsubstituenten. Dieses Trigallan kann auch als Addukt von zwei Einheiten $\text{Ga}(\text{GePh}_3)_3$ an ein Ga^- betrachtet werden (Abbildung 2.2).^[42]

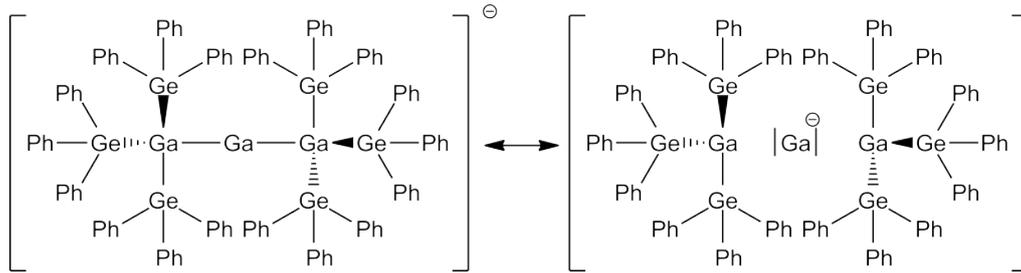


Abbildung 2.2: Mesomere Grenzformeln des linearen, anionischen Trigallans $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{GaGaGa}(\text{GePh}_3)_3^-$

Weniger hoch substituierte Trigallane bilden dreigliedrige Ringe, wie $(t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Ga}_3$ und $[\text{Aryl}_3\text{Ga}_3]^{2-}$ (Aryl = 2,6-Dimesitylphenyl) (Abbildung 2.3).^[43,44]

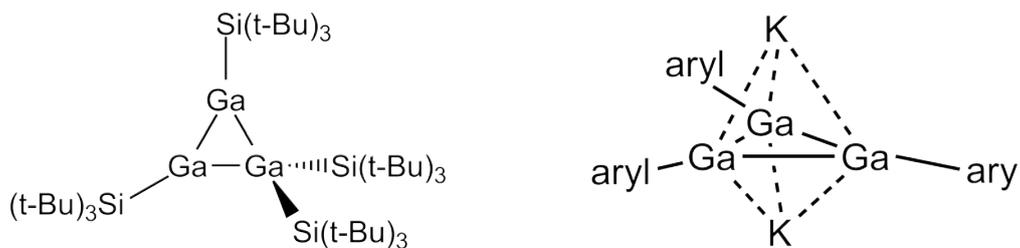


Abbildung 2.3: Dreigliedrige Galliumringverbindungen $(t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Ga}_3$ und $[\text{Aryl}_3\text{Ga}_3]^{2-}$ (Aryl = 2,6-Dimesitylphenyl)

Ein weiteres Trigallanat wurde 2003 von Jones et. al. entdeckt. Ausgehend von der anionischen, heterozyklischen Verbindung $[\{\text{CHNdipp}\}_2\text{Ga}]^-$ wurde durch Zugabe von Gallium(III)hydrid · Quinuklidin $[\{\text{CHNdipp}\}_2\text{Ga}-\text{GaH}_2-\text{Ga}\{\text{CHNdipp}\}_2]^-$ hergestellt

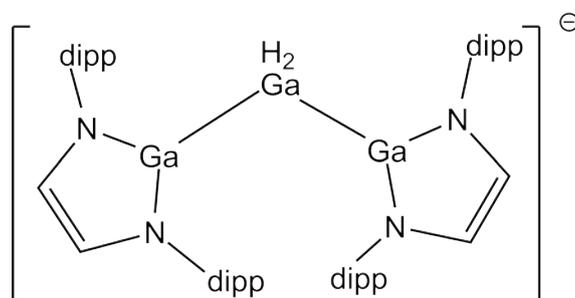


Abbildung 2.4: Abgewinkeltes, anionisches Trigallan

$(\text{Nacnac})\text{ClGa}-\text{GaCl}-\text{GaCl}(\text{Nacnac})$ und $(\text{Nacnac})\text{MeGa}-\text{GaMe}-\text{GaMe}(\text{Nacnac})$ konn-

ten von Fischer et al. durch oxidative Addition von GaCl_3 bzw. GaMe_3 an $\text{Ga}(\text{Nacnac})$ ($\text{Nacnac} = \text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{dipp})\}_2$) hergestellt werden (Abbildung 2.5).^[45]

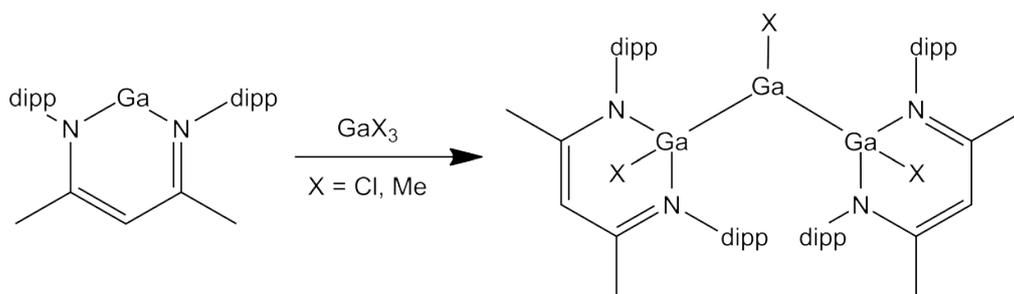


Abbildung 2.5: Synthese eines Trigallans durch Oxidative Addition

2.2 Synthese amidinatstabilisierter Trigallane

Galliumamidinate in niedrigeren Oxidationsstufen sind rar gesät. Bislang sind für die Oxidationsstufe +II vier Beispiele bekannt (Abbildung 2.6).^[18,27] Galliumamidinate in der Oxidationsstufe +I sind bislang unbekannt.

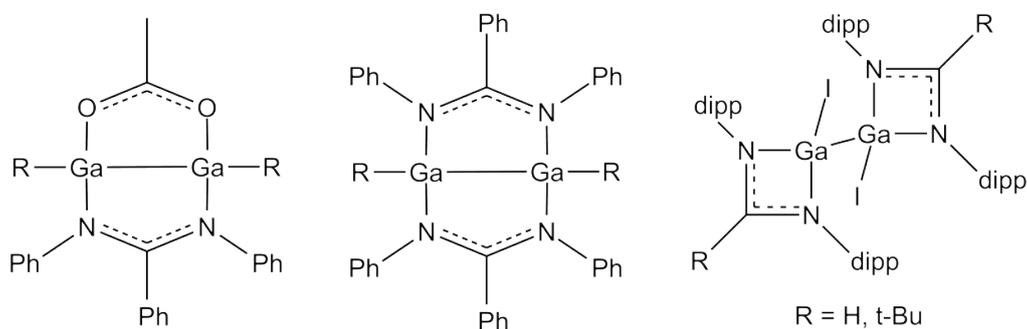


Abbildung 2.6: Bislang bekannte subvalente Galliumamidinate

Eine vielversprechende Quelle für subvalente Galliumverbindungen ist das oben genannte Green'sche „GaI“. Es wird in den meisten Reaktionen dieser Arbeit als Galliumquelle verwendet. Das für die Metathesereaktionen benötigte Lithiumamidinat wurde aus Carbodiimiden und Alkylolithiumreagenzien hergestellt (Abbildung 2.7).

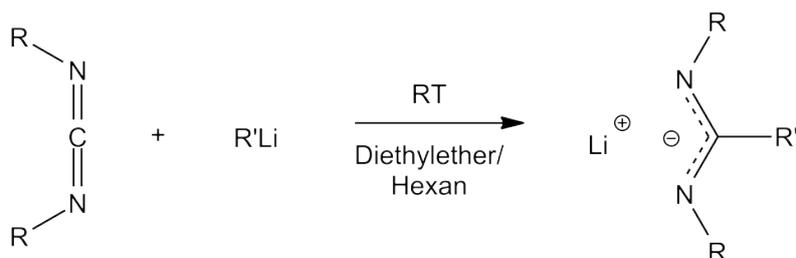


Abbildung 2.7

2.2.1 Umsetzung von „Gal“ mit LiDcna zu 1

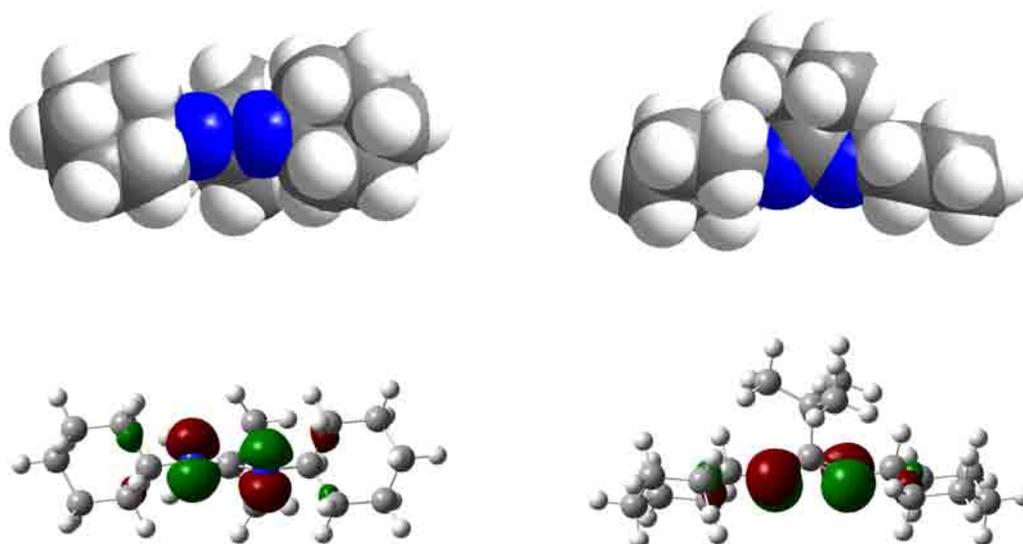


Abbildung 2.8: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von N,N'-Dicyclohexylneopentylamidinat von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

Bei der Umsetzung von „Gal“ mit Lithium-N,N'-dicyclohexylneopentylamidinat (LiDcna) im Stoffmengenverhältnis 5:3 in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließendem Auftauen über Nacht (Abbildung 2.9), entsteht eine braune Lösung mit einem weißen (Lithiumiodid) und einem grauen Niederschlag (Gallium).

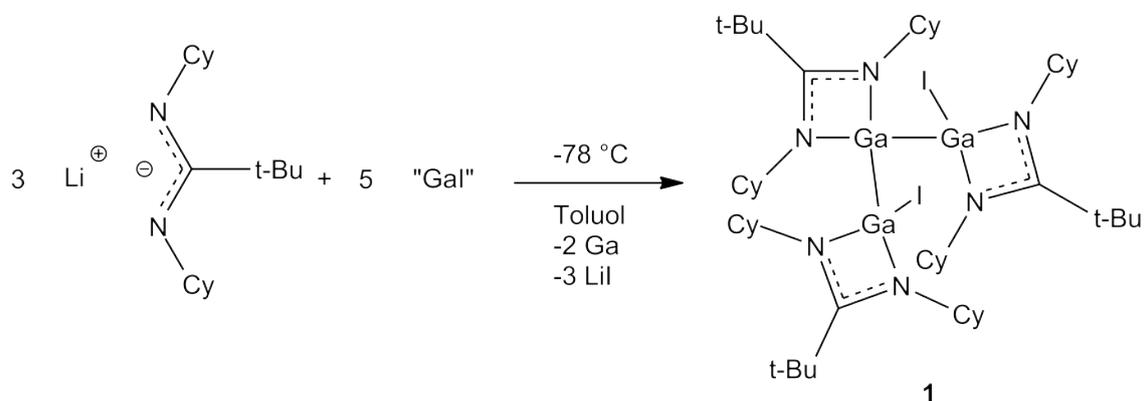


Abbildung 2.9: Synthese von 1

Das Auftreten von elementarem Gallium lässt auf eine Disproportionierung des „GaI“ schließen. Nach Abtrennen der Lösung und einigen Tagen der Lagerung bei Raumtemperatur, entstehen aus dieser farblose Kristalle von **1** in Ausbeuten von über 80 %. Durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel konnte **1** sowohl in Form lösungsmittelfreier Kristalle, als auch als Kokristallisate erhalten werden:

- rein (**1**)
- kokristallisiert mit Hexan (**1a**)
- kokristallisiert mit Toluol (**1b**)
- kokristallisiert mit Tetrahydrofuran (**1c**)

2.2.1.1 Röntgenstrukturanalyse von **1**

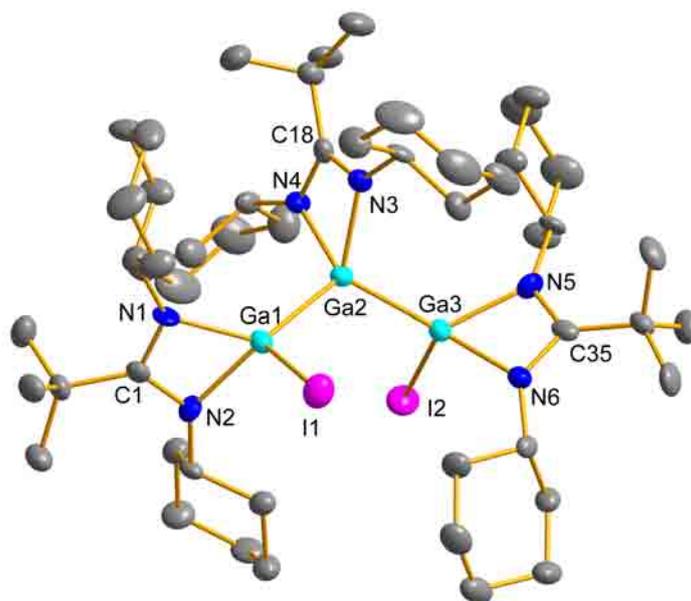


Abbildung 2.10: Molekülstruktur von **1**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

I1-Ga1 2.594(2), I2-Ga3 2.565(2), Ga1-Ga2 2.420(1), Ga2-Ga3 2.415(1), Ga1-N1 1.953(4), Ga1-N2 1.963(4), Ga2-N3 1.975(4), Ga2-N4 1.978(4), Ga3-N5 1.950(4), Ga3-N6 1.976(4); Ga3-Ga2-Ga1 122.2(1), N1-Ga1-N2 66.0(2), N1-Ga1-Ga2 127.9(2), N2-Ga1-Ga2 127.9(2), N1-Ga1-I1 105.5(2), N2-Ga1-I1 107.1(2), Ga2-Ga1-I1 113.3(1), N3-Ga2-N4 65.4(2), N3-Ga2-Ga3 114.0(2), N4-Ga2-Ga3 112.7(1), N3-Ga2-Ga1 114.5(2), N4-Ga2-Ga1 114.9(2), N5-Ga3-N6 66.5(2), N5-Ga3-Ga2 125.7(2), N6-Ga3-Ga2 126.7(2), N5-Ga3-I2 109.1(1), N6-Ga3-I2 109.1(1), Ga2-Ga3-I2 112.1(1), C1-N1-Ga1 93.7(3), C1-N2-Ga1 93.0(3), C18-N3-Ga2 94.8(3), C18-N4-Ga2 94.1(3), C35-N5-Ga3 93.7(3), C35-N6-Ga3 92.0(3), N1-C1-N2 107.2(4), N3-C18-N4 105.7(4), N5-C35-N6 107.7(4).

Die lösungsmittelfreie Verbindung **1** kristallisiert bei Raumtemperatur in Form von farblosen, triklinen Kristallen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus Toluol. Sie besteht aus einer Kette von drei Galliumatomen mit Abständen von 2.415(1) Å - 2.420(1) Å und einem Winkel von 122.2(1)°. Jedes Galliumatom ist über beide Stickstoffatome an ein Dicyclohexylneopentylamidinat gebunden (1.950(4) Å - 1.978(4) Å). Die endständigen Galliumatome mit der Oxidationszahl +II vervollständigen ih-

re verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre mit je einem Iodatome, in typischem Ga-I-Abstand von 2.594(1) Å - 2.565(1) Å. Die Bisswinkel der angebundenen Amidinatgruppen sind innerhalb der Standardabweichung gleich (66.3(2)°). Durch die Ga-N-Bindung weicht der NCN-Winkel mit durchschnittlich 107.5(4)° signifikant vom idealen 120°-Winkel für dreifach koordinierte Kohlenstoffatome ab. Der an das zentrale Galliumatom (Oxidationszahl +I) gebundene Amidinatrest verhält sich leicht anders, da sowohl der Bisswinkel mit 65.3(2)° und der NCN-Winkel mit 105.7(4)° etwas spitzer sind. Der Torsionswinkel I1-Ga1-Ga3-I2 beträgt 125.1(1)°.

2.2.1.2 Röntgenstrukturanalyse von **1a**

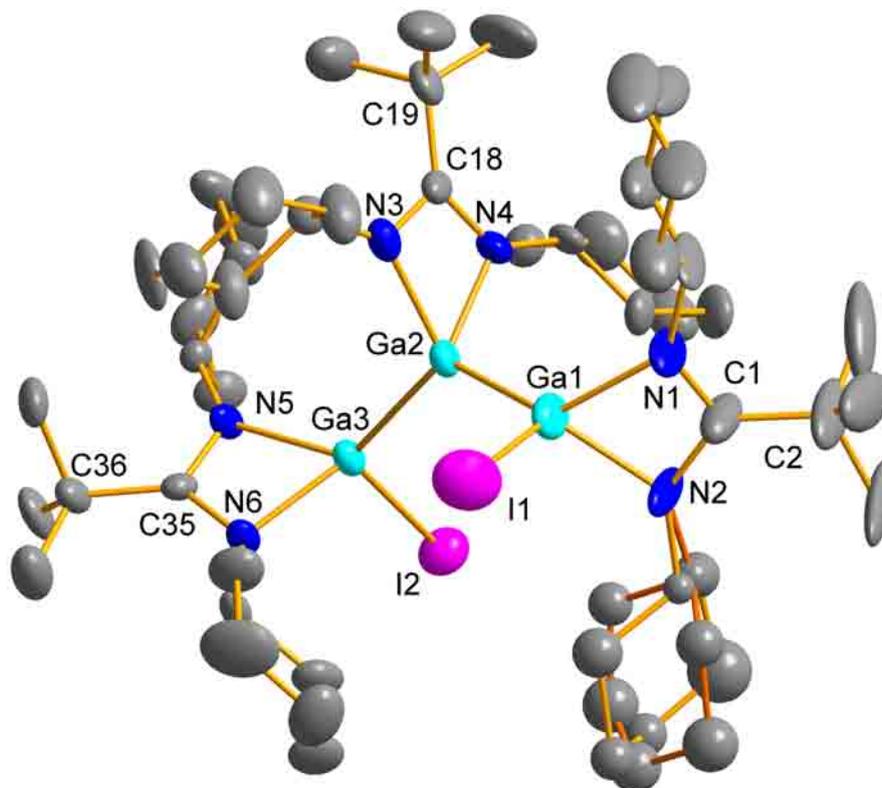


Abbildung 2.11: Molekülstruktur von **1a**. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

I1-Ga1 2.592(2), I2-Ga3 2.581(2), Ga1-Ga2 2.430(2), Ga2-Ga3 2.424(2), Ga1-N1 1.972(5), Ga1-N2 1.977(5), Ga2-N3 1.959(5), Ga2-N4 1.954(5), Ga3-N5 1.977(4), Ga3-N6 1.971(4), N1-C1 1.279(8), N2-C1 1.380(8), N3-C18 1.339(8), N4-C18 1.311(7), N5-C35 1.340(7), N6-C35 1.346(7), C1-C2 1.541(10), C18-C19 1.507(8), C35-C36 1.508(8);
 Ga3-Ga2-Ga1 124.7(1), N1-Ga1-N2 66.3(2), N4-Ga2-N3 64.4(2), N6-Ga3-N5 66.6(2), C1-N1-Ga1 93.9(4), C1-N2-Ga1 90.6(4), C18-N3-Ga2 95.3(4), C18-N4-Ga2 96.5(4), C35-N5-Ga3 92.8(3), C35-N6-Ga3 92.9(3), N1-C1-N2 108.7(6), N4-C18-N3 103.8(5), N5-C35-N6 107.5(4), N1-Ga1-Ga2 124.7(2), N2-Ga1-Ga2 125.7(2), N1-Ga1-I1 107.8(2), N2-Ga1-I1 108.0(2), Ga2-Ga1-I1 114.9(1), N4-Ga2-Ga3 113.7(2), N3-Ga2-Ga3 113.7(2), N4-Ga2-Ga1 112.4(2), N3-Ga2-Ga1 112.8(2), N6-Ga3-Ga2 125.5(2), N5-Ga3-Ga2 125.2(2), N6-Ga3-I2 107.7(2), N5-Ga3-I2 108.6(2), Ga2-Ga3-I2 114.3(1).

Aus der Hexanfraktion kristallisiert **1** zusammen mit einem Lösungsmittelmolekül pro Einheit **1** in Form von farblosen, triklinen Kristallen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die

Gallium-Gallium-Abstände weichen nicht signifikant von denen in **1** ab, der Ga-Ga-Ga-Winkel ist hier mit $124.7(1)^\circ$ um 2.5° stumpfer. Die Gallium-Stickstoff-Abstände bewegen sich im Bereich von $1.954(5)$ Å bis $1.977(5)$ Å und weichen somit nicht von denen in **1** ab. Die Gallium-Iod-Abstände und die Bisswinkel der Amidinate sind ebenfalls gleich, einschließlich der Abweichung im zentralen Amidinat, dessen Bisswinkel um 2° spitzer ist, als der in den terminalen Amidinaten. Der Torsionswinkel I1-Ga1-Ga3-I2 beträgt $126.0(1)^\circ$ und ist damit nahezu identisch mit dem im lösungsmittelfreien **1** mit $125.1(1)^\circ$. Die beiden Cyclohexylreste an N2 sind fehlgeordnet und daher mit jeweils halbem Besetzungsfaktor in die Verfeinerung einbezogen worden.

2.2.1.3 Röntgenstrukturanalyse von 1b

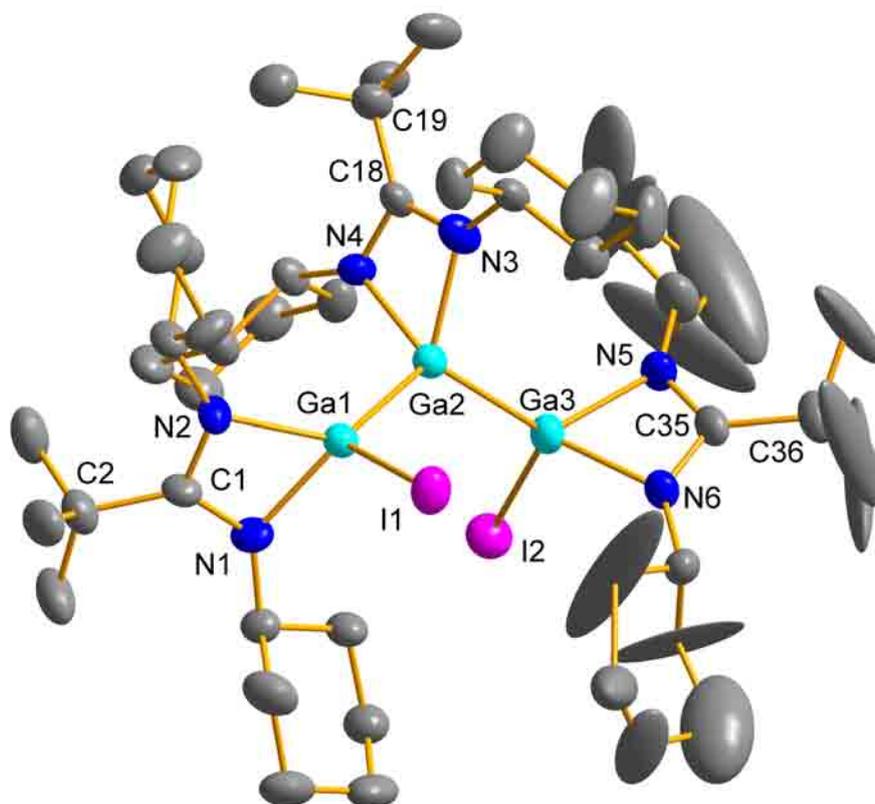


Abbildung 2.12: Molekülstruktur von **1b**. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

I1-Ga1 2.626(2), I2-Ga3 2.623(1), Ga1-Ga2 2.449(2), Ga2-Ga3 2.456(1), Ga1-N1 1.972(4), Ga1-N2 1.989(4), Ga2-N3 1.996(5), Ga2-N4 2.003(4), Ga3-N5 1.982(4), Ga3-N6 1.993(4), N1-C1 1.332(7), N2-C1 1.339(6), N3-C18 1.371(6), N4-C18 1.339(6), N5-C35 1.342(6), N6-C35 1.319(6), C1-C2 1.539(7), C18-C19 1.523(7), C35-C36 1.563(7);

Ga1-Ga2-Ga3 123.7(1), N1-Ga1-N2 65.7(2), N3-Ga2-N4 66.1(2), N5-Ga3-N6 66.3(2), C1-N1-Ga1 94.0(3), C1-N2-Ga1 93.1(3), C18-N3-Ga2 93.1(3), C18-N4-Ga2 93.8(3), C35-N5-Ga3 91.8(3), C35-N6-Ga3 92.0(3), N1-C1-N2 107.1(4), N4-C18-N3 107.1(4), N6-C35-N5 109.6(4), N1-Ga1-Ga2 122.1(2), N2-Ga1-Ga2 128.3(2), N1-Ga1-I1 109.3(2), N2-Ga1-I1 106.3(2), Ga2-Ga1-I1 115.4(1), Ga2-Ga3-I2 116.0(1), N3-Ga2-Ga1 114.0(2), N4-Ga2-Ga1 112.5(2), N3-Ga2-Ga3 113.2(2), N4-Ga2-Ga3 113.7(2), N5-Ga3-Ga2 123.3(2), N6-Ga3-Ga2 126.1(2), N5-Ga3-I2 108.2(2), N6-Ga3-I2 107.0(2).

Aus der Toluolfraction kristallisiert **1** zusammen mit einem Lösungsmittelmolekül pro Einheit **1** in Form von farblosen, triklinen Stäbchen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die drei Galliumatome schließen einen Winkel von $123.7(1)^\circ$ ein (1.5° stumpfer als im solventfreien **1**). Die Gallium-Gallium-Abstände sind mit $2.449(2) \text{ \AA}$ und $2.456(1) \text{ \AA}$ durchschnittlich 3.5 pm länger als im solventfreien **1**. Auch die Gallium-Iod-Abstände sind mit durchschnittlich $2.625(2) \text{ \AA}$ länger als in **1**, nämlich um 4.5 pm . Die Stickstoffatome der chelatisierenden Dicyclohexylneopentylamidatgruppen befinden sich in einem Abstand von $1.972(4) \text{ \AA}$ - $2.003(4) \text{ \AA}$ von den Galliumatomen entfernt. Das ist durchschnittlich 2.4 pm weiter als in **1**. Die Bisswinkel der Amidinatgruppen weichen nicht signifikant von denen im lösungsmittelfreien **1** ab. Der Torsionswinkel I1-Ga1-Ga3-I2 entspricht mit $126.1(1)^\circ$ dem in **1**.

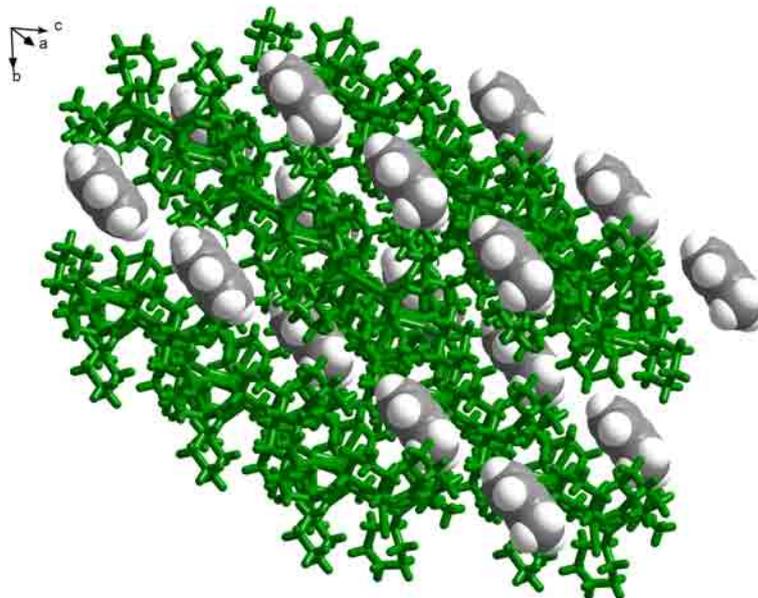


Abbildung 2.13: Die Toluolmoleküle nehmen Zwischenräume im entstehenden Gitter ein, ohne dass Abstände entstehen, die kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien sind.

Tritt man einen Schritt zurück und betrachtet das Gitter, das **1** zusammen mit den Toluolmolekülen bildet, so findet man keine intermolekularen Abstände, die kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien sind (Abbildung 2.13). **1b** kann also als Verdünnung von **1** aufgefasst werden. Diese Verdünnung erklärt auch die Abweichungen in den Abständen gegenüber **1**.

2.2.1.4 Röntgenstrukturanalyse von **1c**

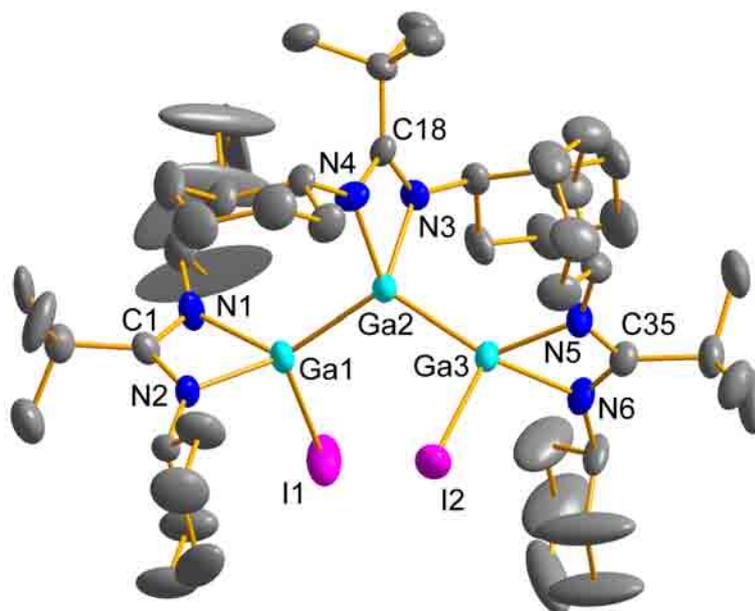


Abbildung 2.14: Molekülstruktur von **1c**. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

I1-Ga1 2.592(2), I2-Ga3 2.602(2), Ga1-Ga2 2.429(2), Ga2-Ga3 2.425(2), Ga1-N1 1.973(8), Ga1-N2 1.968(7), Ga2-N3 1.969(7), Ga2-N4 1.985(7), Ga3-N5 1.951(8), Ga3-N6 1.974(7), C1-N2 1.317(12), C1-N1 1.334(11), C18-N4 1.340(11), C18-N3 1.351(11), C35-N6 1.293(13), C35-N5 1.329(11);

Ga3-Ga2-Ga1 120.2(1), N2-Ga1-N1 66.2(3), N3-Ga2-N4 66.2(3), N5-Ga3-N6 65.4(3), C1-N1-Ga1 92.3(6), C1-N2-Ga1 93.1(5), C18-N3-Ga2 93.7(5), C18-N4-Ga2 93.4(5), C35-N5-Ga3 93.2(6), C35-N6-Ga3 93.3(6), N2-C1-N1 108.4(8), N4-C18-N3 106.7(7), N6-C35-N5 108.0(8), N2-Ga1-Ga2 127.9(2), N1-Ga1-Ga2 125.5(2), N2-Ga1-I1 106.4(2), N1-Ga1-I1 105.6(3), Ga2-Ga1-I1 115.2(1), N3-Ga2-Ga3 114.3(2), N4-Ga2-Ga3 115.0(3), N3-Ga2-Ga1 115.3(2), N4-Ga2-Ga1 114.2(2), N5-Ga3-Ga2 130.9(2), N6-Ga3-Ga2 130.1(3), N5-Ga3-I2 107.2(3), N6-Ga3-I2 106.4(3), Ga2-Ga3-I2 109.4(1).

Aus der THF-Fraktion kristallisiert **1c**. Diese farblosen Kristalle sind monoklin, Raumgruppe $P 2_1/n$, und beinhalten zwei THF-Moleküle pro **1**. Die Gallium-Gallium-Abstände weichen nicht signifikant von denen in **1** ab, der Ga-Ga-Ga-Winkel ist hier mit $120.2(1)^\circ$ um 2° spitzer. Die Gallium-Stickstoff-Abstände bewegen sich im Be-

reich von 1.951(8) Å bis 1.985(7) Å und weichen somit nicht von denen in **1** ab. Die Gallium-Iod-Abstände und die Bisswinkel der Amidinate sind ebenfalls gleich. Die Bisswinkel der angebondenen Amidinatgruppen sind innerhalb der Standardabweichung gleich ($66.3(2)^\circ$). Der einzige Unterschied kommt im Torsionswinkel I1-Ga1-Ga3-I2 zum Ausdruck: $125.1(1)^\circ$ im lösungsmittelfreien **1** und $87.9(1)^\circ$ in **1c**. Diese Verdrehung ändert das Dipolmoment der Verbindung (siehe auch Kapitel 2.2.1.6, Seite 31). Die ungewöhnlich geformten Rotationsellipsoiden in den Cyclohexylgruppen an N1 und N6 kommen durch die Überlagerung mehrerer Konformere zustande. Das weitere Auflösen der Fehlordnung verbessert die Struktur nicht, daher wurde zu Gunsten eines besseren Reflex/Parameter-Verhältnisses darauf verzichtet.

2.2.1.5 Spektroskopische Eigenschaften von **1**

1 wurde mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren wird dadurch erschwert, dass jedes Atom in den Cyclohexylresten ein anderes, aber ähnliches Signal liefert. Dadurch entsteht ein breites Signal von $\delta = 1.08 - 1.86$, das den 60 Wasserstoffatomen an den sekundären Kohlenstoffatomen in den Cyclohexylresten zuzuordnen ist. Die *tert*-Butylgruppen ergeben drei Singulets bei $\delta = 1.20, 1.21$ und 1.27 mit Intensitäten von jeweils neun H-Atomen. Gut zu erkennen sind die sechs H-Atome in *ipso*-Position in den Cyclohexylresten in Form eines Quintetts bei $\delta = 3.75$.

Das ^{13}C -NMR zeigt jeweils drei Signale für die Kohlenstoffatome in *meta*-Position bei $\delta = 25.3 - 25.9$, für die Kohlenstoffatome in *para*-Position bei $\delta = 26.7 - 26.8$, für die Kohlenstoffatome in *ortho*-Position $\delta = 35.1 - 36.2$ und für die *ipso*-Kohlenstoffatome bei $\delta = 53.7 - 55.8$. Die Methylgruppen der *tert*-Butylreste erscheinen als Gruppe von drei Signalen bei $\delta = 29.4 - 30.0$. Die quartären Kohlenstoffatome in den *tert*-Butylgruppen können den drei Signalen bei $\delta = 38.6 - 39.9$ zugeordnet werden. Die quartären Kohlenstoffatome in der N_2C -Gruppe erscheinen bei $\delta = 175.1$. Hier findet sich nur ein Signal, die beiden anderen werden vom Grundrauschen überlagert.

2.2.1.6 Quantenchemische Berechnungen an **1**

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit TURBOMOLE durchgeführt.^[46–55] Im Regelfall wurden RI-DFT-Rechnungen (**R**esolution of the **I**ntity **D**ensity **F**unctional **T**heory) mit dem BP86-Funktional und dem def2-SVP-Basissatz durchgeführt.

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **1** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

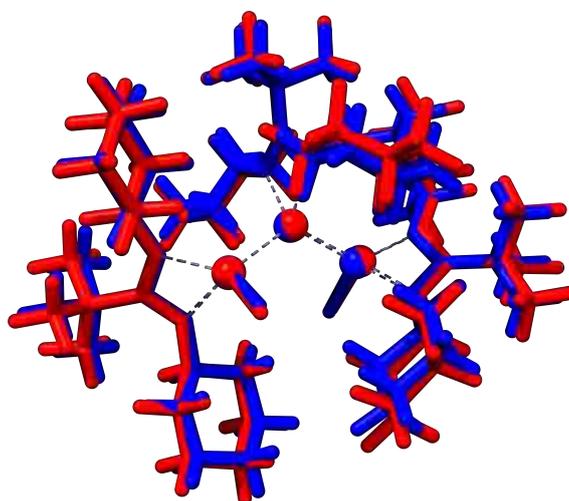


Abbildung 2.15: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.412 Å

Die Gallium-Gallium-Abstände der berechneten Struktur sind ca. 9 pm länger als die der experimentell ermittelten Struktur. Die restlichen Abstände verhalten sich ähnlich (Tabelle 2.1). Dies ist zum Einen dem allgemeinen Problem des BP86-Funktional zuzurechnen, dass Atomabstände generell zu lang werden. Zum Anderen finden die Berechnungen in der Gasphase statt und nicht in einem Kristallgitter. Die allgemeine Übereinstimmung zwischen der experimentellen und der berechneten Struktur ist mit $\text{RMSD} = 0.412 \text{ \AA}$ gut. Die größte Abweichung wird durch die Verlängerung des Gallium-Stickstoff-Abstands erzeugt, was die Substituenten als Ganzes verschiebt (Abbildung 2.15, besonders rechts und links).

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **1**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
I1-Ga1	2.594(2)	2.661	+6.7
I2-Ga3	2.565(2)	2.660	+9.5
Ga1-Ga2	2.420(1)	2.509	+8.9
Ga2-Ga3	2.415(1)	2.508	+9.3
Ga1-N1	1.953(4)	2.041	+8.8
Ga1-N2	1.963(4)	2.035	+7.2
Ga2-N3	1.975(4)	2.038	+6.3
Ga2-N4	1.978(4)	2.038	+6.0
Ga3-N5	1.950(4)	2.074	+12.4
Ga3-N6	1.976(4)	2.028	+5.2

Betrachtet man die Ladungsverteilung, so sieht man eine große, positiv geladene Wolke um die Kohlenstoffatome, abgesehen von den Methylkohlenstoffatomen (Abbildung 2.16 und Tabelle 2.2).

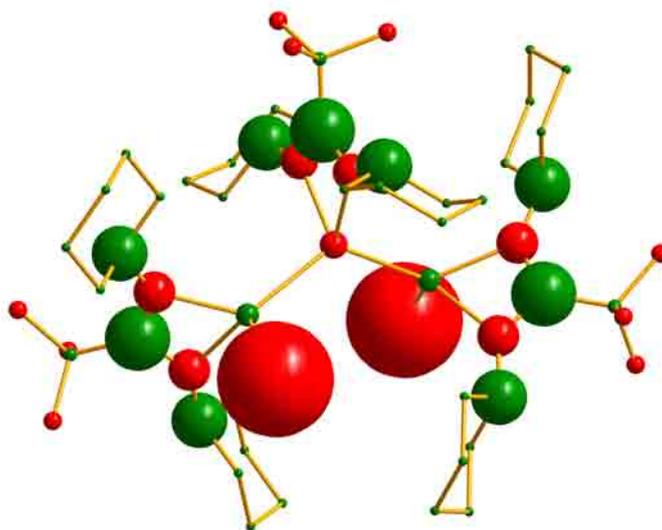


Abbildung 2.16: Ladungsverteilung in **1**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 e$.

Außerdem ergeben die Rechnungen eine negativ geladene Wolke um die Iodatome. Daraus resultiert ein Dipolmoment von 5.2 Debye. Zum Vergleich: Das polarste in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel (THF) hat Rechnungen auf dem selben Niveau zu Folge ein Dipolmoment von 1.7 Debye. Berechnet man das Dipolmoment von **1c** (**1**, kokristallisiert mit THF), so erhält man einen Wert von 8.3 Debye. Dies bietet eine mögliche Erklärung für den ungewöhnlichen Torsionswinkel in **1c**: die THF-Moleküle erzeugen ein elektrostatisches Feld, was das Trigallan dazu bewegt sich zu verdrehen, um so noch polarer zu werden.

Tabelle 2.2: **1**, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP, Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga (zentral)	-0.06	Ga-Ga	1.32, 1.33
Ga (terminal)	+0.04, +0.05	Ga-I	0.91
I	-0.25	Ga-N (terminal)	0.82 ... 0.84
N (zentral)	-0.08	Ga-N (zentral)	0.82, 0.83
N (terminal)	-0.09	N-C=N	1.62 ... 1.63
N-C=N	+0.13 ... +0.15		
N-C (- C) = N	+0.03		
N ₂ CC(CH ₃) ₃	-0.04 ... -0.03		
C ₆ H ₁₁ (<i>ipso</i> -C)	+0.10 ... +0.12		
C ₆ H ₁₁ (<i>restliche</i> -C)	+0.01 ... +0.03		
H	-0.02 ... +0.02		

Eine SEN von 1.32 für die Gallium-Gallium-Einfachbindung deutet auf eine überwiegend kovalente Bindung zwischen den Galliumatomen hin (Tabelle 2.2). Die SEN innerhalb der Amidinatgruppe liegen im typischen Bereich delocalisierter Bindungen. Das bestätigt, worauf die Äquivalenz der beiden Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände innerhalb der N₂C-Gruppe schon hinweist.

2.2.1.7 Dissoziationsenergien der Ga-Ga-Bindungen in 1

Die Dissoziationsenergien* bei homolytischer Spaltung von Gallium-Gallium-Bindungen sollen betrachtet werden. Im einfachen Beispiel des tetraedrischen $(\text{GaI}_2\text{OMe}_2)_2$ beträgt sie 214 kJ/mol (Abbildung 2.17). Die Dissoziationsenergie bei heterolytischer Spaltung beträgt 578 kJ/mol.

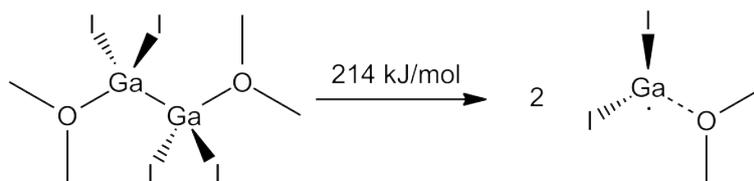


Abbildung 2.17

Die homolytische Spaltung einer Gallium-Gallium-Bindung in $\text{Ga}_3\text{Dcna}_3\text{I}_2$ liegt mit 220 kJ/mol in der selben Größenordnung (Abbildung 2.18).

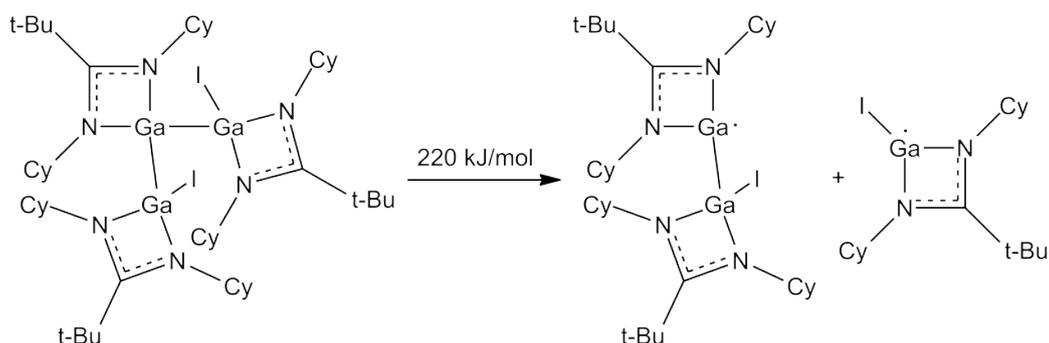


Abbildung 2.18

Die Spaltung der zweiten Bindung geht deutlich leichter von statten. Sie erfordert nur noch 98 kJ/mol (Abbildung 2.19).

Abbildung 2.20 bietet eine Erklärung für das Fehlen von isolierten Gallium(I)amidinaten. Die Bildung eines Trigallans aus einem Digallan und einem Gallium(I)amidinat ist um 88 kJ/mol begünstigt. Die Alkylreste spielen hierbei kaum eine Rolle, verwendet man HNC(H)NH^- als Substituent, so ergeben sich für die Bildung des Trigallans aus dem Digallan und einem Gallium(I)amidinat -92 kJ/mol. Die theoretische Insertion eines weiteren Gallium(I)amidinats in das Trigallan unter Bildung eines Tetragallans ergibt -85 kJ/mol, die Bildung des Pentagallans ergibt -80 kJ/mol (Abbildung 2.21).

*bezogen auf die totalen Energien

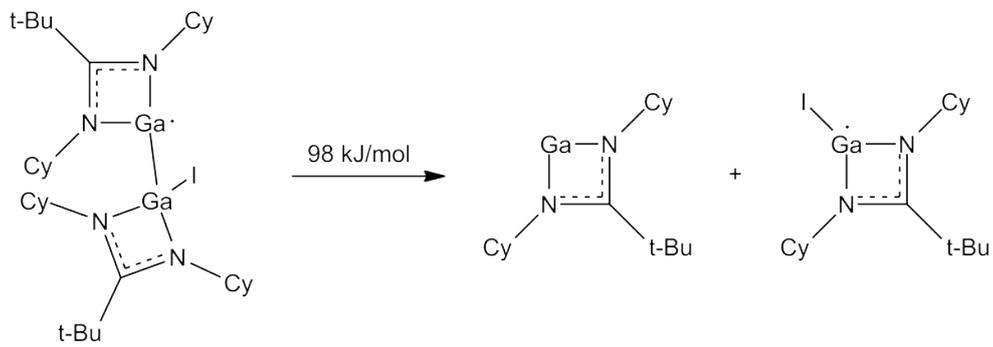


Abbildung 2.19

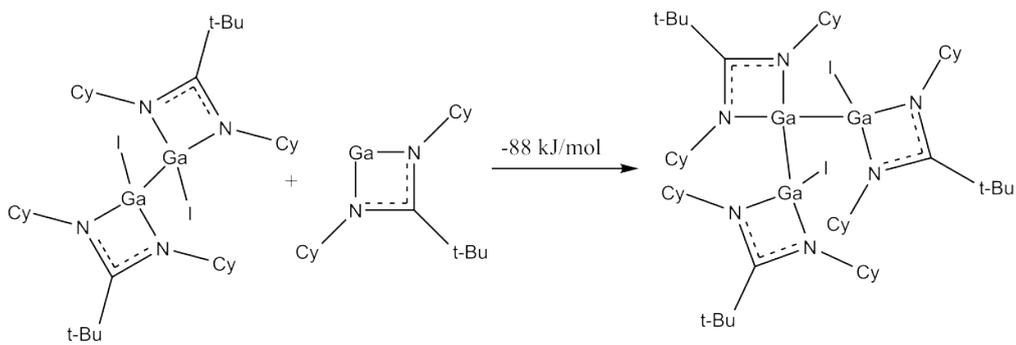


Abbildung 2.20

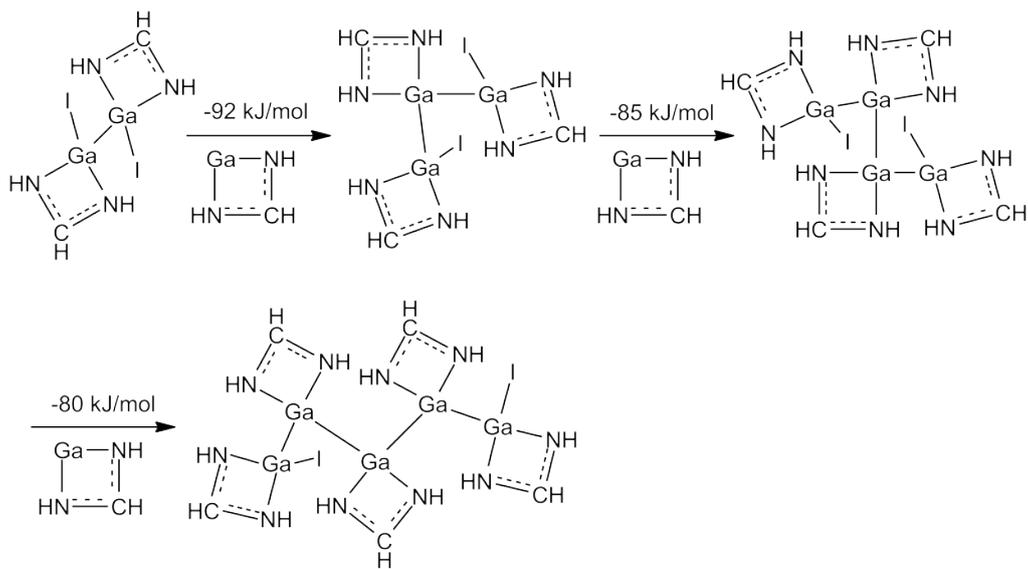


Abbildung 2.21

2.2.2 Umsetzung von „Gal“ mit LiDtbea zu **2**

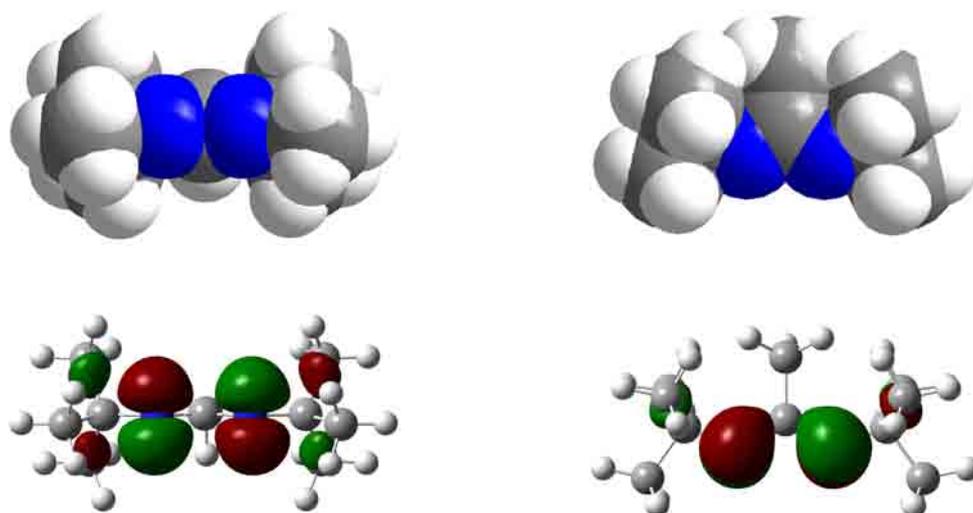


Abbildung 2.22: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von N,N'-Ditertbutylethylamidinat von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

N,N'-Ditertbutylethylamidinat (Dtbea) hat zwar ein um 35% kleineres Molekulgewicht als Dcna, doch sind die Stickstoffatome geringfügig stärker sterisch abgeschirmt. Aber auch dieses Amidinat ermöglicht den Aufbau eines Trigallans nach dem Vorbild von **1**.

Dazu wird „Gal“ mit LiDtbea im Stoffmengenverhältnis 5:3 in Toluol bei -78 °C umgesetzt (Abbildung 2.23). Man erhält am nächsten Tag eine rotbraun gefärbte Lösung mit metallischem und weißem Niederschlag (Gallium und Lithiumiodid). Aus der Lösung lässt sich **2** in Ausbeuten von über 80 % isolieren.

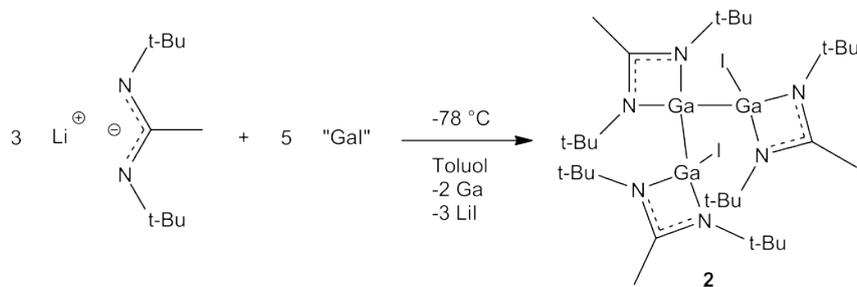


Abbildung 2.23: Synthese von **2**

2.2.2.1 Röntgenstrukturanalyse von **2**

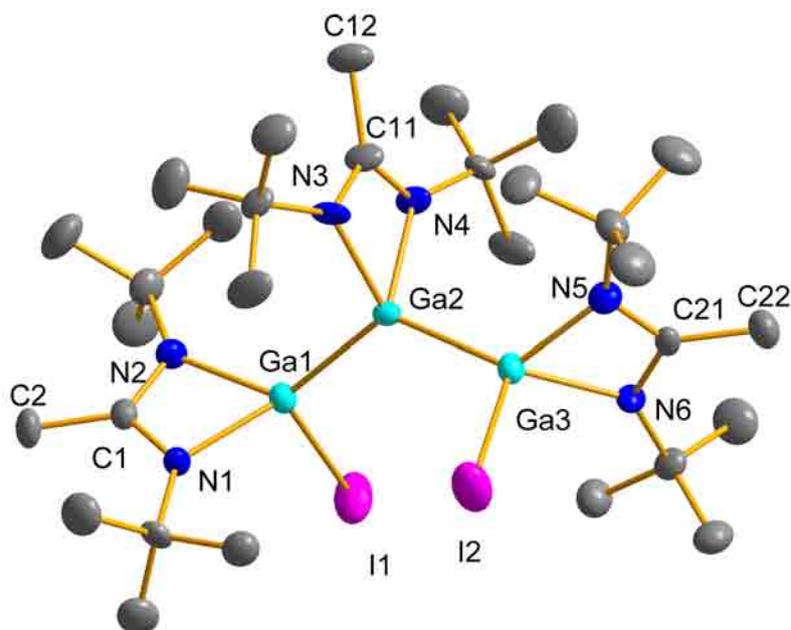


Abbildung 2.24: Molekülstruktur von **2**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

I1-Ga1 2.587(2), I2-Ga3 2.581(2), Ga1-Ga2 2.415(2), Ga2-Ga3 2.418(2), Ga1-N1 1.966(6), Ga1-N2 1.987(6), Ga2-N3 1.966(6), Ga2-N4 1.972(6), Ga3-N5 1.964(6), Ga3-N6 1.970(6), N1-C1 1.331(10), N2-C1 1.320(9), N3-C11 1.296(10), N4-C11 1.349(8), N5-C21 1.318(8), N6-C21 1.306(9), C1-C2 1.480(10), C11-C12 1.537(10), C21-C22 1.488(10);
 Ga1-Ga2-Ga3 127.6(1), N1-Ga1-N2 66.1(3), N3-Ga2-N4 66.3(2), N5-Ga3-N6 65.6(2), N1-Ga1-Ga2 129.4(2), N2-Ga1-Ga2 126.4(2), N1-Ga1-I1 104.8(2), N2-Ga1-I1 105.9(2), Ga2-Ga1-I1 114.5(1), N3-Ga2-Ga1 111.9(2), N4-Ga2-Ga1 111.7(2), N3-Ga2-Ga3 111.6(2), N4-Ga2-Ga3 111.7(2), N5-Ga3-Ga2 126.7(2), N6-Ga3-Ga2 129.7(2), N5-Ga3-I2 105.7(2), N6-Ga3-I2 104.7(2), Ga2-Ga3-I2 114.5(1), C1-N1-Ga1 92.8(5), C1-N2-Ga1 92.2(5), C11-N3-Ga2 93.3(4), C11-N4-Ga2 91.3(5), C21-N5-Ga3 92.7(5), C21-N6-Ga3 92.8(4), N2-C1-N1 108.8(6), N2-C1-C2 124.6(8), N1-C1-C2 126.5(7), N3-C11-N4 109.1(6), N3-C11-C12 126.3(6), N4-C11-C12 124.7(7), N6-C21-N5 108.7(6), N6-C21-C22 126.0(6), N5-C21-C22 125.2(7).

2 kristallisiert bei -18 °C aus Toluol in Form von farblosen, triklinen Plättchen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Genau wie **1** besteht **2** aus einer Kette von drei Galliumatomen. Die Gallium-Gallium-Abstände entsprechen denen in **1** (Ga1-Ga2 2.415(2) Å

und Ga2-Ga3 2.418(2) Å). Der eingeschlossene Winkel ist um 5.5° stumpfer als in **1** (127.6(1)°). Jedes Galliumatom ist über die beiden Stickstoffe des Substituenten an ein Dicyclohexylneopentylamidinat gebunden (1.964(6) Å - 1.987(6) Å). Die endständigen Galliumatome mit der Oxidationszahl +II vervollständigen ihre verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre mit je einem Iodatome, mit einheitlicherem Ga-I-Abstand als in **1** (I1-Ga1 2.587(2) Å, I2-Ga3 2.581(2) Å). Die Bisswinkel der Amidinatgruppen an die Galliumatome weichen nicht signifikant von denen in **1** ab (65.6(2)° - 66.3(2)°). Auch hier üben die Ga-N-Bindungen Zug auf die Stickstoffatome aus und so weicht der NCN-Winkel mit 108.9(6)° (durchsch.) signifikant vom idealen 120°-Winkel für dreifach koordinierte Kohlenstoffe ab. Die N₂CC-Gruppen in den Substituenten sind planar (Winkelsummen: 359.9° (C1), 360.1° (C11), 359.9° (C21)). Der Torsionswinkel I1-Ga1-Ga3-I2 beträgt -97.4(1)°. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände liegen mit 1.480(10) Å - 1.551(11) Å im typischen Einfachbindungsbereich.

2.2.2.2 Spektroskopische Eigenschaften von **2**

Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Methylwasserstoffatome der N-C(-CH₃)=N-Gruppen und die der *tert*-Butylgruppen als Gruppen von drei und sechs Singulets bei $\delta = 1.71 - 1.79$ und bei $\delta = 1.30 - 1.39$ in Intensitäten von 9 : 54. Die Vielzahl der Signale deutet auf wenig molekulare Dynamik von **2** hin.

Die ¹³C-NMR-Spektroskopie zeichnet ein ähnliches Bild. Die einzelnen ¹³C-Kerne resonieren in sich ähnelnden Multipletts. Die Methylkohlenstoffatome der N-C(-CH₃)=N-Gruppen findet man bei $\delta = 17.9 - 18.4$, die der *tert*-Butylreste bei $\delta = 31.8 - 32.3$. Die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen bzw. der Amidinatgruppe erscheinen bei $\delta = 50.7 - 51.7$ bzw. $\delta = 165.0 - 170.0$.

2.2.2.3 Quantenchemische Berechnungen an **2**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **2** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

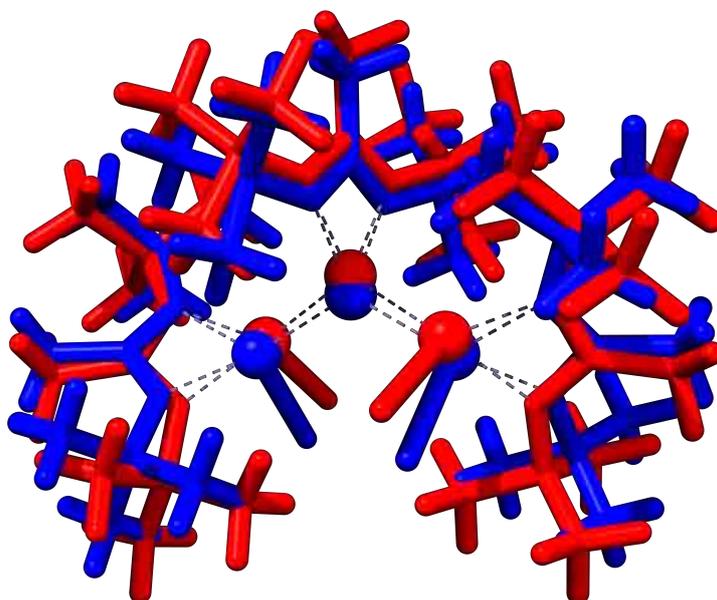


Abbildung 2.25: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.719 Å

Legt man die experimentelle und die berechnete Struktur übereinander, so deutet die RMSD von 0.719 Å auf Abweichungen hin. Diese stammen einerseits von den verlängerten Abständen (Tabelle 2.3), jedoch hauptsächlich von der Verkleinerung des Ga-Ga-Ga-Winkels um 2.8°. Diese Winkeländerung wirkt sich wegen des Strahlensatzes um so stärker aus, je weiter die Atome vom zentralen Galliumatom entfernt sind. Wie in Abbildung 2.25 zu sehen ist, wird der zentrale Amidinatsubstituent hauptsächlich verschoben, während die terminalen Substituenten verdreht werden.

Tabelle 2.3: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **2**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
I1-Ga1	2.587(2)	2.641	+5.4
I2-Ga3	2.581(2)	2.640	+5.9
Ga1-Ga2	2.415(2)	2.493	+7.8
Ga2-Ga3	2.418(2)	2.495	+7.7
Ga1-N1	1.966(6)	2.036	+7.0
Ga1-N2	1.987(6)	2.043	+5.6
Ga2-N3	1.966(6)	2.041	+7.5
Ga2-N4	1.972(6)	2.043	+7.1
Ga3-N5	1.964(6)	2.040	+7.6
Ga3-N6	1.970(6)	2.038	+6.8
N1-C1	1.331(10)	1.344	+1.3
N2-C1	1.320(9)	1.347	+2.7
N3-C11	1.296(10)	1.347	+5.1
N4-C11	1.349(8)	1.347	$\leq \sigma$
N5-C21	1.318(8)	1.347	+2.9
N6-C21	1.306(9)	1.345	+3.9

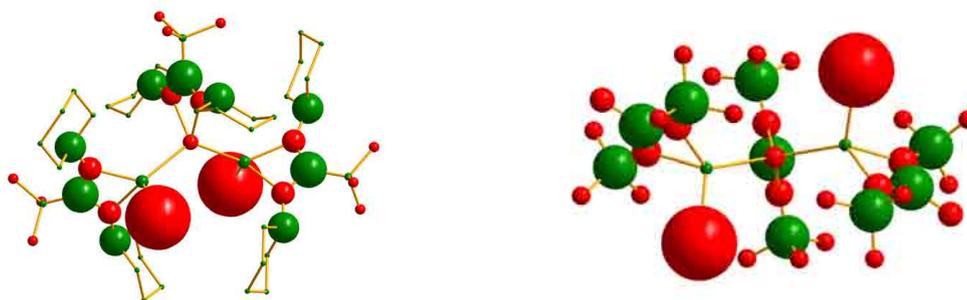


Abbildung 2.26: Ladungsverteilung in **1** (links) und **2** (rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 e$.

Die Bindungssituation entspricht im Wesentlichen der von **1**. Allerdings zeigt sich hier ein Unterschied zwischen Ethylamidinat und Neopentylamidinat. Im Neopentylamidinat ist das gesättigte Kohlenstoffatom der N_2C_2 -Gruppe positiv polarisiert, im Ethylamidinat ist es negativ polarisiert (Abbildung 2.26).

Die Gallium-Gallium-Bindung ist hier sogar noch ein wenig stärker als in **1** ($SEN = 1.35$) (Tabelle 2.4).

Tabelle 2.4: **2**, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP, Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga (zentral)	-0.07	Ga-Ga	1.35
Ga (terminal)	+0.04	Ga-I	0.92
N (zentral)	-0.09	Ga-N (zentral)	0.81
N (terminal)	-0.10 ... -0.09	Ga-N (terminal)	0.82 ... 0.83
I	-0.24	N-C=N	1.62 ... 1.63
N-C=N	+0.14 ... +0.15		
N_2CCH_3	-0.08		
NCMe ₃	+0.14		
NC(CH ₃) ₃	-0.07 ... -0.05		
H	± 0.00 ... +0.03		

2.2.3 Umsetzung von „GaI“ mit LiDipna zu 3

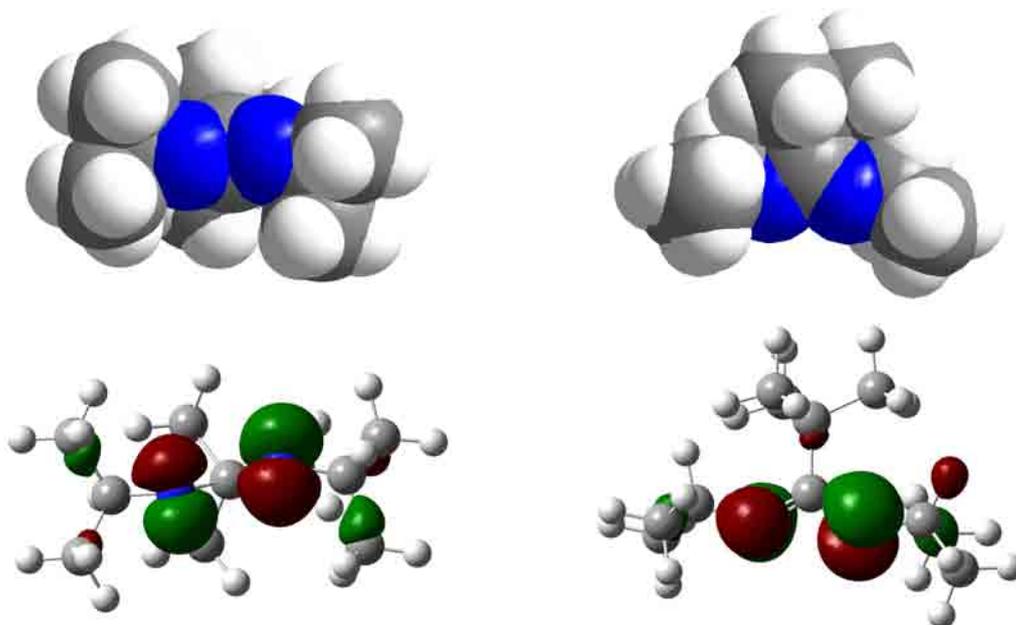


Abbildung 2.27: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von N,N'-Diisopropylneopentylamidinat von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

N,N'-Diisopropylneopentylamidinat (Dipna) kann als Ausschnitt aus einem Dena betrachtet werden (Abbildung 2.28).



Abbildung 2.28

Wie bei den vorangegangenen Umsetzungen wird „GaI“ mit dem Lithiumamidinat im Verhältnis 5:3 in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt (Abbildung 2.29). Nach langsamen Auftauen über Nacht, erhält man eine braune Lösung mit weißen bzw. grauen Niederschlägen von Lithiumiodid und Gallium. Die Lösung wird im Ölpumpenvakuum

von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der Niederschlag wird in THF aufgenommen. Bei -18°C wachsen stäbchenförmige Kristalle von **3**. Das Kristallwachstum verläuft zunächst sehr langsam, so dass sich nur ein einzelner Kristall bildete, der für die Röntgenbeugung verwendet wurde. Nach zwei Wochen ergaben sich viele Kristalle, die am Rührfisch wuchsen. Nach einer weiteren Woche entstanden Kristallstäbe mit Längen über 2 cm und Grundflächen in der Größenordnung von $1\text{-}3\text{ mm}^2$.

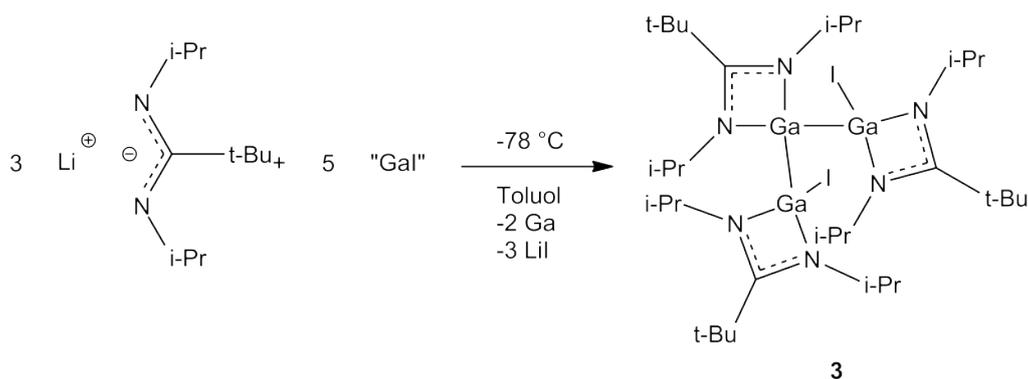


Abbildung 2.29

Der reduzierte sterische Anspruch wirkt sich in keiner Weise auf die Bildung des Trigallans **3** aus.

2.2.3.1 Röntgenstrukturanalyse von **3**

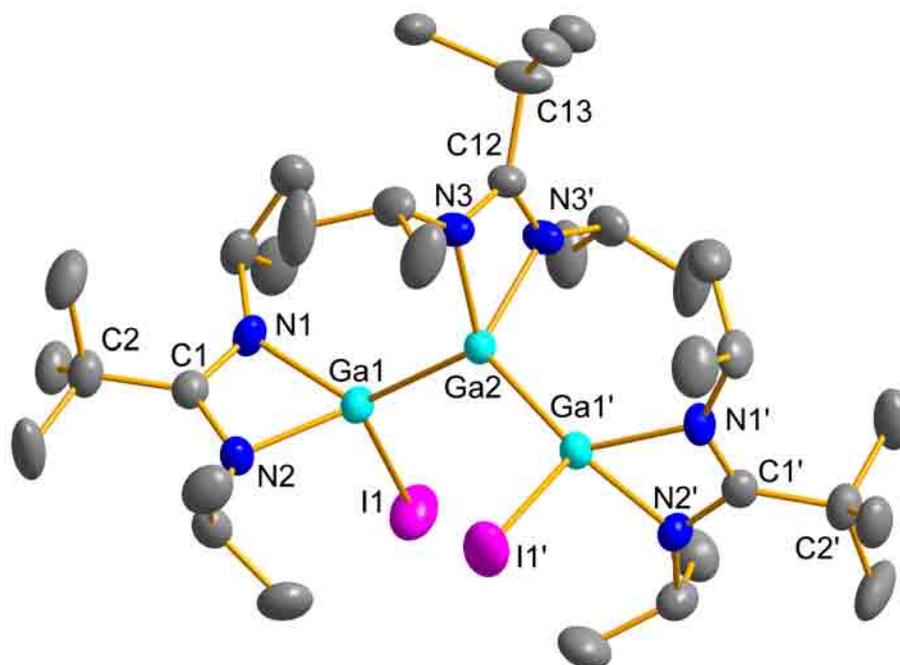


Abbildung 2.30: Molekülstruktur von **3**. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-Ga2 2.438(1), I1-Ga1 2.651(1), Ga1-N1 1.996(5), Ga1-N2 1.989(6), Ga2-N3 2.001(5), N1-C1 1.333(9), N2-C1 1.338(9), C1-C2 1.541(9), N3-C12 1.332(7), C12-C13 1.550(13); Ga1'-Ga2-Ga1 121.3(1), N2-Ga1-N1 66.1(2), N3'-Ga2-N3 65.5(3), N1-C1-N2 109.0(6), N1-C1-C2 122.9(6), N2-C1-C2 128.1(6), N3'-C12-N3 108.8(8), N3-C12-C13 125.6(4), C1-N1-Ga1 92.3(4), C1-N2-Ga1 92.5(4), C12-N3-Ga2 92.8(4), N1-Ga1-Ga2 127.4(2), N2-Ga1-Ga2 127.5(2), N3'-Ga2-Ga1 112.8(2), N3-Ga2-Ga1 116.0(2), Ga2-Ga1-I1 114.6(1), N2-Ga1-I1 105.0(2), N1-Ga1-I1 106.4(2).

3 kristallisiert bei -18 °C aus Tetrahydrofuran in Form von farblosen, monoklinen Quadern in der Raumgruppe $C 2/c$ mit zwei Lösungsmittelmolekülen pro Einheit **3**. Wie bei **1** handelt es sich hier um ein amidinatsubstituiertes Trigalliumdiiodid. Im Gegensatz zu **1** ist unter Fehlordnung der zentralen *tert*-Butylgruppe **3** kristallographisch C_2 -symmetrisch. Auch hier liegt eine Kette von drei Galliumatomen im Winkel von 121.3(1)° und Gallium-Gallium-Abständen von 2.438(1) Å (Ga1-Ga2) vor. Diese Zahlen entsprechen im Wesentlichen denen aus **1**. Jedes Galliumatom ist über die beiden Stickstoffatome des Substituenten an ein Diisopropylneopen-

tylamidinat gebunden (1.989(6) Å - 2.001(5) Å). Die endständigen Galliumatome mit der Oxidationszahl +II sind jeweils verzerrt tetraedrisch an ein Iodatombunden (I1-Ga1 2.651(1) Å). Die Bisswinkel betragen 66.1(2)° (terminal) und 65.5(3)° (zentral) und entsprechen damit denen in **1**. Die Isopropylgruppen sind derart gedreht, dass die Methinwasserstoffatome in Richtung der *tert*-Butylgruppen zeigen. Die N₂CC-Gruppen in den Substituenten sind planar (Winkelsummen: 360.0° (C1), 360.0° (C12)). Der Torsionswinkel I1-Ga1-Ga1'-I1' beträgt -108.4(1)°.

2.2.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von **3**

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** zeigt bei $\delta = 1.11$ bzw. $\delta = 1.16$ Singulett mit Intensitäten von 18 H und 9 H, welche den *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden. Die Septetts bei $\delta = 3.99$ und $\delta = 4.09$ mit Intensitäten von 2 H und 4 H stammen von den Methinwasserstoffatomen in den Isopropylgruppen. Nur die Methylgruppen der Isopropylgruppen sind in drei Dubletts aufspaltbar: $\delta = 1.31$, $\delta = 1.34$ und $\delta = 1.51$ mit Intensitäten von jeweils 12 H.

Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen die Methylgruppen der Isopropylreste bei $\delta = 27.1$ (terminal) und $\delta = 27.6$ (zentral), die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 29.6$ (terminal) und $\delta = 30.2$ (zentral). Die tertiären Kohlenstoffatome in den Isopropylgruppen resonieren bei $\delta = 46.9$ (zentral) und $\delta = 47.8$ (terminal). Die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen erscheinen bei $\delta = 39.8$ (terminal) und $\delta = 40.1$ (zentral), die der Amidinatgruppe bei $\delta = 171.9$ (zentral) und $\delta = 175.8$ (terminal). Dieses Muster spricht dafür, dass die röntgenografisch gefundene C₂-Symmetrie auch in Lösung vorliegt.

2.2.3.3 Quantenchemische Berechnungen an **3**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **3** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

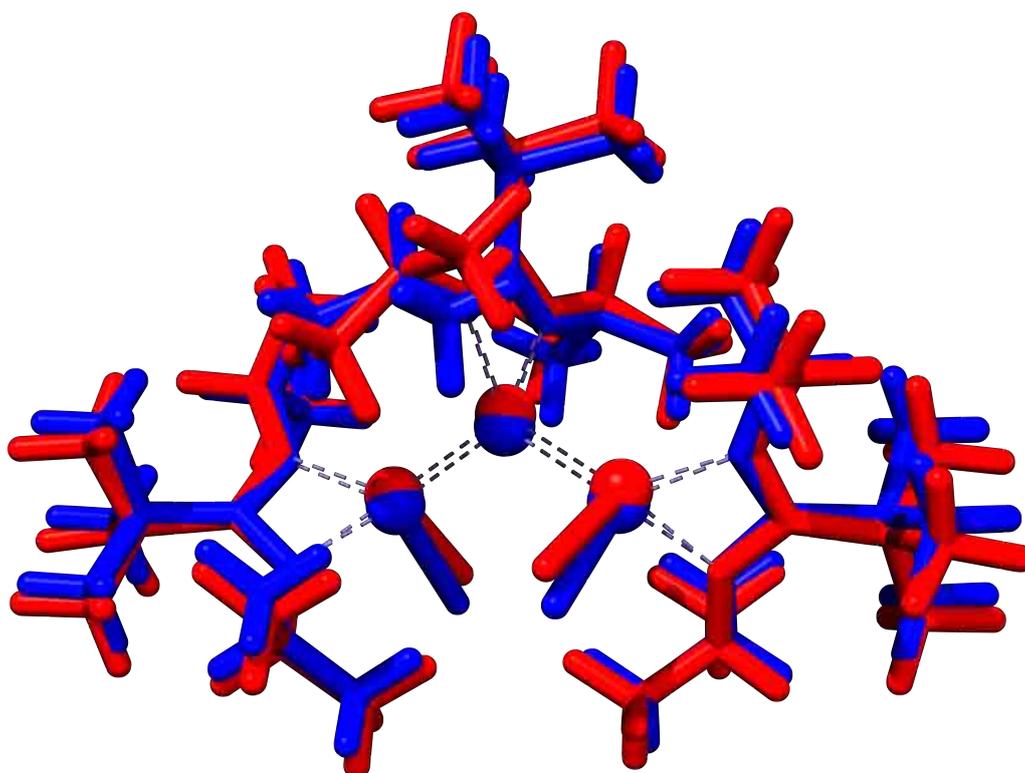


Abbildung 2.31: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.454 Å

Die Superposition der experimentellen und der berechneten Struktur ergibt eine gute Übereinstimmung (RMSD = 0.454 Å). Abbildung 2.31 zeigt hauptsächlich leichte Verschiebungen, lediglich die Isopropylgruppen am zentralen Amidinatsubstituenten sind leicht verdreht. Die Abstände sind in der berechneten Struktur nur leicht elongiert (Tabelle 2.5).

Tabelle 2.5: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **3**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-Ga2	2.438(1)	2.493	5.5
I1-Ga1	2.651(1)	2.647	-0.4
Ga1-N1	1.996(5)	2.032	+3.6
Ga1-N2	1.989(6)	2.036	+4.7
Ga2-N3	2.001(5)	2.038	+3.7
N1-C1	1.333(9)	1.353	+2.0
N2-C1	1.338(9)	1.349	+1.1
C1-C2	1.541(9)	1.558	+1.7
N3-C12	1.332(7)	1.352	+2.0
C12-C13	1.550(13)	1.558	$\leq \sigma$

Die Bindungssituation des $\text{Ga}_3\text{Am}_3\text{I}_2$ -Grundgerüsts entspricht im Wesentlichen der von **1**. Wenn von sterischer Seite her das Dipna als Ausschnitt eines Dcna betrachtet werden kann, funktioniert das von elektronischer Seite her nicht mehr. Die Cyclohexylkohlenstoffatome sind allesamt positiv polarisiert, die Methylgruppen der Isopropylgruppen sind negativ polarisiert (Abbildung 2.32 und Tabelle 2.6). Das Dipolmoment von 5.1 Debye entspricht fast dem von **1** (5.2 Debye).

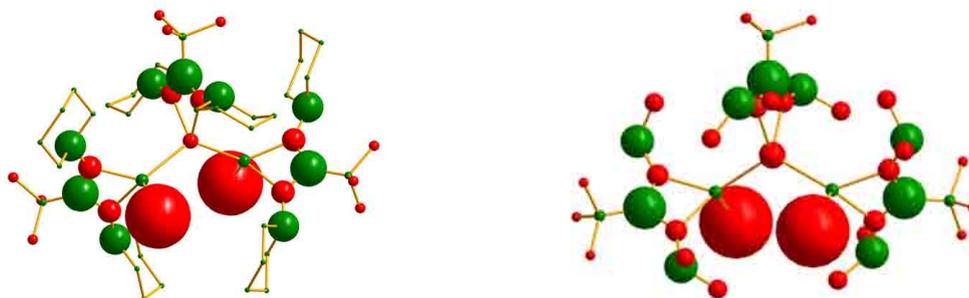


Abbildung 2.32: Ladungsverteilung in **1** (links) und **3** (rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 \text{ e}$.

Tabelle 2.6: 3, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP,
 Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga (zentral)	-0.09	Ga-Ga	1.33, 1.34
Ga (terminal)	+0.04, +0.05	Ga-I	0.92
N	-0.08 ... -0.07	Ga-N (zentral)	0.82, 0.84
I	-0.25	Ga-N (terminal)	0.83 ... 0.85
N-C=N	+0.14 ... +0.15	N-C=N	1.62 ... 1.63
N ₂ CCMe ₃	+0.04		
N ₂ CC(CH ₃) ₃	-0.04 ... -0.03		
NCHMe ₂	+0.11 ... +0.12		
NCH(CH ₃) ₂	-0.07 ... -0.06		
NCHMe ₂	-0.02 ... ±0.00		
H (restliche)	±0.00 ... +0.04		

2.3 Reaktionen mit **1**

Zur Untersuchung der Reaktivität und Stabilität der Trigallane wurden mit **1** verschiedene Reaktionen durchgeführt. Dieses ist das am besten[†] zugängliche Trigallan, dessen gut zu packende Cyclohexylreste die Kristallisation erleichtern. Die Reaktionen unterteilen sich in Metathese- und Redoxreaktionen (Abbildung 2.33).

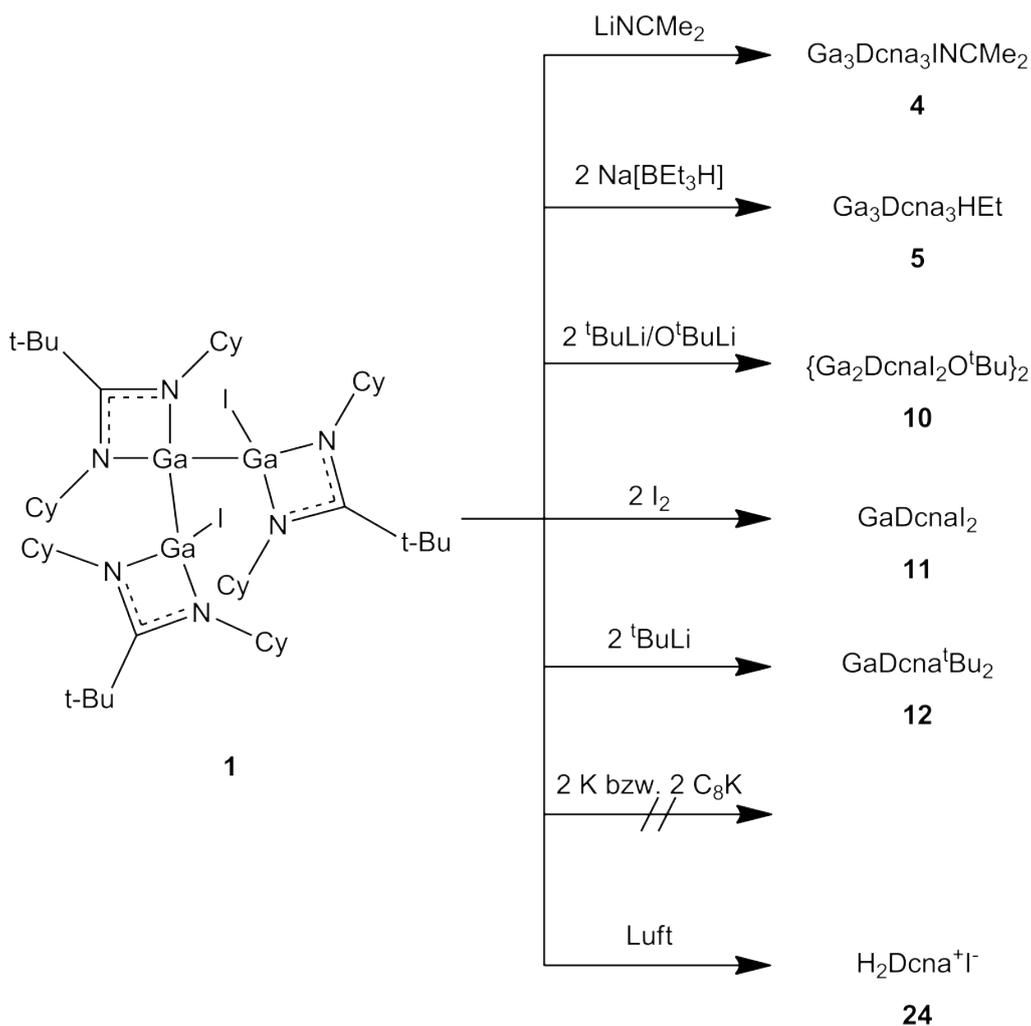


Abbildung 2.33

Die Charakterisierung der Verbindungen finden sich in den entsprechenden Kapiteln (**4** und **5** in diesem Kapitel, **10** im Kapitel „Digallane“, **11** und **12** im Kapitel „Monogallane“ und **24** im Kapitel „Abbauprodukte von Galliumamidinaten“).

[†]100 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid $\hat{=}$ € 18.40, Sigma Aldrich; Ausbeute > 80%

2.3.1 Umsetzung von $\text{Ga}_3\text{Dcna}_3\text{I}_2$ mit LiNCMe_2 zu **4**

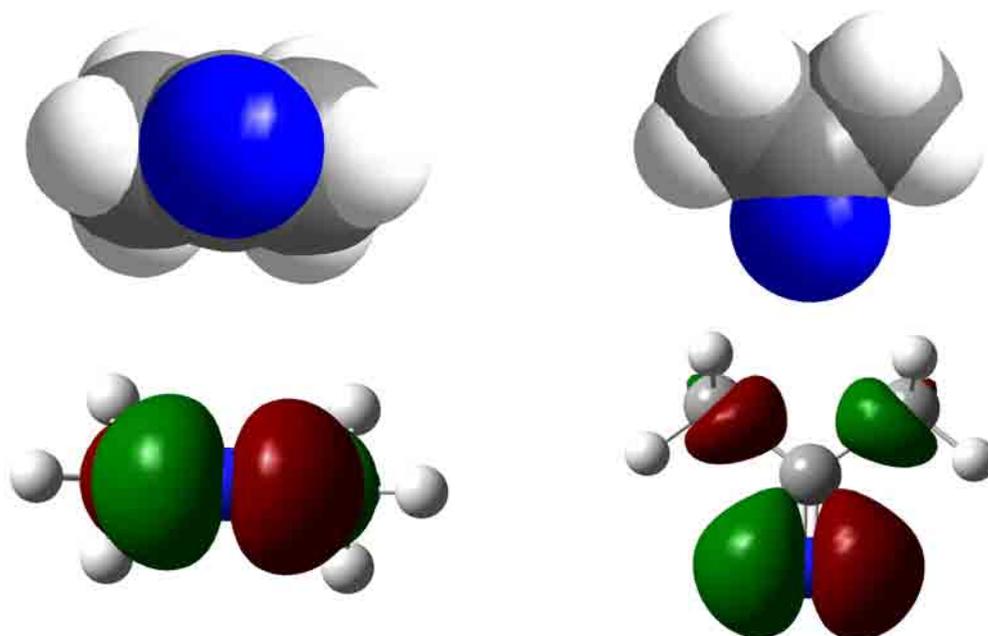


Abbildung 2.34: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von NCMe_2^- von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

Es ist bekannt, dass es bei Digallanen vom Typ $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGaCl}]_4$ bei Substitutionsversuchen zur Spaltung der Gallium-Gallium-Bindung kommen kann.^[57] Durch die Verwendung des flachen, kleinen NCMe_2^- konnte bei **1** die Substitution eines Iodatoms unter Erhalt beider Gallium-Gallium-Bindungen beobachtet werden (Abbildung 2.35). Das Produkt **4** konnte mit Hilfe von Einkristallröntgenbeugung und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

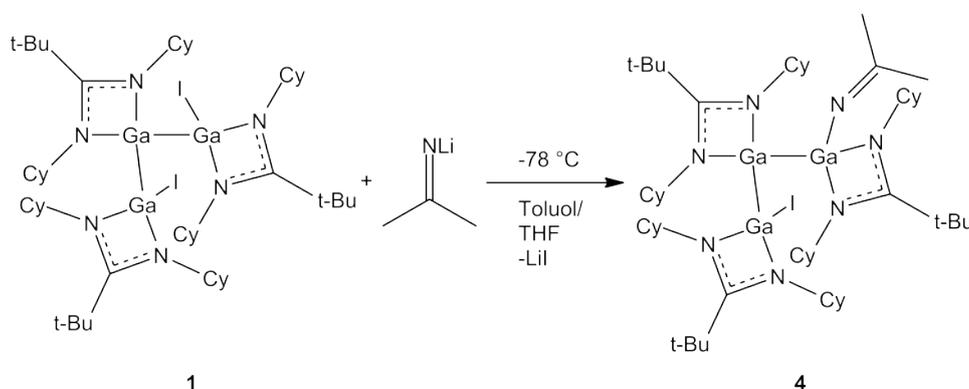


Abbildung 2.35

2.3.1.1 Röntgenstrukturanalyse von 4

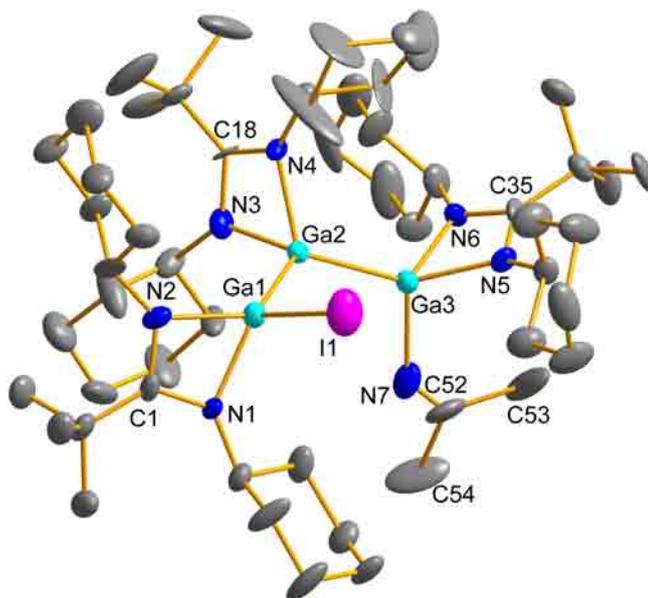


Abbildung 2.36: Molekülstruktur von 4. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-Ga2 2.417(2), Ga2-Ga3 2.437(2), Ga1-I1 2.567(2), Ga3-N7 2.018(10), Ga1-N1 1.939(8), Ga1-N2 1.981(9), Ga2-N3 1.958(8), Ga2-N4 1.984(7), Ga3-N5 1.947(8), Ga3-N6 1.974(8), N1-C1 1.360(12), N2-C1 1.338(13), N3-C18 1.370(12), N4-C18 1.333(11), N5-C35 1.397(14), N6-C35 1.362(12), C52-N7 1.144(14), C52-C54 1.573(14), C52-C53 1.610(20);

Ga1-Ga2-Ga3 124.5(1), N1-Ga1-N2 66.6(3), N3-Ga2-N4 65.9(3), N5-Ga3-N6 68.2(3), C1-N1-Ga1 94.4(6), C1-N2-Ga1 93.2(6), C18-N3-Ga2 94.5(6), C18-N4-Ga2 94.5(5), C35-N5-Ga3 93.0(6), C35-N6-Ga3 92.9(7), N2-C1-N1 105.8(9), N2-C1-C2 123.8(9), N1-C1-C2 130.3(10), N4-C18-N3 105.0(7), N4-C18-C19 128.6(8), N3-C18-C19 125.9(9), N6-C35-N5 105.8(9), N6-C35-C36 122.6(10), N5-C35-C36 131.4(8), N7-C52-C54 119.4(13), N7-C52-C53 121.6(12), C54-C52-C53 118.6(12), C52-N7-Ga3 133.9(10), N5-Ga3-N7 109.1(4), N6-Ga3-N7 109.7(4), N5-Ga3-Ga2 125.2(2), N6-Ga3-Ga2 122.9(2), N7-Ga3-Ga2 113.7(3), N1-Ga1-Ga2 125.0(2), N2-Ga1-Ga2 129.3(2), N1-Ga1-I1 107.1(2), N2-Ga1-I1 109.0(2), Ga2-Ga1-I1 111.7(1), N3-Ga2-Ga1 112.7(3), N4-Ga2-Ga1 112.4(2), N3-Ga2-Ga3 112.5(3), N4-Ga2-Ga3 114.5(2).

4 kristallisiert bei -20 °C aus THF in Form von farblosen, monoklinen Stäbchen in der Raumgruppe Cc. Die Einheitszelle enthält drei Moleküle THF pro Molekül

4. Die Ga₃-Einheit schließt einen Winkel von 124.5(1)° ein. Die Gallium-Gallium-Abstände betragen 2.417(2) Å (Ga1-Ga2) und 2.436(2) Å (Ga2-Ga3). Alle Galliumatome werden von je einem Dicyclohexylneopentylamidinat mit Ga-N-Abständen von 1.939(8) Å - 1.984(7) Å und Bisswinkeln von 66.3(3)° (Ga1), 65.9(3)° (Ga2) und 68.2(3)° (Ga3) mittels der Stickstoffatome chelatisiert. Ga1 trägt im typischen Abstand und bei verzerrt tetraedrischer Koordination ein Iodat (Ga1-I1 2.566(2) Å). An das andere terminale Ga-Atom in Oxidationsstufe +II (Ga3) ist eine NCMe₂-Gruppe gebunden (Ga3-N7 2.018(10) Å). Der Winkel an N7 ist nicht linear (Ga3-N7-C52 133.9(10)°). Die NCMe₂-Gruppe zeigt vom Zentrum der Struktur weg, vermöge C35-Ga3-N7-C52 4(1)° und Ga3-N7-C52-C53 15(2)°.

Im Kristall finden sich mehrere H-H-Kontakte (1.908(1) Å - 2.317(1) Å) zwischen den Lösungsmittelmolekülen und **4**, deren Abstände kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien, jedoch größer als die Summe der Kovalenzradien sind (Abbildung 2.37).

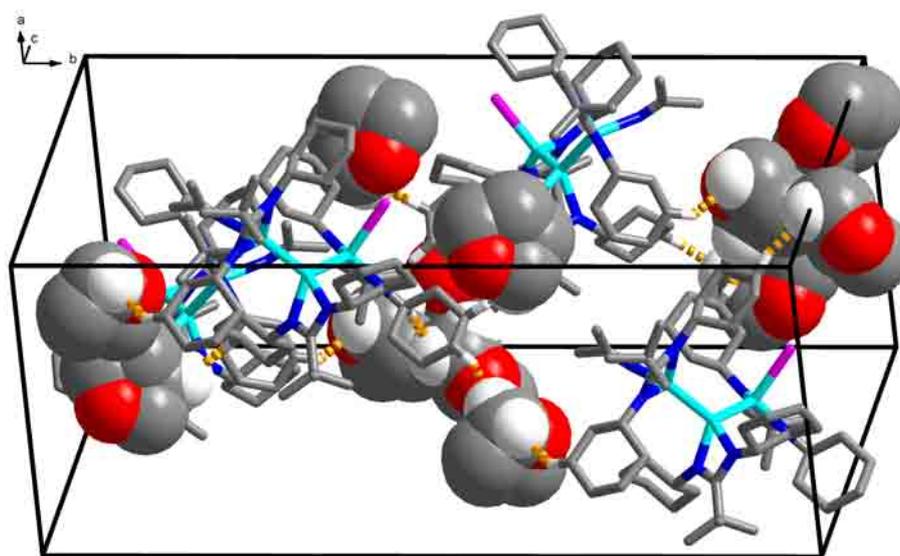


Abbildung 2.37: Elementarzelle von **4** mit kurzen H-H-Kontakten (1.908(1) Å - 2.317(1) Å).

2.3.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von **4**

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine wenig strukturierte Signalgruppe von $\delta = 1.00 - 1.97$ (87 H, ^tBu, CH₂ ^chex). Die Wasserstoffatome in *ipso*-Position in den Cyclohexylgruppen resonieren bei $\delta = 3.77$ (quin, 6 H). Das entspricht dem ¹H-NMR-Spektrum

von **1**. Zusätzlich finden sich Signale der Methylgruppen der NCMe_2 -Gruppe bei $\delta = 2.00 - 2.22$.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** entspricht dem von **1**, allerdings konnte das quartäre Kohlenstoffatom in der Amidinatgruppe nicht beobachtet werden. Zudem finden sich eindeutige Signale für den NCMe_2 -Rest in Form der Methylgruppen bei $\delta = 28.7$ und dem quartären Kohlenstoffatom bei $\delta = 159.5$.

2.3.1.3 Quantenchemische Berechnungen an 4

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **4** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

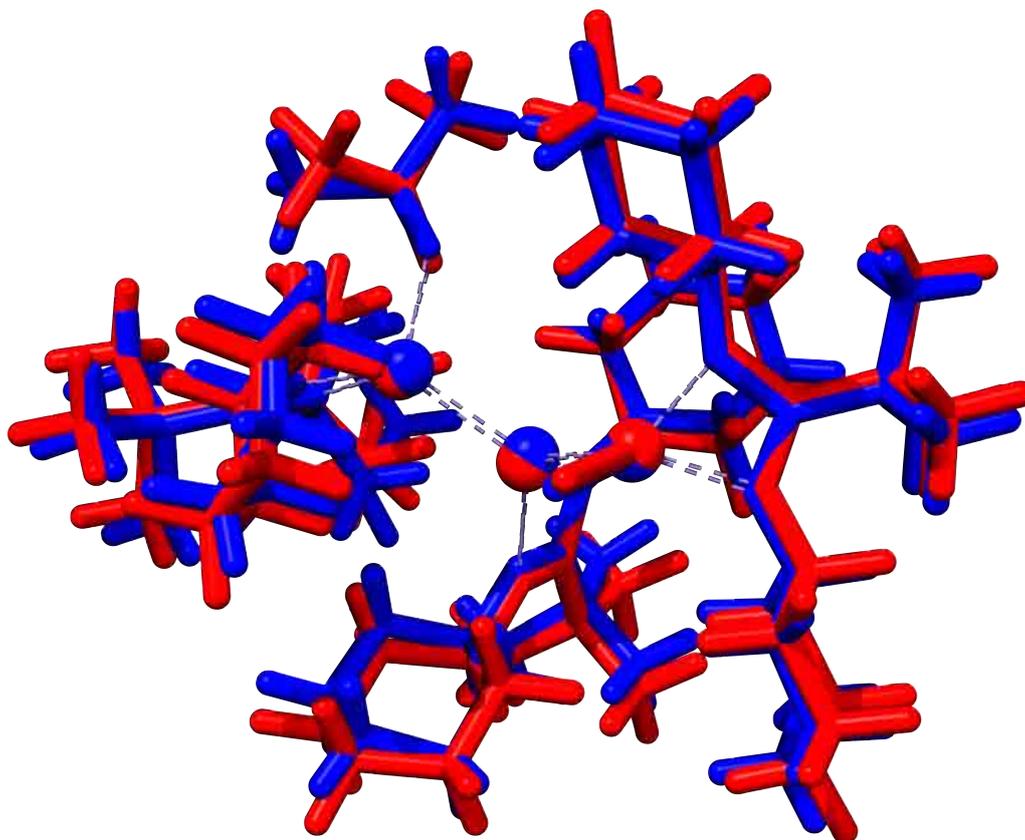


Abbildung 2.38: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.483 Å

Der direkte Vergleich von experimenteller und berechneter Struktur liefert eine RMSD von 0.483 Å. Die Gallium-Gallium- und Gallium-Iod-Abstände sind in der berechneten Struktur um 7–10 pm länger als in der experimentell bestimmten Struktur. Abgesehen von den dadurch resultierenden üblichen Verschiebungen der Substituenten, ist der N(CMe₂)₂-Substituent leicht verdreht (Abbildung 2.38, oben). Diese Abweichung ergibt sich aus einer notwendigen Abstandsfixierung an dieser Stelle bei der Kristallstrukturanalyse.

Tabelle 2.7: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **4**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-Ga2	2.417(2)	2.514	+9.7
Ga2-Ga3	2.437(2)	2.504	+6.7
Ga1-I1	2.567(2)	2.672	+10.5
Ga-NCMe ₂	2.018(10)	1.917	-10.1
Ga-N	1.963(9)	2.050	+8.7
N1-C1	1.360(12)	1.352	≤ σ
N2-C1	1.338(13)	1.351	≤ σ
N3-C18	1.370(12)	1.352	-1.8
N4-C18	1.333(11)	1.353	+2.0
N5-C35	1.397(14)	1.354	-4.3
N6-C35	1.362(12)	1.350	≤ σ
N=CMe ₂	1.144(14)	1.278	+13.4
NC(Me)-Me	1.573(14)	1.528	-4.5
NC(Me)-Me	1.610(20)	1.530	-8.0

Die Ergebnisse der Populationsanalyse entsprechen im Wesentlichen denen von **1**. Die Gallium-Gallium-Bindung ist überwiegend kovalent. Der NCMe₂-Substituent ist hauptsächlich kovalent gebunden (Ga-N SEN = 1.16).

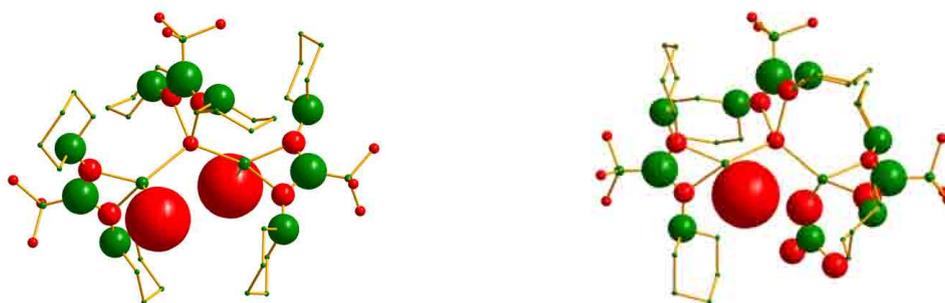


Abbildung 2.39: Ladungsverteilung in **1** (links) und **4** (rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 e$.

Verglichen mit **1** ist die negativ geladene Wolke an den terminalen Substituenten kleiner (Abbildung 2.39). Das äußert sich auch in einem kleineren Dipolmoment von nur noch 4.1 Debye.

Tabelle 2.8: **4**, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP, Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga (zentral)	-0.07	Ga-GaI	1.32
Ga (Ga-I)	+0.03	Ga-GaNCMe ₂	1.33
Ga (Ga-NCMe ₂)	+0.04	Ga-I	0.89
I	-0.26	Ga-N (zentral)	0.80, 0.84
N (zentral)	-0.08	Ga-N (Ga-I)	0.81, 0.83
N (Ga-I)	-0.09, -0.08	Ga-N (Ga-(N ₂ C)-NCMe ₂)	0.73, 0.82
Ga-(N ₂ C)-NCMe ₂	-0.11, -0.07	Ga-N (Ga-NCMe ₂)	1.16
Ga-NCMe ₂	-0.14	N-C=N	1.62 ... 1.64
C(CH ₃) ₃	-0.04 ... -0.03		
C ₆ H ₁₁ (<i>ipso</i> -C)	+0.10 ... +0.12		
C ₆ H ₁₁ (<i>restliche</i> -C)	+0.01 ... +0.03		
NCMe ₂	+0.11		
NC(CH ₃) ₂	-0.10		
N-C=N	+0.13 ... +0.15		
N-C(-C)=N	+0.03 ... +0.04		
H	-0.02 ... +0.03		

2.3.2 Umsetzung von $\text{Ga}_3\text{Dcna}_3\text{I}_2$ mit $\text{Na}[\text{BEt}_3\text{H}]$ zu **5**

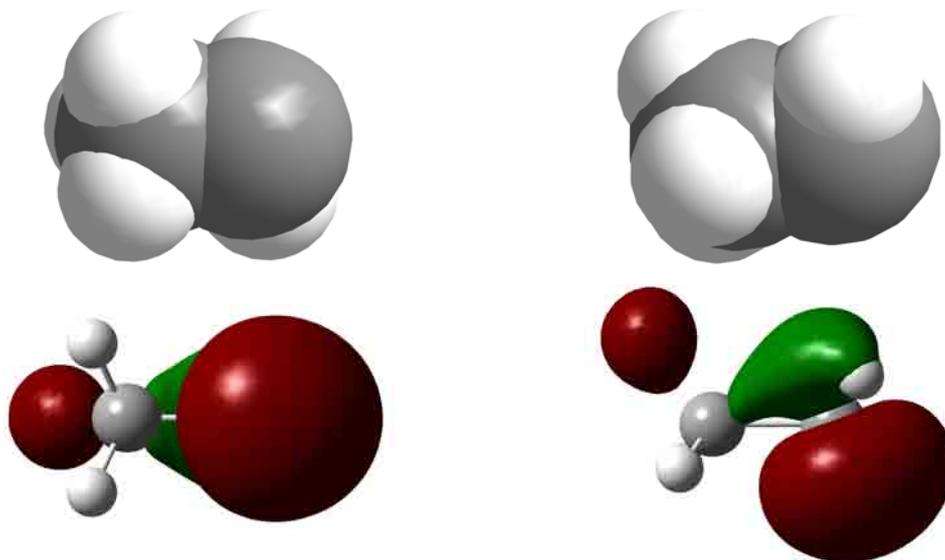


Abbildung 2.40: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von CH_3CH_2^- von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

Mit Natriumsuperhydrid ($\text{Na}[\text{BEt}_3\text{H}]$) sollte in einer Austauschreaktion I^- gegen H^- ausgetauscht werden. Statt dessen entstand das iodfreie Trigallan **5**, das an einem Kettenende ein Hydrid und am anderen eine Ethylgruppe trägt (Abbildung 2.41). Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man unter anderem Signale, die auf die Bildung von Et_2BI hinweisen ($\delta^{11}\text{B} = 54.0$).^[58] Natriumsuperhydrid wirkt hier also nicht nur als Hydrierungs-, sondern gleichzeitig auch als Alkylierungsreagenz.

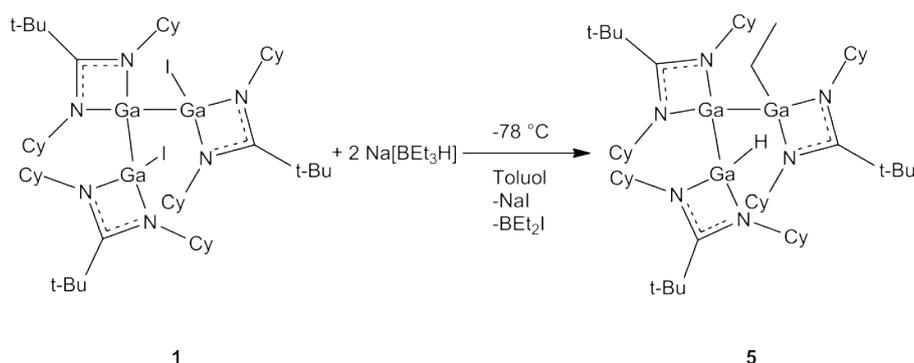


Abbildung 2.41

Diese Verbindung ist das erste bekannte Gallium(II)hydrid.

2.3.2.1 Röntgenstrukturanalyse von **5**

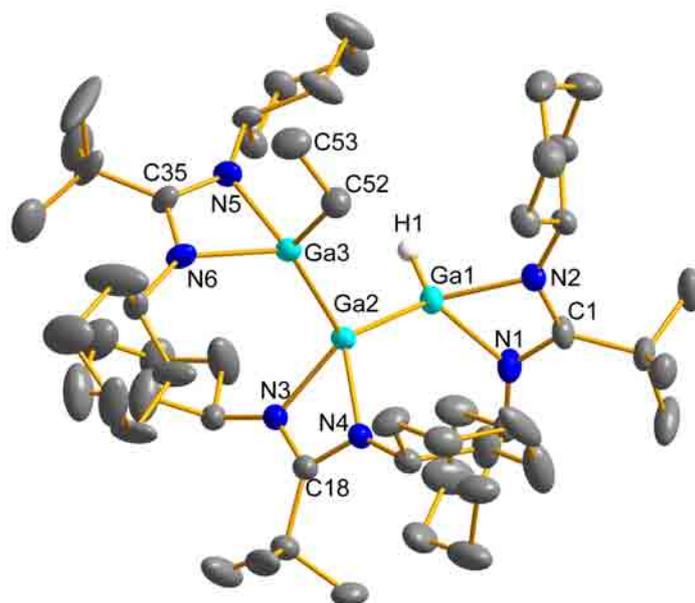


Abbildung 2.42: Molekülstruktur von **5**. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-H1 1.54(6), Ga1-N1 2.009(7), Ga1-N2 2.021(6), Ga1-Ga2 2.457(2), Ga2-N4 2.013(6), Ga2-N3 2.029(6), Ga2-Ga3 2.463(2), Ga3-C52 1.988(9), Ga3-N6 2.006(7), Ga3-N5 2.026(6), N1-C1 1.346(9), N2-C1 1.339(9), N3-C18 1.344(10), N4-C18 1.346(9), N5-C35 1.337(9), N6-C35 1.344(8), C52-C53 1.528(12);

H1-Ga1-N1 107(2), H1-Ga1-N2 112(2), N1-Ga1-N2 65.1(2), H1-Ga1-Ga2 121(2), N4-Ga2-N3 64.9(2), Ga1-Ga2-Ga3 121.3(1), C52-Ga3-N6 108.8(3), C52-Ga3-N5 107.4(3), N6-Ga3-N5 65.0(2), C1-N1-C6 134.7(7), C1-N1-Ga1 93.7(5), C1-N2-Ga1 93.4(4), C18-N3-Ga2 93.5(5), C18-N4-Ga2 94.1(5), C35-N5-Ga3 93.2(4), C35-N6-Ga3 93.9(5), N3-C18-N4 107.5(5), N5-C35-N6 107.8(6), C53-C52-Ga3 115.3(7).

5 kristallisiert bei -20 °C aus Hexan in Form von farblosen, monoklinen Stäbchen in der Raumgruppe $P 2_1/c$. **5** besteht aus einer Kette von drei Galliumatomen, die mit 121.3(1)° fast denselben Winkel einschließen wie in **1** (122.2(1)°). Die Gallium-Gallium-Abstände sind verglichen mit **1** leicht verlängert (Ga1-Ga2 2.457(2) Å und Ga2-Ga3 2.463(2) Å hier gegenüber 2.415(1) Å - 2.420(1) Å in **1**). Diese Beobachtung stimmt mit der Regel von Bent^[59,60] überein. Diese besagt, dass ein Zentralatom den

s-Charakter in den Bindungen zu seinen elektropositiven Substituenten konzentriert. Entsprechend wird der p-Charakter in den Bindungen zu den elektronegativen Substituenten konzentriert. Da Wasserstoff bzw. Kohlenstoff weniger elektronegativ sind als Iod, nimmt der p-Charakter in den Ga-H- bzw. Ga-C-Bindungen im Vergleich zu **1** ab. Dadurch steigt der p-Charakter in den restlichen Bindungen des Galliums, auch der Ga-Ga-Bindung. Jedes der Kettenglieder wird von jeweils einem Dicyclohexylneopentylamidinat mittels der Stickstoffatome chelatisiert (Ga-N-Abstände von 2.006(7) Å - 2.029(6) Å, das ist etwas länger als in **1** (1.950(4) Å - 1.978(4) Å)). Durch diese Verlängerung müssen sich die Bisswinkel leicht zuspitzen, zu 64.9(2)° bis 65.1(2)° (gegenüber 66.3(2)° in **1**). An das eine Ende der Kette (Ga1) ist verzerrt tetraedrisch ein Hydrid gebunden, Abstand Ga1-H1 1.54(6) Å. An das andere Kettenende (Ga3) ist, ebenfalls verzerrt tetraedrisch, eine Ethylgruppe gebunden, Abstand Ga3-C52 1.988(9) Å. Diese Ethylgruppe zeigt vom Molekül weg, so dass die Ethylkohlenstoffatome, Ga3 und das verknüpfende Kohlenstoffatom im Amidinatrest in einer Ebene liegen (Torsionswinkel C53-C52-Ga3-C35: -0.5(7)°).

2.3.2.2 Spektroskopische Eigenschaften von **5**

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal im für galliumgebundene Hydride typischen Bereich bei $\delta = 5.4$ mit einer Intensität von 1 H.^[61] Im Bereich von $\delta = 0.90 - 1.75$ ergeben die *tert*-Butyl-, die Ethyl- und die Cyclohexylreste breite Signale. Die Methinwasserstoffatome der Cyclohexylgruppen finden sich bei $\delta = 5.28$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich die üblichen Signale der N,N'-Dicyclohexylneopentylamidinate. Die Kohlenstoffatome der Ethylgruppe resonieren bei $\delta = 7.7$ (CH₂CH₃) bzw. $\delta = 21.4$ (CH₂CH₃).

Mittels Infrarotspektroskopie (Flüssigzelle in Hexan) kann eine terminale Ga-H-Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1755 \text{ cm}^{-1}$ ausgemacht werden.^[61] Diese entspricht der mittels des aoforce-Moduls von TURBOMOLE, (RI-DFT, BP86/SVP) berechneten Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1760 \text{ cm}^{-1}$ gut.

2.3.2.3 Quantenchemische Berechnungen an **5**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **5** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

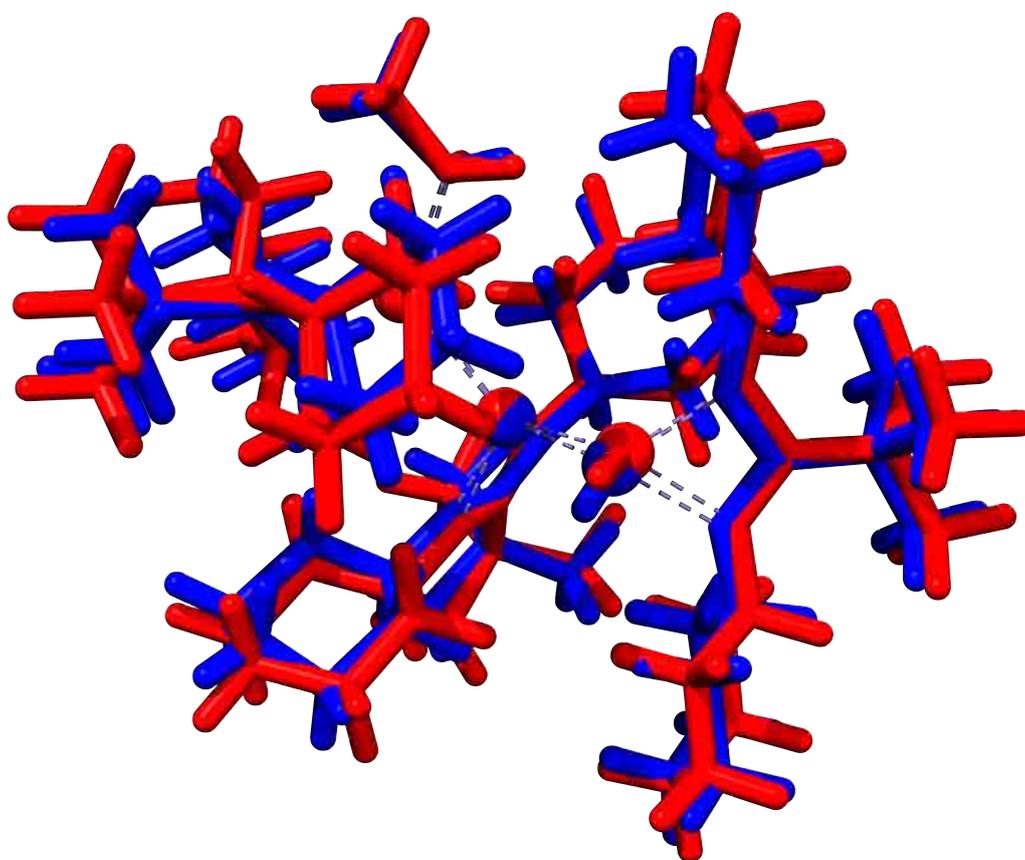


Abbildung 2.43: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.561 Å

Die experimentelle Struktur stimmt mit der berechneten Struktur gut überein (RMSD = 0.561 Å). Durch die verlängerten Gallium-Stickstoff-Abstände werden die Amidinatsubstituenten leicht verschoben (Abbildung 2.43 und Tabelle 2.9). Die Ethylgruppe wird fast nicht verschoben (Abbildung 2.43, oben Mitte).

Tabelle 2.9: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **5**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-H1	1.54(6)	1.609	$\leq \sigma$
Ga1-N1	2.009(7)	2.057	+4.8
Ga1-N2	2.021(6)	2.050	+2.9
Ga1-Ga2	2.457(2)	2.509	+5.2
Ga2-N4	2.013(6)	2.057	+4.4
Ga2-N3	2.029(6)	2.060	+3.1
Ga2-Ga3	2.463(2)	2.517	+5.4
Ga3-C52	1.988(9)	2.035	+4.7
Ga3-N6	2.006(7)	2.065	+5.9
Ga3-N5	2.026(6)	2.057	+3.1
N1-C1	1.346(9)	1.347	$\leq \sigma$
N2-C1	1.339(9)	1.352	+1.3
N3-C18	1.344(10)	1.351	$\leq \sigma$
N4-C18	1.346(9)	1.351	$\leq \sigma$
N5-C35	1.337(9)	1.351	+1.4
N6-C35	1.344(8)	1.352	$\leq \sigma$
C52-C53	1.528(12)	1.534	$\leq \sigma$

Abbildung 2.44 zeigt eine Gegenüberstellung der Ladungsverteilung in **1** und **5**.

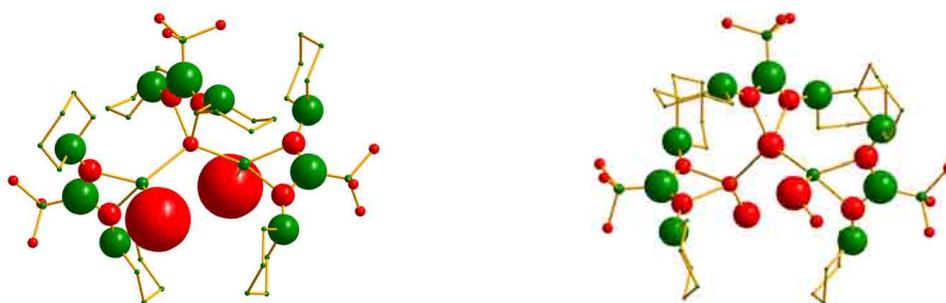


Abbildung 2.44: Ladungsverteilung in **1** (links) und **5** (rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 \text{ e}$.

Die Gallium-Gallium-Bindungen sind geringfügig stärker als in **1** (Tabelle 2.10).

Das an das Galliumatom gebundene Wasserstoffatom ist deutlich kovalent gebunden ($SEN = 1.28$). Es ist negativ polarisiert, was es erlaubt, von hydridischem Wasserstoff zu sprechen. Das Galliumatom, an welches das Hydrid gebunden ist, hat eine Umpolarisierung erfahren. Der an das Galliumatom gebundene Ethylrest ist ebenfalls deutlich negativ polarisiert. Durch die fehlenden Iodatome resultiert ein Dipolmoment von nur noch 2.3 Debye für **5**.

Tabelle 2.10: **5**, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP, Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga (zentral)	-0.10	HGa-Ga	1.35
Ga (HGa)	-0.06	EtGa-Ga	1.37
Ga (EtGa)	+0.05	EtGa-N	0.77, 0.79
N	-0.09 ... -0.06	Ga-N (restliche)	0.79 ... 0.85
C (GaCH ₂ CH ₃)	-0.13	N-C=N	1.62 ... 1.63
C (GaCH ₂ CH ₃)	-0.05	Ga-H	1.28
N-C=N	+0.12 ... +0.13	Ga-C	1.27
N-C(-C)=N	+0.04		
N ₂ CC(CH ₃) ₃	-0.04		
C ₆ H ₁₁ (<i>ipso</i> -C)	+0.10 ... +0.12		
C ₆ H ₁₁ (<i>restliche</i> -C)	±0.00 ... +0.03		
H (GaH)	-0.10		
H (restliche)	-0.02 ... +0.03		

Kapitel 3

Digallane

3.1 Einleitung

1973 veröffentlichten Brown und Hall die erste Kristallstrukturanalyse eines Digallanats.^[62] Es handelt sich um $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Ga}_2\text{Cl}_6]$ mit einem Gallium-Gallium-Abstand von $2.390(2) \text{ \AA}$ (Abbildung 3.1).

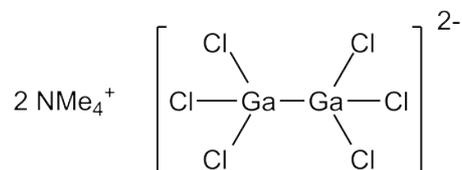


Abbildung 3.1

Sechs Jahre später, 1979, entdeckten Worrall et al. das neutrale, donorstabilisierte $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{ Dioxan}$ mit einem Gallium-Gallium-Abstand von $2.406(1) \text{ \AA}$ (Abbildung 3.2, siehe auch Kapitel 1.4.1, Seite 14).^[33]

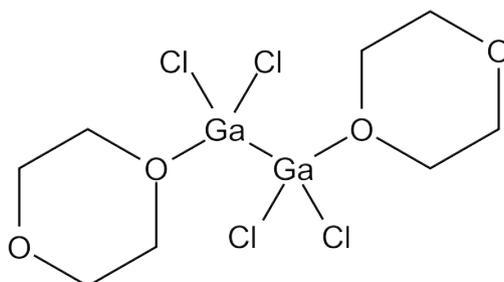


Abbildung 3.2

Ausgehend von letzterem konnten weitere Digallane durch Salzeliminierung hergestellt werden (Abbildung 3.3).^[63]

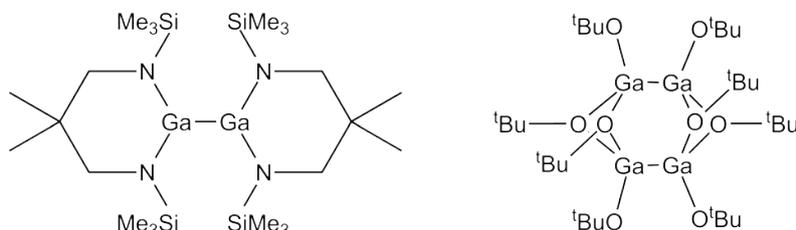


Abbildung 3.3: Beispiele für *via* Salzeliminierung funktionalisierte Digallane

Die Reduktion eines weiteren Digallans mit Lithiumpulver führte zu einer Verbindung mit Gallium-Gallium-Mehrfachbindung (Abbildung 3.4).^[64]

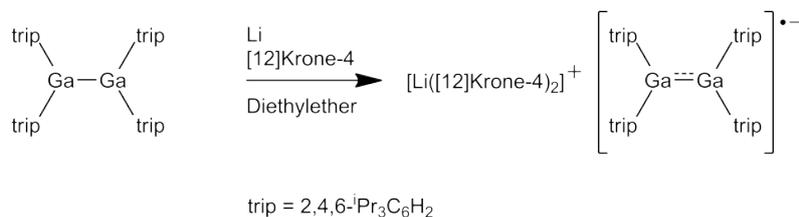


Abbildung 3.4: Gallium-Gallium-Doppelbindung

2003 stellten Jones et. al. ausgehend von „GaI“ durch Zugabe verschiedener stickstoff- bzw. phosphorhaltigen Donoren eine Reihe von Digallanen des Typs (L)₂Ga-GaI₂(L) her (L = NCyH₂, N^tBuH₂, NCy₂H, PCy₂H, P^tBu₂H).^[36]

Es gibt derzeit in der Datenbank des CCDC 98 Digallane*. In 72% der Verbindungen liegt Gallium in der Koordinationszahl vier vor, in 23% in der Koordinationszahl drei.

Die Koordination eines Donors ergibt - je nach Donor - einen beträchtlichen Energiegewinn. Das freie Elektronenpaar eines Amidins ist, unseren quantenchemischen Berechnungen nach, ein hervorragender Donor (Tabelle 3.1).

*CCDC-Suche mit Version 5.31, Suchparameter: Ga-Ga-Bindung, weniger als drei Ga

Tabelle 3.1: $\Delta E_{\text{elektronisch}}$ in kJ/mol für die Koordination von zwei Donormolekülen
TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/SVP

Donor	Ga ₂ F ₄	Ga ₂ Cl ₄	Ga ₂ Br ₄	Ga ₂ I ₄
IMe	-93.4	-68.5	-58.7	-53.4
BrMe	-105.1	-79.5	-68.5	-61.2
ClMe	-114.1	-87.5	-77.0	-68.8
FMe	-127.1	-100.8	-90.6	-81.8
OMe ₂	-164.6	-137.9	-124.3	-112.6
Dioxan	-199.3	-175.5	-157.5	-139.3
NMe ₃	-279.9	-252.5	-233.4	-213.8
MeN(H)C(Me)NMe	-400.6	-336.2	-312.4	-302.7

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, können mit Amidinaten mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten aus „GaI“ Trigallane isoliert werden. Erhöht man den sterischen Anspruch, so kommt es zu niedrigeren Aggregaten, den Digallanen.

3.2 Synthese amidinatstabilisierter Digallane

3.2.1 Umsetzung von „Gal“ mit LiDippea zu 6

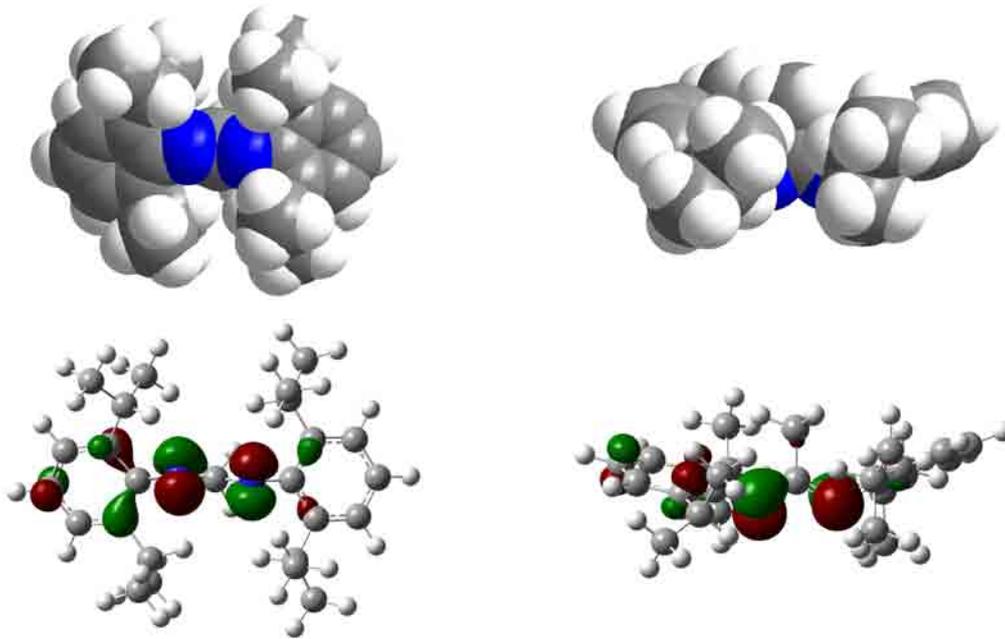


Abbildung 3.5: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von N,N'-Bis-2,6-diisopropylphenylethylamidinat von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts)
TURBOMOLE, BP86/SVP

Setzt man „Gal“^[28] mit Lithium-N,N'-Bis-2,6-diisopropylphenylethylamidinat (LiDippea) im Verhältnis 2:1 in Toluol bei -78 °C und anschließendem langsamen Erwärmen über Nacht um (Abbildung 3.6), so erhält man eine dunkel gefärbte Lösung mit weißem und metallisch grauem Niederschlag (Lithiumiodid bzw. Gallium).

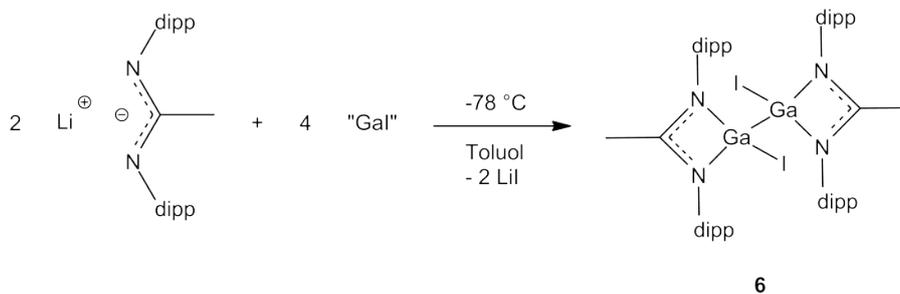


Abbildung 3.6

Nach dem Entfernen aller flüchtiger Bestandteile und anschließender Extraktion des Rückstandes mit Hexan, Toluol und anschließend THF, wuchsen aus der Toluolfraktion lösungsmittelfreie Kristalle von **6** und aus der THF-Fraktion lösungsmittelhaltige Kristalle von **6a**. Der hohe sterische Anspruch der Diisopropylphenylgruppen verhindert offenbar das Entstehen eines Trigallans. Allerdings begünstigt er nicht die Entstehung eines Gallium(I)monomers, wie z.B. im Falle des GaNacNac oder $\text{Ga}\{(\text{DippN})_2\text{CNCY}_2\}$.^[65,66] Alle Versuche, das entstandene Digallan mit Natrium, Kalium oder Graphitkalium (C_8K) bei Raumtemperatur oder in siedendem Toluol zu reduzieren, scheiterten (Abbildung 3.7), bzw. ergaben das Kaliumamidinat (siehe Kapitel 8.2, Seite 175). **6** reiht sich in die von Jones et al. hergestellten amidinat-substituierten Digallane ein.^[27] Anders als dort beschrieben, beträgt die Ausbeute akzeptable 35%.

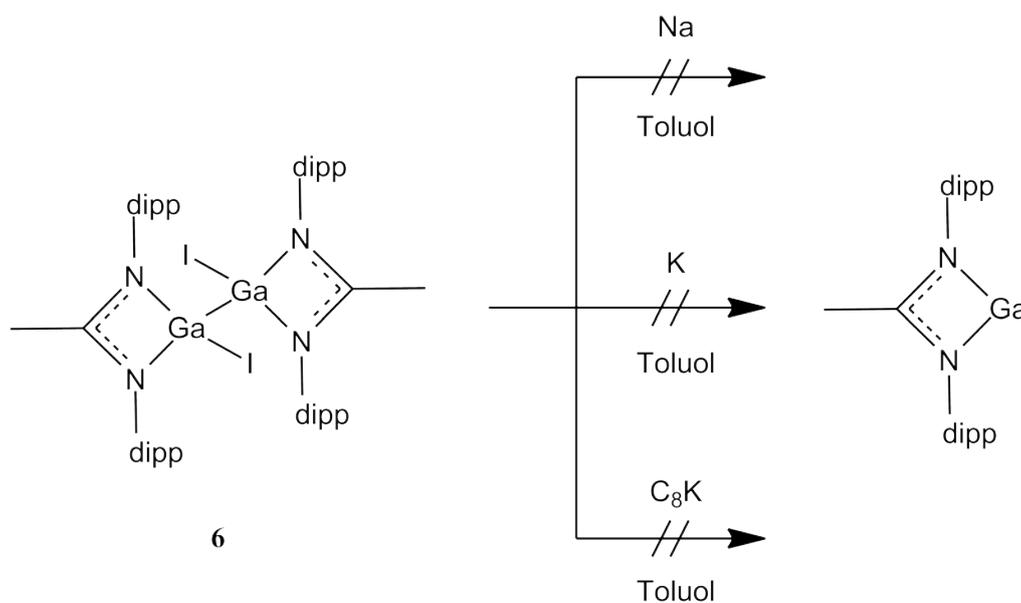


Abbildung 3.7

3.2.1.1 Röntgenstrukturanalyse von **6**

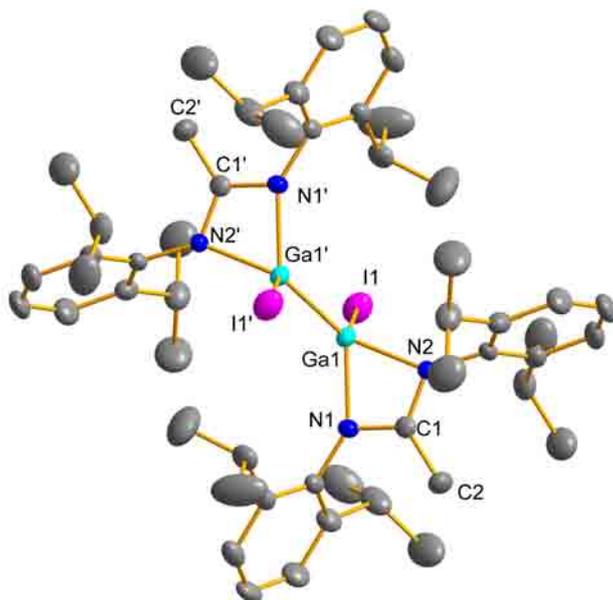


Abbildung 3.8: Molekülstruktur von **6**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-N1 1.978(2), Ga1-N2 1.986(2), Ga1-Ga1' 2.430(1), Ga1-I1 2.533(1), N1-C1 1.319(3), N1-C3 1.420(3), N2-C1 1.315(3), N2-C15 1.414(3), C1-C2 1.483(4);
 N1-Ga1-N2 66.5(1), N1-Ga1-Ga1' 120.9(1), N2-Ga1-Ga1' 119.4(1), N1-Ga1-I1 107.7(1), N2-Ga1-I1 109.5(1), Ga1'-Ga1-I1 120.7(1), C1-N2-Ga1 91.1(1), N2-C1-N1 111.2(2).

6 kristallisiert bei Raumtemperatur aus Toluol in Form von farblosen, monoklinen Kristallen in der Raumgruppe $P 2_1/c$. Die Amidinate sind jeweils mit beiden Stickstoffatomen mit einem Bisswinkel von $66.5(1)^\circ$ im Abstand von $1.978(2)$ Å (Ga1-N1) bzw. $1.986(2)$ Å (Ga1-N2) an ein Galliumzentrum gebunden. Jedes Galliumatom ist an ein Iodatombunden ($2.533(1)$ Å (Ga1-I1)). Das Inversionszentrum des Moleküls liegt in der Mitte der Gallium-Gallium-Bindung (Ga1-Ga1' $2.430(1)$ Å). Dieser Abstand ist um 2 pm kürzer als der im Dippna-stabilisierten Digallan und genau so lang wie im Diiodo-bis(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)formamidinato)-digallium(II).^[27] Vergleicht man den Gallium-Gallium-Abstand in **6** mit anderen Digallanen des Typs $(R_2N)_2Ga-Ga(NR_2)_2$, so ist dieser in $tmp_2Ga-Gatmp_2$ ^[67] ($tmpH = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidin) um 10 pm länger, in

$\{\text{CHN}^t\text{Bu}\}_2\text{Ga-Ga}\{\text{CHN}^t\text{Bu}\}_2$ ^[68] dagegen um 10 pm kürzer. Die an das NCN Fragment gebundene Methylgruppe hat einen typischen C-C Einfachbindungsabstand von 1.483(4) Å. Wie erwartet sind die C-N Abstände im N₂CGa-Ring innerhalb der Standardabweichung gleich lang: 1.319(3) Å (N1-C1), 1.315(3) Å (N2-C1). Dies weist auf eine Delokalisierung über das NCN Fragment hin, was durch quantenchemische Berechnungen bestätigt wurde. Die Phenylgruppen sind um 75°-78° zur NCN-Ebene verdreht. Die Isopropylgruppen zeigen aufgrund des sterischen Anspruchs von der Amidinatgruppe weg.

3.2.1.2 Röntgenstrukturanalyse von **6a**

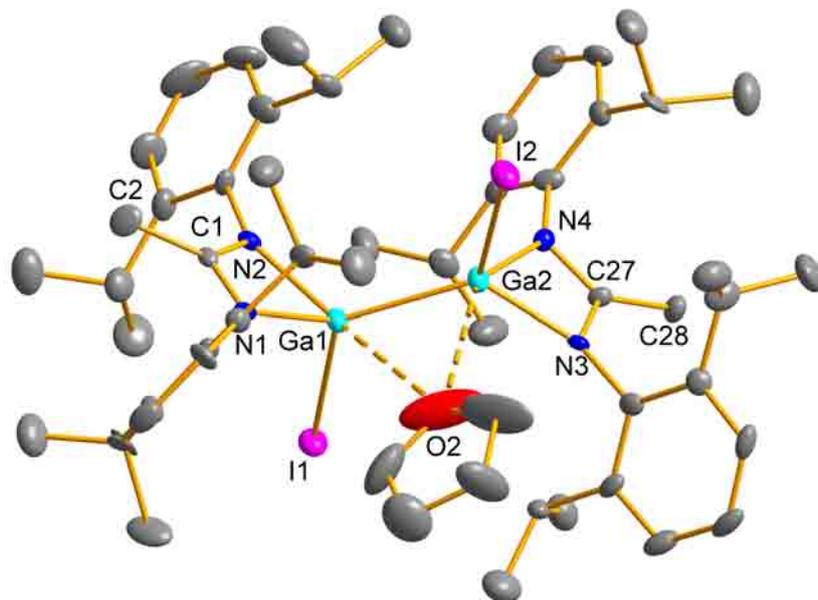


Abbildung 3.9: Molekülstruktur von **6a**. Die Wasserstoffatome und das zweite Lösungsmittelmolekül wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

I1-Ga1 2.550(2), I2-Ga2 2.550(2), Ga1-Ga2 2.424(2), Ga1-N1 1.995(6), Ga1-N2 2.003(6), Ga2-N3 1.964(5), Ga2-N4 2.034(6), N1-C1 1.297(9), N2-C1 1.308(8), N3-C27 1.330(9), N4-C27 1.326(8), Ga1-O2 3.148(12), Ga2-O2 2.904(11), C1-C2 1.510(9), C27-C28 1.488(9); N1-Ga1-N2 65.1(2), N3-Ga2-N4 65.8(2), N1-Ga1-I1 109.7(2), N2-Ga1-I1 104.8(2), N3-Ga2-I2 109.7(2), N4-Ga2-I2 105.0(2), Ga2-Ga1-I1 116.3(1), Ga1-Ga2-I2 116.4(1), N1-Ga1-Ga2 127.8(2), N2-Ga1-Ga2 121.9(2), N3-Ga2-Ga1 128.6(2), N4-Ga2-Ga1 119.3(2), N1-C1-C2 124.1(7), N2-C1-C2 124.6(7), N3-C27-C28 125.4(7), N4-C27-C28 124.8(7), N1-C1-N2 111.3(6), N4-C27-N3 109.8(6), C1-N1-Ga1 92.2(4), C1-N2-Ga1 91.4(4), C27-N3-Ga2 93.7(4), C27-N4-Ga2 90.7(5), Ga1-Ga2-O2 71.8(4), Ga2-Ga1-O2 61.2(3), Ga2-O2-Ga1 47.0(2).

6 kristallisiert auch aus THF (**6a**). Diese Kristalle sind ebenfalls farblos, allerdings triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, und beinhalten zwei THF-Moleküle pro Digallan. Durch diese THF-Moleküle wird das Molekül entlang der Gallium-Gallium-Bindung leicht verdreht (Ga1-Ga2 2.424(2) Å). Eines der beiden THF-Moleküle befindet sich im Abstand von 2.904(11) Å bzw. 3.148(12) Å von den beiden Galliumatomen entfernt.

Diese Abstände sind aber zu groß, um von einer Beeinflussung durch Koordination zu sprechen. Der Torsionswinkel I1-Ga1-Ga2-I2 beträgt $-169.5(1)^\circ$ (siehe auch Kapitel 3.3.1, Seite 3.3.1). Die restlichen Bindungsparameter werden durch die Lösungsmittelmoleküle nicht beeinträchtigt.

3.2.1.3 Spektroskopische Eigenschaften von **6**

Das ^1H -NMR-Spektrum von **6** zeigt zwei Dubletts ($\delta = 1.07$ (24 H) und $\delta = 1.21$ (24 H)) und ein Septett ($\delta = 3.23$ (8 H)) für die Isopropylgruppen, was dem üblichen Muster entspricht. Die Methylgruppe des Amidinats erzeugt ein Singulett bei $\delta = 1.91$ (6 H). Die aromatischen Wasserstoffatome finden sich bei $\delta = 6.95$ (d, 8 H, *meta*) und $\delta = 7.09$ (t, 4 H, *para*).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** zeigt für die Isopropylgruppen ebenfalls zwei Signale für die Methylgruppen bei $\delta = 22.7$ und $\delta = 24.9$ und ein Signal für die Methylgruppe bei $\delta = 29.1$. Die Methylkohlenstoffatome der Amidinatgruppe resonieren bei $\delta = 14.8$. Die aromatischen *meta*-, *para*- und *ipso*-Kohlenstoffatome finden sich bei $\delta = 124.6$, $\delta = 129.9$ und $\delta = 146.0$. Die quartären Kohlenstoffatome NCN und die *ortho*-Kohlenstoffatome konnten nicht beobachtet werden und verlieren sich im Grundrauschen.

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von **6** entsprechen einer Struktur mit einem asymmetrisch substituierten Galliumatom und 2/m Symmetrie.

3.2.2 Umsetzung von „Gal“ mit LiDcea zu 7

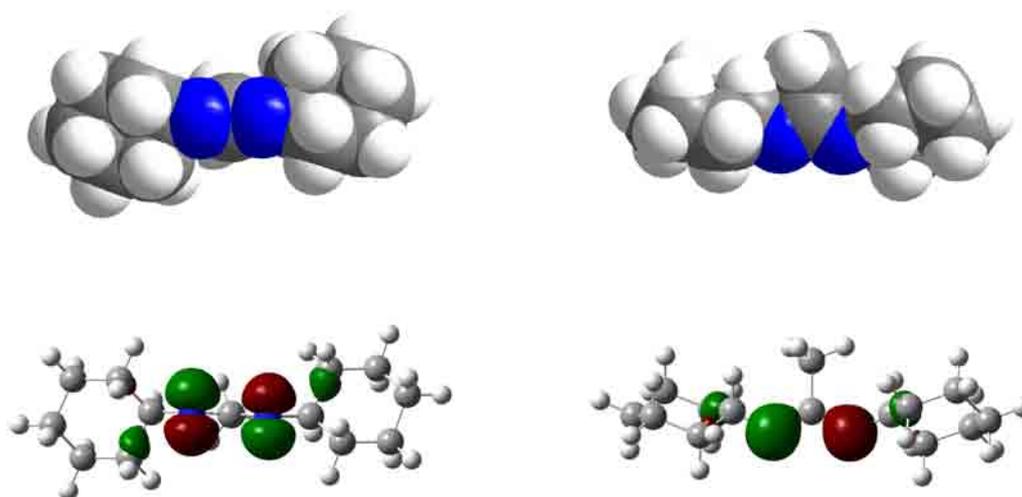


Abbildung 3.10: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von N,N'-Dicyclohexylethylamidinat von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts)
TURBOMOLE, BP86/SVP

Während sich aus der Umsetzung von Lithium-N,N'-dicyclohexyl*neopentyl*amidinat aus „Gal“ das Trigallan **1** isolieren lässt, erhält man mit Lithium-N,N'-dicyclohexyl*ethyl*amidinat nur ein Digallan, in Ausbeuten von 76 % (Abbildung 3.11). Da Dcea ein kleinerer Substituent als Dcna ist, scheint der Raumanspruch des Substituenten, nicht wie bei **6**, das einzige Steuerrad in der Bildung von Di- und Trigallanen zu sein.

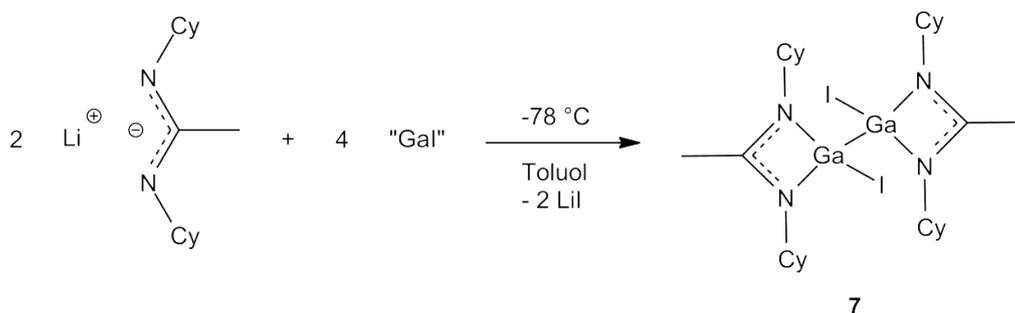


Abbildung 3.11

3.2.2.1 Röntgenstrukturanalyse von **7**

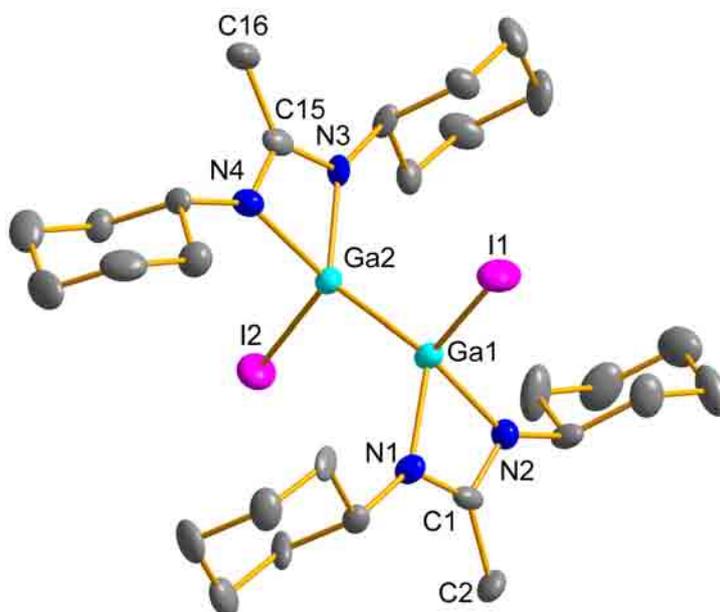


Abbildung 3.12: Molekülstruktur von **7**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-Ga2 2.419(2), I1-Ga1 2.564(2), I2-Ga2 2.570(2), Ga1-N1 1.957(6), Ga1-N2 1.972(7), Ga2-N3 1.958(6), Ga2-N4 1.976(7), N1-C1 1.345(9), N2-C1 1.336(8), N3-C15 1.329(10), N4-C15 1.344(9), C1-C2 1.503(9), C15-C16 1.508(10);

N1-Ga1-N2 67.1(3), N3-Ga2-N4 67.4(2), N1-Ga1-Ga2 121.9(2), N2-Ga1-Ga2 120.5(2), N3-Ga2-Ga1 128.2(2), N4-Ga2-Ga1 123.7(2), N1-Ga1-I1 109.5(2), N2-Ga1-I1 112.0(2), Ga2-Ga1-I1 116.5(1), N3-Ga2-I2 107.4(2), N4-Ga2-I2 109.4(2), Ga1-Ga2-I2 112.9(1), C1-N1-Ga1 92.5(4), C1-N2-Ga1 92.1(5), C15-N3-Ga2 92.2(4), C15-N4-Ga2 91.0(5), N2-C1-N1 108.1(6), N2-C1-C2 124.4(8), N1-C1-C2 127.5(6), N3-C15-N4 109.4(6), N3-C15-C16 127.8(7), N4-C15-C16 122.8(8).

7 kristallisiert bei Raumtemperatur aus Toluol in Form von farblosen, triklinen Plättchen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Ein Molekül von **7** besteht aus zwei Galliumatomen an die jeweils verzerrt tetraedrisch ein Iodatome (I1-Ga1 2.564(2) Å, I2-Ga2 2.570(2) Å) und die Stickstoffatome jeweils einer Dicyclohexylethylamidinatgruppe gebunden sind. Die Gallium-Stickstoff-Abstände liegen zwischen 1.957(6) Å (Ga1-N1) und 1.976(7) Å (Ga2-N4). Der Gallium-Gallium-Abstand von 2.419(2) Å ent-

spricht denen im Trigallan **1**. Die Bisswinkel des Amidinats an das Gallium betragen durchschnittlich $67.3(3)^\circ$. Die Verbindung besitzt kein Inversionszentrum, der Torsionswinkel I1-Ga1-Ga2-I2 beträgt $-175.8(1)^\circ$. Die N_2CC -Gruppen sind planar (Winkelsummen: 360° (C1), 360° (C15)). Die Cyclohexylgruppen innerhalb eines Amidinatrestes stehen im Winkel von $43.2(3)^\circ$ (Ga1) bzw. $52.1(3)^\circ$ (Ga2) zueinander.

3.2.2.2 Spektroskopische Eigenschaften von **7**

Das 1H -NMR-Spektrum von **7** zeigt ein breites Signal von $\delta = 1.15 - 1.94$ mit einem Integral von 40 H, das den Methylenwasserstoffatomen in den Cyclohexylresten zugeordnet werden kann. Die Methinwasserstoffatome der Cyclohexylreste erzeugen ein Quintett bei $\delta = 3.11$ mit einem Integral von 4 H. Die amidinatgebundenen Methylwasserstoffatome resonieren bei $\delta = 1.42$ als Singulett mit einer Intensität von 6 H. Dies bestätigt, dass nur eine Sorte von Galliumatomen vorliegt, wie es bei einem symmetrisch substituierten Digallan zu erwarten ist.

3.2.3 Umsetzung von **7** mit MeLi zu **8**

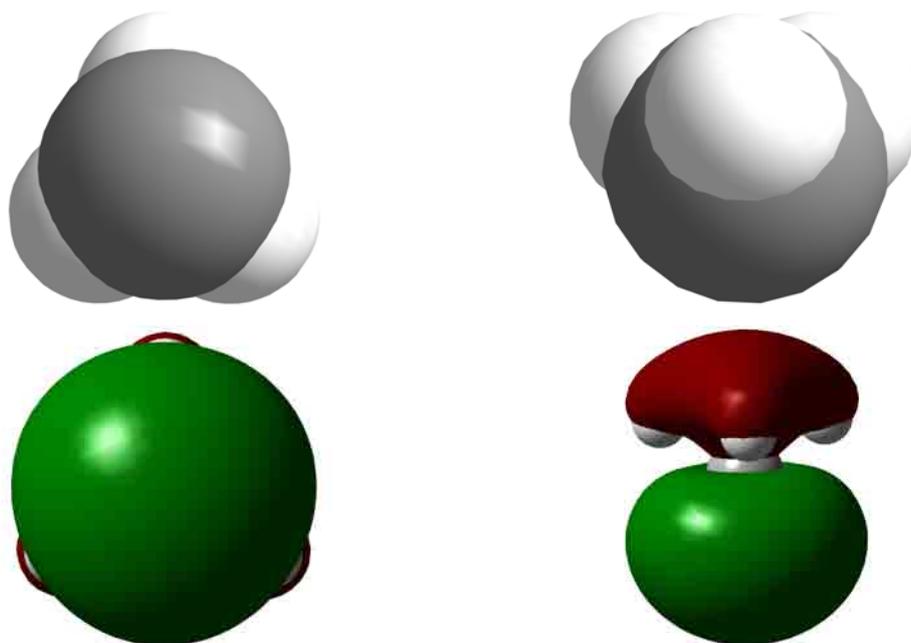


Abbildung 3.13: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von CH₃⁻ von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

Es gibt nur wenige Beispiele funktioneller Digallane. **7** bietet mit seinen beiden endständigen Iodatomen die Möglichkeit zur Derivatisierung durch Salzeliminierung. Dass diese nicht trivial ist, zeigt die Reaktion von Ga₂Br₄ · 2 Dioxan mit LiCH(SiMe₃)₂, bei der – je nach Reaktionsführung – das tetrasubstituierte Digallan oder durch Disproportionierung die Gallium(III)verbindung GaBr[CH(SiMe₃)₂]₂ entstehen kann.^[69] Zur Untersuchung der Stabilität der Gallium-Gallium-Bindung in **7** bei Substitutionsreaktionen wurde **7** bei -78 °C mit zwei Äquivalenten Methyllithium zur Reaktion gebracht (Abbildung 3.14). Dabei blieb die Gallium-Gallium-Bindung erhalten, während die Iodatome durch Methylgruppen substituiert wurden.

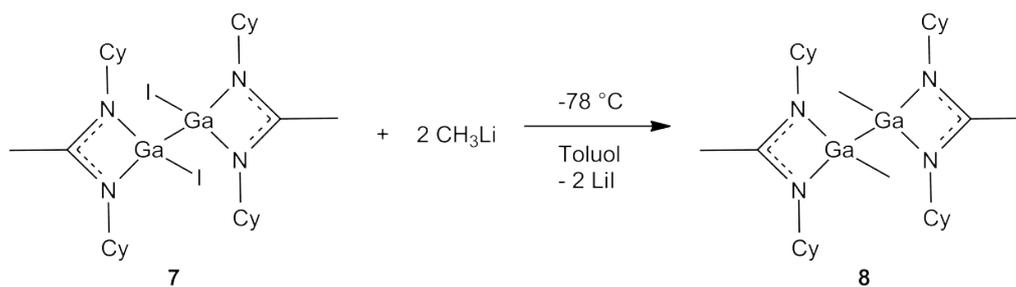


Abbildung 3.14

3.2.3.1 Röntgenstrukturanalyse von 8

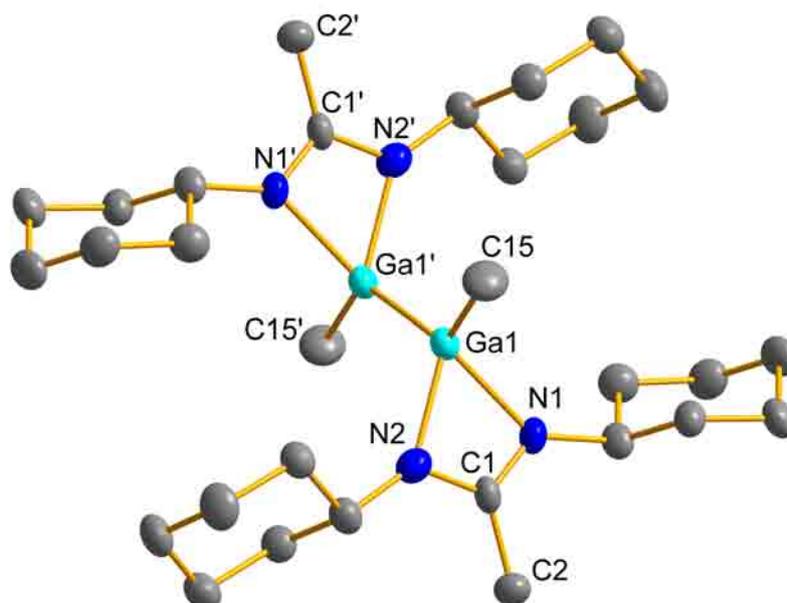


Abbildung 3.15: Molekülstruktur von **8**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-C15 1.987(16), Ga1-N2 2.017(13), Ga1-N1 2.040(10), Ga1-Ga1' 2.419(3), N1-C1 1.266(18), N2-C1 1.332(15), C1-C2 1.513(19);

C15-Ga1-N2 108.8(7), C15-Ga1-N1 110.1(6), N2-Ga1-N1 64.5(5), C15-Ga1-Ga1' 126.4(6), N2-Ga1-Ga1' 115.9(4), N1-Ga1-Ga1' 114.8(4), C1-N1-Ga1 91.8(7), C1-N2-Ga1 90.9(9), N1-C1-N2 112.8(13), N1-C1-C2 124.7(11), N2-C1-C2 122.5(12).

8 kristallisiert in Form von farblosen, triklinen Plättchen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus Toluol. Ein Molekül **8** besteht aus zwei Galliumatomen, im Abstand von 2.419(3) Å, an die jeweils ein Dicyclohexylethylamidinat und eine Methylgruppe gebunden sind. Der Gallium-Gallium-Abstand entspricht dem in **7**. Im Gegensatz zu **7** besitzt **8** ein Inversionszentrum. Der Torsionswinkel I-Ga-Ga-I beträgt also 180°, und nicht wie in **7** 176.8(1)°. Die Gallium-Stickstoff-Abstände sind, in Übereinstimmung mit der Regel von Bent,^[59,60] geringfügig länger als in **7** (Ga1-N2 2.017(13) Å, Ga1-N1 2.040(10) Å). Der Bisswinkel des Substituenten an das Zentralatom beträgt 64.5(5)°. Der Abstand zwischen Gallium und Kohlenstoff in der Methylgruppe beträgt 1.987(16) Å. Damit entspricht **8** einem **7**, bei dem die Iodatome durch Methylgruppen ersetzt sind.

Die gewonnenen Kristalle waren nicht von optimaler Qualität, was sich im R1-Wert von 13.9 % widerspiegelt. Trotzdem ist anhand der Temperaturfaktoren klar ersichtlich, dass es sich hier um ein methylsubstituiertes **7** handelt und nicht um **7** selbst.

3.2.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von **8**

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für die Methylenwasserstoffatome der Cyclohexylreste ein breites Signal von $\delta = 0.9 - 1.8$, und ein Multiplett für die Methinwasserstoffatome bei $\delta = 3.10$. Die amidinatgebundenen Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 1.40$. Außerdem zeigt sich ein Singulett bei $\delta = 0.30$, das den galliumgebundenen Methylgruppen zugeordnet werden kann.

Dieses letzte Signal bestätigt die in der Röntgenstrukturanalyse entdeckte erfolgreiche Substitution.

3.2.4 Umsetzung von GaDipnaI_2 mit Kalium zu **9**

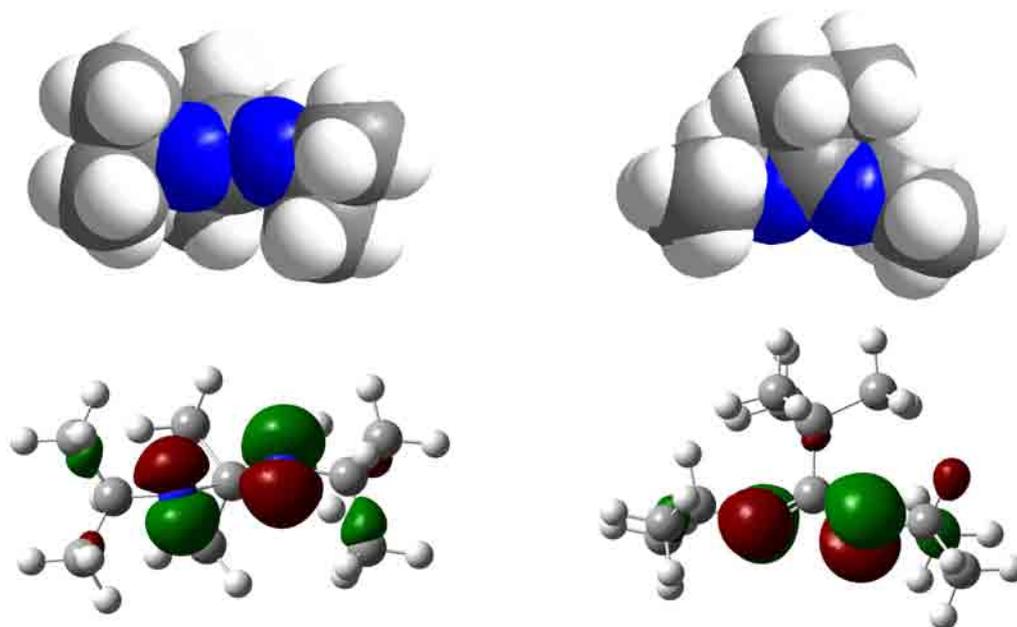


Abbildung 3.16: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von $\text{N,N}'$ -Diisopropylneopentylamidinat von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

Die Reduktion von Gallium(III)verbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen ist ein anderer Weg, um subvalente Galliumverbindungen zu erhalten. Auf diese Weise wurden auch Clusterverbindungen in sogar noch besserer Ausbeute erhalten, als über die Umsetzung von Galliumsubhalogeniden, wie das Beispiel $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)]_4$ zeigt.^[70]

Die Gallium(III)verbindung **13** wird mit Kalium im Überschuss reduziert (Abbildung 3.17). Das entsprechende Lithiumamidinat führt bei der Reaktion mit „GaI“ zu dem Trigallan **3**. Bei der Reduktion entsteht allerdings das Digallan **9**.

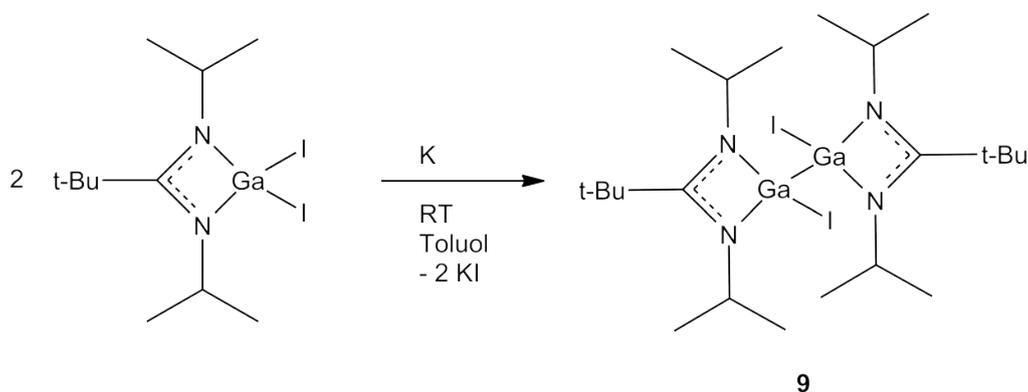


Abbildung 3.17

3.2.4.1 Röntgenstrukturanalyse von 9

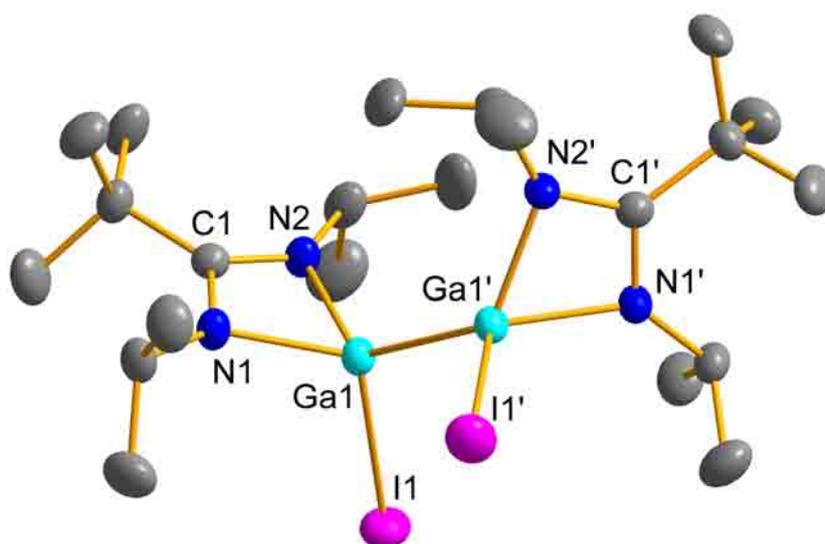


Abbildung 3.18: Molekülstruktur von **9**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-Ga1' 2.406(1), Ga1-N2 1.964(3), Ga1-N1 1.966(3), Ga1-I1 2.586(1), N1-C1 1.340(4), N2-C1 1.336(4);

N2-C1-N1 108.1(3), N2-Ga1-N1 66.9(1), C1-N1-Ga1 92.4(2), C1-N2-Ga1 92.6(2), N1-Ga1-Ga1' 125.2(1), N2-Ga1-Ga1' 125.6(1), N2-Ga1-I1 110.4(1), N1-Ga1-I1 111.2(1), Ga1'-Ga1-I1 110.9(1).

9 kristallisiert bei -18 °C aus THF in Form von farblosen, monoklinen Plättchen in der Raumgruppe C2/c. Sie besteht aus zwei Galliumatomen im Abstand von $2.406(1)\text{ Å}$, an die jeweils ein N,N'-Diisopropylneopentylamidinat und ein Iodatombunden sind. Der Gallium-Gallium-Abstand entspricht mit $2.406(1)\text{ Å}$ genau dem in $\text{Ga}_2\text{Cl}_4\text{Dioxan}_2^{[33]}$ und ist etwa 1 pm kürzer als in den Digallanen **6**, **7** und **8**. Die Stickstoffatome befinden sich in typischem Abstand zum Gallium (durchschn. $1.945(3)\text{ Å}$). Der Bisswinkel des Amidinats beträgt $66.9(1)^\circ$. Die Methinwasserstoffe der Isopropylgruppen zeigen in Richtung der *tert*-Butylgruppe. In der N_2C -Gruppe sind beide Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen gleich lang, die N_2C_2 -Gruppe ist planar (Winkelsumme C1: $360.1(9)^\circ$). Der Abstand zwischen Gallium- und Iodatombeträgt typische $2.586(1)\text{ Å}$. Die Konformation dieses Digallans wirkt auf den ersten Blick nicht ideal. Der Torsionswinkel I1-Ga1-Ga1'-I1' beträgt nicht 180° , sondern $-72.4(1)^\circ$. Diese fast orthogonale Anordnung ermöglicht aber, dass die Isopropylgruppen wie Puzzleteile ineinander geschachtelt werden können (Abbildung 3.19).

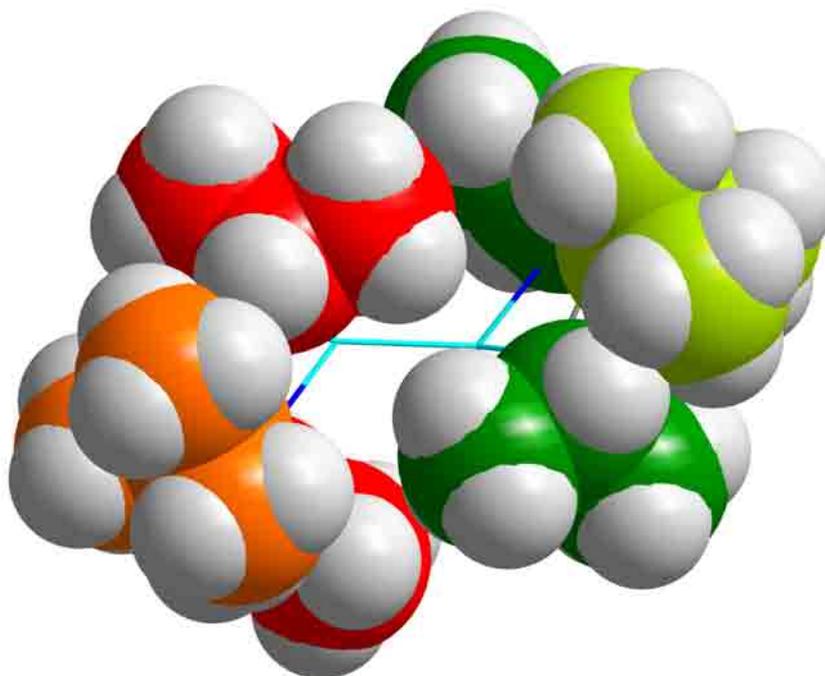


Abbildung 3.19: Kalottenmodell von **9**. Orange: *tert*-Butylgruppe 1, Rot: Isopropylgruppen 1, Hellgrün: *tert*-Butylgruppe 2, Grün: Isopropylgruppen 2. Die restlichen Atome wurden der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet.

Ein ähnliches, guanidinatstabilisiertes Digallan mit Punktsymmetrie veröffentlichten vor kurzem Himmel et. al., ausgehend von „GaI“.^[71]

3.2.4.2 Spektroskopische Eigenschaften von **9**

Das ¹H-NMR-Spektrum von **9** ist im Gegensatz zu denen der cyclohexylhaltigen Verbindungen sauber interpretierbar. Die Methylwasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen resonieren bei $\delta = 1.04$ (s, 18 H). Die Methinwasserstoffatome der Isopropylgruppen finden sich als Septett bei $\delta = 3.96$. Für die Methylwasserstoffatome der Isopropylreste ergeben sich zwei Dubletts von jeweils 12 H bei $\delta = 1.21$ und $\delta = 1.37$. Dies bestätigt das asymmetrisch substituierte Galliumatom. Da sich nur zwei nichtäquivalente Methylgruppen in den Isopropylgruppen finden lassen, nimmt **9** in Lösung 2/m Symmetrie an, bzw. es ist frei um die Gallium-Gallium-Achse drehbar. Das heißt, der Torsionswinkel I-Ga-Ga'-I' von $-72.4(1)^\circ$ im Kristall ist auf Packungseffekte zurückzuführen.

Die ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigt die mittels Röntgenstrukturanalyse festgestellte Struktur von **9** ebenfalls. Es gibt zwei Signale für die primären Kohlenstoffatome in den Isopropylgruppen bei $\delta = 26.8$ und $\delta = 27.3$. Bei $\delta = 47.8$ findet sich das Signal der tertiären Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen. Die Methylkohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe resonieren bei $\delta = 29.5$, das zugehörige quartäre Kohlenstoffatom bei $\delta = 39.8$. Das letzte Signal des Spektrums bei $\delta = 176.9$ ist dem Ringkohlenstoffatom (NCN) zuzuordnen.

3.2.5 Umsetzung von **1** mit *tert*-BuLi/*tert*-BuOLi zu **10**

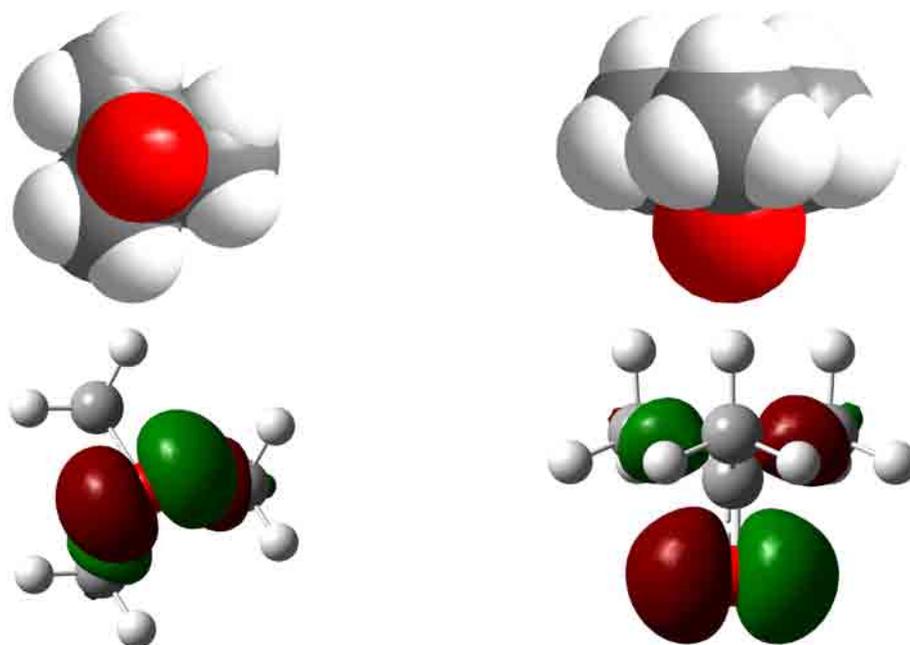


Abbildung 3.20: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von *tert*-Butanolat von ‘unten’ (links) und ‘von der Seite’ (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

Zur Untersuchung seiner chemischen Eigenschaften sollte **1** mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium umgesetzt werden (erfolgreiche Reaktion: siehe Kapitel 4.1.2, Seite 106). Der Behälter des eingesetzten *tert*-Butyllithium war jedoch schon einige Monate in Gebrauch und es hatte sich Lithium-*tert*-butanolat in unbekannter Menge gebildet.

Bei der Umsetzung von **1** mit dem *tert*-Butyllithium/Lithium-*tert*-butanolat-Gemisch entstand das unsymmetrisch substituierte Digallan **10** (Abbildung 3.21). Dabei wird formal eine „GaDcna“-Einheit abgespalten, die in Folgereaktionen elementares Gallium bildet. Unsymmetrisch substituierte Digallane sind nicht sehr dicht gesät, lediglich 13% der Digallane in der Datenbank des CDCC[†] sind unsymmetrisch, beispielsweise das durch oxidative Addition von GaMe₃ an GaNacnac erzeugte NacnacMeGa-GaMe₂.^[45]

[†] CCDC-Suche mit Version 5.31, Suchparameter: Ga-Ga-Bindung, weniger als drei Ga

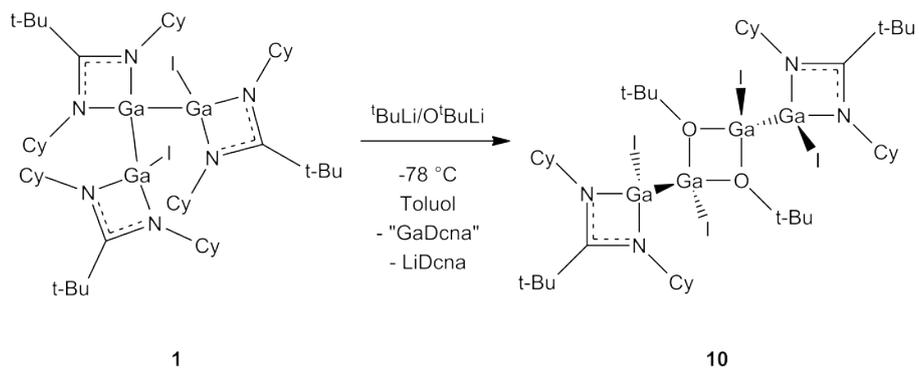


Abbildung 3.21

3.2.5.1 Röntgenstrukturanalyse von **10**

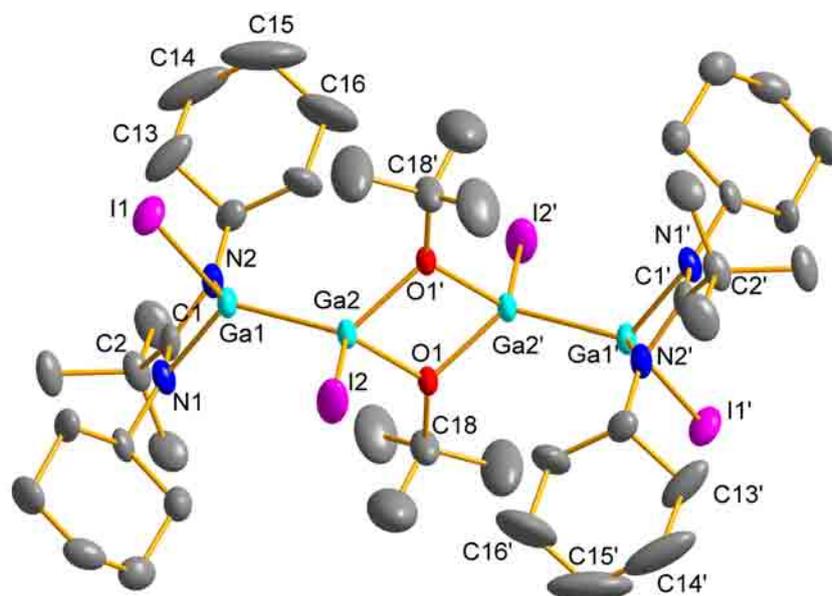


Abbildung 3.22: Molekülstruktur von **10**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

O1-C18 1.461(8), O1-Ga2 1.926(3), O1-Ga2' 1.929(3), Ga1-N1 1.966(4), Ga1-N2 1.954(5), Ga1-Ga2 2.418(1), Ga1-I1 2.565(1), Ga2-I2 2.560(1), Ga2-Ga2' 2.988(2), N1-C1 1.342(7), N2-C1 1.345(7), C1-C2 1.504(9);

C18-O1-Ga2 128.0(3), C18-O1-Ga2' 129.6(3), Ga2-O1-Ga2' 101.6(2), N2-Ga1-N1 66.9(2), N2-Ga1-Ga2 124.6(2), N1-Ga1-Ga2 123.0(2), N2-Ga1-I1 111.4(2), N1-Ga1-I1 111.4(2), Ga2-Ga1-I1 112.2(1), O1-Ga2-O1' 78.4(2), O1-Ga2-Ga1 123.3(2), O1'-Ga2-Ga1 122.0(2), O1-Ga2-I2 108.1(2), O1'-Ga2-I2 107.5(2), Ga1-Ga2-I2 112.7(1), Ga1-Ga2-Ga2' 134.1(1), I2-Ga2-Ga2' 113.2(1), C1-N1-Ga1 92.8(3), C1-N2-Ga1 93.2(4), N1-C1-N2 107.1(5), N1-C1-C2 124.2(5), N2-C1-C2 128.7(5).

10 kristallisiert bei Raumtemperatur in Form von farblosen, triklinen Plättchen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus Toluol. **10** besteht aus einem unsymmetrisch substituiertem Digallan, das über zwei tert-Butanolatgruppen μ -verbrückt zu einem Tetragallan dimerisiert. Die Verbindung besitzt ein Inversionszentrum. Die Digallaneinheit besteht aus zwei Galliumatomen in der Oxidationsstufe +II im typischen Abstand von 2.418(1) Å. An das terminale Galliumatom (Ga1) ist verzerrt tetraedrisch ein

Iodatombindungen im typischen Abstand von 2.565(1) Å und ein Dicyclohexylneopentylamidinat im Abstand von 1.966(4) Å (Ga1-N1) bzw. 1.954(5) Å (Ga1-N2) gebunden. Der Bisswinkel des Amidinats an das Galliumatom beträgt typische 66.9(2)°. Das andere Galliumatom (Ga2) ist von einem Iodatombindungspartner im Abstand von 2.560(1) Å und zwei tert-Butanolatgruppen im Abstand von 1.926(3) Å bzw. 1.929(3) Å verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Substituenten an den Galliumatomen haben bezüglich der Ga1-Ga2-Bindung eine gestaffelte (staggered) Konformation, der Torsionswinkel I1-Ga1-Ga2-I2 beträgt 60.4(1)°.

Durch das Inversionszentrum entsteht in der Mitte des Tetragallans bzw. des Bis-Digallans ein Ga₂O₂-Parallelogramm mit durchschnittlichen, innerhalb der Standardabweichung gleichen Kantenlängen von 1.927(3) Å (d.h. sogar eine Ga₂O₂-Raute) und Winkeln von 78.4(2)° am Gallium und 101.6(2)° am Sauerstoff. Die Ebenen I2-Ga2-Ga2'-I2' und C18-O1-O1'-C18' stehen senkrecht aufeinander (90(1)°).

Die ungewöhnlich großen Rotationsellipsoide von C13, C14, C15 und C16 entstehen durch eine Überlagerung zweier Konformere. Diese wurde nicht aufgelöst, da die Auflösung dieser Struktur keinen Mehrwert verleiht.

3.3 Quantenchemische Berechnungen an den Digallanen 6–10

3.3.1 Quantenchemische Berechnungen an 6

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit TURBOMOLE durchgeführt.^[46–55] Im Regelfall wurden RI-DFT-Rechnungen (**R**esolution of the **I**dentit**y** **D**ensity **F**unctional **T**heory) mit dem BP86-Funktional und dem def2-SVP-Basissatz durchgeführt.

Mit den aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstrukturen von **6** bzw. **6a** als Startgeometrie wurden Geometrieoptimierungen mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

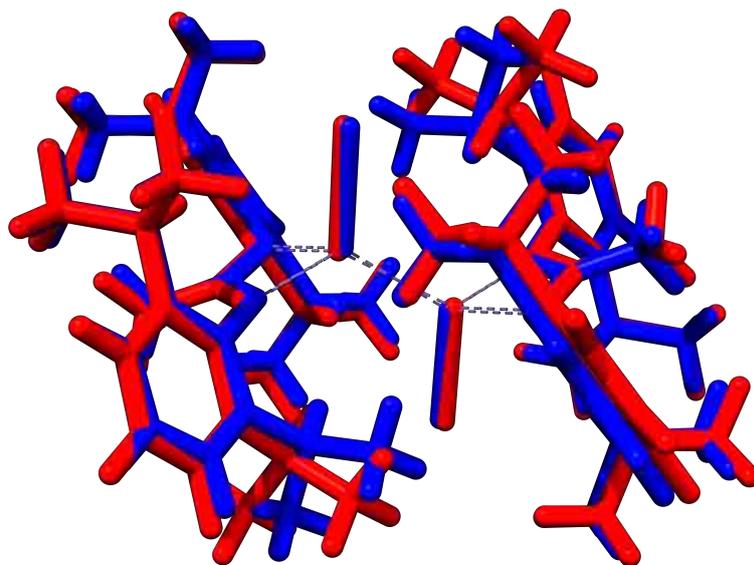


Abbildung 3.23: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot) von **6**. RMSD = 0.479 Å

Die berechneten Gallium-Gallium-Abstände sind gegenüber der experimentellen Struktur 8–9 pm zu lang. Die beste Übereinstimmung bei den Abständen findet sich im organischen Teil des Moleküls, doch auch dort sind die berechneten Werte größer als die experimentell ermittelten (Tabellen 3.3 und 3.2). Allgemein stimmen die berechneten Strukturen gut mit den experimentellen Strukturen überein (**6** RMSD = 0.479 Å und **6a** RMSD = 0.328 Å). Die Abweichungen entstehen durch Verschiebung der Substituenten durch die verlängerten Gallium-Stickstoff-Abstände,

bzw. bei **6** auch durch die leichte Verdrehung einer Isopropylgruppe (Abbildungen 3.23 und 3.24).

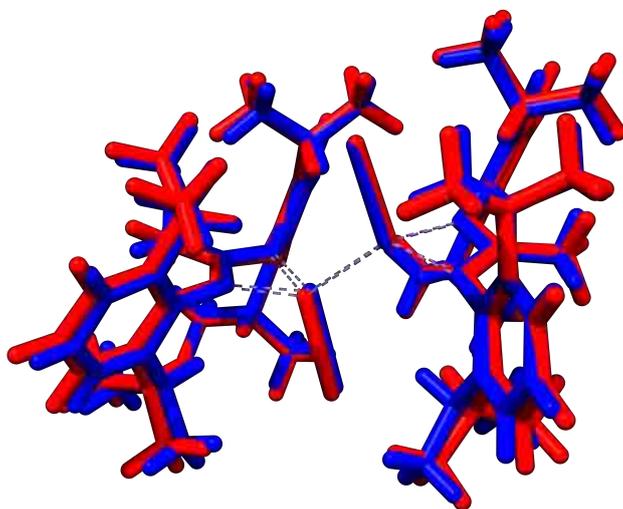


Abbildung 3.24: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot) von **6a**. RMSD = 0.328 Å

Tabelle 3.2: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **6a**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-Ga2	2.424(2)	2.511	+8.7
I1-Ga1	2.550(2)	2.602	+5.2
I2-Ga2	2.550(2)	2.603	+5.3
Ga1-N1	1.995(6)	2.054	+5.9
Ga1-N2	2.003(6)	2.054	+5.1
Ga2-N3	1.964(5)	2.056	+9.2
Ga2-N4	2.034(6)	2.052	+1.8
N1-C1	1.297(9)	1.344	+4.7
N2-C1	1.308(8)	1.346	+3.8
N3-C27	1.330(9)	1.344	+1.4
N4-C27	1.326(8)	1.346	+2.0
C1-C2	1.510(9)	1.502	$\leq \sigma$
C27-C28	1.488(9)	1.502	+1.4

Tabelle 3.3: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **6**

	Kristallstruktur [\AA]	DFT-Struktur [\AA]	Differenz [pm]
Ga1-Ga1'	2.430(1)	2.513	+8.3
Ga1-I1	2.533(1)	2.603	+7.0
Ga1-N1	1.978(2)	2.054	+7.6
Ga1-N2	1.986(2)	2.055	+6.9
N1-C1	1.319(3)	1.346	+2.7
N2-C1	1.315(3)	1.344	+2.9
C1-C2	1.483(4)	1.502	+1.9

Die Gallium-Gallium-Bindung ist schwächer als in den folgenden Digallanen ($\text{SEN}_{\mathbf{6}}^{\text{Ga-Ga}} = 1.19$, $\text{SEN}_{\text{sonst. Digallane}}^{\text{Ga-Ga}} \approx 1.3$). Das spiegelt sich auch in den sonst kürzeren Gallium-Gallium-Abständen wider. Scheinbar wird durch die Rechnung ein -M-Effekt der dipp-Reste überbetont. Die SEN für die Gallium-Iod-Bindungen sind größer als in den Trigallanen, was für eine kovalentere Bindung spricht ($\text{SEN}_{\mathbf{6}}^{\text{Ga-I}} = 0.99$, $\text{SEN}_{\text{Trigallane}}^{\text{Ga-I}} = 0.90$). Das Dipolmoment von **6** beträgt aufgrund der Punktsymmetrie 0.0 Debye.

In **6a** gibt es dagegen keine Punktsymmetrie. Hier beträgt der Torsionswinkel I-Ga-Ga-I $-169.5(1)^\circ$. Diese kleine strukturelle Änderung resultiert in einem Dipolmoment von 2.1 Debye. Wie bei **1** wird diese durch das elektrostatische Feld der polaren THF-Moleküle verursacht. Die beiden Rotamere sind bezüglich der Ladungsverteilung und SEN nahezu gleich (Tabelle 3.4 und Abbildung 3.25).

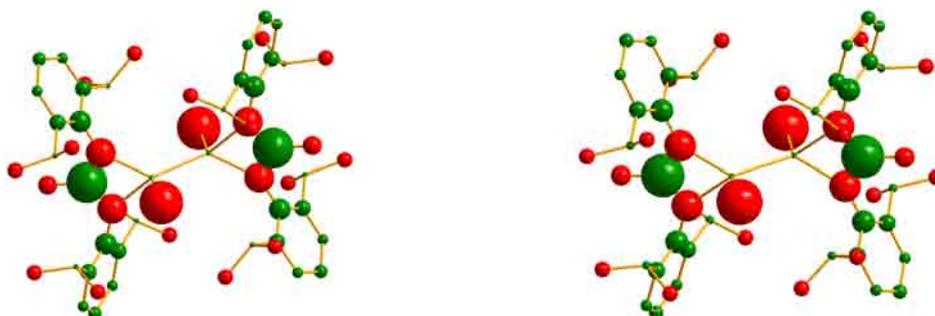


Abbildung 3.25: Ladungsverteilung in **6** (links) und **6a** (rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 \text{ e}$.

Tabelle 3.4: **6** und **6a**, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP,
 Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen,
 2 center Shared Electron Numbers

	6		6a	
Atom	Ladung		Ladung	
Ga	+0.02		+0.02	
N	-0.11		-0.11	
I	-0.16		-0.16	
N-C=N	+0.15		+0.15	
N-C(-CH ₃)=N	-0.07		-0.07	
<i>i</i> -C C ₆ H ₃ ^{<i>i</i>} Pr ₂	+0.08		+0.08	
<i>o</i> -C C ₆ H ₃ ^{<i>o</i>} Pr ₂	+0.06		+0.06	
<i>m</i> -C C ₆ H ₃ ^{<i>m</i>} Pr ₂	+0.04		+0.04	
<i>p</i> -C C ₆ H ₃ ^{<i>p</i>} Pr ₂	+0.05	+0.04	...	+0.05
CHMe ₂	+0.02	+0.02	...	+0.03
CH(CH ₃) ₂	-0.06	...	-0.06	...
H	-0.03	...	+0.03	...
Bindung	2c-SEN		2c-SEN	
Ga-Ga	1.19		1.19	
Ga-I	0.99		0.99	
Ga-N	0.81	0.81	...	0.82
N-C=N	1.62		1.62	

3.3.2 Quantenchemische Berechnungen an 7, 8 und 9

Mit den aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstrukturen von 7, 8 und 9 als Startgeometrien wurden Geometrieoptimierungen mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

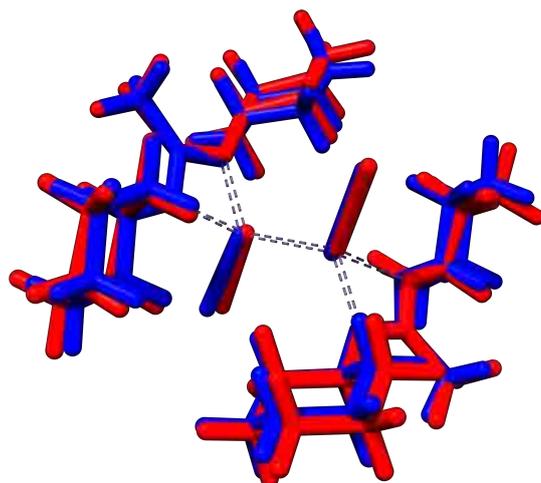


Abbildung 3.26: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot) von 7. RMSD = 0.341 Å

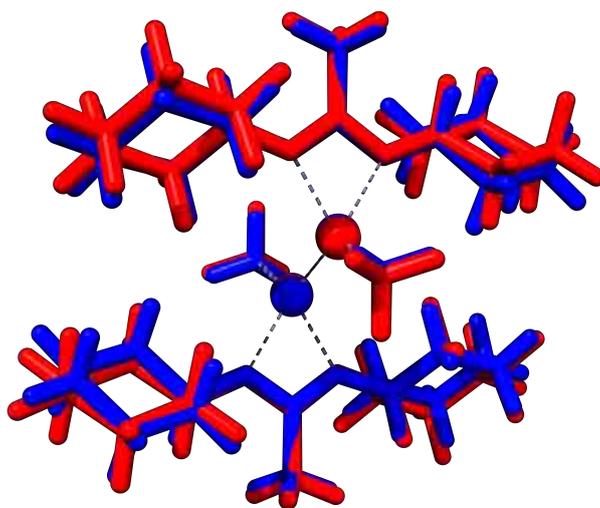


Abbildung 3.27: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot) von 8. RMSD = 0.354 Å

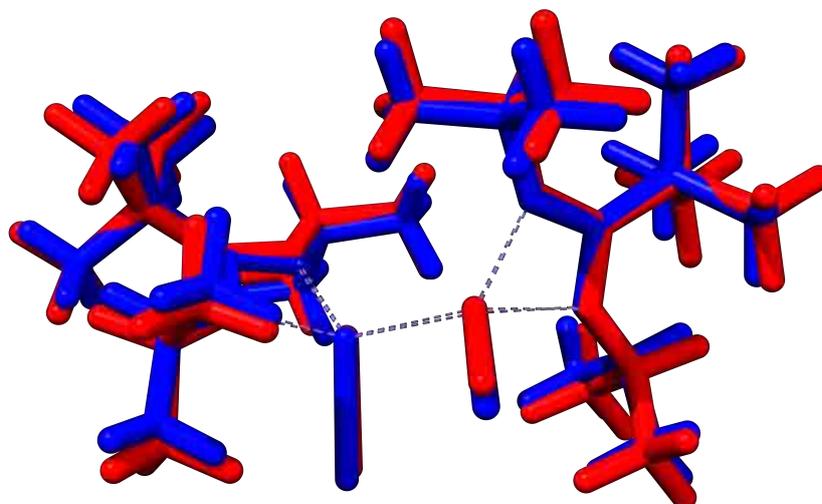


Abbildung 3.28: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot) von **9**. RMSD = 0.379 Å

Die durch Superposition der experimentellen und berechneten Struktur erhaltenen RMSD-Werte weisen auf eine sehr gute strukturelle Übereinstimmung hin (RMSD₇ = 0.341 Å, RMSD₈ = 0.354 Å, RMSD₉ = 0.379 Å).

So bestehen auch die einzigen sichtbaren Abweichungen in **7** aus einer leichten Verschiebung der Substituenten durch verlängerte Gallium-Stickstoff-Abstände (Abbildung 3.26 und Tabelle 3.5).

In **8** sind diese Abstände weniger stark elongiert (Tabelle 3.5). Die Hauptabweichung betrifft hier eine leicht verdrehte Cyclohexylgruppe (Abbildung 3.27, oben rechts bzw. unten links).

Bei der Superposition der experimentellen und berechneten Struktur von **9** ergibt sich in dieser Reihe die höchste RMSD, die mit 0.379 Å aber immer noch für eine große Übereinstimmung steht. Abbildung 3.28 zeigt die durch die leichte Verlängerung der Abstände zustandekommenden Verschiebungen der Substituenten (Tabelle 3.5). Außerdem vergrößert sich der Torsionswinkel I-Ga-Ga-I um 13.3°, was leichte Verdrehungen der Substituenten zur Folge hat.

Tabelle 3.5: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **7**, **8** und **9**

7	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-Ga2	2.419(2)	2.469	+5.0
I1-Ga1	2.564(2)	2.599	+3.5
I2-Ga2	2.570(2)	2.601	+3.1
Ga1-N1	1.957(6)	2.031	+7.4
Ga1-N2	1.972(7)	2.031	+5.9
Ga2-N3	1.958(6)	2.030	+7.2
Ga2-N4	1.976(7)	2.031	+5.5
N1-C1	1.345(9)	1.343	$\leq \sigma$
N2-C1	1.336(8)	1.342	$\leq \sigma$
N3-C15	1.329(10)	1.343	+1.4
N4-C15	1.344(9)	1.342	$\leq \sigma$
C1-C2	1.503(9)	1.508	$\leq \sigma$
C15-C16	1.508(10)	1.508	$\leq \sigma$
8	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-Ga1'	2.419(3)	2.488	+6.9
Ga1-C15	1.987(16)	2.012	+2.5
Ga1-N1	2.040(10)	2.072	+3.2
Ga1-N2	2.017(13)	2.079	+6.2
N1-C1	1.266(18)	1.341	+7.5
N2-C1	1.332(15)	1.341	$\leq \sigma$
C1-C2	1.513(19)	1.513	$\leq \sigma$
9	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-Ga1'	2.406(1)	2.465	+5.9
Ga1-I1	2.586(1)	2.607	+2.1
Ga1-N2	1.964(3)	2.019	+5.5
Ga1-N1	1.966(3)	2.024	+5.8
N1-C1	1.340(4)	1.351	+1.1
N2-C1	1.336(4)	1.354	+1.8

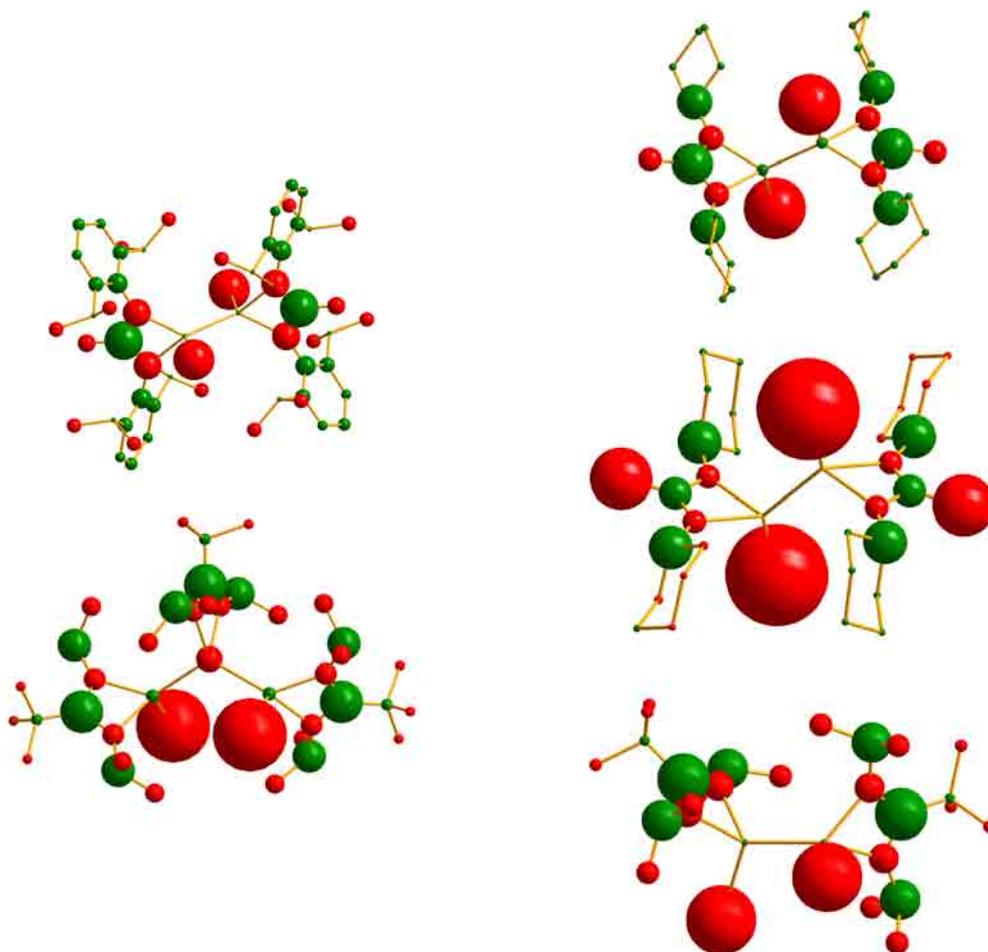


Abbildung 3.29: Ladungsverteilung in **6** (links oben), **3** (links unten), **7** (rechts oben), **8** (rechts mitte) und **9** (rechts unten). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 e$.

Die SEN der Gallium-Gallium-Bindung in **7** ist kleiner als in den Trigallanen, **8** und **9**, jedoch größer als im Digallan **6** (Tabelle 3.7). Auch sind in **7** die Galliumatome deutlich positiver polarisiert als in den anderen Verbindungen. Hierdurch ergibt sich eine elektrostatische Abstoßung, die die Bindung schwächt. Ein Vergleich der Rekombinationsenergien zweier $\cdot\text{GaRAM}$ -Radikale zeigt keinen großen Unterschied für **7** – **9**, allerdings zeigt sich, dass die Gallium-Gallium-Bindungen in **7** – **9** deutlich stärker sind als die in **6** (Tabelle 3.6). Der Torsionswinkel I-Ga-Ga-I in **7** weicht um 0.1° von 180° ab. Diese minimale Abweichung ergibt ein Dipolmoment von 0.2 Debye.

Tabelle 3.6: $\Delta E_{\text{elektronisch}}$ für die Rekombination zweier \cdot GaRAM-Radikale

6	7	8	9
-208.2 kJ/mol	-239.4 kJ/mol	-240.8 kJ/mol	-236.9 kJ/mol

Tabelle 3.7: **7**, **8** und **9**, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP, 2 center Shared Electron Numbers, Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen

	7	8	9
	Ga ₂ Dcea ₂ I ₂	Ga ₂ Dcea ₂ Me ₂	Ga ₂ Dipna ₂ I ₂
Bindung	2c-SEN	2c-SEN	2c-SEN
Ga-Ga	1.29	1.36	1.32
Ga-I	0.99	–	0.97
Ga-CH ₃	–	1.34	–
Ga-N	0.84 ... 0.54	0.86 ... 0.90	0.84 ... 0.85
N-C=N	1.62 ... 1.63	1.65 ... 1.87	1.61 ... 1.63
Atom	Ladung	Ladung	Ladung
Ga	+0.04	-0.01	+0.02
I	-0.21	–	-0.20
Ga-CH ₃	–	-0.28	–
N	-0.09 ... -0.08	-0.07 ... -0.06	-0.09 ... -0.08
N-C=N	+0.14	+0.09	+0.15
N ₂ CCH ₃	-0.08	-0.17	–
C ₆ H ₁₁ (<i>ipso</i> -C)	+0.12	+0.11 ... +0.13	–
C ₆ H ₁₁ (<i>restliche</i> -C)	+0.01 ... +0.03	-0.03 ... +0.01	–
N ₂ CCMe ₃	–	–	+0.03
N ₂ CC(CH ₃) ₃	–	–	-0.04 ... -0.03
NCHMe ₂	–	–	+0.11 ... +0.12
NCH(CH ₃) ₂	–	–	-0.07 ... -0.06
NCHMe ₂	–	–	-0.02 ... -0.01
H	-0.02 ... +0.03	-0.05 ... -0.01	±0.00 ... +0.03
Dipolmoment	0.2	0.0	7.0

Der Übergang von **7** nach **8** durch Substitution der beiden Iodatome durch Me-

thylgruppen ändert kaum etwas an der allgemeinen Struktur der Verbindung. Dafür verändert sich die elektronische Struktur (Abbildung 3.29 und Tabelle 3.7). Die an das Galliumatom gebundenen Kohlenstoffatome sind stärker negativ polarisiert als die Iodatome in **7**. Zugleich sind die SEN der Gallium-Kohlenstoff-Bindung größer als die der korrespondierenden Gallium-Iod-Bindung. Während in **7** die Galliumatome noch leicht positiv polarisiert waren, sind sie in **8** nahezu ungeladen, bzw. negativ polarisiert. Das Methylkohlenstoffatom der Amidinatgruppe in **8** ist fast doppelt so negativ polarisiert wie in **7**. In **7** bewegen sich die Ladungen der sekundären Kohlenstoffatome der Cyclohexylgruppen im Bereich $+0.01 \dots +0.03$. In **8** sind diese teilweise negativ, im Bereich von $-0.03 \dots +0.01$. Die Substitution der elektronegativeren Iodatome durch Methylgruppen hat auch eine Stärkung der Gallium-Gallium-Bindung zur Folge. Dies zeigt sich zwar nicht in den Abständen, aber in einem Anstieg der Gallium-Gallium SEN um 5%. Da die Verbindung punktsymmetrisch ist, beträgt das Dipolmoment 0.0 Debye.

Die Gallium-Gallium-Bindung in **9** ist geringfügig schwächer als im korrespondierenden Trigallan **3**, aber stärker als in **7**. Die SEN für die Gallium-Iod-Bindung sind dafür deutlich größer als in **3**, entsprechen jedoch denen in **7**. Der ungewöhnlich wirkende Torsionswinkel I-Ga-Ga-I von $-72.4(1)^\circ$ in der Kristallstruktur ändert sich während der Optimierung zu -85.7° . Betrüge dieser 180° , so hätte das Molekül ein Inversionszentrum und wäre damit unpolar. Da die Verbindung aber aus THF kristallisiert, ist die gewinkelte Konformation mit einem Dipolmoment von 7.0 Debye diejenige, die auskristallisiert. Der energetische Unterschied zwischen den Konformationen bezüglich der totalen Energie beträgt nur wenige kJ/mol (180° um 1.2 kJ/mol günstiger als -85.7°). Wie bei **1c** diskutiert, kann die polare Umgebung in Lösung die polare Form begünstigen (Kapitel 2.2.1.6, Seite 31). Anders als in **1c** sind hier jedoch keine Lösungsmittelmoleküle kokristallisiert. Durch die effizientere Packungsweise in **9** entstehen keinerlei Hohlräume, die von Lösungsmittelmolekülen gefüllt werden müssten. Trotzdem beeinflusst das Lösungsmittel die Konformation des Moleküls im Kristall.

3.3.3 Quantenchemische Berechnungen an **10**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **10** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

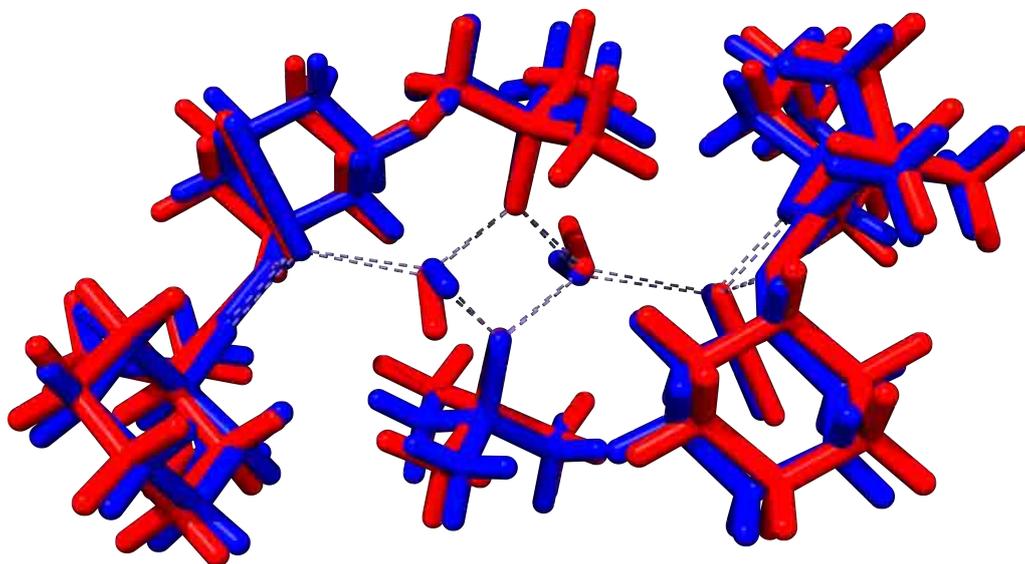


Abbildung 3.30: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot) von **10**. RMSD = 0.541 Å

Die berechnete Struktur entspricht der experimentell bestimmten Struktur gut (RMSD = 0.541 Å). Die Abweichungen entstehen einerseits durch die Verlängerung aller Abstände (Tabelle 3.8), andererseits auch durch Verdrehungen. Diese Verdrehungen finden sich bei den zentralen Iodatomen, hervorgerufen durch eine Vergrößerung des Torsionswinkels I-Ga-Ga-I um 15.8°, in den **tert**-Butanolatgruppen und in den Cyclohexylresten (Abbildung 3.30).

Tabelle 3.8: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **10**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-Ga2	2.418(1)	2.496	+7.8
Ga2-Ga2'	2.988(2)	3.068	+8.0
Ga1-I1	2.565(1)	2.596	+3.1
Ga2-I2	2.560(1)	2.624	+6.4
Ga1-N1	1.966(4)	2.022	+5.6
Ga1-N2	1.954(5)	2.011	+5.7
O1-Ga2	1.926(3)	1.983	+5.7
O1-Ga2'	1.929(3)	1.974	+4.5
O1-C18	1.461(8)	1.470	+0.9
N1-C1	1.342(7)	1.352	+1.0
N2-C1	1.345(7)	1.355	+1.0
C1-C2	1.504(9)	1.554	+5.0

Die Ladungsverteilung in den Amidinatresten entspricht der in **1**. Die Iodatome sind schwächer negativ polarisiert als in **1**. Interessant ist, dass die Ladung in den terminalen Galliumatomen schwächer wird, in den beiden zentralen Galliumatomen dafür auf +0.10 ansteigt (Abbildung 3.31 und Tabelle 3.9). Die Ladung der Alkoholsauerstoffatome entspricht der der Iodatome. Diese Ladung wird vom benachbarten quartären Kohlenstoffatom ausgeglichen, an das wiederum negativ polarisierte Methylkohlenstoffatome gebunden sind.

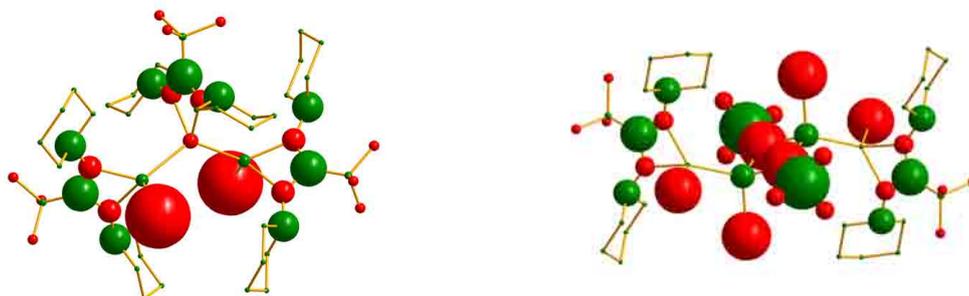


Abbildung 3.31: Ladungsverteilung in **1** (links) und **10** (rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 \text{ e}$.

Die SEN der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung ist leicht schwächer als in *tert*-Butanol (1.00 vs. 1.05). Es gibt keine 3c2e-Bindung Ga-O-Ga', deren SEN beträgt 0.06. Zum Vergleich: Die 3c-SEN für C-C-C in der *tert*-Butylgruppe im Amidinat, bei der definitiv keine 3c2e-Bindung zu erwarten ist, beträgt 0.04. Das Dipolmoment von **10** beträgt symmetriebedingt 0.0 Debye.

Tabelle 3.9: 10, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP, Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga (terminal)	+0.02	Ga-Ga	1.30
Ga (zentral)	+0.10	Ga-I (terminal)	0.95
I (terminal)	-0.19	Ga-I (zentral)	0.92
I (zentral)	-0.20	Ga-N	0.83 ... 0.86
N	-0.08	N-C=N	1.61 ... 1.63
N-C=N	+0.15	Ga-O	0.69
N-C(-CMe ₃)=N	+0.03	O-C	1.00
N-C(-C(CH ₃) ₃)=N	-0.04		
C ₆ H ₁₁ (<i>ipso</i> -C)	+0.10 ... +0.12		
C ₆ H ₁₁ (<i>restliche</i> -C)	+0.01 ... +0.03		
O	-0.20		
OCMe ₃	+0.22		
OC(CH ₃) ₃	-0.07 ... -0.08		
H	-0.02 ... +0.03		

Kapitel 4

Monogallane

4.1 Synthese amidinatstabilisierter Monogallane

4.1.1 Umsetzung von **1** mit Iod zu **11**

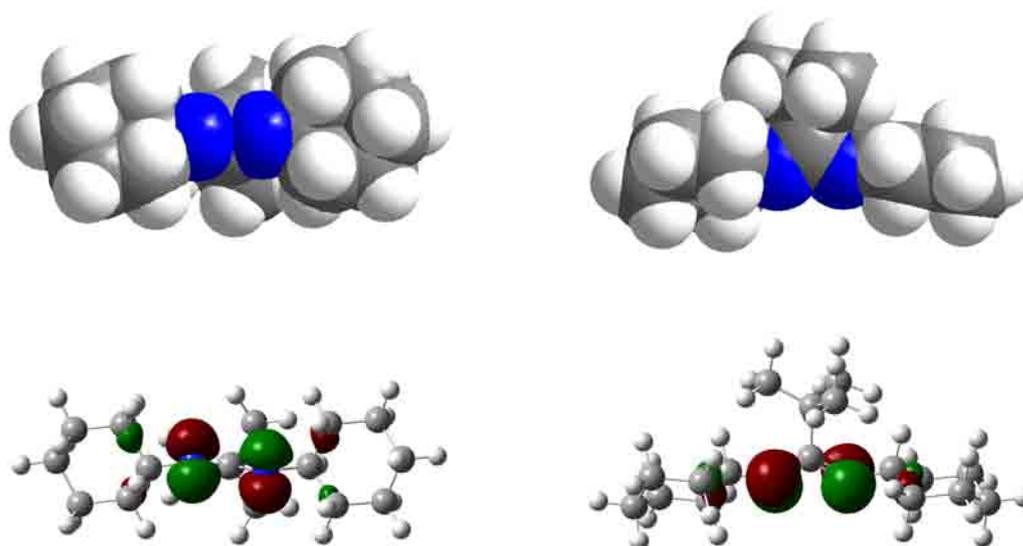


Abbildung 4.1: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von N,N'-Dicyclohexylneopentylamidinat von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

Oxidiert man **1** mit Iod, so erhält man in quantitativer Ausbeute Gallium-N,N'-Dicyclohexylneopentylamidinatdiiodid **11** (Abbildung 4.2). Beim Zutropfen der Iod-

lösung (Iod in Toluol) entfärbt sich diese so schnell, dass eine Titration möglich wird. Hierbei zeigt sich, dass wie erwartet zwei Äquivalente Iod verbraucht werden.

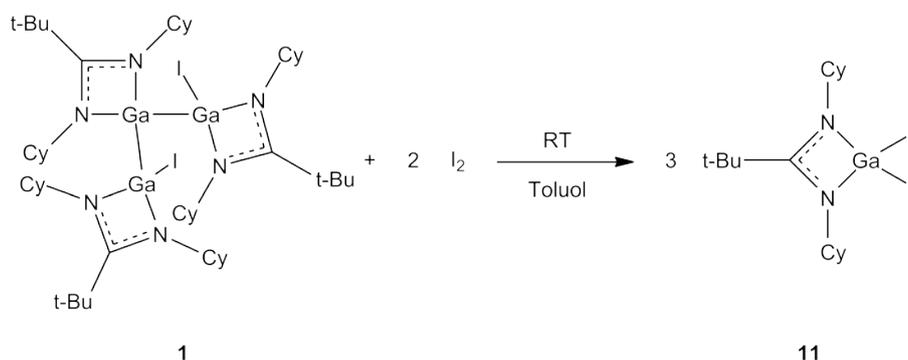


Abbildung 4.2

4.1.1.1 Röntgenstrukturanalyse von 11

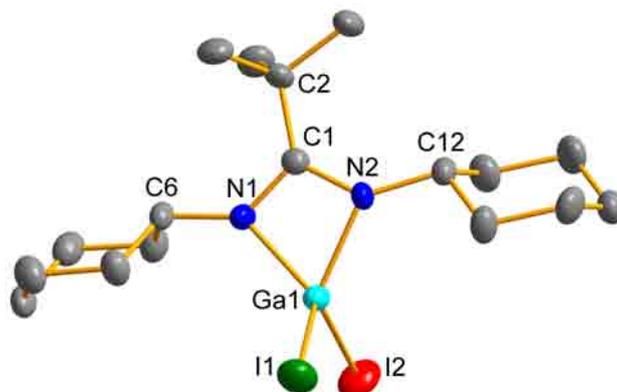


Abbildung 4.3: Molekülstruktur von 11. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-I1 2.508(1), Ga1-I2 2.491(1), Ga1-N1 1.939(4), Ga1-N2 1.946(4), N1-C1 1.339(6), N1-C6 1.456(5), N2-C1 1.359(6), N2-C12 1.471(5), C1-C2 1.521(7);

N1-Ga1-N2 68.1(2), I2-Ga1-I1 111.8(1), N1-C1-N2 107.4(4), N1-C1-C2 124.2(4), N2-C1-C2 128.3(4), N1-Ga1-I2 115.7(2), N2-Ga1-I2 117.4(2), N1-Ga1-I1 119.3(2), N2-Ga1-I1 118.4(2), C1-N1-Ga1 92.7(3), C1-N2-Ga1 91.8(3).

11 kristallisiert bei Raumtemperatur aus Toluol in Form von farblosen, monoklinen Plättchen in der Raumgruppe $C 2/c$. **11** besteht aus einem Galliumatom in der Oxidationsstufe +III, das von zwei Iodatomen und den zwei Stickstoffatomen eines Dicyclohexylneopentylamidinats verzerrt tetraedrisch koordiniert wird (Ga1-I1 2.508(1) Å, Ga1-I2 2.491(1) Å, Ga1-N1 1.939(4) Å, Ga1-N2 1.946(4) Å). Der Bisswinkel des Amidinats an das Galliumatom beträgt $68.1(2)^\circ$. Die N_2CC -Gruppe ist mit einer Winkelsumme von 359.9° planar. Das Galliumatom liegt praktisch in der von der N_2CC -Gruppe aufgespannten Ebene (Abstand Ga1-N1C1N2C2: 5.4(1) pm). Der Winkel, den die beiden Iodatome mit dem Gallium einschließen, weicht mit $111.8(1)^\circ$ leicht vom idealen Tetraederwinkel ab. Diese Abweichung stimmt mit der Regel von Bent überein.^[59,60] Da Stickstoff elektronegativer ist als Iod, sinkt der p-Charakter in der Gallium-Iod-Bindung, was eine Aufweitung des Iod-Gallium-Iod-Winkels im Vergleich zum Tetraederwinkel zur Folge hat.

Betrachtet man die Gitterbildung über kurze Abstände, die kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien sind, so findet man Kontakte von I2 nach H8B, I1 nach H10B und C4 nach H10B ($r_{vdW}^H = 1.20$, $r_{vdW}^I = 1.98$, $r_{vdW}^H + r_{vdW}^I = 3.18$).^[72] Hierbei schließen Ga1-I1-H10B bzw. Ga1-I2-H8B einen Winkel von 165° bzw. 144° ein. Der I2-H8B-Kontakt misst 3.160(1) Å und tritt immer paarweise auf. Das heißt, dass immer genau zwei Moleküle **11** mittels I2-H8B-Kontakten verbrückt sind (Abbildung 4.4). Der 3.150(1) Å lange I1-H10B-Kontakt bildet Zickzackketten (Abbildung 4.5).

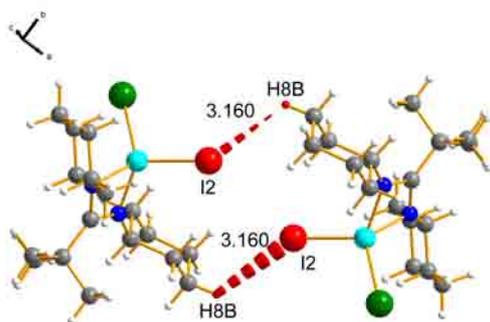


Abbildung 4.4: Verbrückung I2-H8B in **11**

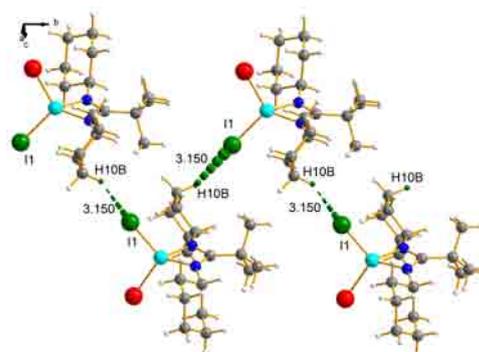


Abbildung 4.5: Verbrückung I1-H10B in **11**

Über diese beiden I-H-Kontakte bilden sich Schichten in der ab -Ebene (Abbildung 4.6). Es sei daraufhingewiesen, dass es sich bei diesen Kontakten um keinerlei

Bindungen handelt, sondern um packungsbedingt verkürzte Abstände.

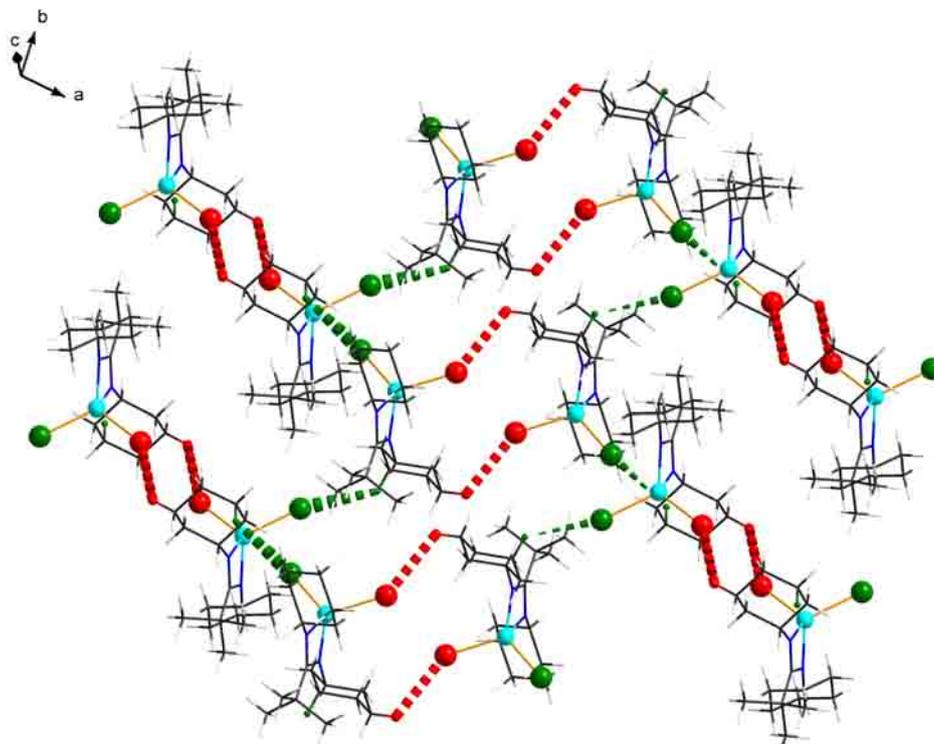


Abbildung 4.6: I-H-Verbrückung in 11

4.1.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von 11

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt von $\delta = 1.15 - 1.78$ die Signale der Methylenwasserstoffe der Cyclohexylgruppen. Bei $\delta = 1.07$ finden sich die Methylwasserstoffe der *tert*-Butylgruppe. Die Methinwasserstoffe in *ipso*-Position resonieren bei $\delta = 3.66$.

Dieses Spektrum stimmt im Wesentlichen mit dem von Gallium-*N,N'*-Dicyclohexylneopentylamidinatdichlorid überein.^[19]

4.1.1.3 Quantenchemische Berechnungen an **11**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **11** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

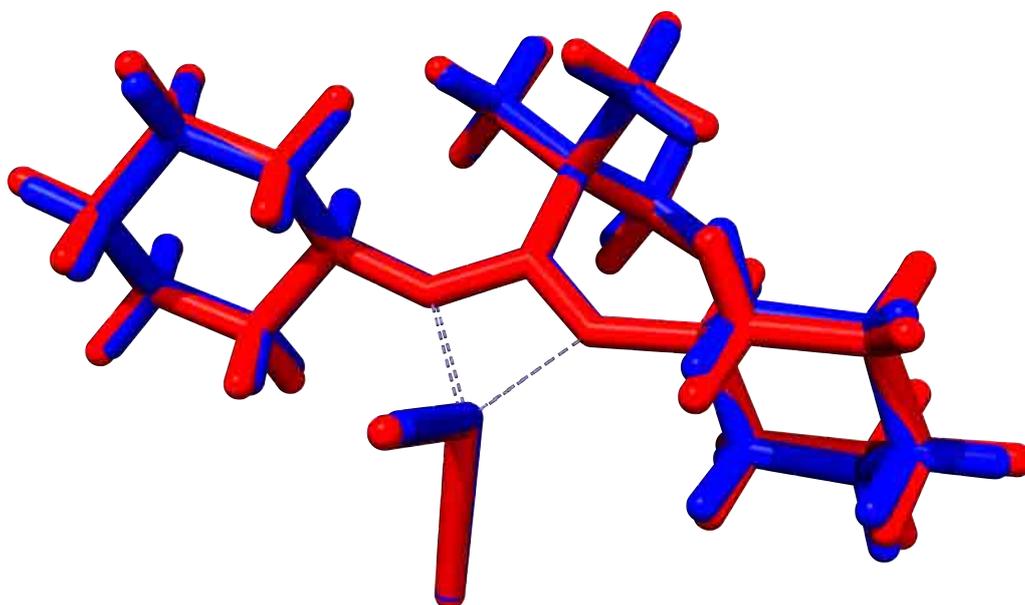


Abbildung 4.7: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.206 Å

Der organische Teil des Moleküls wird durch die Rechnungen mit nur geringen Abweichungen beschrieben, im anorganischen Teil sind die berechneten Abstände durchweg zu lang, verglichen mit den experimentellen Daten (Tabelle 4.1). Die beiden Gallium-Iod-Abstände sind in der berechneten Struktur gleich lang, da kein Kristallgitter vorliegt (vgl. Kapitel 4.1.1.1, Seite 101). Beim Übereinanderlegen der experimentellen und der berechneten Struktur entsteht eine RMSD von 0.206 Å. Sichtbar verschieden ist in Abbildung 4.7 der berechnete und gemessene Gallium-Iod-Abstand im Vordergrund und eine minimale Verdrehung im rechten Cyclohexylrest.

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **11**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-I1	2.508(1)	2.549	+4.1
Ga1-I2	2.491(1)	2.551	+6.0
Ga1-N1	1.939(4)	1.998	+5.9
Ga1-N2	1.946(4)	1.999	+5.3
N1-C1	1.339(6)	1.354	+1.5
N1-C6	1.456(5)	1.456	$\leq \sigma$
N2-C1	1.359(6)	1.352	-0.7
N2-C12	1.471(5)	1.458	-1.3
C1-C2	1.521(7)	1.552	+3.1

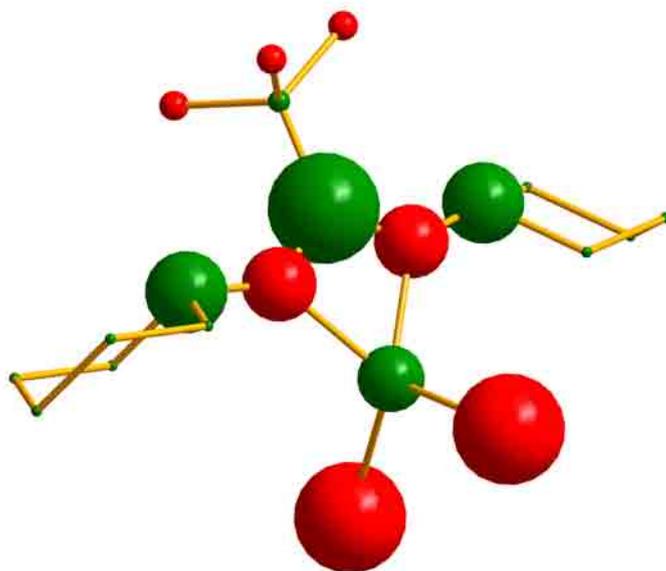


Abbildung 4.8: Ladungsverteilung in **11**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 e$.

Die Gallium-Iod-Bindungen weisen höhere SEN als in den Trigallanen und auch als in den Digallanen auf. Die Iodatome sind weniger stark polarisiert, das Galliumatom ist stärker polarisiert (Abbildung 4.8 und Tabelle 4.2). Diese Ladungen

erzeugen ein Dipolmoment von 6.0 Debye.

Tabelle 4.2: 11, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP,
Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga	+0.09	Ga-I	1.05
I	-0.15	Ga-N	0.82 ... 0.83
N	-0.10	N-C=N	1.61 ... 1.62
N-C=N	+0.15		
N ₂ CCMe ₃	+0.03		
N ₂ CC(CH ₃) ₃	-0.04		
C ₆ H ₁₁ (<i>ipso</i> -C)	+0.10 ... +0.12		
C ₆ H ₁₁ (<i>restliche</i> -C)	±0.00 ... +0.03		
H	-0.02 ... +0.02		

4.1.2 Umsetzung von **1** mit *tert*-Butyllithium zu **12**

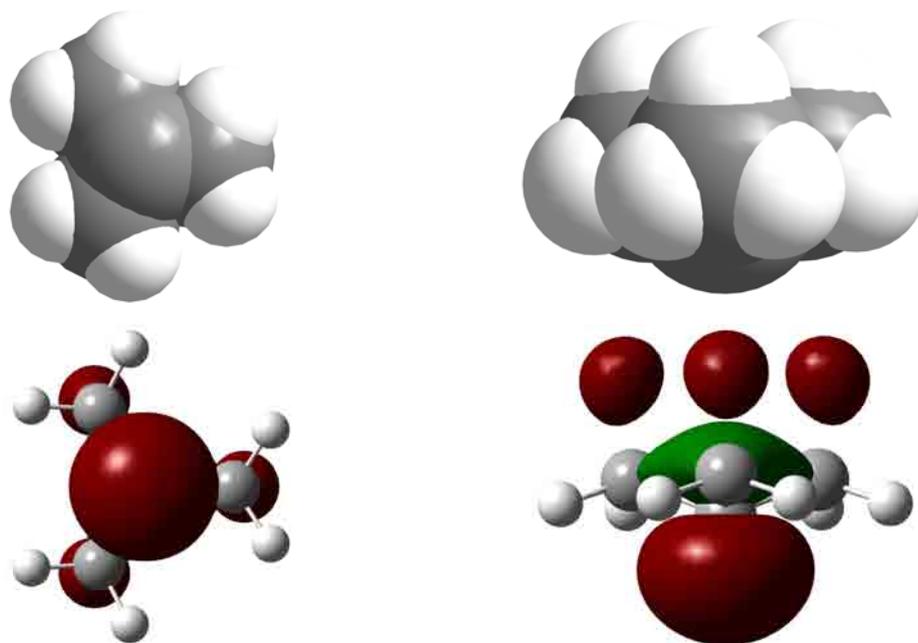


Abbildung 4.9: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von *tert*-Butylid von ‘unten’ (links) und ‘von der Seite’ (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

Bei der Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium entsteht nicht das *tert*-butylsubstituierte Trigallan. Die isolierbaren Reaktionsprodukte sind elementares Gallium, Lithiumiodid und die Gallium(III)verbindung **12**. Bei der Reaktion werden formal zwei Äquivalente „GaDcna“ abgespalten, welche dann in Folgereaktionen zu Galliummetall und unidentifizierten Galliumverbindungen disproportionieren (Abbildung 4.10).

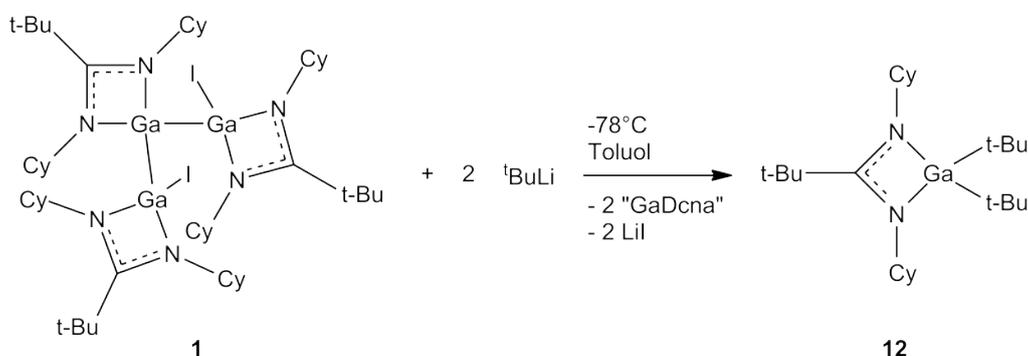


Abbildung 4.10

4.1.2.1 Röntgenstrukturanalyse von **12**

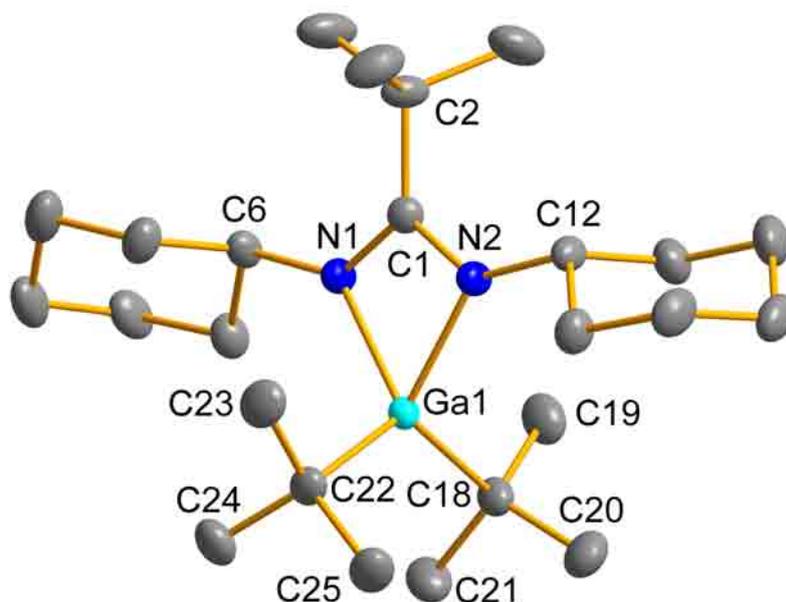


Abbildung 4.11: Molekülstruktur von **12**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-N1 2.017(2), Ga1-N2 2.004(2), Ga1-C18 2.018(2), Ga1-C22 2.014(2), N1-C1 1.338(2), N1-C6 1.459(2), N2-C1 1.341(2), N2-C12 1.458(2), C1-C2 1.548(2), C18-C19 1.526(3), C18-C21 1.527(2), C18-C20 1.527(3), C22-C24 1.527(3), C22-C25 1.529(2), C22-C23 1.531(2); N2-Ga1-N1 65.4(1), N2-Ga1-C22 114.2(1), C22-Ga1-N1 112.3(1), N2-Ga1-C18 113.8(1), C22-Ga1-C18 121.9(1), N1-Ga1-C18 116.2(1), C1-N1-Ga1 92.8(1), C1-N2-Ga1 93.3(1), N1-C1-N2 108.4(2), N1-C1-C2 128.4(2), N2-C1-C2 123.1(2), C19-C18-C21 108.9(2), C19-C18-C20 109.4(2), C21-C18-C20 108.3(2), C19-C18-Ga1 108.6(2), C21-C18-Ga1 111.3(2), C20-C18-Ga1 110.4(2), C24-C22-C25 108.1(2), C24-C22-C23 109.2(2), C25-C22-C23 109.0(2), C24-C22-Ga1 110.1(2), C25-C22-Ga1 110.6(2), C23-C22-Ga1 110.0(2).

12 kristallisiert bei Raumtemperatur aus Toluol in Form von farblosen, monoklinen Quadern in der Raumgruppe $C 2/c$. **12** besteht aus einem Galliumatom, das von den zwei Stickstoffatomen eines *N,N'*-Dicyclohexylneopentylamidinats im durchschnittlichen Abstand von 2.011(2) Å und den beiden quartären Kohlenstoffatomen zweier *tert*-Butylgruppen im durchschnittlichen Abstand von 2.016(2) Å verzerrt tetraedrisch koordiniert wird. Der Winkel C22-Ga1-C18 beträgt 121.9(1)° und weicht

damit weit vom idealen Tetraederwinkel ab. Einerseits stimmt dies mit der Regel von Bent^[59,60] überein, da Kohlenstoff elektropositiver ist als Stickstoff und somit der s-Charakter in den Ga-C-Bindungen steigt. Andererseits lassen sich der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppen und der gegenüberliegende, spitze N-Ga-N-Winkel geltend machen, die diesen großen Bindungswinkel begünstigen. Das Galliumatom liegt in dieser Verbindung in der Oxidationsstufe +III vor. Die *tert*-Butylgruppen sind vermöge C1-Ga1-C18-C19 $-9.1(2)^\circ$ bzw. C1-Ga1-C22-C23 $-8.4(2)^\circ$ so angeordnet, dass jeweils eine der Methylgruppen in Richtung der N₂C-Gruppe zeigt.

4.1.2.2 Spektroskopische Eigenschaften von **12**

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett bei $\delta = 3.62$ mit einem Integral von 2 H, das den Methinwasserstoffatomen in den Cyclohexylresten zugeordnet wird. Die restlichen Cyclohexylwasserstoffatome lassen sich den Dubletts bei $\delta = 1.88$, $\delta = 1.65$ und den Multipletts bei $\delta = 1.30$ und $\delta = 1.13$ mit Integralen von 4:4:6:6 zuordnen. Das Singulett bei $\delta = 1.21$ mit Integral von 9 H stammt von der *tert*-Butylgruppe des Amidinatsubstituenten, das Singulett bei $\delta = 1.44$ mit Integral von 18 H wird den beiden galliumgebundenen *tert*-Butylsubstituenten zugeordnet.

Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen zwei Singulets bei $\delta = 26.3$ und $\delta = 26.4$, die den Intensitäten zu Folge den *para*- und *meta*-Kohlenstoffatomen im Cyclohexylrest zugeordnet werden. Das Singulett bei $\delta = 54.8$ stammt von den *ipso*-Kohlenstoffatomen. Den zwei Singulets bei $\delta = 30.7$ und $\delta = 31.8$ mit Intensitäten von 1:2 werden mit Unterstützung eines ¹³C-DEPT-NMR-Spektrums die Methylkohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen im Amidinat und direkt am Galliumatom zugeordnet. Das Singulett bei $\delta = 38.3$ entsteht durch die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms in der N₂C-Gruppe hebt sich nicht vom Grundrauschen ab.

4.1.2.3 Quantenchemische Berechnungen an **12**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **12** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

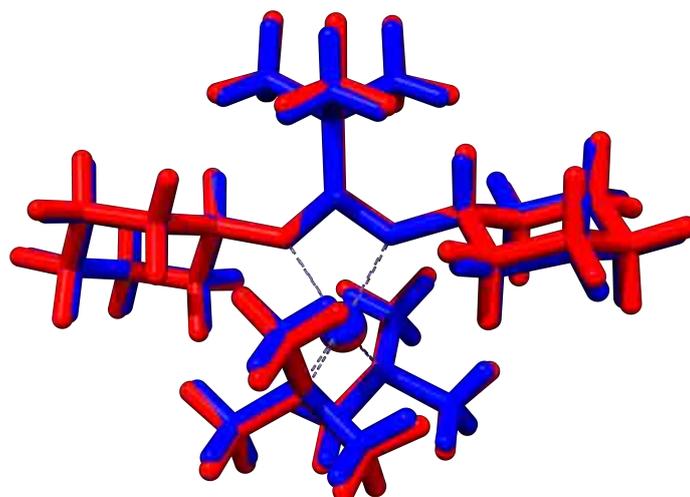


Abbildung 4.12: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.219 Å

Die Abstände in **12** werden durch die Rechnung recht gut wiedergegeben (Tabelle 4.3). Der experimentell ermittelte ungewöhnlich große C^{tBu} -Ga- C^{tBu} -Winkel von $121.9(1)^\circ$ erweitert sich in der berechneten Struktur auf 122.7° . Diese minimale Aufweitung verursacht gleichzeitig auch die größte sichtbare Abweichung bei der Superposition der experimentellen und der berechneten Struktur (Abbildung 4.12).

Tabelle 4.3: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **12**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-N1	2.017(2)	2.059	+4.2
Ga1-N2	2.004(2)	2.059	+5.5
Ga1-C18	2.018(2)	2.056	+3.8
Ga1-C22	2.014(2)	2.058	+4.4
N1-C1	1.338(2)	1.351	+1.3
N1-C6	1.459(2)	1.456	-0.3
N2-C1	1.341(2)	1.354	+1.3
N2-C12	1.458(2)	1.455	-0.3
C1-C2	1.548(2)	1.563	+1.5
GaC(-CH ₃) ₃	1.528(3)	1.540	+1.2

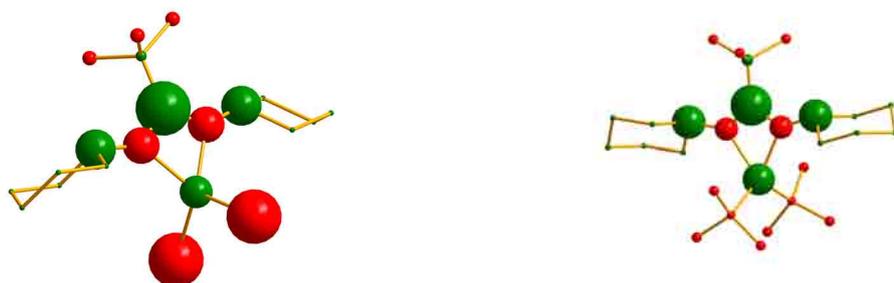


Abbildung 4.13: Ladungsverteilung in **11** (links) und **12** (rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 e$.

Die Bindungsverhältnisse im Amidinatsubstituenten entsprechen denen der anderen N,N'-Dicyclohexylneopentylamidinatverbindungen. Die addierten Ladungen der galliumgebundenen *tert*-Butylgruppen entsprechen in etwa der der Iodatome in **11** (Abbildung 4.13 und Tabelle 4.4). Durch die Verteilung der Ladung auf größerem Raum wird das Dipolmoment abgeschwächt und beträgt statt der 6.0 Debye in **11** nur 3.2 Debye.

Tabelle 4.4: **12**, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP, Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga	+0.11	Ga-C	1.15 ... 1.16
Ga-C	-0.03	Ga-N	0.82
GaC(CH ₃) ₃	-0.04 ... -0.03	N-C=N	1.62 ... 1.63
N	-0.08		
N-C=N	+0.14		
N ₂ CCMe ₃	+0.04		
N ₂ CC(CH ₃) ₃	-0.04 ... -0.03		
C ₆ H ₁₁ (<i>ipso</i> -C)	+0.11 ... +0.12		
C ₆ H ₁₁ (<i>restliche</i> -C)	+0.01 ... +0.03		
H	-0.02 ... +0.02		

4.1.3 Umsetzung von GaI_3 mit LiDipna zu **13**

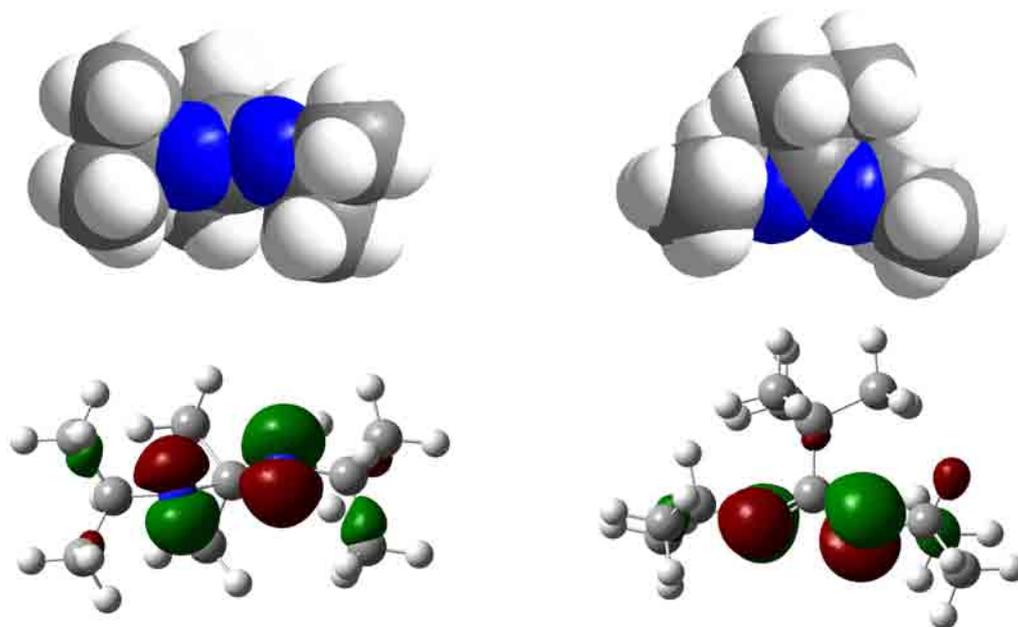


Abbildung 4.14: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von N,N'-Diisopropylneopentylamidinat von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

Bei der Umsetzung von Gallium(III)iodid mit einem Äquivalent LiDipna entsteht unter Eliminierung von Lithiumiodid Gallium-N,N'-diisopropylneopentylamidinatdiodid **13** (Abbildung 4.15). Aus diesem konnte durch Reduktion mit Kalium das Digallan **9** hergestellt werden (Kapitel 3.2.4, Seite 78).

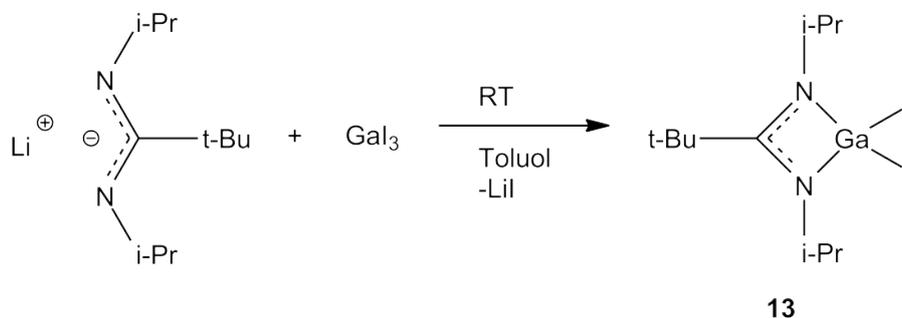


Abbildung 4.15

4.1.3.1 Röntgenstrukturanalyse von **13**

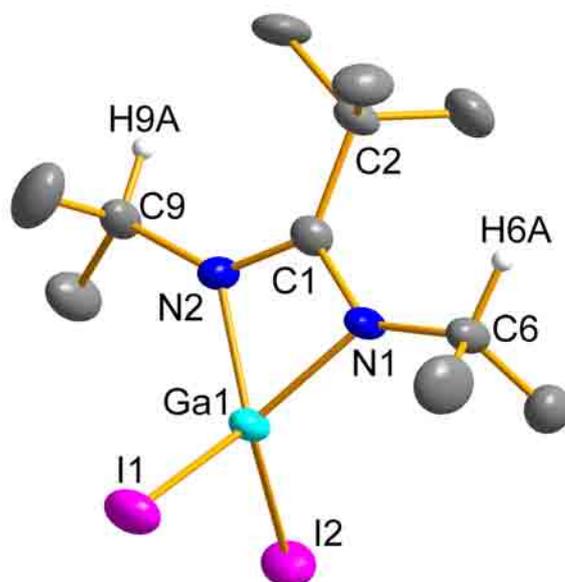


Abbildung 4.16: Molekülstruktur von **13**. Die Methylwasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

I1-Ga1 2.520(1), I2-Ga1 2.510(1), Ga1-N1 1.944(5), Ga1-N2 1.940(5), N1-C1 1.337(7), N2-C1 1.344(7), N1-C6 1.457(7), N2-C9 1.466(7), C1-C2 1.541(8);

N2-Ga1-N1 67.6(2), I1-Ga1-I2 109.7(1), N1-C1-N2 107.3(5), N1-C1-C2 123.1(5), N2-C1-C2 129.6(5), N1-Ga1-I1 116.8(2), N1-Ga1-I2 120.3(2), N2-Ga1-I1 118.6(2), N2-Ga1-I2 118.7(2), C1-N1-Ga1 92.6(3), C1-N2-Ga1 92.5(3).

13 kristallisiert bei -20 °C aus Toluol in Form von farblosen, monoklinen Stäbchen in der Raumgruppe $P2_1/n$. Es handelt sich um Galliumdiisopropylneopentylamidinatdiiodid. Das Galliumatom in der Oxidationsstufe +III wird von den beiden Iodatomen und den beiden Stickstoffatomen des Diisopropylneopentylamidinats verzerrt tetraedrisch koordiniert (I1-Ga1 2.520(1) Å, I2-Ga1 2.510(1) Å, Ga1-N1 1.944(5) Å, Ga1-N2 1.940(5) Å). Der Bisswinkel ist trotz gleicher Gallium-Stickstoff-Abstände um 0.5° spitzer als in **11** (N2-Ga1-N1 67.6(2)°). Dies kommt durch eine Verkürzung des C1-N2-Abstandes von 1.359(6) Å in **11** um 1.5 pm auf 1.344(7) Å in **13** zustande. Auch hier liegt das Galliumatom nur wenig außerhalb der durch die N₂CC-Gruppe aufgespannten Ebene (Ga1-N1C1N2C2: 4.0(1) pm). Der Winkel I1-Ga1-I2 weicht

fast nicht vom idealen Tetraederwinkel ab (I1-Ga1-I2 $109.7(1)^\circ$). Die Isopropylreste haben keine identische Konformation. Die Konformation der Isopropylgruppe an C6 ergibt sich aus dem Torsionswinkel C1N1C6H6A $1(1)^\circ$, die der Isopropylgruppe an C9 aus dem Torsionswinkel C1N2C9H9A $35(1)^\circ$.

4.1.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von 13

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen Signale der Isopropylgruppen in Form eines Dubletts bei $\delta = 1.17$ (12 H) und eines Septetts bei $\delta = 3.94$ (2 H). Das Singulett bei $\delta = 0.89$ (9 H) stammt von den Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die Isopropylgruppen ein Signal für die Methylkohlenstoffatome bei $\delta = 26.2$ und ein Signal für die Methinkohlenstoffatome bei $\delta = 48.8$. Die Neopentylgruppe wird durch die Signale der Methylkohlenstoffatome bei $\delta = 29.0$, des quartären CMe_3 -Kohlenstoffatoms bei $\delta = 48.8$ und des N_2C -Kohlenstoffatoms bei $\delta = 178.2$ nachgewiesen.

Die beiden Spektren zeigen die Äquivalenz der Methylgruppen in den Isopropylgruppen, was die symmetrische Substitution am Galliumatom bestätigt.

4.1.3.3 Quantenchemische Berechnungen an **13**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **13** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

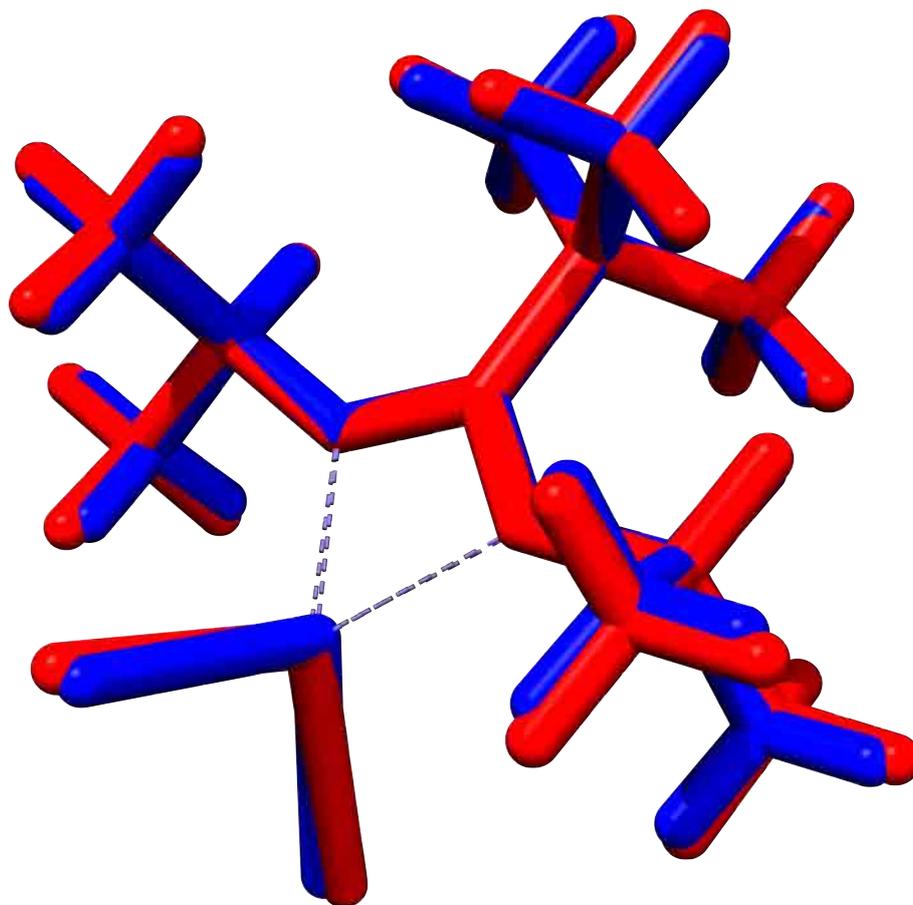


Abbildung 4.17: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.157 Å

Die Abstände in **13** der berechneten Struktur entsprechen denen der experimentellen Struktur innerhalb der üblichen Abweichungen (Abbildung 4.17 und Tabelle 4.5). Die geringe RMSD von 0.157 Å ist einerseits der kleinen Abweichung in den Abständen, andererseits der geringen Größe des Moleküls zuzuschreiben. Der experimentell ermittelte I-Ga-I-Winkel von 109.7(1)° ist in der berechneten Struktur auf 115.0° aufgeweitet.

Tabelle 4.5: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **13**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
I1-Ga1	2.520(1)	2.550	+3.0
I2-Ga1	2.510(1)	2.547	+3.7
Ga1-N1	1.944(5)	1.997	+5.3
Ga1-N2	1.940(5)	2.001	+6.1
N1-C1	1.337(7)	1.353	+1.6
N2-C1	1.344(7)	1.353	+0.9
N1-C6	1.457(7)	1.461	$\leq \sigma$
N2-C9	1.466(7)	1.464	$\leq \sigma$
C1-C2	1.541(8)	1.553	+1.2



Abbildung 4.18: Ladungsverteilung in **11** (links) und **13** (rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 e$.

In Bezug auf SEN und Ladungsverteilung lässt sich **13** als Ausschnitt aus **11** betrachten. Die Ausnahme bilden die Methylkohlenstoffatome der Isopropylgruppen, die im Gegensatz zu ihren Methylenanaloga in **11** negativ polarisiert sind (Abbildung 4.18 und Tabelle 4.6). Das Dipolmoment von **13** ist mit 6.3 Debye um 0.3 Debye größer als das von **11**.

Tabelle 4.6: 13, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP,
 Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga	+0.08	Ga-I	1.05
I	-0.15	Ga-N	0.83
N	-0.10	N-C=N	1.61, 1.62
N-C=N	+0.16		
N ₂ CCMe ₃	+0.03		
N ₂ CC(CH ₃) ₃	-0.04		
CHMe ₂	+0.11, +0.12		
CH(CH ₃) ₂	-0.06		
CHMe ₂	-0.01		
H (restliche)	+0.01 ... +0.03		

4.1.4 Umsetzung von LiGaH_4 mit HDcna zu 14

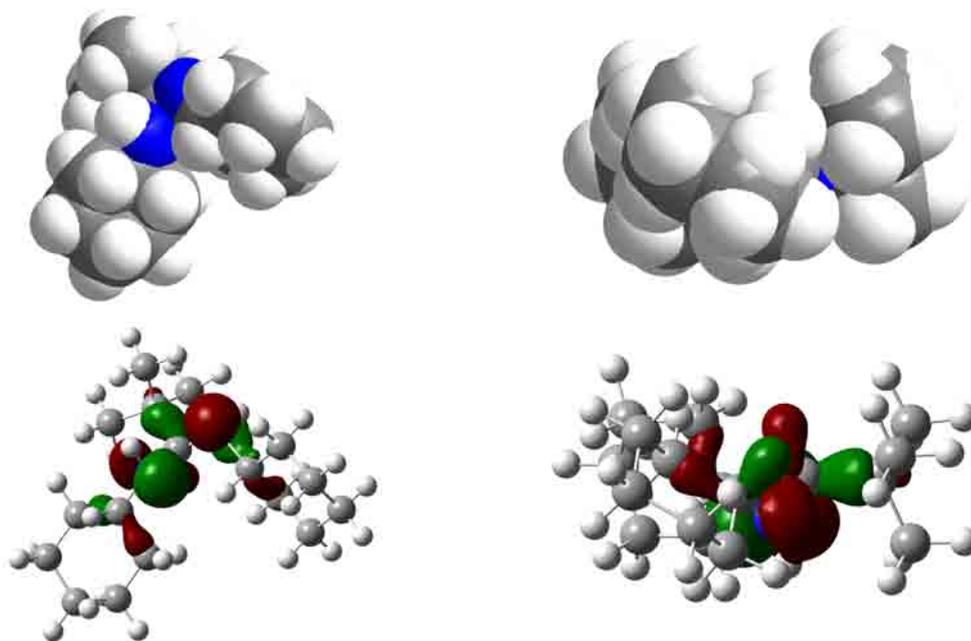


Abbildung 4.19: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von N,N'-Dicyclohexylneopentyl-1,1-diamin von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts); TURBOMOLE, BP86/SVP

Bei der Umsetzung von LiGaH_4 mit N,N'-Dicyclohexylneopentylamidin in Diethylether entstand nicht das erwartete Galliumamidinathydrid. Stattdessen wurde die Doppelbindung im Amidin hydriert. Die isolierte Verbindung **14** ist das Addukt zweier Äquivalente des entstandenen Diamins an eine $\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{H}_8$ -Einheit (Abbildung 4.20).

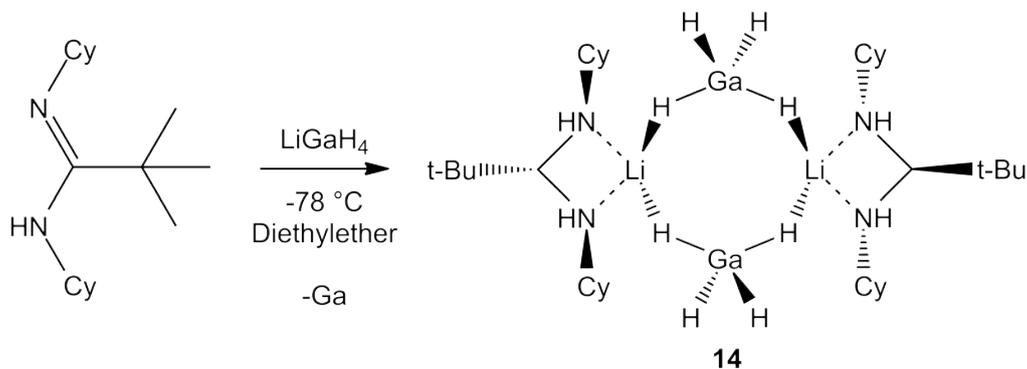


Abbildung 4.20

4.1.4.1 Röntgenstrukturanalyse von 14

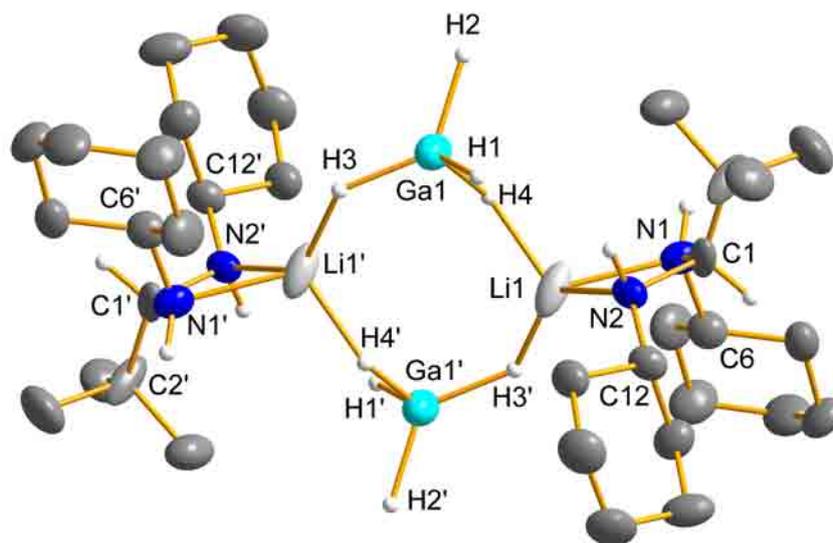


Abbildung 4.21: Molekülstruktur von 14. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome (außer an C1/C1') wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1-H3' 1.63(11), Li1-H4 1.85(15), Li1-N2 2.08(2), Li1-N1 2.16(3), Li1-Ga1' 2.98(3), Li1-Ga1 3.05(2), Ga1-H4 1.61(14), Ga1-H3 1.63(10), Ga1-H1 1.67(10), Ga1-H2 1.67(14), N1-C6 1.473(16), N1-C1 1.490(17), N2-C1 1.479(15), N2-C12 1.495(16), C1-C2 1.43(2); H3'-Li1-H4 110.(6), H3'-Li1-N2 126.(4), H4-Li1-N2 120.(5), H3'-Li1-N1 117.(4), H4-Li1-N1 108.(5), N2-Li1-N1 67.4(8), Ga1'-Li1-Ga1 95.0(6), H4-Ga1-H3 109.(6), H4-Ga1-H1 105.(6), H3-Ga1-H1 110.(5), H4-Ga1-H2 97.(7), H3-Ga1-H2 128.(6), H1-Ga1-H2 106.(6), Li1'-Ga1-Li1 85.0(6), C1-N1-Li1 91.7(9), C1-N2-Li1 95.(1), C2-C1-N2 112.4(12), C2-C1-N1 115.7(10), N2-C1-N1 104.7(10).

14 kristallisiert bei -20 °C aus THF in Form von farblosen, triklinen Plättchen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Aufgrund des schlechten *R*1-Wertes von 11.28% und der großen Messungenauigkeit bei Abständen und Winkeln, soll die Struktur nur qualitativ beschrieben werden. Es handelt sich um das zentrosymmetrische Dimer eines Adduktes von *N,N'*-Dicyclohexyl-2,2-dimethylpropan-1,1-diamin an Lithiumgalliumhydrid. Dabei sind die Galliumatome jeweils tetraedrisch von vier Hydriden umgeben. Jeweils zwei dieser Hydride koordinieren an die beiden Lithiumionen. Da-

durch entsteht eine Ga_2Li_2 -Raute mit einer Kantenlängen von ca. 3 Å und Winkeln von $85(1)^\circ$ am Gallium und $95(1)^\circ$ am Lithium. Die Diamine koordinieren jeweils mit beiden Stickstoffatomen im Abstand von ca. 2.1 Å an ein Lithiumion, das so seine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre vervollständigen kann. Legt man die LiN_2C -Ebene als Bezugsebene fest, so ordnen sich die Alkylreste in den Diaminen so an, dass sich die *tert*-Butylgruppe und die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome auf der einen Seite der Ebene und die Cyclohexylreste und das Wasserstoffatom der $\text{LiN}_2\text{C}(\text{H})$ -Gruppe auf der anderen Seite der Ebene befinden. Die N-C-Abstände in der LiN_2C -Gruppe bewegen sich mit ca. 1.5 Å im Einfachbindungsbereich.

4.1.4.2 Quantenchemische Berechnungen an **14**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **14** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

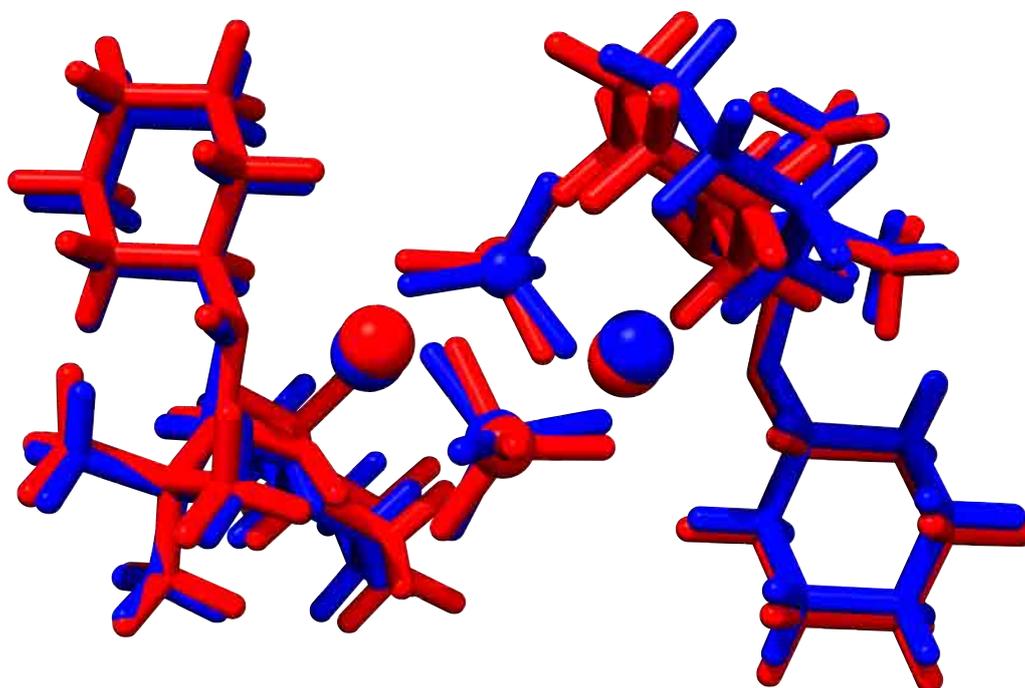


Abbildung 4.22: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.501 Å

Beim Vergleich der Atomabstände entsprechen die Abstände der Gallium- und Lithiumumgebung in der berechneten Struktur denen der experimentellen Struktur innerhalb einer Standardabweichung σ (Tabelle 4.7). Dies ist auf die mangelnde Qualität des für die Einkristallröntgenbeugung verwendeten Kristalls zurückzuführen. Allerdings verändert sich das Molekül nicht allzu stark (RMSD = 0.501 Å), so dass davon ausgegangen werden kann, dass keinerlei Atome bei der experimentellen Bestimmung der Struktur übersehen wurden (Abbildung 4.22).

Tabelle 4.7: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **14**

	Kristallstruktur [\AA]	DFT-Struktur [\AA]	Differenz [pm]
Ga-H(-Li)	1.6(2)	1.639	$\leq \sigma$
Ga-H	1.7(2)	1.599	$\leq \sigma$
Li-H(-Ga)	1.7(2)	1.856	$\leq \sigma$
Li1-N1	2.16(3)	2.162	$\leq \sigma$
Li1-N2	2.08(2)	2.085	$\leq \sigma$
N1-C1	1.49(2)	1.486	$\leq \sigma$
N1-C6	1.47(2)	1.483	$\leq \sigma$
N2-C1	1.48(2)	1.483	$\leq \sigma$
N2-C12	1.50(2)	1.481	$\leq \sigma$
C1-C2	1.43(2)	1.574	+15

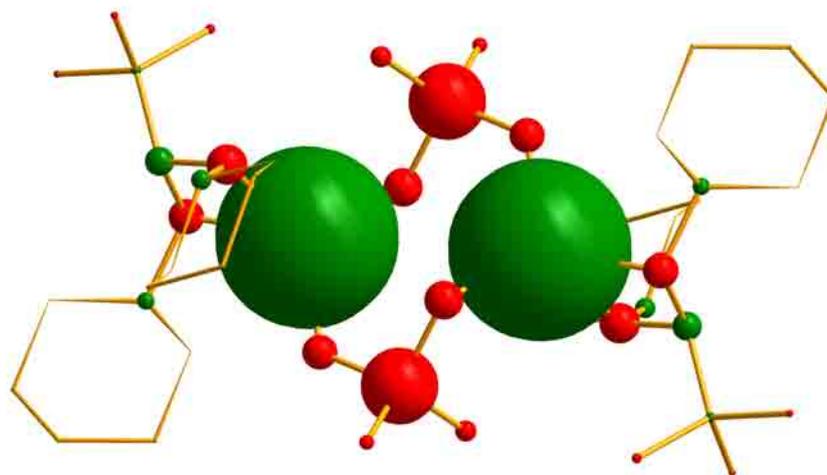


Abbildung 4.23: Ladungsverteilung in **14**. Die nichthydridischen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{\AA} \cong \frac{1}{3} e$.

Betrachtet man die Ladungsverteilung (Abbildung 4.23 und Tabelle 4.8), so finden sich einfach positiv geladene Li^+ -Ionen und einfach negativ geladene GaH_4^- -Ionen.

Die Bindung des Lithiumions ist vollkommen ionisch, es gibt keinerlei SEN zwischen Lithium und einem anderen Atom. Die Galliumhydridbindung ist deutlich kovalent (SEN 1.24 ... 1.36). In der reduzierten Amidinatgruppe sind auch in der Rechnung nur noch Einfachbindungen vorhanden (SEN 1.21). Aufgrund der Punktsymmetrie beträgt das Dipolmoment 0.0 Debye.

Tabelle 4.8: 14, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP, Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	SEN
Li	+0.97	Li-X	0.00
Ga	-0.41	Ga-H	1.24 ... 1.36
N	-0.22 ... -0.19	N-C-N	1.21
H(-Ga)	-0.21 ... -0.08	C- ^t Bu	1.28
N-C-N	+0.16		
GaH ₄	-1.00		

Kapitel 5

Tetragallane

Bislang sind nur wenige Tetragallane bekannt. Es existieren einige Ga_4 -Tetraeder mit der allgemeinen Summenformel Ga_4R_4 , wobei als Substituenten sperrige Alkyle, Silyle, Germyle und Amide verwendet wurden ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[73], $\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Et})_3$ ^[74], Si^tBu_3 ^[75], $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[76], tmp ^[32] und $\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{dipp})$ ^[32]).

Das einzig bekannte offenkettige Tetragallan ist vom Typ $\text{Ga}_4\text{R}_4\text{R}'_2$ ($\text{R} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, $\text{R}' = \text{Cp}^*$). Es wird besser beschrieben als das Addukt zweier GaCp^* -Einheiten an ein *all*-triflatsubstituiertes Digallan(4). Es entsteht bei der Behandlung von GaCp^* mit Trifluormethansulfonsäure (Abbildung 5.1).^[77]

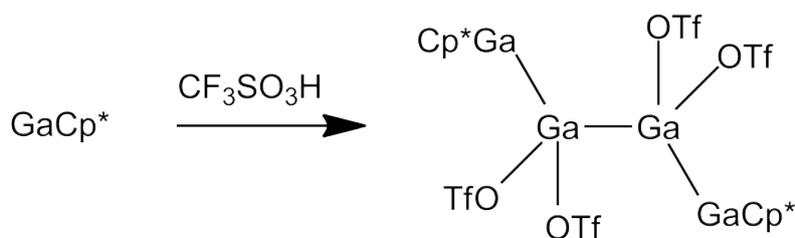


Abbildung 5.1: Tetragallan vom Typ $\text{Ga}_4\text{R}_4\text{R}'_2$

Betrachtet man die Oxidationszahlen, so finden sich die Gallium(I)atome an den Enden der Kette, die Gallium(II)atome im Zentrum.

5.1 Umsetzung von „GaI“ mit LiDipea zu **15**

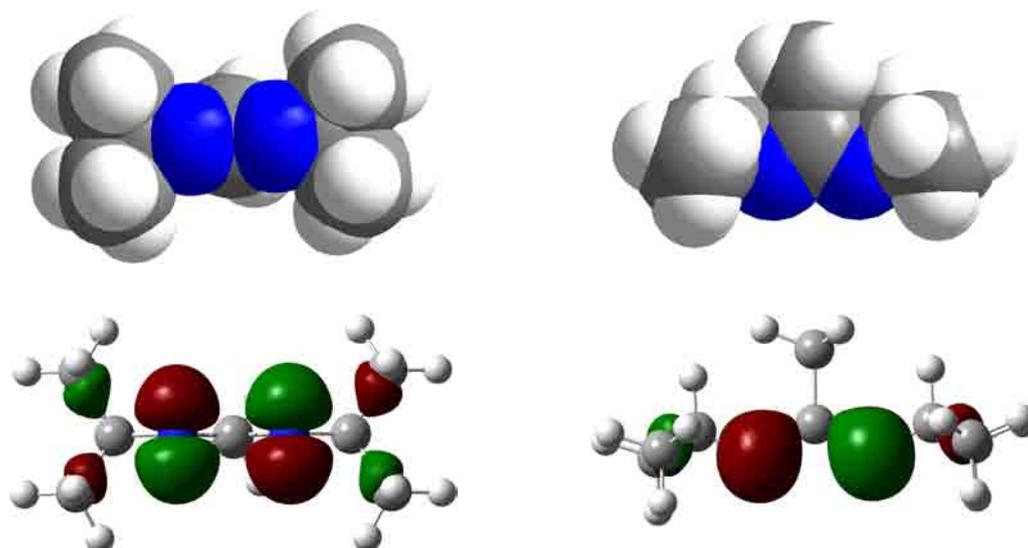


Abbildung 5.2: Kalottenmodell (oben) und HOMO (unten) von N,N'-Diisopropylethylamidinat von 'unten' (links) und 'von der Seite' (rechts)
TURBOMOLE, BP86/SVP

Die Umsetzung von „GaI“ mit LiDipna liefert ein Trigallan (Kapitel 2.2.3, Seite 42). Der Austausch der *tert*-Butylgruppe in der Amidinatgruppe durch eine Methylgruppe reduziert den sterischen Anspruch weiter. Die Umsetzung des erhaltenen LiDipea (Lithium-N,N'-Diisopropylethylamidinat) mit „GaI“ liefert das offenkettige Tetragallan **15** vom Typ Ga₄Dipea₄I₂ (Abbildung 5.3). Anders als im bekannten Ga₄OTf₄Cp*₂^[77] befinden sich die Gallium(II)atome hier an den Enden der Kette, während die Gallium(I)atome im Zentrum sind. In Analogie zur Nomenklatur der Alkane handelt es sich bei **15** um ein n-Tetragallan.

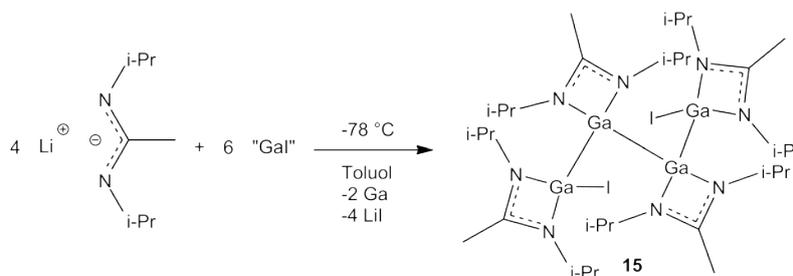


Abbildung 5.3

5.1.1 Röntgenstrukturanalyse von 15

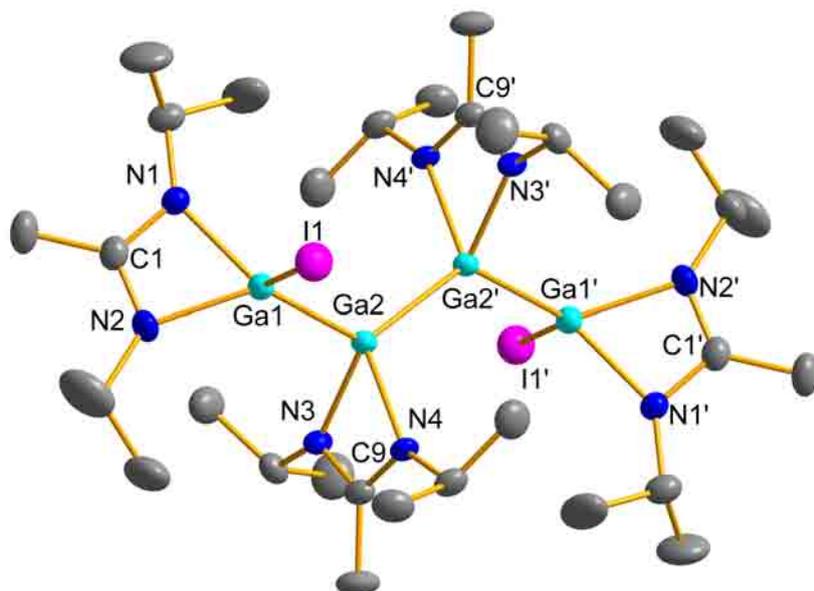


Abbildung 5.4: Molekülstruktur von **15**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-Ga2 2.453(1), Ga2-Ga2' 2.455(1), I1-Ga1 2.668(1), Ga1-N1 1.996(4), Ga1-N2 1.993(4), Ga2-N3 2.018(4), Ga2-N4 2.026(3), N1-C1 1.340(6), N2-C1 1.325(6), N3-C9 1.334(6), N4-C9 1.341(6), C1-C2 1.493(6), C9-C10 1.489(6);

Ga1-Ga2-Ga2' 127.5(1), N2-Ga1-N1 66.1(2), N3-Ga2-N4 66.1(2), N2-C1-N1 109.5(4), N1-C1-C2 125.0(4), N2-C1-C2 125.5(4), N3-C9-N4 111.1(4), N3-C9-C10 124.4(4), N4-C9-C10 124.5(4), N1-Ga1-Ga2 128.6(2), N2-Ga1-Ga2 127.1(2), N1-Ga1-I1 105.7(2), N2-Ga1-I1 103.4(2), Ga2-Ga1-I1 115.4(1), N3-Ga2-Ga1 109.4(2), N4-Ga2-Ga1 106.8(2), N3-Ga2-Ga2' 114.9(2), N4-Ga2-Ga2' 115.8(2).

15 kristallisiert bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Toluol in Form von farblosen, monoklinen Kristallen in der Raumgruppe $P 2_1/n$. **15** besteht aus einer planaren, punktsymmetrischen Kette von vier Galliumatomen mit Oxidationsstufen Ga(II)-Ga(I)-Ga(I)-Ga(II) (Ga1-Ga2 2.453(1) Å, Ga2-Ga2' 2.455(1) Å; Ga1-Ga2-Ga2' 127.5(1)°). An jeweils ein Galliumatom ist über die Stickstoffatome ein N,N'-Diisopropylethylamidat gebunden (Ga1-N1 1.996(4) Å, Ga1-N2 1.993(4) Å, Ga2-N3 2.018(4) Å, Ga2-N4 2.026(3) Å). Die terminalen Galliumatome vervollständigen ihre verzerrt

tetraedrische Koordinationssphäre mit je einem Iodatomb, das fast senkrecht auf der Ga1Ga2Ga2'Ga1'-Ebene steht (I1-Ga1 2.668(1) Å, I1-Ga1-Ga2-Ga2' 85.7(1)°). Die Bisswinkel der Amidinate an die Galliumatome sind gleich groß und liegen im üblichen Bereich (N2-Ga1-N1 66.1(2) Å, N3-Ga2-N4 66.1(2) Å).

Auch in diesem Molekül findet die Regel von Bent^[59,60] Anwendung, denn die Gallium-Stickstoff-Abstände unterscheiden sich an Ga1 und Ga2. Ga2 hat als weitere Bindungspartner zwei Galliumatome. Ga1 hat ein Galliumatom und ein Iodatomb. Da Iod elektronegativer als Gallium ist, verstärkt Ga1 den p-Charakter in der Bindung zum Iod, wodurch der s-Charakter in den anderen Bindungen steigt. Dadurch ist die Gallium-Stickstoff-Bindung am terminalen Ga1 kürzer als an Ga2.

5.1.2 Spektroskopische Eigenschaften von **15**

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 1.24, 1.25, 1.30$ und 1.31 die vier Singulettts der Methylgruppen der N₂CMe-Einheit. Im Bereich von $\delta = 0.95$ - 1.54 finden sich 13 Dublettts ($^3J_{H-H} = 6.3$ Hz). Diese sind den Methylgruppen der Isopropylreste zuzuordnen. Die Überlagerung der Signale führt dazu, dass von den 16 erwarteten Dublettts nur 13 zu finden sind. Bei $\delta = 3.28$ - 3.52 erhebt sich ein aus mehreren Septetts bestehendes Multipllett, das den Methingruppen der Isopropylreste zuzuordnen ist. Auch hier ist durch die Überlagerung keine klare Differenzierung möglich.

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 10.6$ - 11.6 bzw. $\delta = 164.6$ - 170.2 die Signale der Methylkohlenstoffatome bzw. der quartären Kohlenstoffatome der N₂CMe-Einheiten. Bei $\delta = 25.4$ - 26.5 finden sich die Methylgruppen der Isopropylreste und bei $\delta = 46.0$ - 47.2 die Methingruppen.

Der Anzahl an Signalen zufolge ist **15** in Lösung nicht punktsymmetrisch wie im Kristall, sondern vollkommen unsymmetrisch. Zusätzlich ist offenbar keine freie Rotation um die Gallium-Gallium-Bindungen möglich.

5.1.3 Quantenchemische Berechnungen an **15**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **15** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

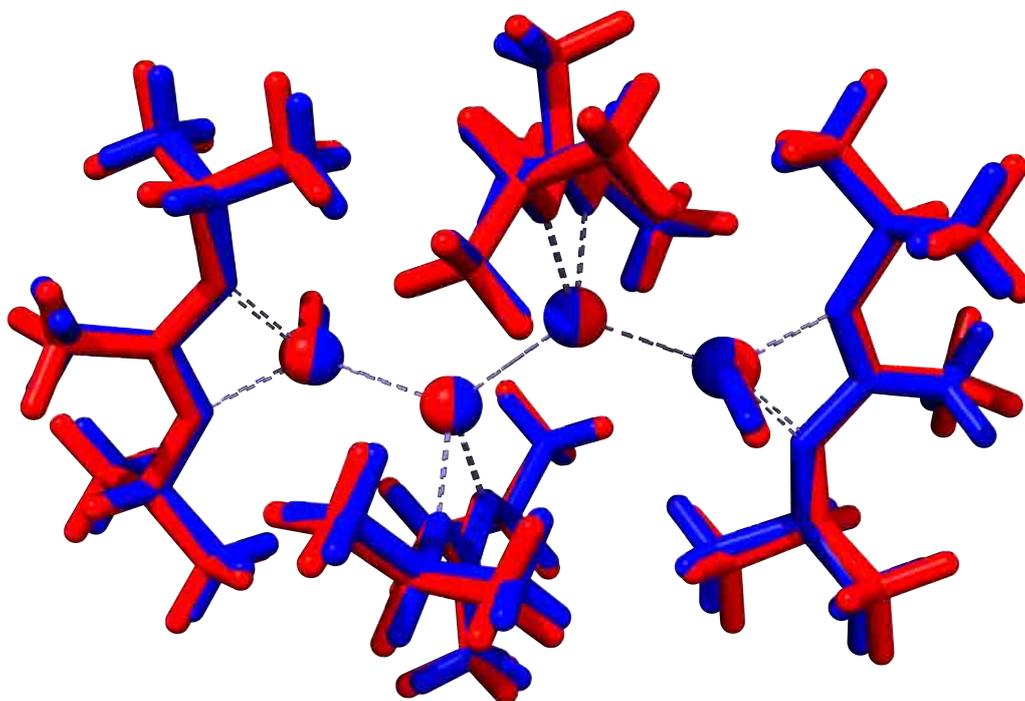


Abbildung 5.5: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.287 Å

Beim Vergleich der Abstände zwischen experimentell bestimmter und berechneter Struktur fällt auf, dass sich in der berechneten Struktur die Gallium-Gallium-Abstände unterscheiden. Der terminale Gallium-Gallium-Abstand ist um 0.5 pm kürzer als der Abstand der beiden zentralen Galliumatome (Tabelle 5.1). Dies ist ein weiteres Beispiel der Regel nach Bent^[59,60], da die terminale Gallium-Gallium-Bindung aufgrund des gebundenen elektronegativen Iods einen stärkeren s-Charakter haben sollte als die zentrale Gallium-Gallium-Bindung, deren Nachbarn zwei elektropositive Galliumatome sind.

Die Superposition der experimentellen und der berechneten Struktur zeigt eine sehr gute Übereinstimmung in Form einer RMSD von 0.287 Å. Die sichtbaren Unterschiede beschränken sich auf minimal verschobene terminale Galliumatome und Substituenten, sowie eine Verdrehung in den zentralen Methylgruppen der termina-

len Amidinate (Abbildung 5.5).

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **15**

	Kristallstruktur [\AA]	DFT-Struktur [\AA]	Differenz [pm]
Ga1-Ga2	2.453(1)	2.506	+5.3
Ga2-Ga2'	2.455(1)	2.511	+5.6
I1-Ga1	2.668(1)	2.648	-2.0
Ga1-N1	1.996(4)	2.060	+6.4
Ga1-N2	1.993(4)	2.051	+5.8
Ga2-N3	2.018(4)	2.057	+3.9
Ga2-N4	2.026(3)	2.060	+3.4
N1-C1	1.340(6)	1.342	$\leq \sigma$
N2-C1	1.325(6)	1.341	+1.6
N3-C9	1.334(6)	1.342	+0.8
N4-C9	1.341(6)	1.342	$\leq \sigma$
C1-C2	1.493(6)	1.509	+1.6
C9-C10	1.489(6)	1.511	+2.2

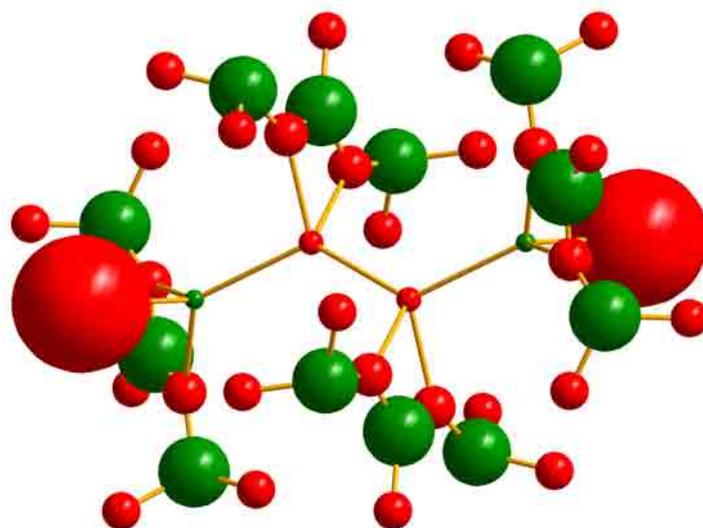


Abbildung 5.6: Ladungsverteilung in **15**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 \text{ e}$.

Die Ladungsverteilung gibt eine weitere Erklärung für die verschiedenen Gallium-Gallium-Abstände (Abbildung 5.6 und Tabelle 5.2). Die zentralen Galliumatome sind negativ polarisiert, die terminalen Galliumatome positiv. Die elektrostatischen Kräfte bewirken eine Verlängerung des zentralen Gallium-Gallium-Abstands und eine Verkürzung der terminalen Gallium-Gallium-Abstände. Den SEN zufolge ist die zentrale Gallium-Gallium-Bindung kovalenter als die terminale Gallium-Gallium-Bindung. Die SEN der anderen Bindungen entsprechen denen in **3** (Tabelle 2.6, Seite 48).

Tabelle 5.2: 15, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP, Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga (zentral)	-0.04	Ga-GaGaI	1.33
Ga (terminal)	+0.04	Ga-GaI	1.30
N	-0.08	Ga-I	0.92
I	-0.25	Ga-N (zentral)	0.84
N-C=N	+0.13, +0.14	Ga-N (terminal)	0.82, 0.83
N ₂ CCH ₃	-0.07	N-C=N	1.63
NCHMe ₂	+0.12 ... +0.13		
NCH(CH ₃) ₂	-0.07 ... -0.06		
NCHMe ₂	-0.02		
H (restliche)	±0.00 ... +0.04		

Kapitel 6

Reaktionen von subvalenten Galliumverbindungen mit DCC

6.1 Umsetzung von „GaI“ mit DCC-haltigem LiDcna zu **16**

Bei einer Umsetzung von „GaI“ mit nicht vollständig zu LiDcna lithiierten N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) entstand **16** (Abbildung 6.1). Für die erfolgreiche Umsetzung vergleiche Kapitel 2.2.1, Seite 21.

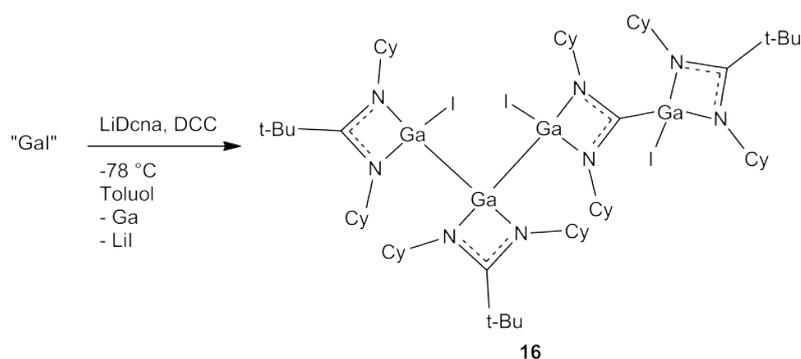


Abbildung 6.1

Dieser „Unfall“ führte zur Überlegung, ob Carbodiimide in Gallium-Gallium-Bindungen insertiert werden können. Als Quellen für subvalentes Gallium wurden Ga₂Cl₄ · 2 Dioxan (Kapitel 6.7) und „GaI“ (Kapitel 6.3) verwendet.

6.1.1 Röntgenstrukturanalyse von 16

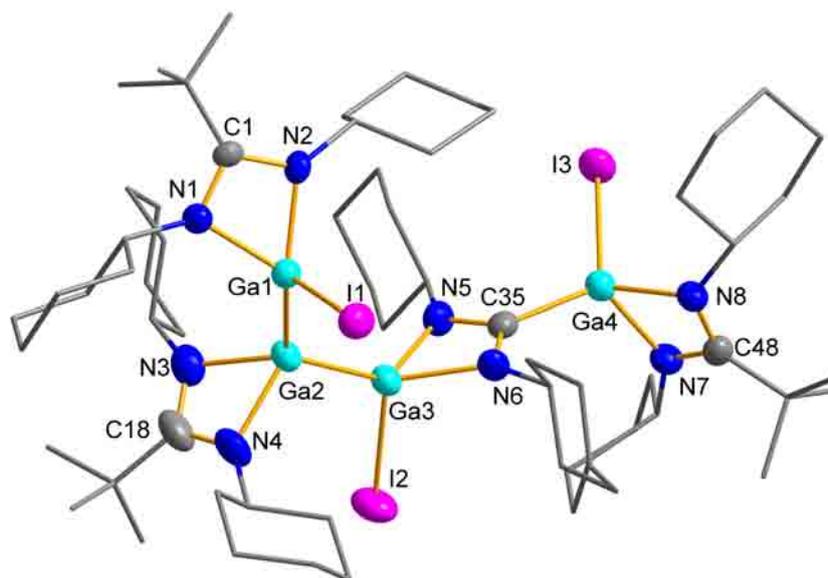


Abbildung 6.2: Molekülstruktur von **16**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-Ga2 2.419(1), Ga2-Ga3 2.477(1), Ga4-C35 2.021(7), I1-Ga1 2.605(1), I2-Ga3 2.576(1), I3-Ga4 2.533(1), Ga1-N1 1.995(5), Ga1-N2 1.959(5), Ga2-N3 1.983(6), Ga2-N4 1.979(6), Ga3-N5 2.005(5), Ga3-N6 1.996(5), Ga4-N7 1.959(5), Ga4-N8 1.939(5), C1-N1 1.338(8), C1-N2 1.344(7), C18-N3 1.296(9), C18-N4 1.349(9), C35-N5 1.330(8), C35-N6 1.324(7), C48-N7 1.322(8), C48-N8 1.371(8);

Ga1-Ga2-Ga3 128.9(1), N2-Ga1-N1 66.4(2), N4-Ga2-N3 65.1(3), N6-Ga3-N5 65.2(2), N8-Ga4-N7 67.0(2), N1-C1-N2 107.6(5), N3-C18-N4 107.5(7), N6-C35-N5 108.6(6), N7-C48-N8 106.0(5), C1-N1-Ga1 92.2(4), C1-N2-Ga1 93.6(4), C18-N3-Ga2 94.3(5), C18-N4-Ga2 92.8(5), C35-N5-Ga3 92.8(4), C35-N6-Ga3 93.4(4), C48-N7-Ga4 93.9(4), C48-N8-Ga4 93.2(4), N2-Ga1-Ga2 125.4(2), N1-Ga1-Ga2 123.3(2), N2-Ga1-I1 108.1(2), N1-Ga1-I1 108.5(2), Ga2-Ga1-I1 115.6(1), N4-Ga2-Ga1 111.0(2), N3-Ga2-Ga1 113.2(2), N4-Ga2-Ga3 110.0(2), N3-Ga2-Ga3 111.1(2), N6-Ga3-Ga2 125.1(2), N5-Ga3-Ga2 133.6(2), N6-Ga3-I2 106.5(2), N5-Ga3-I2 103.1(2), C35-Ga3-I2 107.4(2), Ga2-Ga3-I2 113.5(1), N8-Ga4-C35 123.3(2), N7-Ga4-C35 115.8(2), N8-Ga4-I3 110.6(2), N7-Ga4-I3 113.8(2), C35-Ga4-I3 116.8(2), N6-C35-Ga4 125.7(5), N5-C35-Ga4 125.6(5).

16 kristallisiert in Form von farblosen, monoklinen Plättchen bei Raumtempera-

tur aus Hexan in der Raumgruppe $P 2_1/n$. **16** besteht aus vier Galliumatomen in den drei Oxidationsstufen +I, +II und +III. Die beiden Galliumatome in Oxidationsstufe +II (Ga1, Ga3) und das Galliumatom in Oxidationsstufe +I (Ga2) bilden eine Kette mit Abständen von 2.419(1) Å (Ga1-Ga2) bzw. 2.477(1) Å (Ga2-Ga3) in einem Winkel von 128.9(1)°. Ga1 ist verzerrt tetraedrisch von einem Iodatome (2.605(1) Å) und den Stickstoffatomen eines Dicyclohexylneopentylamidinats (1.959(5) Å, 1.995(5) Å) koordiniert. Der Bisswinkel beträgt 66.4(2)°. An Ga2 koordiniert ebenfalls verzerrt tetraedrisch ein Dicyclohexylneopentylamidinat mittels der beiden Stickstoffatome (1.983(6) Å, 1.979(6) Å), Bisswinkel 65.1(3)°.

Ga3 wird ebenfalls verzerrt tetraedrisch von einem Iodatome (2.576(1) Å) und den beiden Stickstoffatomen eines Dicyclohexylformamidinats (2.005(5) Å, 1.996(5) Å) koordiniert. Dieses Dicyclohexylformamidinat ist ein Dianion, das formal außer am Stickstoff- auch am Kohlenstoffatom der N_2C -Einheit (C35) deprotoniert ist. An dieses Kohlenstoffatom ist ein weiteres Galliumatom gebunden (Ga4-C35 2.021(7) Å). Dieses wird außerdem von einem Iodatome (2.533(1) Å) und den beiden Stickstoffatomen eines letzten Dicyclohexylneopentylamidinats (1.959(5) Å, 1.939(5) Å) verzerrt tetraedrisch koordiniert und besitzt somit die Oxidationsstufe +III. Sämtliche N_2C -Kohlenstoffatome sind planar (Winkelsummen: C1 359.9°, C18 360.0°, C35 359.9°, C48 359.8°).

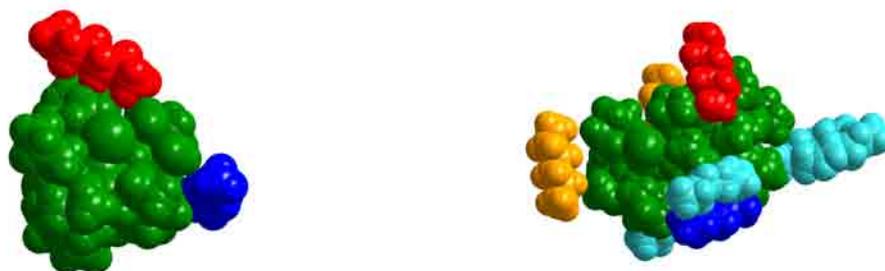


Abbildung 6.3: Kalottenmodell von **16**. Legende:

grün: **16**, rot/blau: Hexan, orange/hellblau: durch Symmetrie aus rot/blau entstanden

Die Lösungsmittelmoleküle füllen Zwischenräume im entstehenden Gitter. Abbildung 6.3 zeigt **16** mit zwei Hexanmolekülen (links) und mit den acht nächsten Hexanmolekülen (rechts).

6.2 Umsetzung von $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan mit DCC zu **17**

Bei der Umsetzung von $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2$ Dioxan mit DCC in THF entstand nicht das erwartete einfache Insertionsprodukt. Stattdessen entstanden aus drei Äquivalenten Dicyclohexylcarbodiimid ein Äquivalent Cyclohexylisocyanid und ein Äquivalent $\text{N,N',N'',N''',N''''}$ -Pentacyclohexylbiguanidat-Dianionen (Abbildung 6.4).

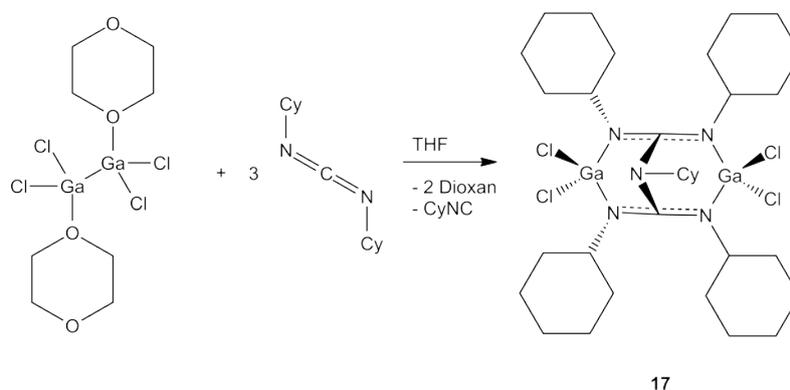


Abbildung 6.4

Aus einem NMR-Röhrchen konnten gelbliche Kristalle von **17** isoliert werden.

Derivate von Biguaniden finden Anwendung bei Zuckerkrankheit (Metformin, Handelsname z.B. Diabetase^{®*}) oder zur Malariaphylaxe (Proguanil, Handelsname Paludrine^{®†})(Abbildung 6.5).

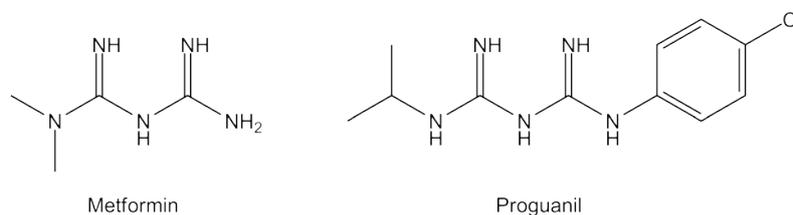


Abbildung 6.5

Das einzige andere kristallographisch charakterisierte $\text{N,N',N'',N''',N''''}$ -pentaalkylsubstituierte Biguanid stammt aus der Arbeitsgruppe Richeson.^[78] Es entsteht

*PZN 480572

†PZN 4537530

bei der Behandlung des zweikernigen Bis-Eisen(II)-tetrakis-N,N',N''-triisopropylguanidinats mit $\text{LiCH}_2(\text{SiMe}_3)$ (Abbildung 6.6).

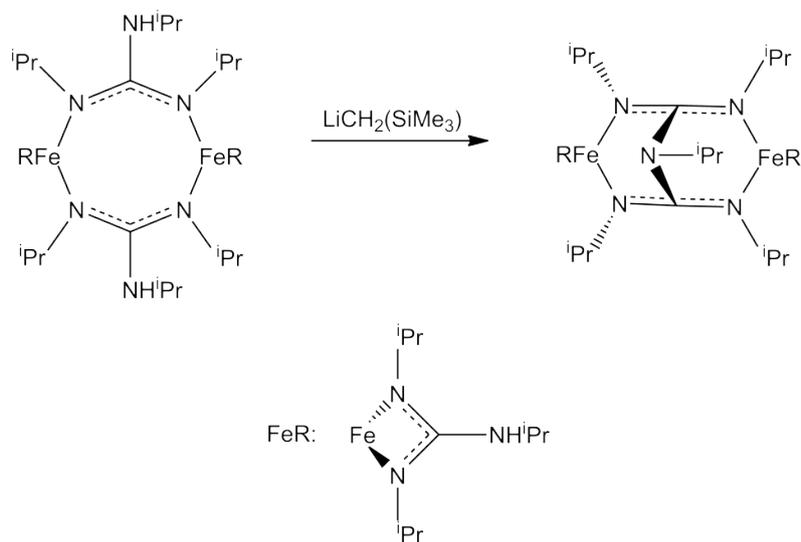


Abbildung 6.6

6.2.1 Röntgenstrukturanalyse von 17

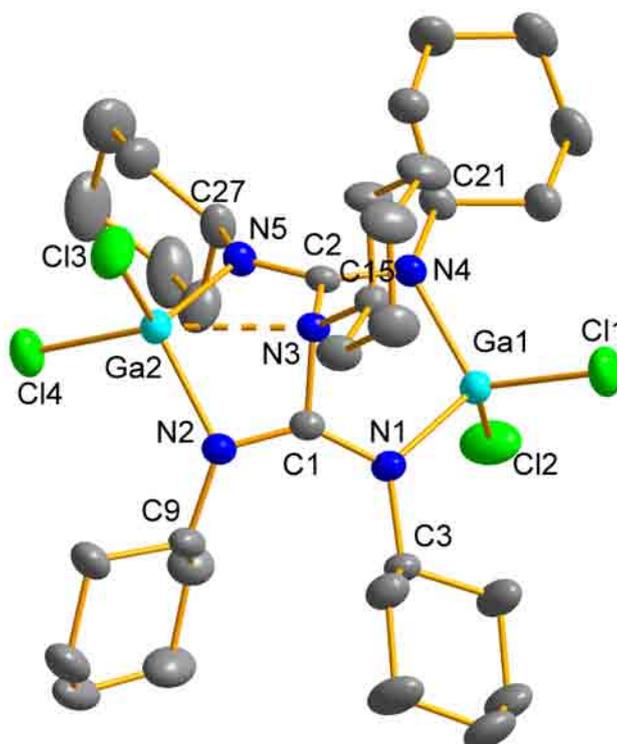


Abbildung 6.7: Molekülstruktur von **17**. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-Cl1 2.154(1), Ga1-Cl2 2.161(1), Ga2-Cl3 2.149(1), Ga2-Cl4 2.187(1), Ga1-N1 1.948(2), Ga1-N4 1.950(2), Ga2-N2 1.993(2), Ga2-N3 2.305(2), Ga2-N5 1.991(2), C1-N2 1.310(2), C1-N1 1.327(2), C1-N3 1.440(2), C2-N5 1.305(2), C2-N4 1.330(2), C2-N3 1.441(2), C3-N1 1.486(2), C9-N2 1.466(2), C15-N3 1.489(3), C21-N4 1.478(2), C27-N5 1.482(2);

N1-Ga1-N4 105.0(1), N1-Ga1-Cl1 112.1(1), N4-Ga1-Cl1 113.0(1), N1-Ga1-Cl2 107.8(1), N4-Ga1-Cl2 104.3(1), Cl1-Ga1-Cl2 113.9(1), N5-Ga2-N2 102.9(1), N5-Ga2-Cl3 116.2(1), N2-Ga2-Cl3 119.8(1), N5-Ga2-Cl4 106.3(1), N2-Ga2-Cl4 106.3(1), Cl3-Ga2-Cl4 104.4(1), N5-Ga2-N3 62.3(1), N2-Ga2-N3 62.2(1), Cl3-Ga2-N3 97.2(1), Cl4-Ga2-N3 158.4(1), N2-C1-N1 137.1(2), N2-C1-N3 108.6(2), N1-C1-N3 114.2(2), N5-C2-N4 136.7(2), N5-C2-N3 109.0(2), N4-C2-N3 114.2(2), C1-N1-C3 122.5(2), C1-N1-Ga1 112.5(2), C3-N1-Ga1 123.3(2), C1-N2-C9 123.2(2), C1-N2-Ga2 101.9(2), C9-N2-Ga2 131.1(2), C1-N3-C2 109.0(2), C1-N3-C15 115.1(2), C2-N3-C15 120.1(2), C1-N3-Ga2 84.7(1), C2-N3-Ga2 85.1(1), C15-N3-Ga2 135.9(2), C2-N4-C21 122.5(2), C2-N4-Ga1 109.5(1), C21-N4-Ga1 122.6(2), C2-N5-C27 125.8(2), C2-N5-Ga2 102.9(2), C27-N5-Ga2 127.5(2).

17 (N,N',N'',N''',N''''-Pentacyclohexylbiguanidato-bis-galliumdichlorid) kristallisiert bei Raumtemperatur aus Deuterobenzol in Form von gelblichen, monoklinen Quadern in der Raumgruppe $P 2_1/c$ zusammen mit einem halben Äquivalent Benzol. Die Verbindung besteht aus einem N,N',N'',N''',N''''-Pentacyclohexylbiguanidingerüst, das über die Stickstoffatome N1 und N2, bzw. über N4 und N5 an jeweils eine GaCl₂-Einheit angebunden ist. Diese Stickstoffatome sind recht planar (Winkelsummen: N1 358.3°, N2 356.2°, N4 354.6°, N5 356.2°). Ebenso die Kohlenstoffatome C1 und C2 (Winkelsummen: C1 359.9°, C2 359.9°). Diese Kohlenstoffatome sind mit Einfachbindungen über N3 verbunden. Die Doppelbindungen sind über N1-C1-N2 bzw. N4-C2-N5 delokalisiert (C1-N1 1.327(2) Å, C1-N2 1.310(2) Å, C2-N4 1.330(2) Å, C2-N5 1.305(2) Å). Die Bindungsverhältnisse der beiden Galliumatome sind nicht identisch. Das zentrale Stickstoffatom (N3) ist mit drei Einfachbindungen an die umgebenen Kohlenstoffatome gebunden (C1-N3 1.440(2) Å, C2-N3 1.441(2) Å, C15-N3 1.489(3) Å). Dadurch ist es nicht planar (Winkelsumme an N3: 344.2°). Durch die Abwinkelung rückt N3 näher an eines der beiden Galliumatome heran (Ga1-N3 2.867(2) Å, Ga2-N3 2.305(2) Å). Während Ga1 nur um 8.5(1) pm aus der von N1, C1, C2 und N4 aufgespannten Ebene herausragt, hat Ga2 einen Abstand von 82.5(1) pm von der von N2, C1, C2 und N5 aufgespannten Ebene. Diese Verschiebung der Galliumatome hat auch Einfluss auf die Cyclohexylreste an N1, N2, N4 und N5. An Ga1, das nicht durch N3 verschoben wird, liegen die Cyclohexylreste an N1 und N4 etwa in der durch N1, C1, C2 und N4 aufgespannten Ebene. Die Cyclohexylreste an N2 und N5 bei Ga2 liegen auf der einen Seite der durch C1, N2, C2 und N5 aufgespannten Ebene, die GaCl₂-Einheit und der Cyclohexylrest an N3 liegen auf der anderen Seite.

Während man in einem Amidinat oder Guanidinat eine Koordination der Galliumatome an N1 und N2 bzw. N4 und N5 erwartet hätte, wird hier die weniger gespannte Bildung von Sechsringen beobachtet. Dadurch entstehen N-Ga-N-Bisswinkel von 105.0(1)° (Ga1) bzw. 102.9(1)° (Ga2) statt der 65-69° bei der Bildung von Vierlingen.

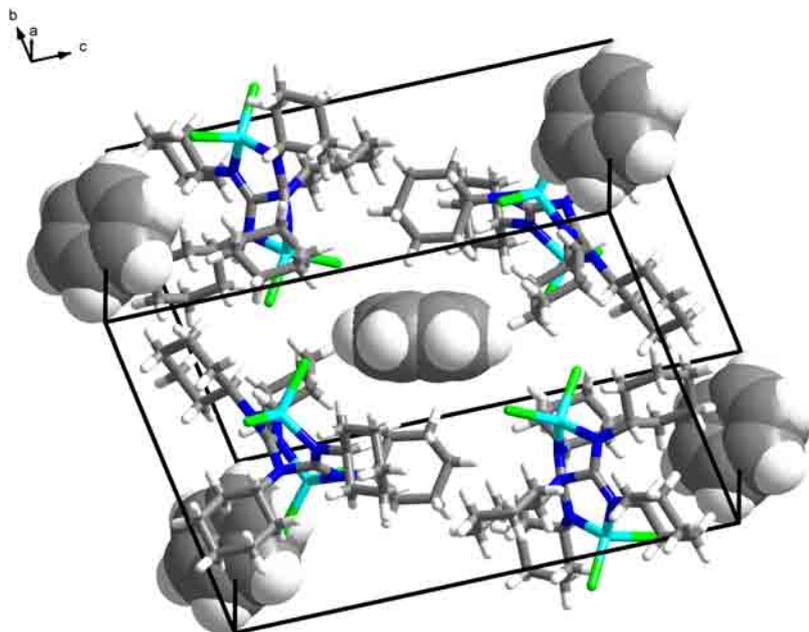


Abbildung 6.8: Elementarzelle von **17**. Die Benzolmoleküle nehmen Zwischenräume im entstehenden **17**-Gitter ein.

Die Lösungsmittelmoleküle füllen in diesem Kristall entstehende Zwischenräume aus (Abbildung 6.8). Es werden keine Abstände beobachtet, die kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien sind.

6.2.2 Spektroskopische Eigenschaften von **17**

Im ^1H -NMR-Spektrum findet sich bei $\delta = 3.12$ ein Multiplett mit der Intensität von 5 H. Dieses stammt von den Methingruppen in *ipso*-Position. Des Weiteren erheben sich in den Bereichen $\delta = 1.78 - 1.92$, $\delta = 1.49 - 1.64$, $\delta = 1.29 - 1.39$ und $\delta = 1.00 - 1.12$ vier Multipletts mit einer Gesamtintensität von 50 H.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist im Gegensatz zum ^1H -NMR-Spektrum sauber aufgelöst. Bei $\delta = 140.0$ finden sich die quartären Kohlenstoffatome der N_3C -Gruppen. Die drei Signale bei $\delta = 25.2$, 26.2 und 30.5 können den meta-, para- und ortho-Kohlenstoffatomen der fünf Cyclohexylgruppen zugeordnet werden. Die restlichen zwei Signale bei $\delta = 35.7$ und 56.1 stammen von den ipso-Kohlenstoffatomen. Diese sind nicht alle äquivalent. Das zentral gebundene ipso-Kohlenstoffatom ($\text{C}_2\text{N}^{\text{c}}\text{hex}$) ist stärker tieffeldverschoben als die anderen vier ipso-Kohlenstoffatome ($\text{N}_2\text{CN}^{\text{c}}\text{hex}$).

6.2.3 Quantenchemische Berechnungen an **17**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **17** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

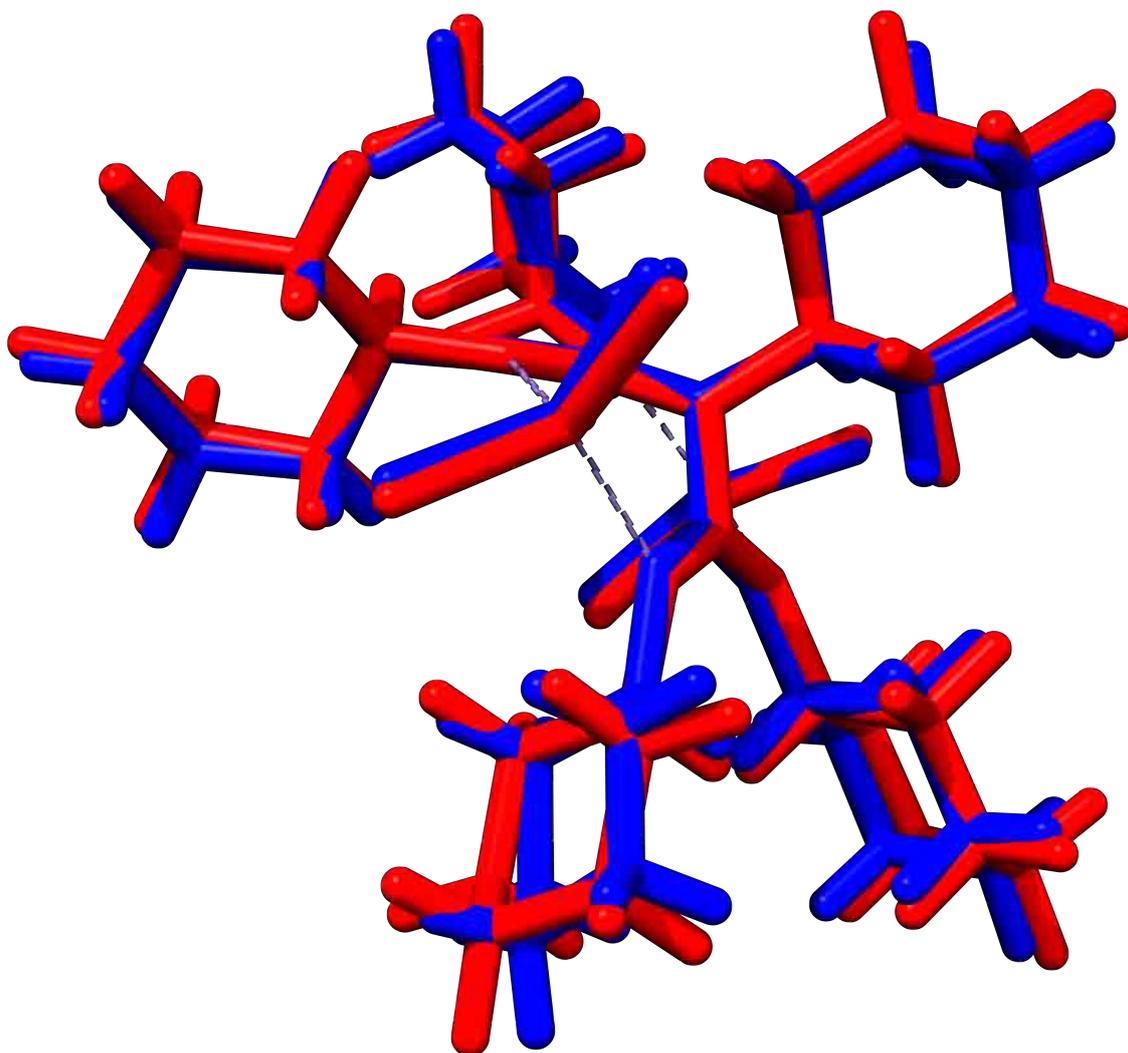


Abbildung 6.9: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.323 Å

Die Superposition der experimentellen und der berechneten Struktur ergibt eine RMSD von 0.323 Å (Abbildung 6.9). Die Abstände der Rechnung sind zu lang, jedoch ist die Abweichung innerhalb einzelner Bindungsklassen ähnlich (Ga-Cl 5.0(8) pm, Ga-N 5.6(3) pm, C-N 1.8(7) pm).

Tabelle 6.1: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **17**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-Cl1	2.154(1)	2.195	+4.1
Ga1-Cl2	2.161(1)	2.220	+5.9
Ga2-Cl3	2.149(1)	2.202	+5.3
Ga2-Cl4	2.187(1)	2.233	+4.6
Ga1-N1	1.948(2)	2.007	+5.9
Ga1-N4	1.950(2)	2.008	+5.8
Ga2-N2	1.993(2)	2.045	+5.2
Ga2-N3	2.305(2)	2.383	+7.8
Ga2-N5	1.991(2)	2.046	+5.5
C1-N2	1.310(2)	1.333	+2.3
C1-N1	1.327(2)	1.346	+1.9
C1-N3	1.440(2)	1.450	+1.0
C2-N5	1.305(2)	1.333	+2.8
C2-N4	1.330(2)	1.346	+1.6
C2-N3	1.441(2)	1.450	+0.9

Die Ladungsverteilung der Cyclohexylgruppen zeichnet das übliche Bild. Die Ladungen und SEN im restliche Molekül werden durch die Ausrichtung des Stickstoffatoms N3 im Zentrum bestimmt. Da dieses drei nicht delokalisierte Einfachbindungen ausbildet (Tabellen 6.1 und 6.2), steht das freie Elektronenpaar für Wechselwirkungen zur Verfügung. Die SEN für die Gallium-N3-Bindung ist mit 0.23 zwar schwach, jedoch stark genug, um das Galliumatom aus der durch die angebondenen N-C=N-Gruppen aufgespannten Ebene herauszuheben (vgl. Kapitel 6.2.1). Diese Annäherung einer negativen Ladung an eines der Galliumatome hat zur Folge, dass das Chloratom, das in Richtung des zentralen Stickstoffatoms zeigt (in Abbildung 6.10 oben links), schwächer negativ polarisiert ist, als die restlichen Chloratome (-0.17 bzw. -0.20). Da Teile des Ladungsbedarfs des Galliumatoms bereits ausgeglichen sind, sind die an das angehobene Galliumatom gebundenen Stickstoffatome weniger stark negativ polarisiert als die entsprechenden Stickstoffatome auf der anderen Seite des Moleküls (-0.07 bzw. -0.11). Durch diese Verlagerung der Ladung in den N-C=N-Gruppen erwartet man eine weniger starke Delokalisierung. Diese findet sich

einerseits in den Abständen (1.333 Å bzw. 1.346 Å), andererseits in den SEN (1.60 bzw. 1.65).

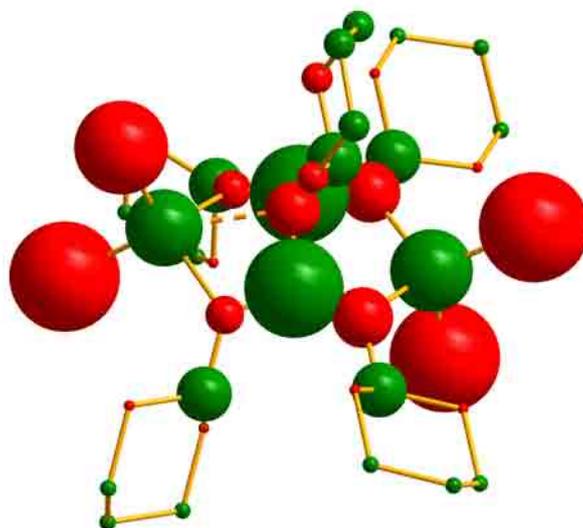


Abbildung 6.10: Ladungsverteilung in **17**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 e$.

Tabelle 6.2: **17**, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP,
Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen,
2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
N_2GaCl_2	+0.15	$N_2Ga(-Cl)_2$	0.91, 0.93
$N_2Ga(\cdots N)Cl_2$	+0.14	$N_2Ga(\cdots N)(-Cl)_2$	0.92, 0.98
Cl	-0.20, -0.17	$(N-)_2GaCl_2$	0.87
CN_3	+0.18	$(N-)_2Ga(\cdots N)Cl_2$	0.78
NC_3	-0.10	$N_2Ga(\cdots N)Cl_2$	0.23
N_2GaCl_2	-0.11	$CyNC(-N)_2$	1.24
$N_2Ga(\cdots N)Cl_2$	-0.07	N-C=N	1.60 ... 1.65
C_6H_{11} (<i>ipso</i> -C)	+0.09 ... +0.11		
C_6H_{11} (<i>ortho</i> -C)	-0.02 ... ± 0.00		
C_6H_{11} (<i>restliche</i> -C)	+0.03		
H	-0.02 ... +0.02		

6.3 Umsetzung von „GaI“ mit DCC zu 18

Bei der Umsetzung von „GaI“ mit DCC entstand ebenfalls kein Insertionsprodukt. Stattdessen entstanden auch hier aus zweieinhalb Äquivalenten Dicyclohexylcarbodiimid ein Äquivalent N,N',N'',N''',N''''-Pentacyclohexylbiguanidat-Dianionen, außerdem entstand Dicyclohexylguanidat (Abbildung 6.11). Die Ladungen dieser beiden Anionen werden formal durch ein GaI_2^+ und ein $\text{Ga}_2\text{I}_2^{2+}$ ausgeglichen.

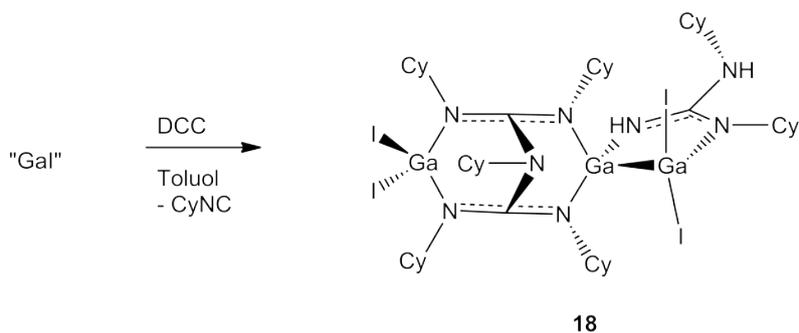


Abbildung 6.11

6.3.1 Röntgenstrukturanalyse von 18

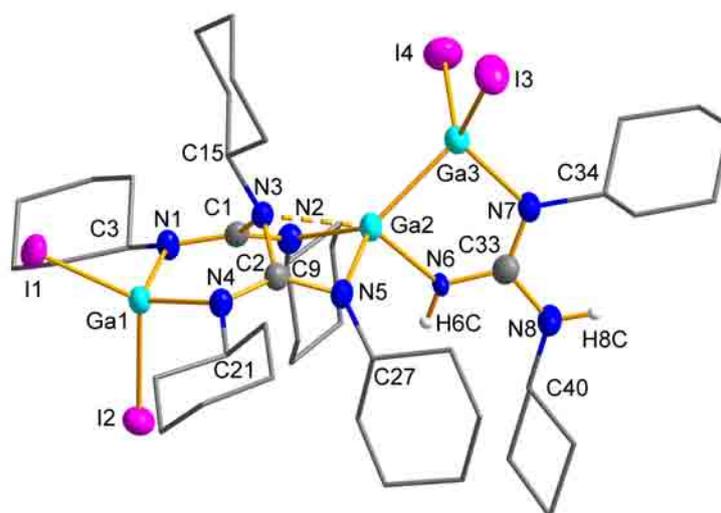


Abbildung 6.12: Molekülstruktur von **18**. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Cyclohexylgruppen sind vereinfacht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

I1-Ga1 2.499(1), I2-Ga1 2.537(1), I3-Ga3 2.565(1), I4-Ga3 2.564(1), Ga1-N4 1.958(3), Ga1-N1 1.959(3), Ga2-N6 1.977(3), Ga2-N2 2.016(3), Ga2-N5 2.025(3), Ga2-N3 2.260(3), Ga2-Ga3 2.351(1), Ga3-N7 1.970(3), N1-C1 1.332(5), N1-C3 1.483(5), N2-C1 1.307(5), N2-C9 1.468(5), N3-C2 1.439(5), N3-C1 1.442(5), N3-C15 1.481(5), N4-C2 1.336(5), N4-C21 1.481(5), N5-C2 1.309(5), N5-C27 1.462(5), N6-C33 1.283(5), N7-C33 1.326(5), N7-C34 1.468(5), N8-C33 1.339(6), N8-C40 1.458(6);

N4-Ga1-N1 106.1(1), N4-Ga1-I1 112.4(1), N1-Ga1-I1 112.2(1), N4-Ga1-I2 102.8(1), N1-Ga1-I2 100.8(1), I1-Ga1-I2 121.0(1), N6-Ga2-N2 99.1(2), N6-Ga2-N5 99.8(2), N2-Ga2-N5 99.7(2), N6-Ga2-N3 149.4(2), N2-Ga2-N3 62.9(2), N5-Ga2-N3 62.5(2), N6-Ga2-Ga3 85.2(1), N2-Ga2-Ga3 127.3(1), N5-Ga2-Ga3 131.7(1), N3-Ga2-Ga3 125.4(1), N7-Ga3-Ga2 91.7(1), N7-Ga3-I4 107.0(1), Ga2-Ga3-I4 114.1(1), N7-Ga3-I3 111.6(1), Ga2-Ga3-I3 120.7(1), I4-Ga3-I3 109.6(1), C1-N1-C3 122.4(3), C1-N1-Ga1 109.5(2), C3-N1-Ga1 121.4(2), C1-N2-C9 126.3(3), C1-N2-Ga2 101.1(2), C9-N2-Ga2 131.2(3), C2-N3-C1 109.5(3), C2-N3-C15 117.9(3), C1-N3-C15 117.6(3), C2-N3-Ga2 87.2(2), C1-N3-Ga2 86.4(2), C15-N3-Ga2 131.8(2), C2-N4-C21 123.0(3), C2-N4-Ga1 109.6(2), C21-N4-Ga1 121.5(2), C2-N5-C27 124.1(3), C2-N5-Ga2 101.4(2), C27-N5-Ga2 132.3(3), C33-N6-Ga2 121.9(3), C33-N7-C34 119.8(4), C33-N7-Ga3 115.4(3), C34-N7-Ga3 124.7(3), C33-N8-C40 125.0(4), N2-C1-N1 137.1(4), N2-C1-N3 109.1(3), N1-C1-N3 113.8(3), N5-C2-N4 136.7(4), N5-C2-N3 108.4(3), N4-C2-N3 114.8(3), N6-C33-N7 122.4(4), N6-C33-N8 116.2(4), N7-C33-N8 121.4(4).

18 kristallisiert bei Raumtemperatur aus Toluol in Form von gelben, monoklinen Quadern in der Raumgruppe $P 2_1/c$. Das Grundgerüst der Verbindung bildet ein N,N',N'',N''',N''''-Pentacyclohexylbiguanidat, das über die Stickstoffatome N1 und N4, bzw. über N2 und N5 an jeweils ein Galliumatom gebunden ist. Diese Einheit (ohne Wasserstoffatome) entspricht der in **17** mit einer RMSD von 0.224 Å (Abbildung 6.13). Auf der einen Seite des Biguanidatdianions (keine Interaktion mit N3, vergleiche Kapitel 6.2.1, Seite 136) befindet sich eine GaI_2 -Einheit (I1-Ga1 2.499(1) Å, I2-Ga1 2.537(1) Å, Ga1-N4 1.958(3) Å, Ga1-N1 1.959(3) Å). An der anderen Seite (Interaktion mit N3,[‡] Ga2-N3 2.260(3) Å) befindet sich eine Digallan-Einheit mit kurzem Gallium-Gallium-Abstand (Ga2-Ga3 2.351(1) Å). Dieses Digallan trägt am äußersten Ende eine GaI_2 -Einheit (I3-Ga3 2.565(1) Å, I4-Ga3 2.564(1) Å). Die Digallan-Einheit wird von zwei Stickstoffatomen eines an der NH_2 -Gruppe deprotonierten 1,2-Dicyclohexylguanidins verbrückend koordiniert. Hierbei ist die NH^- -Gruppe an das zentrale Galliumatom gebunden (Ga2-N6 1.977(3) Å). Die C=N-C-Gruppe vervollständigt die verzerrt tetraedrische Koordination des terminalen Galliumatoms (Ga3-N7 1.970(3) Å). Die verbleibende CNHCy-Gruppe zeigt vom Molekül weg, vermöge C15-N3-N8-C40 -179.8(4)°.

Der überaus kurze Ga2-Ga3-Abstand könnte durch die Koordination an Ga2 zustande kommen. Diese ist nicht tetraedrisch, sondern durch N3 stark verzerrt trigonal bipyramidal. Die Atome Ga2, Ga3, N2 und N5 liegen fast in einer Ebene (Winkelsumme Ga2: 358.7°). Allerdings weicht der Winkel N3-Ga2-N6 durch den Aufbau des Biguanidats mit 149.4(2)° stark von den idealen 180° ab. N2, N5 und N6 sind fast rechtwinklig an Ga2 gebunden (N6-Ga2-N2 99.1(2)°, N6-Ga2-N5 99.8(2)°, N2-Ga2-N5 99.7(2)°). Diese Winkel erfordern einen deutlichen p-Charakter in den Bindungen. Dadurch muss der s-Charakter in den übrigen Bindungen steigen, was die Gallium-Gallium-Bindung verkürzt.

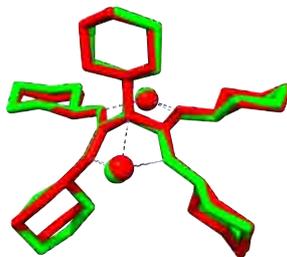


Abbildung 6.13: Vergleich der $\text{Ga}_2\text{C}_2(\text{NCy})_5$ -Einheit in **17** (grün) und **18** (rot).

[‡]CCDC-Suche mit Version 5.32, Suchmuster Ga-NC₃, Ga-N 2.172(118) Å

6.3.2 Quantenchemische Berechnungen an **18**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **18** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

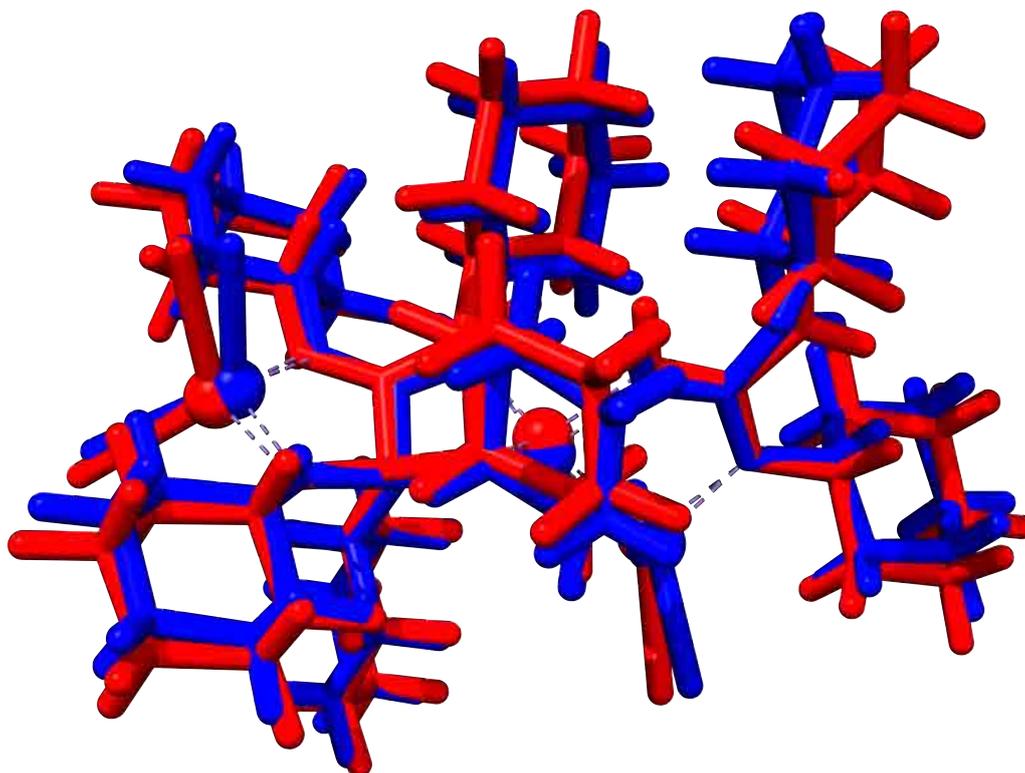


Abbildung 6.14: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.507 Å

Die größte Abweichung zwischen Experiment und Rechnung findet sich hier beim Abstand des zentralen Stickstoffatoms im Biguanidat zum zentralen Galliumatom mit +12.7 pm. Allerdings ist dies keine kovalente sondern höchstens eine dative Bindung. Legt man die experimentelle und die berechnete Struktur übereinander, so ergibt sich eine RMSD von 0.507 Å (Abbildung 6.14). Die restlichen Abstände der Rechnung sind zwar zu lang, jedoch innerhalb der üblichen Abweichungen. Die strukturelle Konsistenz bestätigt die angenommenen Oxidationsstufen des Galliums, bzw. das Vorhandensein der beiden stickstoffgebundenen Wasserstoffatome. Da einzelne Wasserstoffatome bei der Röntgendiffraktometrie nicht immer aufgelöst werden können, bzw. manchmal nicht von einem freien Elektronenpaar unterschieden werden konnten, wurden weitere Rechnungen mit und ohne den beiden Wasserstoffatomen

durchgeführt. Bei diesen Rechnungen bleibt die Struktur nicht erhalten.

Tabelle 6.3: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **18**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga2-Ga3	2.351(1)	2.417	+6.6
I1-Ga1	2.499(1)	2.564	+6.5
I2-Ga1	2.537(1)	2.608	+7.1
I3-Ga3	2.565(1)	2.619	+5.4
I4-Ga3	2.564(1)	2.620	+5.6
Ga1-N4	1.958(3)	2.022	+6.4
Ga1-N1	1.959(3)	2.020	+6.1
Ga2-N6	1.977(3)	2.015	+3.8
Ga2-N2	2.016(3)	2.082	+6.6
Ga2-N5	2.025(3)	2.093	+6.8
Ga2-N3	2.260(3)	2.387	+12.7
Ga3-N7	1.970(3)	2.050	+8.0
N1-C1	1.332(5)	1.353	+2.1
N2-C1	1.307(5)	1.329	+2.2
N3-C2	1.439(5)	1.445	+0.6
N3-C1	1.442(5)	1.447	$\leq \sigma$
N4-C2	1.336(5)	1.352	+1.6
N5-C2	1.309(5)	1.330	+2.1
N6-C33	1.283(5)	1.359	+7.6
N7-C33	1.326(5)	1.354	+2.8
N8-C33	1.339(6)	1.379	+4.0

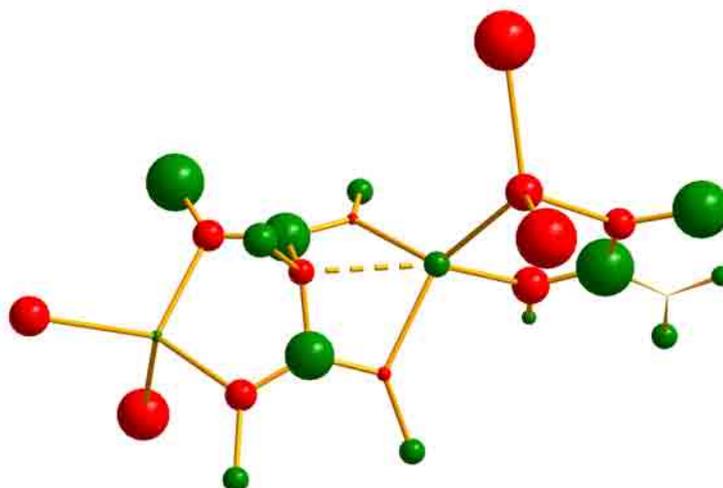


Abbildung 6.15: Ladungsverteilung in **18**. Die Wasserstoffatome und Cyclohexylreste wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.2 e$.

Da die Ladungsverteilung der Cyclohexylgruppen keine nennenswerten Abweichungen zeigt, wurden hier der Übersicht halber die Cyclohexylreste bis auf das *ipso*-Kohlenstoffatom entfernt (Abbildung 6.15). Außerdem wurde der Ladungsmaßstab verkleinert.

Im Biguanidat findet sich dasselbe Phänomen wie bei **17**. Die Ausrichtung des zentralen Stickstoffatoms im Biguanidat bestimmt die Ladungsverteilung und Delokalisierung in den N-C=N-Gruppen. Der Effekt ist sogar noch ausgeprägter als in **17** (Ladung -0.04 bzw. -0.11 und SEN 1.57 bzw. 1.66).

Die SEN der Gallium-Gallium-Bindung befindet sich mit 1.32 im üblichen Einfachbindungsbereich. Die Bindungen der CyN-C=CNH-Einheit im Guanidinatrest sind laut SEN und Abständen delokalisiert (Tabellen 6.3 und 6.4).

Tabelle 6.4: 18, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP,
 Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen,
 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
N_2GaI_2	+0.04	Ga-Ga	1.32
$N_2Ga(\cdots N)Ga$	+0.09	$N_2Ga(-I)_2$	0.94, 1.00
Ga- GaI_2	-0.13	$GaGa(-I)_2$	0.92, 0.95
N_2GaI_2	-0.18, -0.14	$(N-)_2GaI_2$	0.90
$GaGaI_2$	-0.21	$(N-)_2GaGa$	0.75, 0.78
CN_3 (Biguanidat)	+0.17	$N_2Ga(\cdots N)Ga$	0.23
CN_3 (Guanidinat)	+0.20	$GaGaI_2-N$	0.87
C_2NH (Guanidinat)	± 0.00	$GaGa(-NH)$	0.92
$I_2GaGaNH$	-0.13	$CyN(-C)_2$	1.25
NC_3	-0.09	$N-C=N$ (Biguanidat)	1.57, 1.66
N_2GaI_2	-0.11	$GaNH-C$	1.55
N_2GaGa	-0.05, -0.04	$GaI_2N-C(NH)$	1.58
$NGaI_2$	-0.11	$CyNH-C$	1.45
C_6H_{11} (<i>ipso</i> -C) zentral	+0.12	$GaGa(N-H)$	1.19
C_6H_{11} (<i>ipso</i> -C) restliche	+0.09 ... +0.10	$Cy(N-H)C$	1.20
C_6H_{11} (<i>restliche</i> -C)	-0.01 ... +0.03		
C_2NH (Guanidinat)	+0.07		
$I_2GaGaNH$	+0.05		
H (restliche)	-0.03 ... +0.02		

Kapitel 7

Galliumtrisdiphenyltriazenid

7.1 Einleitung

Ähnlich wie man Amidine als Stickstoffanaloge von Carbonsäuren betrachten kann, sind Triazene die erweiterten Stickstoffanaloge von Amidinen. Statt einer Gruppe CR' beinhalten sie ein Stickstoffatom (Abbildung 7.1).

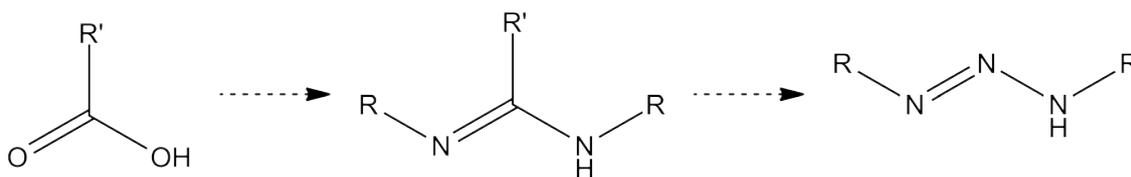


Abbildung 7.1

Es gibt nur eine geringe Zahl an Galliumtriazeniden. Beim verwendeten Triazen handelt es sich ausschließlich um Diazoaminobenzol. Vier der Verbindungen entstanden im Arbeitskreis Uhl (Abbildung 7.2).

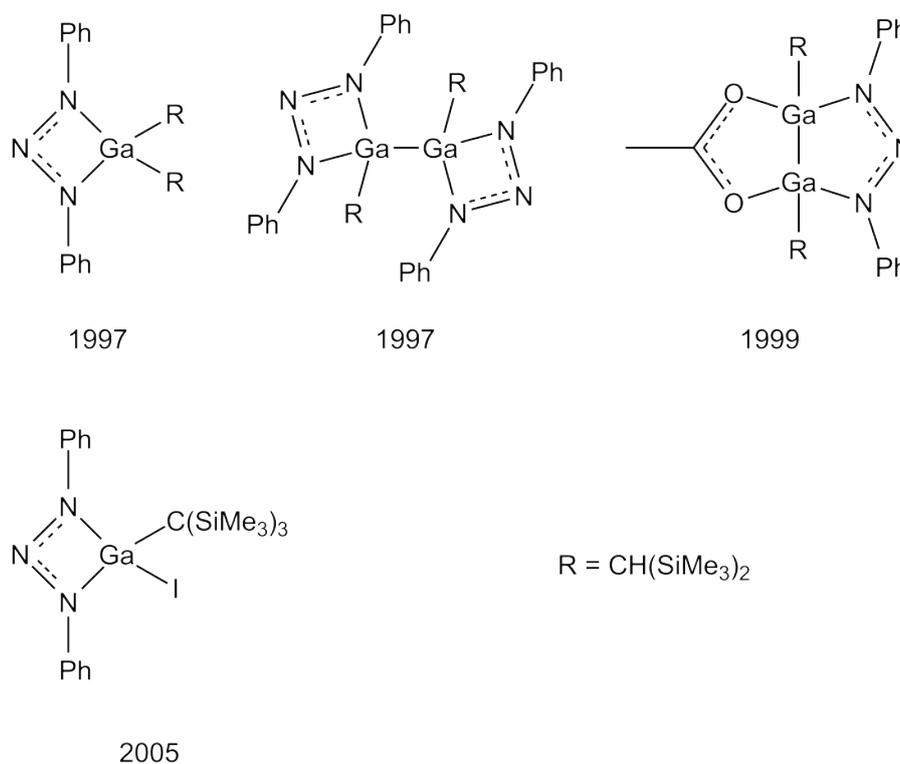


Abbildung 7.2

Zwei dieser Verbindungen entstehen bei der Reaktion von Diazoaminobenzol mit $R_2\text{Ga-GaR}_2$ ($R = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$). Dabei entsteht unter Abspaltung von $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ einerseits durch Disproportionierung die Gallium(III)verbindung $\text{GaR}_2(\text{PhNNNPh})$, zum anderen das substituierte Digallan $(\text{PhNNNPh})\text{RGa-GaR}(\text{PhNNNPh})$.^[79]

Eine weitere Verbindung entsteht durch die Behandlung des gleichen Digallans $R_2\text{Ga-GaR}_2$ ($R = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) mit zwei Äquivalenten Essigsäure und der anschließenden Umsetzung mit Lithiumdiphenyltriazenid.^[18] Hierbei entsteht unter Abspaltung von Lithiumacetat ein Digallan, in dem der Triazensubstituent an beide Galliumatome gebunden ist. Analoge Amidinate wurden bereits in Kapitel 1.3, Seite 7, vorgestellt. Die vierte Verbindung entsteht bei der Reaktion von $R'\text{IGa-GaIR}'$ ($R' = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) mit Lithiumdiphenyltriazenid durch Disproportionierung.^[80]

Bereits 1989 stellten Barron et. al. durch Umsetzung von EMe_3 ($E = \text{Al, Ga, In}$) mit drei Äquivalenten Diazoaminobenzol unter Methanabspaltung Trieltristriazene her (Abbildung 7.3).^[81]

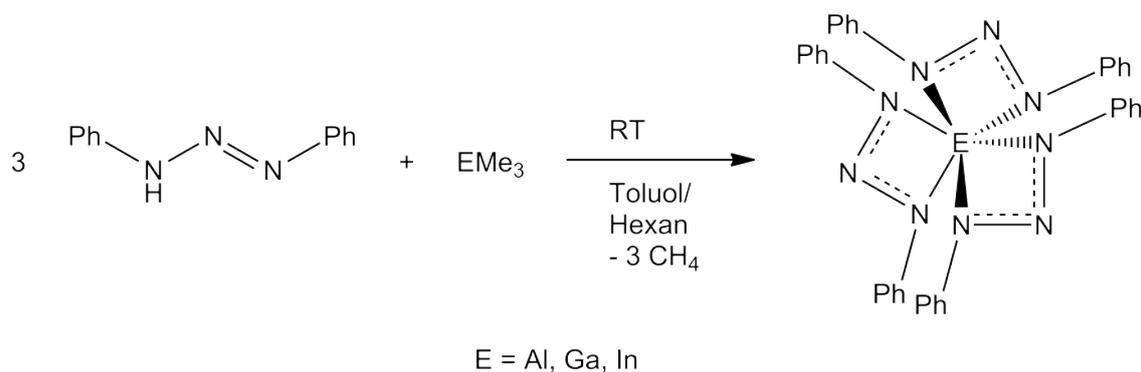


Abbildung 7.3

Dort wurde jedoch lediglich für das Aluminiumtris(diphenyltriazenid) eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

7.2 Synthese von Lithiumdiphenyltriazenid **19**

Bei der Umsetzung von Diazoaminobenzol mit n-Butyllithium in Diethylether entsteht unter Abspaltung von n-Butan das Diethyletheraddukt von Lithiumdiphenyltriazenid **19** (Abbildung 7.4). Nach Einengen der Lösung entstehen über Nacht rote Kristalle von **19**.

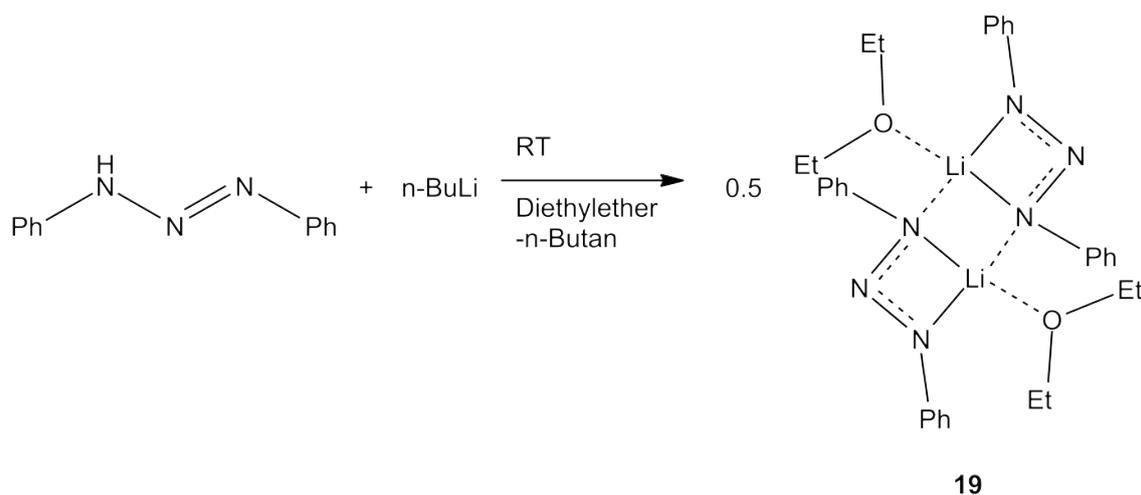


Abbildung 7.4

7.2.1 Röntgenstrukturanalyse von 19

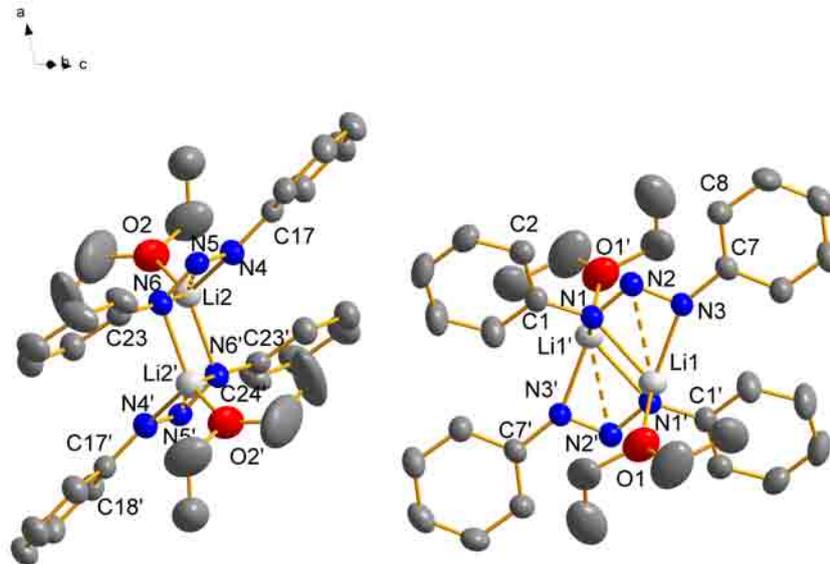


Abbildung 7.5: Molekülstruktur von **19**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]:

N1-N2 1.323(3), N1-C1 1.416(3), N1-Li1' 2.143(5), N1-Li1 2.145(5), N2-N3 1.308(3), N2-Li1 2.536(6), N3-C7 1.419(3), N3-Li1 2.068(5), N4-N5 1.302(3), N4-C17 1.407(3), N4-Li2 2.043(5), N5-N6 1.331(3), N5-Li2 2.532(5), N6-C23 1.408(3), N6-Li2' 2.111(6), N6-Li2 2.151(5), O1-Li1 1.889(5), O2-Li2 1.884(5), Li1-Li1' 2.581(9), Li2-Li2' 2.636(9);
 N2-N1-C1 113.5(2), N2-N1-Li1' 121.6(2), C1-N1-Li1' 104.2(2), N2-N1-Li1 90.8(2), C1-N1-Li1 150.6(2), Li1'-N1-Li1 74.0(2), N3-N2-N1 110.6(2), N2-N3-C7 113.8(2), N2-N3-Li1 94.7(2), C7-N3-Li1 150.8(2), N5-N4-C17 114.5(2), N5-N4-Li2 95.8(2), C17-N4-Li2 147.1(2), N4-N5-N6 110.3(2), N5-N6-C23 114.2(2), N5-N6-Li2' 119.9(2), C23-N6-Li2' 101.8(2), N5-N6-Li2 90.1(2), C23-N6-Li2 151.4(2), Li2'-N6-Li2 76.4(2), O1-Li1-N3 125.2(2), O1-Li1-N1' 115.5(3), N3-Li1-N1' 118.3(2), O1-Li1-N1 112.3(2), N3-Li1-N1 61.8(2), N1'-Li1-N1 106.0(2), O2-Li2-N4 122.0(3), O2-Li2-N6' 114.2(2), N4-Li2-N6' 116.1(2), O2-Li2-N6 129.0(3), N4-Li2-N6 62.0(2), N6'-Li2-N6 103.6(2), N6'-Li2-N5 117.5(2).

19 kristallisiert bei Raumtemperatur aus Diethylether in Form von roten, triklinen Quadern in der Raumgruppe $P\bar{1}$. **19** besteht aus zwei kristallografisch unabhängigen, zentrosymmetrischen Einheiten. Jede Einheit ist aus zwei Lithiumionen im

Abstand von 2.581(9) Å (Li1) bzw. 2.636(9) Å (Li2) aufgebaut, an die jeweils über die zwei terminalen Stickstoffatome ein Diphenyltriazenid und ein Diethylethermolekül koordiniert sind (O1-Li1 1.889(5) Å, O2-Li2 1.884(5) Å, N3-Li1 2.068(5) Å, N4-Li2 2.043(5) Å, N1-Li1 2.145(5) Å, N6-Li2 2.151(5) Å). Die Lithiumionen erreichen jeweils die Koordinationszahl vier, indem sie an ein Stickstoffatom (N1' bzw. N6') des jeweils anderen Substituenten koordinieren. Durch die Symmetrie entsteht ein Li₂N₂-Parallelogramm, mit Kantenlängen von 2.143(5) Å und 2.145(5) Å und Winkeln von 74.0(2)° am Stickstoff- (N1) und 106.0(2)° am Lithiumatom (Li1), bzw. mit Kantenlängen von 2.111(6) Å und 2.151(5) Å und Winkeln von 76.4(2)° am Stickstoff- (N6) und 103.6(2)° am Lithiumatom (Li2).

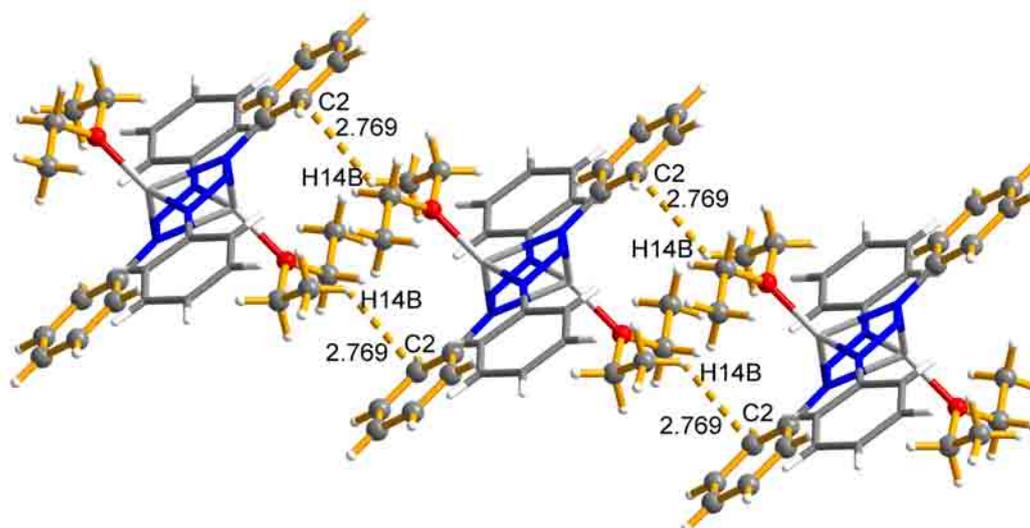


Abbildung 7.6: Kettenstruktur von Einheit 1 in **19**. In Einheit 1 finden sich C-H-Kontakte (2.769(3) Å) von Methylwasserstoffatomen H14B im Diethylether an *ortho*-Kohlenstoffatome C2.

Die beiden kristallografisch unabhängigen Einheiten wirken auf den ersten Blick gleich, jedoch erkennt man bei genauerer Betrachtung Unterschiede. Betrachtet man die Verdrillung der Phenylringe der jeweiligen Diphenyltriazenidsubstituenten, so findet man bei Einheit 1 (Li1) einen Torsionswinkel von $-18.0(3)^\circ$ (C2-C1-C7-C8) und bei Einheit 2 (Li2) einen Torsionswinkel von $0.7(3)^\circ$ (C18-C17-C23-C24). Die Ursache dieses Unterschieds wird klar, wenn man die Koordinationspolymere der beiden Einheiten betrachtet. So bildet Einheit 1 C-H-Kontakte zwischen dem *ortho*-Kohlenstoffatom C2 und dem Methylwasserstoffatom des Diethylethers H14B von 2.769(3) Å aus (Abbildung 7.6). Diese Wechselwirkung an nur einer Seite der

Diphenyltriazeniden führt zur leichten Verdrehung der Phenylreste.

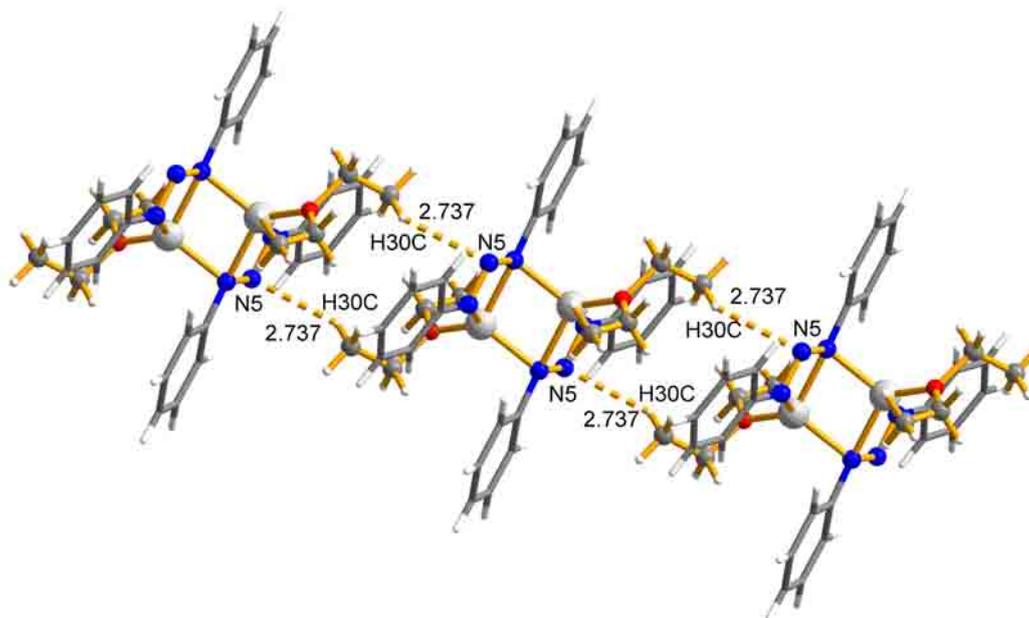


Abbildung 7.7: Kettenstruktur von Einheit 2 in **19**. Einheit 2 bildet N-H-Kontakte ($2.737(3)$ Å) von Methylwasserstoffatomen H30C im Diethylether an das mittlere Stickstoffatom des PhNNNPh-Restes aus.

Zwar bildet Einheit 2 auch eine Kettenstruktur, jedoch finden sich hier N-H-Kontakte ($2.737(3)$ Å) von Methylwasserstoffatomen H30C im Diethylether an das mittlere Stickstoffatom des PhNNNPh-Restes (Abbildung 7.7). Diese Wechselwirkung ist symmetrisch, es wird keine Kraft auf einen Ausleger des Moleküls ausgeübt und daher sind die Phenylringe in Einheit 2 nicht verdreht. Beide Ketten verlaufen parallel und in Richtung der a-Achse (Abbildung 7.8).

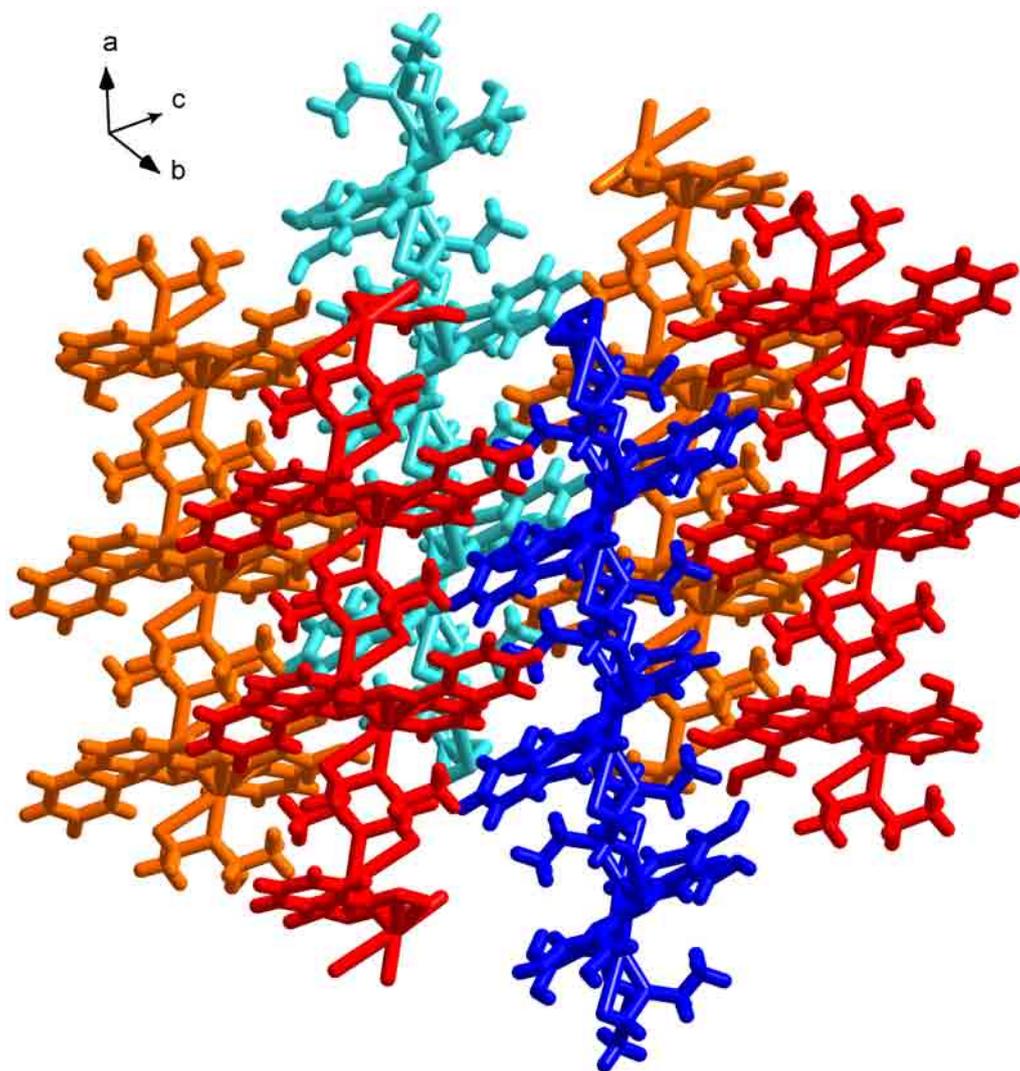


Abbildung 7.8: Kettenstruktur von **19**. Einheit 1-Ketten: rot, orange. Einheit 2-Ketten: blau, hellblau. Alle Ketten verlaufen entlang der a-Achse.

7.2.2 Quantenchemische Berechnungen an **19**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von Einheit 1 von **19** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

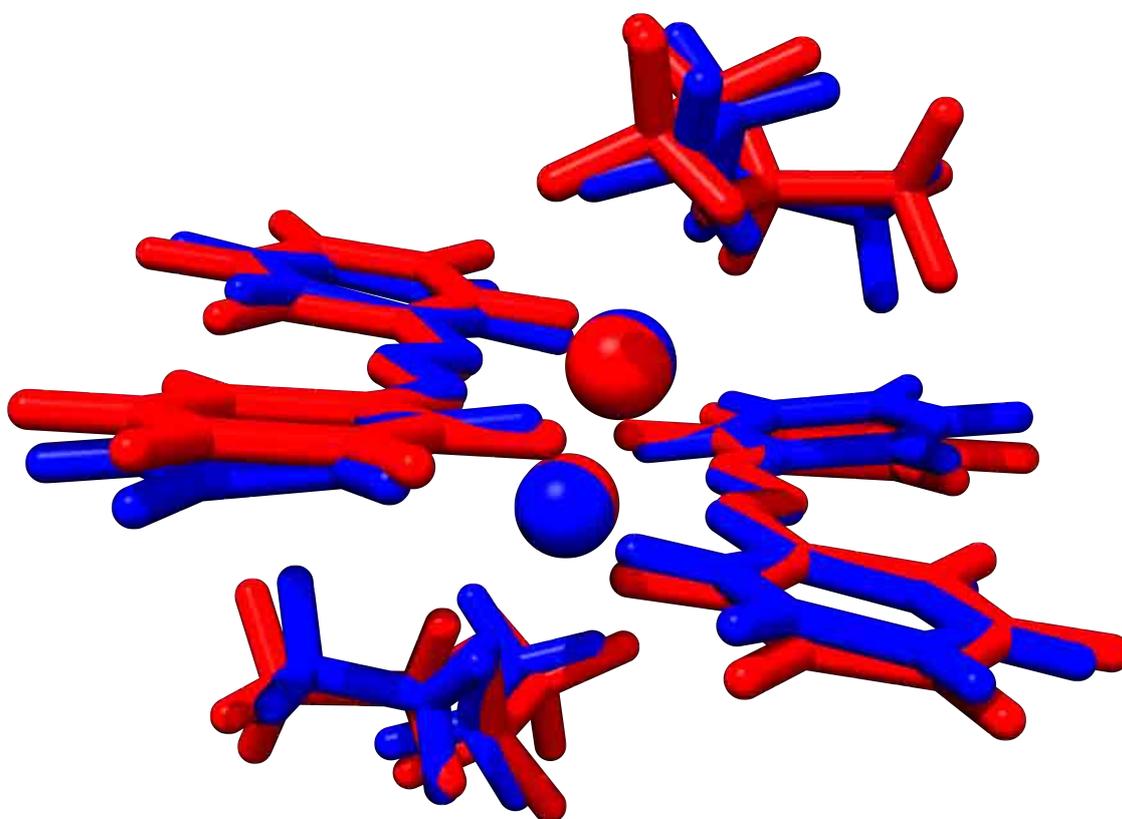


Abbildung 7.9: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.432 Å

Die Rechnung gibt die experimentelle Struktur gut wieder (RMSD = 0.432 Å). Die Diethylethermoleküle und die Phenylgruppen sind gegenüber der experimentellen Struktur nur leicht verdreht (Abbildung 7.9). Die Abstände um das Lithiumatom weichen teilweise nicht und teilweise deutlich von der experimentellen Struktur ab (Tabelle 7.1). Dies kommt durch die leichte Verdrehung zustande.

Tabelle 7.1: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **19**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Li1-Li1'	2.581(9)	2.619	+3.8
N1-N2	1.323(3)	1.318	-0.5
N2-N3	1.308(3)	1.305	$\leq \sigma$
N1-C1	1.416(3)	1.413	$\leq \sigma$
N3-C7	1.419(3)	1.409	-1.0
N1-Li1'	2.143(5)	2.153	+1.0
N1-Li1	2.145(5)	2.232	+8.7
N2-Li1	2.536(6)	2.551	+1.5
N3-Li1	2.068(5)	2.068	$< \sigma$
O1-Li1	1.889(5)	1.963	+7.4

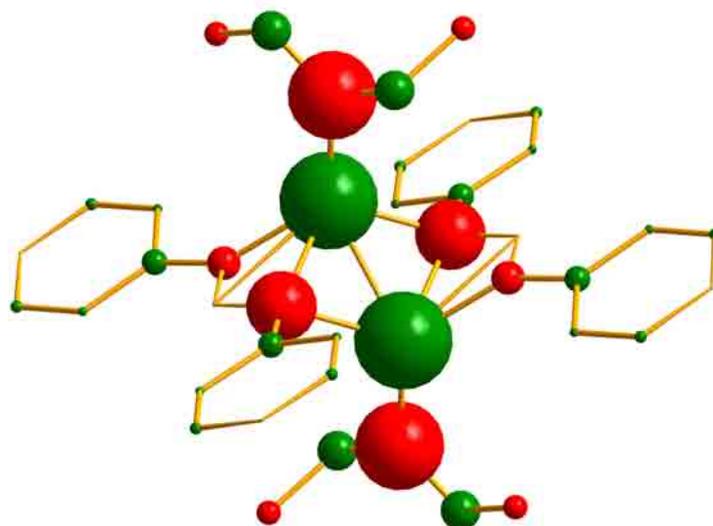


Abbildung 7.10: Ladungsverteilung in **19**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.2 e$.

Im Gegensatz zum Lithiumatom in **14**, das eine Ladung von fast $+1$ besitzt (Kapitel 4.1.4.2, Seite 120), hat das Lithiumatom hier nur eine Ladung von $+0.32$. Diese relativ schwache Ladung des Lithiumatoms ermöglicht kovalente Bindungs-

anteile in den Li-X-Bindungen (Tabelle 7.2). Die stärkste negative Partialladung befindet sich am Sauerstoffatom des Diethylethers (-0.29). Die Nichtäquivalenz der N-N=N-Abstände deutet auf eine stärkere Lokalisierung hin. Diese bestätigt sich beim Blick auf die Ladungsverteilung (Abbildung 7.10 und Tabelle 7.2). Die Ladungen der beiden äußeren Stickstoffatome unterscheiden sich deutlich (-0.11 und -0.23). Der N-N-Abstand des stärker negativ geladenen Stickstoffatoms ist deutlich länger als der des schwächer geladenen Stickstoffatoms.

Tabelle 7.2: 19, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP,
Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen,
2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Li	+0.32	Li-N	0.28
Li-N	-0.11	Li-N-Li	0.22
Li-N-Li	-0.23	Li-N(N ₂)	0.11
N-N=N	+0.01	Li-Li	0.08
N-C	+0.08 ... +0.09	Li-X	< 0.03
<i>o</i> -C	+0.03	(N-N)=N	1.46
<i>m</i> -C	+0.04	N-(N=N)	1.51
<i>p</i> -C	+0.01	N-C	1.41, 1.42
O	-0.29	O-C	1.05, 1.06
O-CH ₂	+0.13		
O-CH ₂ CH ₃	-0.08		
H	-0.04 ... +0.04		

7.3 Umsetzung von „Gal“ mit **19** zu **20**

Die oben genannten Uhl'schen Strukturen ermutigen die Verwendung von Diphenyltriazenid als Substituent zur Stabilisierung subvalenter Verbindungen. Bei der äquimolaren Umsetzung von „Gal“ mit Lithiumdiphenyltriazenid **19** bei -78 °C in Toluol findet jedoch eine Disproportionierung statt. Neben elementarem Gallium und Lithiumiodid lassen sich gelbe Kristalle von Galliumtris(diphenyltriazenid) **20** aus der eingengten Mutterlauge isolieren (Abbildung 7.11). Dieses wurde auf anderem Weg bereits 1989 von Barron et. al. erhalten (siehe Kapitel 7.1, Seite 150).

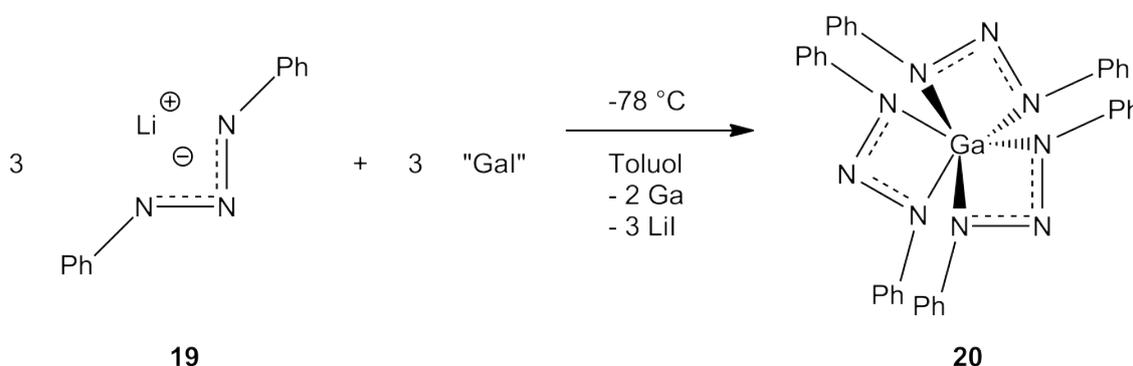


Abbildung 7.11

Die gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit denen von Barron et. al. überein.^[81] Der Schmelzpunkt von **20** wird dort als 243 °C (dec.) angegeben. **20** ist aber, eigenen Experimenten zufolge, bei 10^{-2} mbar und 290 °C unzersetzt sublimierbar. Bei Normaldruck erfolgt bei 300 °C die Zersetzung nach Selbstentzündung zu einem schwarzem Rückstand und gasförmigen Abbauprodukten. Sollte sich in diesem Rückstand in weiterführenden Arbeiten Galliumnitrid identifizieren lassen, könnte sich **20** zur Galliumnitridsynthese via MOCVD (metal organic chemical vapour deposition) eignen.

7.3.1 Röntgenstrukturanalyse von **20**

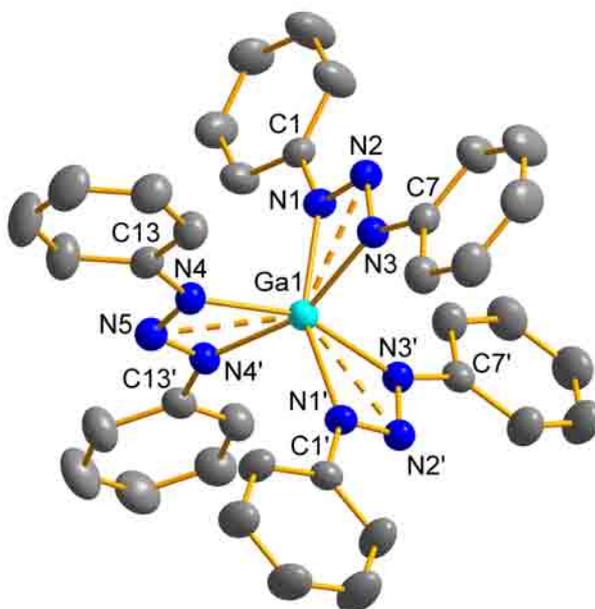


Abbildung 7.12: Molekülstruktur von **20**. Die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ga1-N1 2.061(2), Ga1-N2 2.562(2), Ga1-N3 2.059(2), Ga1-N4 2.058(2), Ga1-N5 2.551(2), C1-N1 1.410(2), C7-N3 1.412(3), C13-N4 1.404(3), N1-N2 1.306(2), N2-N3 1.310(2), N4-N5 1.304(2);

N3-Ga1-N1 61.0(1), N4-Ga1-N4' 61.1(1), N3'-Ga1-N3 96.1(1), N4-Ga1-N1 99.2(1), N3'-Ga1-N1 101.0(1), N4'-Ga1-N1 102.7(1), N4-Ga1-N3 103.4(1), N1-Ga1-N1' 154.6(1), N4-Ga1-N3' 157.0(1), N5-N4-Ga1 96.1(2), N2-N3-Ga1 96.5(2), N2-N1-Ga1 96.5(2), N1-N2-N3 106.1(2), N4-N5-N4' 106.7(2).

20 kristallisiert bei Raumtemperatur in Form von gelben, monoklinen Stäbchen in der Raumgruppe $C 2/c$. **20** besteht aus einem Galliumatom in der Oxidationsstufe +III, an das drei Diphenyltriazenidsubstituenten gebunden sind. Die C2-Achse verläuft durch Ga1 und N5. Das Zentralatom ist von sechs Stickstoffatomen im Abstand von 2.059(2) Å verzerrt oktaedrisch (N1-Ga1-N1' 154.5(1)°, N3-Ga1-N4' 157.0(1)°, N3'-Ga1-N4 157.0(1)°) umgeben. Diese Koordinationssphäre wird durch drei weitere Stickstoffatome im Abstand von 2.551(2) - 2.562(2) Å ergänzt. Diese drei Stickstoffatome (N2, N2' und N5) und das Galliumatom sind, durch die Symmetrie

bedingt, koplanar. Die Winkel weichen nur leicht von den idealen 120° ab ($\text{N2-Ga1-N2}'$ $117.4(1)^\circ$, N2-Ga1-N5 $121.4(1)^\circ$ und $\text{N2}'\text{-Ga1-N5}$ $121.4(1)^\circ$). Das Galliumatom beherbergt also in einer Sphäre mit $2.562(2)$ Å Radius neun Stickstoffatome. Die Diphenyltriazenidsubstituenten selbst sind fast planar (maximale Abweichung in $\text{C}_6\text{N1N2N3C}_6$, bzw. $\text{C}_6\text{N1}'\text{N2}'\text{N3}'\text{C}_6$ 17 pm und in $\text{C}_6\text{N4N5N4}'\text{C}_6$ 21 pm). Wie in Abbildung 7.13 zu sehen ist, schneiden sich diese drei Ebenen nicht in Ga1, wie dies eigentlich zu erwarten wäre.

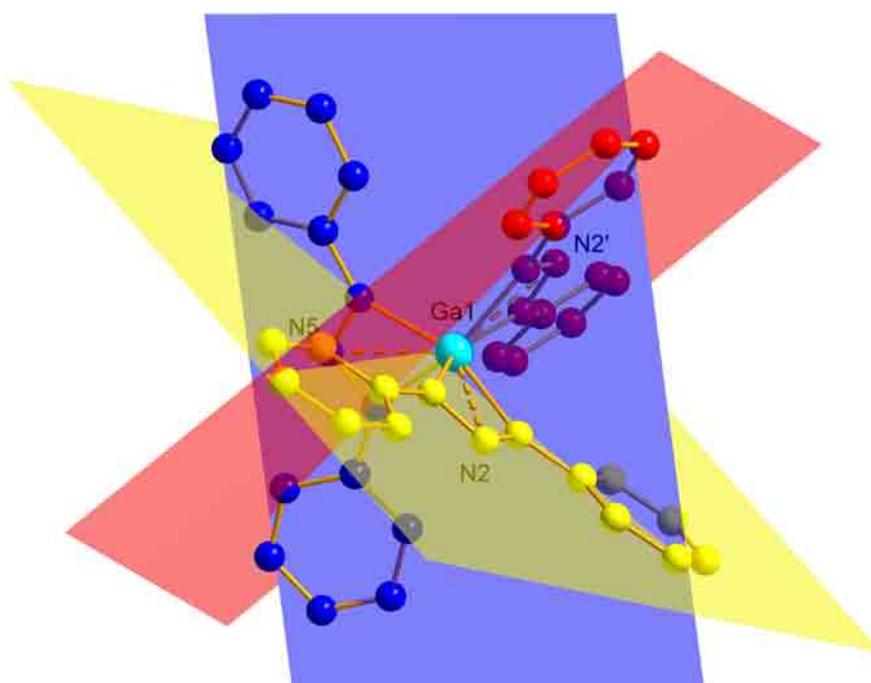


Abbildung 7.13: Molekülstruktur von **20**. Die drei Substituenten wurden rot, gelb und blau eingefärbt und durch Ebenen repräsentiert. Die Winkel zwischen den Ebenen betragen $79.6(1)^\circ$ (gelb, rot) und $80.3(1)^\circ$ (gelb, blau und rot, blau, aufgrund der C_2 -Symmetrie).

Dieser Effekt kommt durch Lösungsmittelmoleküle zustande. Jeweils zwei Toluolmoleküle pro Galliumtristriazenideinheit bilden über H-H-Kontakte (2.231 Å) und C-H-Kontakte (2.827 Å) 'Brücken' zur nächsten Galliumtristriazenideinheit (Abbildung 7.14). Dadurch wird offenbar auf die 'roten' und 'gelben' (Abbildungen 7.13 und 7.14) Diphenyltriazenide ungleichmäßig Kraft ausgeübt, wodurch der von den beiden Ebenen eingeschlossene Winkel spitzer wird und das Galliumatom so aus dem Schnittpunkt der drei Ebenen rückt. Auf das 'blaue' Diphenyltriazenid (Abbildungen 7.13 und 7.14) wirkt symmetriebedingt eine gleichmäßige Kraft. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände in den Phenylringen der Substituenten bewegen sich

zwischen 1.367(4) Å und 1.396(3) Å.

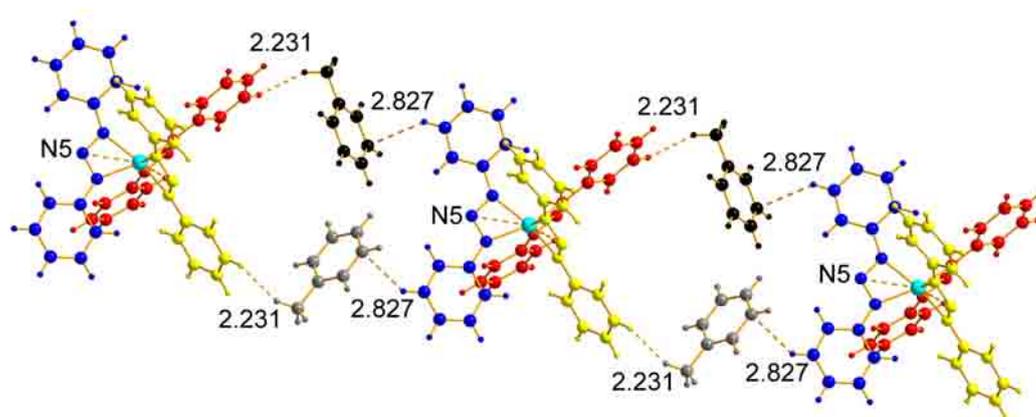


Abbildung 7.14: Kettenstruktur von **20**. Die C_2 -Achse verläuft entlang der Kette, so dass ein schwarzes Toluolmolekül in ein graues überführt wird. Die $\text{Ga}(\text{PhNNPh})_3$ -Einheiten bilden mit den Toluolmolekülen H-H-Kontakte (2.231 Å) und C-H-Kontakte (2.827 Å) aus.

Das dritte Lösungsmittelmolekül befindet sich auf einer Symmetrieachse, die senkrecht zum Phenylring steht. Dadurch ist es *para*-xyloartig fehlgeordnet. Die Methylgruppe wurde bei der Verfeinerung als halb besetzt behandelt. Dieses Toluolmolekül füllt die packungsbedingt entstehenden Zwischenräume, ohne nähere Kontakte mit dem restlichen Inhalt der Elementarzelle einzugehen (Abbildung 7.15).

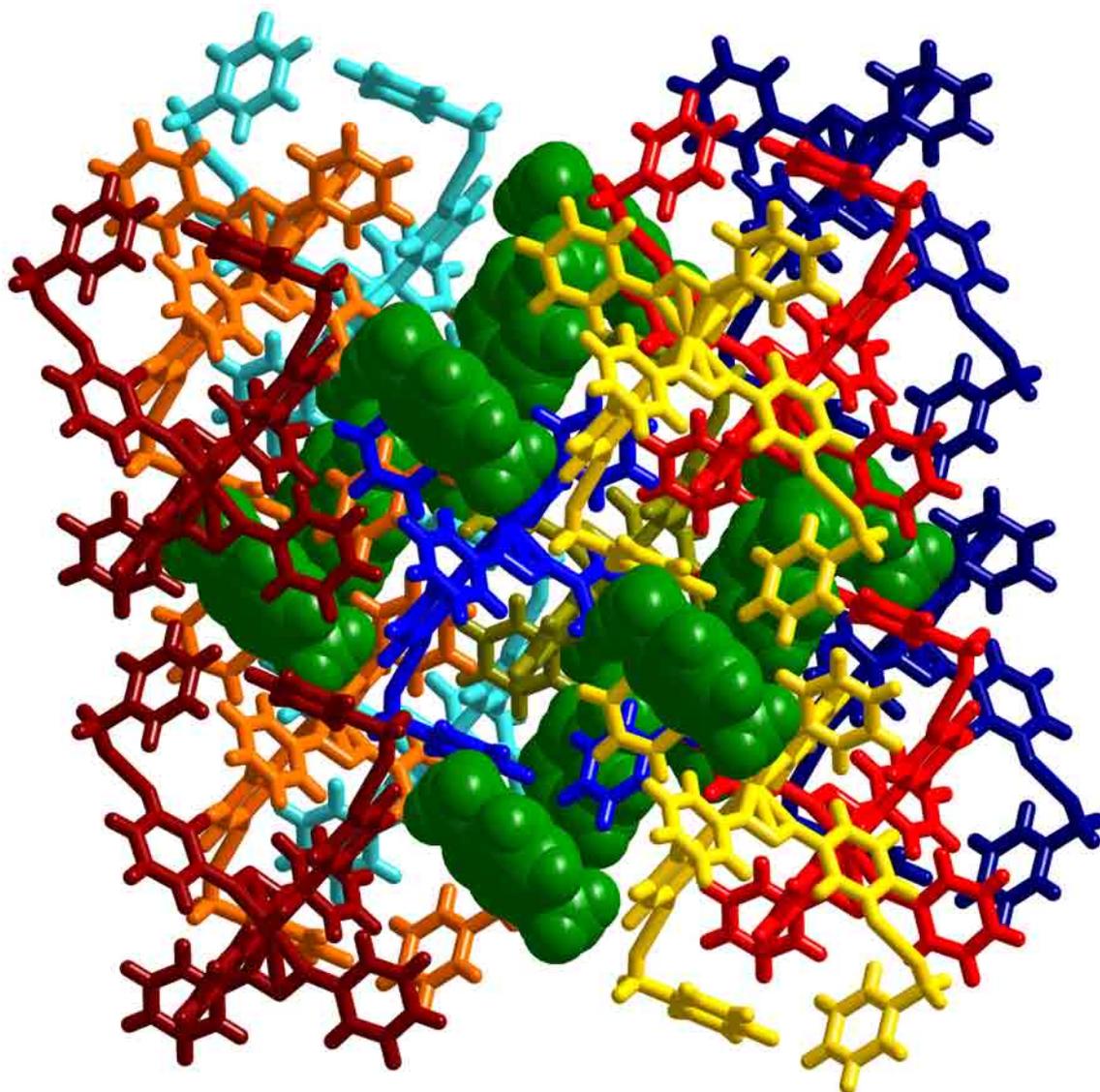


Abbildung 7.15: Packung im Kristall von **20**. Die nichtverbrückenden Toluolmoleküle sind grün markiert. Jeweils zusammenhängende Ketten verlaufen von unten nach oben und sind einheitlich gefärbt.

7.3.2 Quantenchemische Berechnungen an **20**

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **20** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[56]

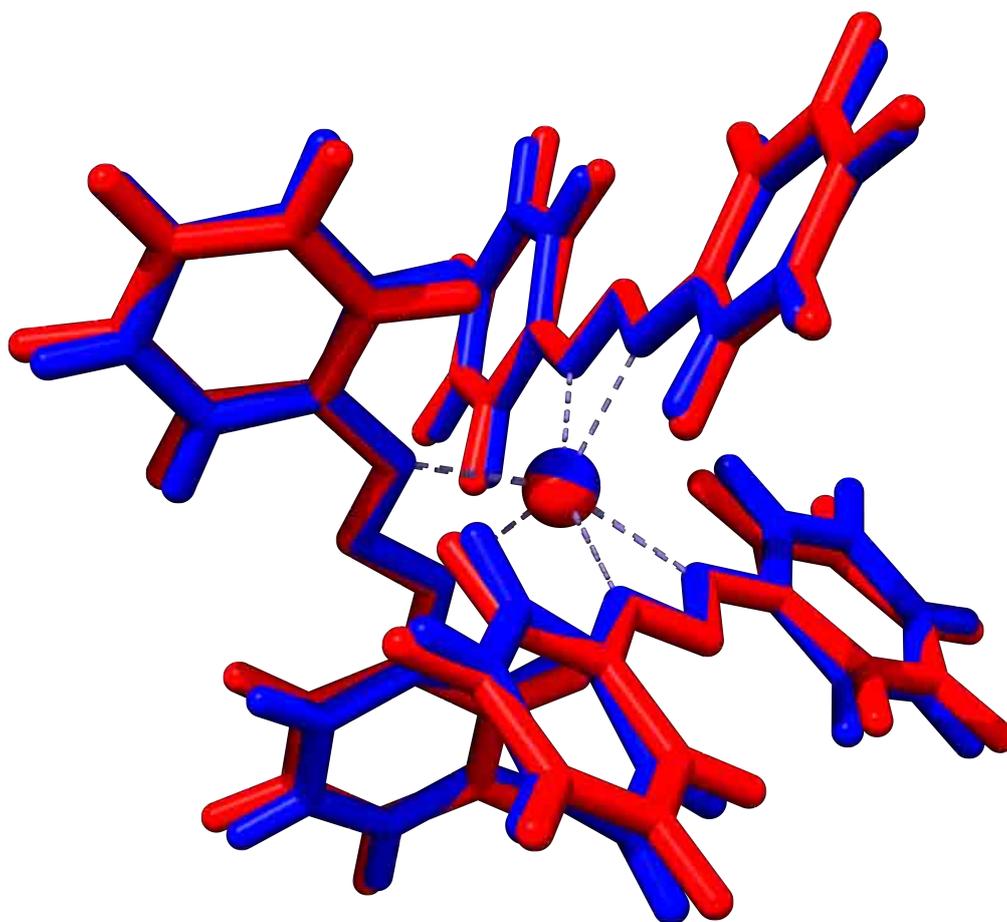


Abbildung 7.16: Superposition der experimentellen (blau) und der berechneten Struktur (rot). RMSD = 0.268 Å

Beim Vergleich der Abstände findet man die üblichen Verlängerungen der Gallium-Stickstoff-Abstände der berechneten Struktur gegenüber der Experimentellen (Tabelle 7.3). Mit einer RMSD von 0.268 Å wird die experimentelle Struktur durch die Rechnung sehr gut wiedergegeben. Sichtbare Unterschiede beschränken sich auf leichte Verdrehungen bzw. Verschiebungen der Substituenten (Abbildung 7.16).

Tabelle 7.3: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstruktur und DFT-Struktur in **20**

	Kristallstruktur [Å]	DFT-Struktur [Å]	Differenz [pm]
Ga1-N1	2.061(2)	2.115	+5.4
Ga1-N3	2.059(2)	2.116	+5.7
Ga1-N4	2.058(2)	2.115	+5.7
Ga1-N2	2.562(2)	2.597	+3.5
Ga1-N5	2.551(2)	2.597	+4.6
C1-N1	1.410(2)	1.404	-0.6
C7-N3	1.412(3)	1.404	-0.8
C13-N4	1.404(3)	1.404	< σ
N1-N2	1.306(2)	1.305	< σ
N2-N3	1.310(2)	1.305	-0.5
N4-N5	1.304(2)	1.305	< σ

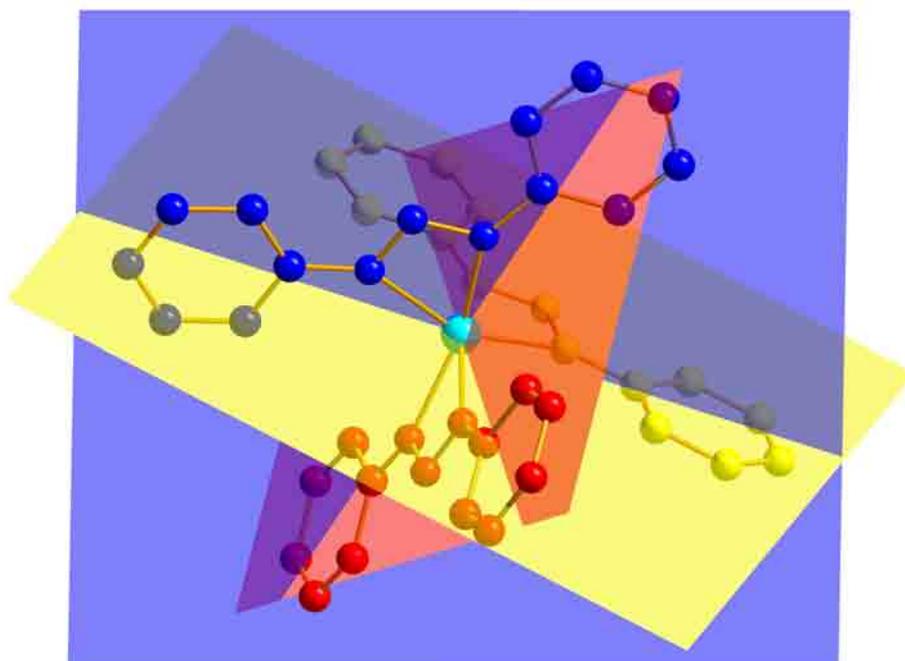


Abbildung 7.17: Berechnete Molekülstruktur von **20**. Die drei Substituenten wurden rot, gelb und blau eingefärbt und durch Ebenen repräsentiert. Die Ebenen treffen sich im Zentrum des Galliumatoms.

Betrachtet man die durch die drei Stickstoffatome eines jeden Substituenten auf-

gespannten Ebenen, so treffen sich diese, im Gegensatz zur experimentellen Struktur, im Zentrum des Galliumatoms (Abbildung 7.17). Dies bestätigt den Einfluss der kokristallisierten Toluolmoleküle auf die Struktur von **20**. Diese wurden für die Berechnung entfernt, da DFT-Rechnungen van-der-Waals-Kräfte im Allgemeinen nicht hinreichend gut beschreiben.

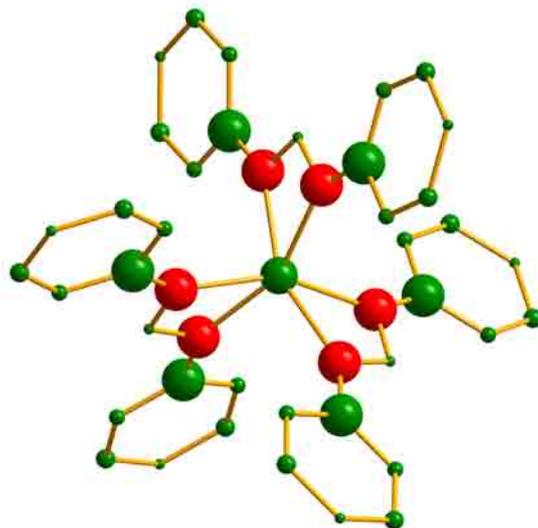


Abbildung 7.18: Ladungsverteilung in **20**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rot bedeutet negativ geladen, grün positiv. Der Durchmesser der Kugeln entspricht der Ladung mit $1 \text{ \AA} \cong 0.1 e$.

Die Bindungsverhältnisse am Galliumatom sind als kovalent zu beschreiben. Zwar sind die Gallium-Stickstoff-SEN mit 0.60 kleiner als in den Amidinaten, allerdings ist zu beachten, dass hier eine verzerrt oktaedrische Koordination vorliegt und keine tetraedrische. Die Phenylsubstituenten in den Triazeniden ermöglichen eine Delokalisierung über das gesamte Molekül. Diese zeigt sich einerseits in den verkürzten Kohlenstoff-Stickstoff-Abständen und den äquivalenten Stickstoff-Stickstoff-Abständen (Tabelle 7.3), andererseits in den SEN der N-N=N-Bindung (1.48) und der N-C-Bindung (1.41) (Tabelle 7.4). Ein weiteres Indiz ist die Ladungsverteilung in den Phenylresten. Die *meta*-Kohlenstoffatome sind etwas positiver polarisiert als die *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome, die mesomeriebedingt Teile der negativen Ladung tragen.

Tabelle 7.4: 20, TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP,
 Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen,
 2 center Shared Electron Numbers

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga	+0.07	Ga-N	0.60
GaN	-0.08	N-N=N	1.48
NNN	+0.02	N-C	1.41
NC	+0.08		
<i>o</i> -C	+0.03		
<i>m</i> -C	+0.03 ... +0.04		
<i>p</i> -C	+0.02		
H	-0.04 ... -0.03		

Kapitel 8

Kristallstrukturanalysen von Alkalimetallamidinaten

Hier werden die Röntgenstrukturanalysen zweier Alkalimetall-N,N'-bis-2,6-diisopropylphenylethylamidinate diskutiert. Im Falle des Lithiumamidinats wurde dieses als Ausgangsstoff zur Synthese von **6** verwendet.

Bislang bekannt sind die Kristallstrukturen verschiedener Alkalimetallamidinate des N,N'-bis-2,6-diisopropylphenyl*form*amidinats.^[82–84] In jedem dieser Beispiele wird das Alkalimetallatom von zusätzlichen Donoren (Ether oder tertiäre Amine) koordinativ abgesättigt. Dadurch liegt bei fast allen Strukturen der chelatisierende Bindungstyp I vor.

Eine Ausnahme bildet das Kokristallisat von $K(\text{thf})_3\text{Dippfa}$ mit HDippfa .^[85] Hier liegt Bindungstyp III vor, die Kristallstruktur entspricht der von **22** (Kapitel 8.2.1, Seite 176).

8.1 Umsetzung von N,N'-Bis-2,6-diisopropylphenylcarbodiimid mit MeLi zu **21**

Bei einer der Synthesen von LiDippea aus N,N'-Bis-2,6-diisopropylphenylcarbodiimid und Methyllithium in Diethylether konnten farblose, lösungsmittelfreie Kristalle von **21** isoliert werden (Abbildung 8.1).

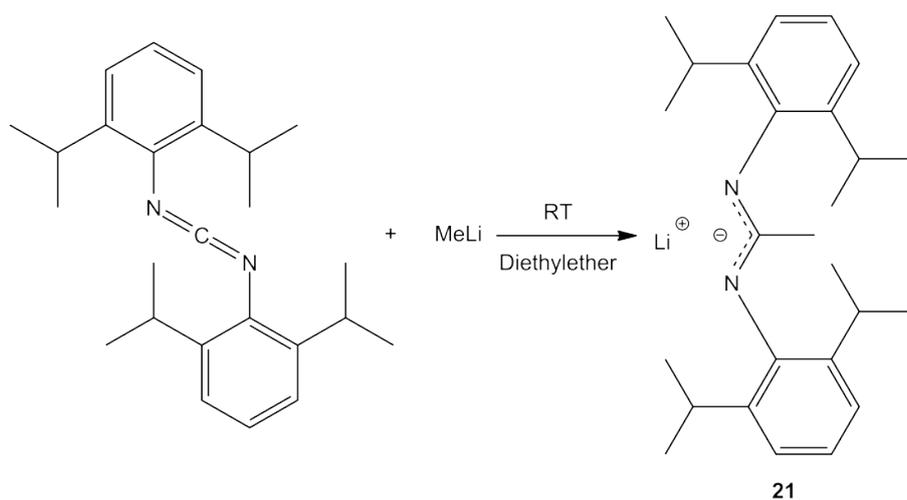


Abbildung 8.1

8.1.1 Röntgenstrukturanalyse von **21**

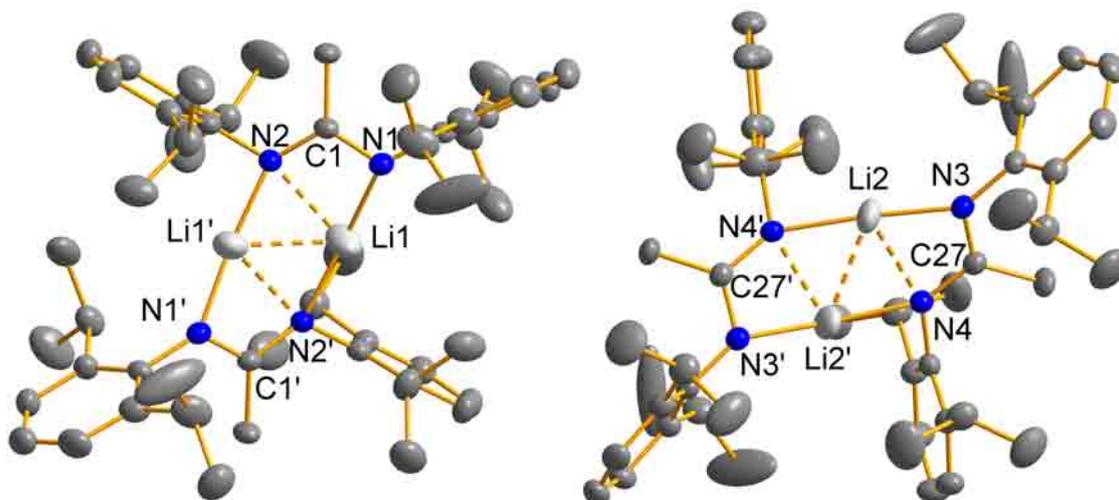


Abbildung 8.2: Molekülstruktur von **21**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]:

N1-C1 1.317(4), N1-Li1 1.882(9), N2-C1 1.333(4), N2-Li1' 1.869(9), N2-Li1 2.194(10), N3-C27 1.322(4), N3-Li2 1.883(8), N4-C27 1.336(4), N4-Li2' 1.947(8), N4-Li2 2.145(8), Li1-N2' 1.869(9), Li1-Li1' 2.264(19), Li2-N4' 1.947(8), Li2-Li2' 2.313(18);
 C1-N1-C3 119.8(3), C1-N1-Li1 94.3(4), C1-N2-Li1' 143.8(4), C1-N2-Li1 80.7(3), Li1'-N2-Li1 67.2(5), C27-N3-Li2 92.9(3), C27-N4-Li2' 147.1(4), C27-N4-Li2 81.5(3), Li2'-N4-Li2 68.7(4), N1-C1-N2 116.8(3), N3-C27-N4 116.7(3), N2'-Li1-N1 168.7(9), N2'-Li1-N2 111.8(5), N1-Li1-N2 66.8(3), N2'-Li1-Li1' 63.3(4), N1-Li1-Li1' 112.4(6), N2-Li1-Li1' 49.5(4), N3-Li2-N4' 175.1(7), N3-Li2-N4 68.0(3), N4'-Li2-N4 109.6(4), N3-Li2-Li2' 116.8(5), N4'-Li2-Li2' 59.7(3), N4-Li2-Li2' 51.6(3).

21 kristallisiert in Form von farblosen, monoklinen Quadern bei Raumtemperatur aus Diethylether in der Raumgruppe $P 2/c$. Der Kristall beinhaltet zwei kristallografisch unabhängige Einheiten eines C_2 -symmetrischen Dimers von Lithium-bis(2,6-diisopropylphenyl)ethylamidinat. Einheit 1 (Li1) besteht aus zwei Amidinaten, deren Stickstoffatome über zwei fast linear verbrückende Lithiumatome ($N2'$ -Li1-N1 $168.7(9)^\circ$, Li1-Li1' 2.264(19) \AA) mit den jeweils anderen Stickstoffatomen verbunden werden. Zwischen Li1 und Li1' gibt es keine bindenden Wechselwirkungen. Stattdessen legt die Abweichung im $N2'$ -Li1-N1-Winkel von den idealen 180° eine leichte Abstoßung von Li1 und Li1' nahe. Die Stickstoff-Lithium-Abstände sind mit N1-Li1 1.882(9) \AA und N2-Li1' 1.869(9) \AA innerhalb der Standardabweichung gleich. Die

beiden N_2C -Ebenen sind um $38.0(3)^\circ$ zueinander verdreht. Um einen Bisswinkel der Amidinate an die Lithiumatome angeben zu können, zieht man $N2-Li1$ $2.194(10)$ Å mit in Betracht und erhält einen $N1-Li1-N2$ -Winkel von $66.8(3)^\circ$. Die Phenylreste (bezogen auf die C_6 -Einheiten) stehen in einem Winkel von $55.6(2)^\circ$ zueinander. Die Isopropylgruppen sind so gedreht, dass die Methylgruppen jeweils über und unter die Phenylringe und das Methinwasserstoffatom in Richtung N_2C -Ebene zeigen.

Einheit 2 ($Li2$) ist genauso aufgebaut wie Einheit 1, hat jedoch leicht andere Abstände. $Li2-Li2'$ ist um ca. 5 pm länger als $Li1-Li1'$, jedoch beträgt die Standardabweichung fast 2 pm. Der Winkel der $N-Li-N$ -Brücke ist mit $175.1(7)^\circ$ näher an den idealen 180° als in Einheit 1. Auch hier gibt es keinerlei Bindung zwischen $Li2$ und $Li2'$. Allerdings befinden sich in Einheit 2 die Lithiumatome nicht genau in der Mitte der Brückenköpfe, sondern sind näher zum chelatisierenden Stickstoffatom verschoben ($N3-Li2$ $1.883(8)$ Å, $N4-Li2'$ $1.947(8)$ Å, $N4-Li2$ $2.145(8)$ Å). Die beiden N_2C -Ebenen sind um $33.3(3)^\circ$ zueinander verdreht. Der Bisswinkel beträgt $68.7(4)^\circ$. Die Isopropylgruppen richten sich genau so aus wie in Einheit 1. Die Phenylreste (bezogen auf die C_6 -Einheiten) stehen in einem Winkel von $44.9(2)^\circ$ zueinander. Das ist etwa 10° flacher als in Einheit 1.

Die verbrückende Dilithiumeinheit ähnelt der im Dimer des THF-Addukts des dilithiierten 2,2-Dimethyl-1,3-bis(trimethylsilylamino)propan.^[63] Durch die längere Propyleinheit findet sich dort bei ähnlichem $Li-N$ -Abstand ($1.897(8)$ Å) ein deutlich länger $Li-Li$ -Abstand von $3.380(12)$ Å. Auch dort weichen die $N-Li-N$ -Winkel durch die Abstoßung der beiden Lithiumionen mit $174.9(5)^\circ$ von den idealen 180° ab.

Einheit 1 verkettet sich über kurze $H-H$ -Kontakte von 2.309 Å (Abbildung 8.3). Diese werden von den Methylwasserstoffatomen $H11B$ und $H25A$ in den Isopropylgruppen gebildet. Jede Einheit 1 ist damit über vier Kontakte zu zwei weiteren Einheiten 1 verbunden. Es entsteht eine lineare Kette in Richtung der b -Achse.

Einheit 2 wird mittels der *meta*-Wasserstoffatome $H43A$ in den Phenylgruppen und der Methylwasserstoffatome $H37A$ in den Isopropylgruppen im Abstand von 2.241 Å zu einer Zick-Zack-Kette in Richtung der c -Achse verkettet (Abbildung 8.5). Auch hier bildet jede Einheit 2 insgesamt vier Kontakte zu zwei anderen Einheiten 2.

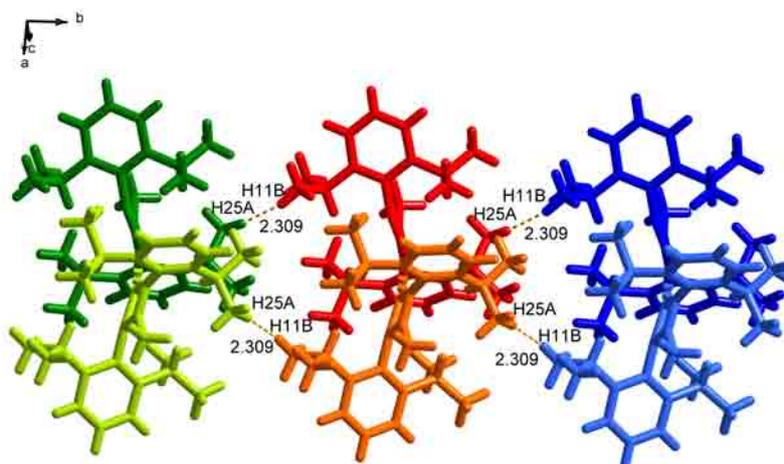


Abbildung 8.3: Kettenstruktur von Einheit 1 in **21**. Einheit 1 bildet über die Methylwasserstoffatome H11B und H25A in den Isopropylgruppen kurze H-H-Kontakte von 2.309 Å aus. Dadurch entsteht eine Kette, die sich in Richtung der b-Achse durch den Kristall erstreckt. Die C₂-Achse verläuft derart, dass ein dunkel gefärbtes Teilchen in das entsprechend hell gefärbte überführt wird.

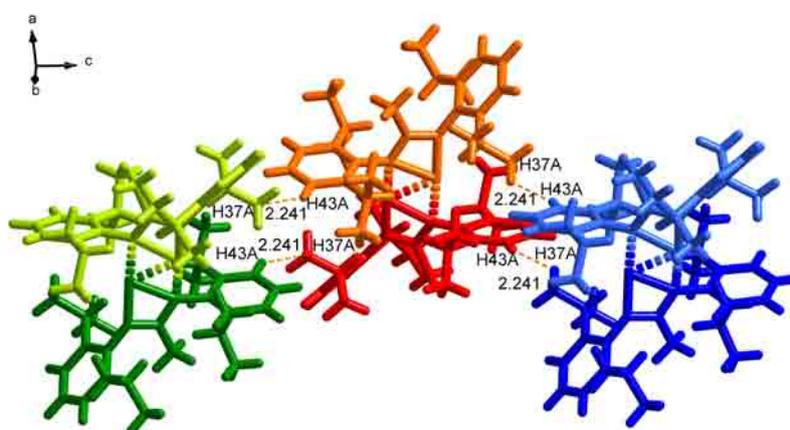


Abbildung 8.4: Kettenstruktur von Einheit 2 in **21**. Einheit 2 bildet über die *meta*-Wasserstoffatome H43A in den Phenylgruppen und den Methylwasserstoffatome H37A in den Isopropylgruppen kurze H-H-Kontakte von 2.241 Å aus. Die entstehende Zick-Zack-Kette verläuft in Richtung der c-Achse. Dunkel gefärbte Teilchen und die entsprechend hell gefärbten Teilchen sind Symmetrieäquivalente.

Zum Schluss vernetzen sich beide Ketten in Richtung der a-Achse über kurze C-H-Kontakte der *para*-Wasserstoffatome H6A der Phenylgruppen in Einheit 1 zu den *para*-Kohlenstoffatomen C44 in Einheit 2 von 2.854 Å (Abbildung 8.5). Dadurch entsteht das dreidimensionale Kristallgitter.

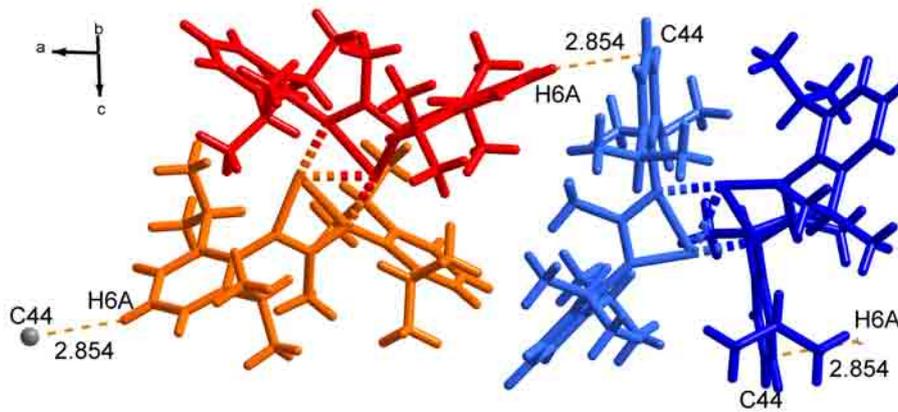


Abbildung 8.5: Querverbindung von Ketten 1 und 2. Einheit 1: rot/orange, Einheit 2: blau/hellblau. Die beiden Ketten sind untereinander über kurze Kontakte der *para*-Wasserstoffatome H6A der Phenylgruppen in Einheit 1 zu den *para*-Kohlenstoffatomen C44 in Einheit 2 von 2.854 Å verbunden. Diese Kontakte verbinden die Ketten in Richtung der a-Achse.

8.2 Umsetzung von **6** mit Kaliumgraphit zu **22**

Bei dem Versuch **6** mit Kaliumgraphit (C_8K) beim langsamen Erwärmen von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur zu reduzieren, konnte die erwartete Gallium(I)-verbindung nicht isoliert werden. Stattdessen entstanden nach einigen Wochen in einem mit durchstochenen Septum verschlossenen Kolben Kristalle des Kaliumamidinats, kokristallisiert mit drei Äquivalenten THF und einem Äquivalent freiem Amidin (Abbildung 8.6).

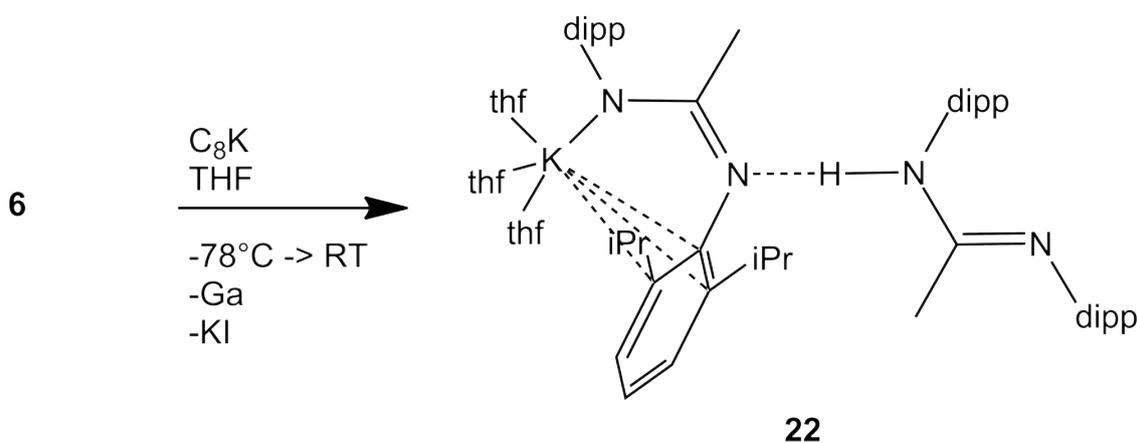


Abbildung 8.6

8.2.1 Röntgenstrukturanalyse von **22**

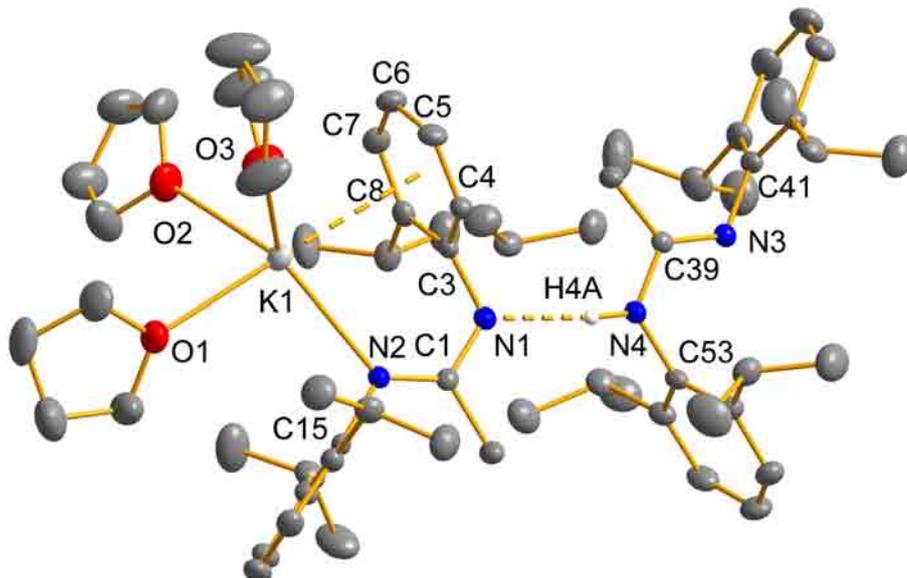


Abbildung 8.7: Molekülstruktur von **22**. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

K1-O1 2.711(2), K1-O2 2.719(2), K1-O3 2.715(2), K1-N2 2.772(2), K1-C3 3.199(3), K1-C4 3.297(3), K1-C5 3.433(3), K1-C6 3.492(3), K1-C7 3.370(3), K1-C8 3.219(3), N1-C1 1.328(3), N2-C1 1.314(3), N1-C3 1.410(3), N2-C15 1.411(3), N3-C39 1.268(3), N4-C39 1.361(3), N3-C41 1.413(3), N4-C53 1.427(3), C3-C4 1.398(3), C3-C8 1.410(3), C4-C5 1.390(4), C5-C6 1.377(4), C6-C7 1.366(4), C7-C8 1.382(4);

O1-K1-O3 90.0(1), O1-K1-O2 78.4(1), O3-K1-O2 89.8(1), O1-K1-N2 99.7(1), O3-K1-N2 132.6(1), O2-K1-N2 137.7(1), O1-K1-Zentroid 176.1(1), O2-K1-Zentroid 100.7(1), O3-K1-Zentroid 93.8(1), N2-K1-Zentroid 78.4(1), C1-N1-C3 115.8(2), C1-N2-C15 121.0(2), C1-N2-K1 131.9(2), C15-N2-K1 107.1(2), C39-N3-C41 119.4(2), C39-N4-C53 120.1(3), N2-C1-N1 123.7(2), N2-C1-C2 121.9(3), N1-C1-C2 114.4(3), N1-C3-K1 115.7(2), N3-C39-N4 120.6(2), N3-C39-C40 125.1(2), N4-C39-C40 114.3(3).

22 kristallisiert bei Raumtemperatur aus Tetrahydrofuran in Form von farblosen, monoklinen Quadern in der Raumgruppe $P2_1/n$. Es handelt sich hier um einen Mischkristall von N,N' -Bis-2,6-diisopropylphenylethylamidin mit Kalium(thf)₃- N,N' -bis-2,6-diisopropylphenylethylamidinat. Das Amidinat koordiniert via N2 η_1 und dem Phenylring an N1 η_6 an das Kaliumatom. Das Kaliumatom ist verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert, wobei sich zwei THF-Moleküle (O2, O3) und das N2-Atom

in äquatorialer und ein THF-Molekül (O1) und das Zentroid des Phenylrings in axialer Position befinden (Abbildung 8.8). In dieser Struktur gibt es keine Bisswinkel. Die Spitzen der Pyramide schließen zusammen mit K1 einen Winkel von $176.1(1)^\circ$ ein, der nur wenig von den idealen 180° abweicht. K1 ist auf die äquatorialen Liganden bezogen planar (Winkelsumme 360.1°). Die Winkel weichen jedoch beträchtlich von den idealen 120° ab. So stehen die beiden Solventmoleküle senkrecht aufeinander (O3-K1-O2 $89.8(1)^\circ$), dafür sind die Winkel Solventsauerstoff-K1-Amidinatstickstoff entsprechend aufgeweitet (O3-K1-N2 $132.6(1)^\circ$, O2-K1-N2 $137.7(1)^\circ$). Diese Abweichung ist auf die anspruchsvolle Sterik des Amidinatsubstituenten zurückzuführen, die eine sonst bevorzugte oktaedrische Koordination des Kaliumatoms nicht zulässt.

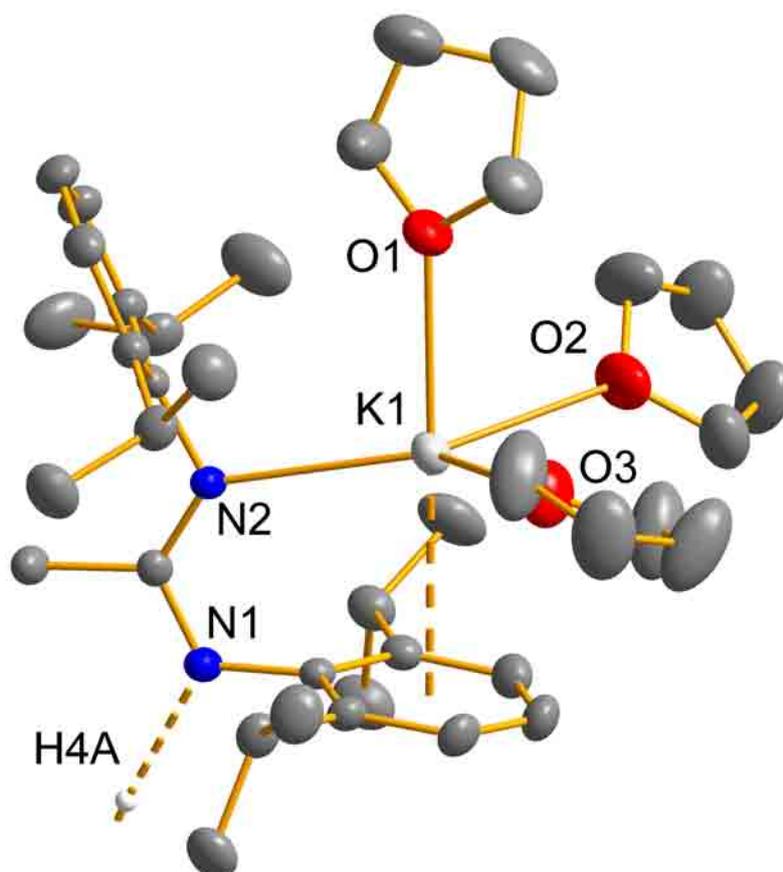


Abbildung 8.8: Ausschnitt von **22**. Trigonal bipyramidal koordiniertes K1.

Amidin und Amidinat haben die selbe Konformation (N1 *Z*, N2 *E*; N4 *Z*, N3 *E*). Die beiden N_2C_2 -Einheiten sind planar (Winkelsummen C1: 360.0° , C39: 360.0°) und liegen beinahe in einer Ebene. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen beträgt

7.2(2)°. Diese Beobachtung lässt sich auf die Konformationen von Amidin und Amidinat erweitern. Betrachtet man nur die Amidin(at)kohlen- und Stickstoffatome, so findet man (mit einem gewissen Fehler) ein Inversionszentrum.

Betrachtet man die Struktur und interpretiert die eingezeichneten Abstände als kovalente Bindungen, so würde man erwarten, dass die beiden N-C-Abstände im Amidinat unterschiedlich lang sind. So sollte N1-C1 deutlich kürzer sein als N2-C1. Im Kristall findet man aber eher das Gegenteil. N1-C1 (1.328(3) Å) ist etwas länger als N2-C1 (1.314(3) Å), jedoch nicht so deutlich wie im kokristallisierten Amidin, wo man eindeutig zwischen Doppelbindung N3-C39 (1.268(3) Å) und Einfachbindung N4-C39 (1.361(3) Å) unterscheiden kann. Das liegt daran, dass die Bindung K1-N2 nicht kovalent, sondern überwiegend ionisch ist. Dadurch sind die beiden Bindungen N1-C1 und N2-C1 vom Bindungsgrad zuerst einmal gleichwertig. Durch die Wasserstoffbrücke des kokristallisierten Amidins wird dieses Gleichgewicht leicht verschoben, wodurch N2-C1 etwas kürzer wird als N1-C1.

Kapitel 9

Kristallstrukturanalysen von Abbauprodukten von Galliumamidinaten

Setzt man die in dieser Arbeit vorgestellten Galliumamidinate mit der allgemeinen Formel $\text{Ga}_n\text{Am}_n\text{I}_2$ mit Hilfe eines durchstochenen Septums längere Zeit vorsichtig der Umgebungsluft aus, so bilden sich Kristalle des entsprechenden Amidiniumiodids (Abbildung 9.1). Je nach Luftfeuchtigkeit kommt es dabei zur Bildung von elementarem Gallium und/oder nicht isolierten Gallium(III)oxiden, bzw. -hydroxiden.

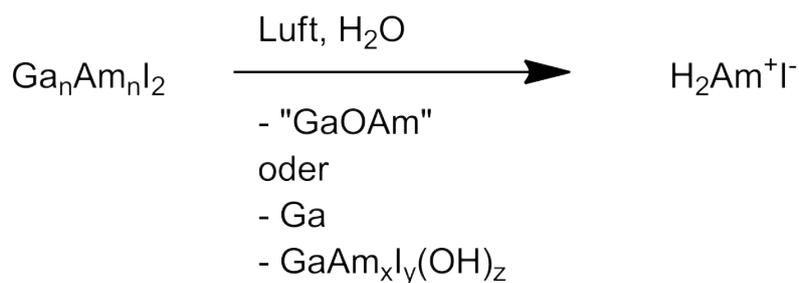


Abbildung 9.1

Diese Amidiniumsalze haben im Kristall interessante Sekundärstrukturen.

9.1 Bildung von $\text{H}_2\text{Dtbea}^+\text{I}^-$ **23**

23 entsteht aus **2** nach einigen Monaten in einem Kolben mit durchstochenem Septum.

9.1.1 Röntgenstrukturanalyse von **23**

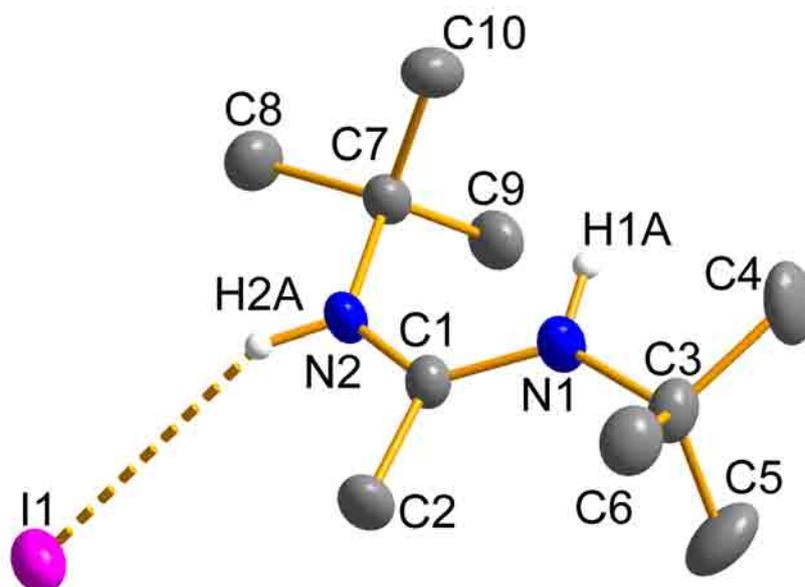


Abbildung 9.2: Molekülstruktur von **23**. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

N1-C1 1.355(8), N1-C3 1.481(9), N2-C1 1.280(8), N2-C7 1.484(8), C1-C2 1.501(9), C3-C5 1.502(12), C3-C6 1.496(11), C3-C4 1.523(12), C7-C9 1.509(10), C7-C8 1.527(10), C7-C10 1.537(11);

C1-N1-C3 132.2(6), C1-N2-C7 124.5(5), N2-C1-N1 125.0(6), N2-C1-C2 115.8(6), N1-C1-C2 119.2(6), N1-C3-C6 113.5(6), N1-C3-C5 109.6(7), C6-C3-C5 111.1(7), N1-C3-C4 103.8(6), C6-C3-C4 108.7(8), C5-C3-C4 109.9(8), N2-C7-C9 111.7(5), N2-C7-C8 104.2(5), C9-C7-C8 108.5(7), N2-C7-C10 112.5(6), C9-C7-C10 111.9(6), C8-C7-C10 107.6(6).

23 (N,N'-Ditertbutylethylamidiniumiodid) kristallisiert bei Raumtemperatur aus Toluol in Form von farblosen, monoklinen Plättchen in der Raumgruppe $P 2_1/n$. Die Atome C3, N1, C1, C2, N2 und C7 liegen annähernd in einer Ebene (größte Abwei-

chung: 6(1) pm für N1). Die *tert*-Butylgruppen nehmen eine gestaffelte (*staggered*) Konformation ein. Der Abstand C1-N2 ist um 7.5(8) pm kürzer als der Abstand C1-N1. Das Iodidion befindet sich in einer Entfernung von 3.416(2) Å von H2A entfernt. Im Gegensatz zu **2**, wo das (einfach negativ geladene) Ditertbutylethylamidingerüst in der *E,E*-Konformation vorliegt, bevorzugt das protonierte Ditertbutylethylamidinium die *E,Z*-Konformation.

Viel interessanter als die eigentliche Struktur des Ionenpaares ist die Schichtenstruktur, die es bildet. Jedes Amidiniumion bildet zu fünf weiteren Amidiniumionen insgesamt sechs H-H-Kontakte aus (Abbildung 9.3). Diese breiten sich in fünf von sechs Raumrichtungen aus.

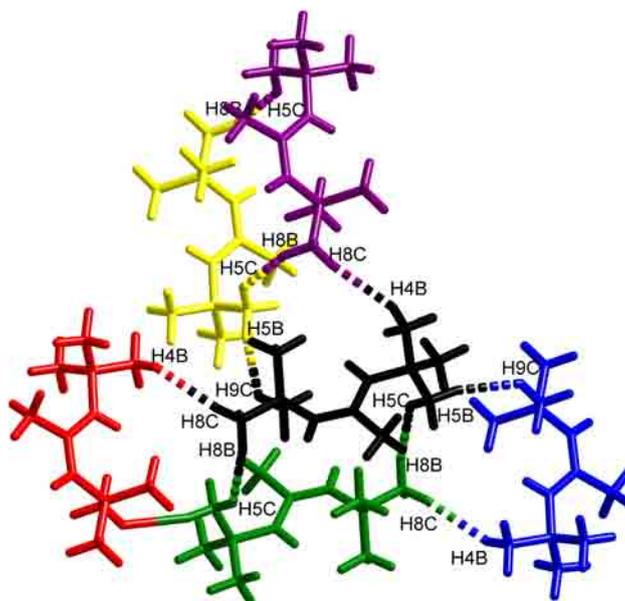


Abbildung 9.3: Koordinationssphäre von **23**. Jedes einzelne Amidiniumion (schwarz) bildet zu vier weiteren Amidiniumionen (rot, gelb, lila und blau) einen H-H-Kontakt (H4B-H8C 2.392(1) Å, H5B-H9C 2.252(1) Å, H8C-H4B 2.392(1) Å, H9C-H5B 2.252(1) Å) und zu einem weiteren Amidiniumion (grün) zwei H-H-Kontakte (H5C-H8B 2.399(1) Å und H8B-H5C 2.399(1) Å) aus.

Dadurch entsteht kein Gitter, das sich in alle Richtungen durch den Kristall ausdehnt, sondern Schichten von Amidiniumionen, zwischen denen die Iodidionen sitzen (Abbildung 9.4).

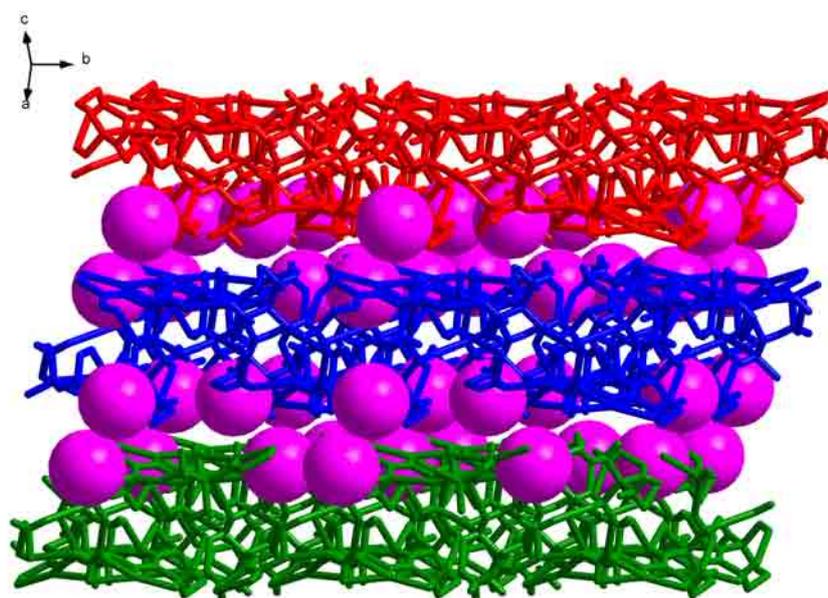


Abbildung 9.4: Schichtstruktur von **23**. Zusammenhängende Schichten sind farbig markiert. Die Schichten dehnen sich in Richtung der b-Achse und der Winkelhalbierenden der a- und c-Achse aus. Der kleinste Iod-Iod-Abstand beträgt $4.336(2)$ Å.

9.2 Bildung von $\text{H}_2\text{Dcna}^+\text{I}^-$ 24

24 entsteht aus 1 nach einigen Monaten in einem Kolben mit durchstochenem Septum.

9.2.1 Röntgenstrukturanalyse von 24

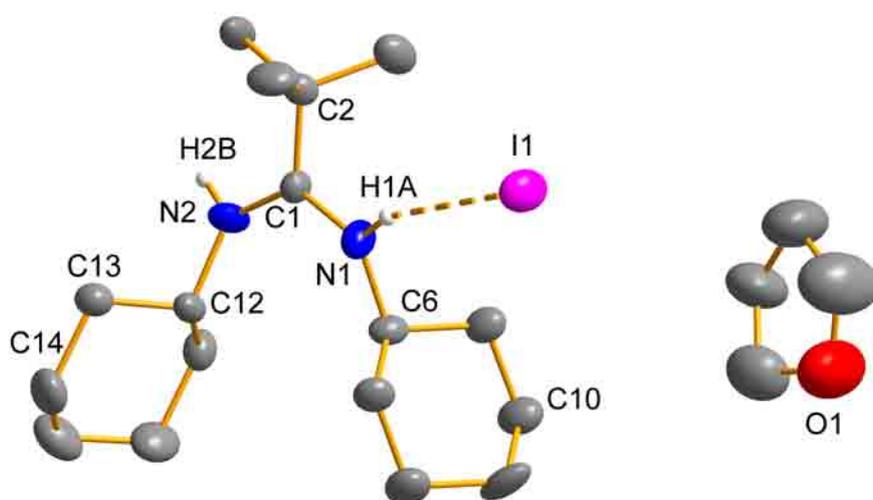


Abbildung 9.5: Molekülstruktur von 24. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

C1-N1 1.322(6), C1-N2 1.329(6), C1-C2 1.499(8), C6-N1 1.475(7), C12-N2 1.463(7);
 N1-C1-N2 122.1(5), N1-C1-C2 118.0(5), N2-C1-C2 119.9(5), C1-N1-C6 131.4(5), C1-N2-C12 129.6(4).

24 kristallisiert bei Raumtemperatur aus THF in Form von farblosen, monoklinen Stäbchen in der Raumgruppe $P 2_1/n$. Der Kristall besteht aus $\text{N,N}'$ -Dicyclohexylneopentylamidiniumiodid, kokristallisiert mit einem THF-Molekül pro Ionenpaar. Die Abstände C1-N1 und C1-N2 sind innerhalb der Standardabweichung gleich (1.326(6) Å). Die N_2C_2 -Einheit ist planar (Winkelsumme an C1: 360°). Da hier kein Metallion für eine N-M-N-Verbrückung sorgt, weicht der NCN-Winkel mit $122.1(5)^\circ$ nur wenig von den idealen 120° für ein dreifach koordiniertes Kohlenstoffatom ab. Bei

den Atomabständen gibt es keine weiteren Auffälligkeiten. Im Gegensatz zu einem galliumgebundenen Dicyclohexylneopentylamidinat, das in der *E,E*-Konformation vorliegt, findet man hier die *Z,Z*-Konformation. Dadurch wird eine Kettenstruktur ermöglicht, indem die Iodidionen an die jeweils anderen stickstoffgebundenen Wasserstoffatome zweier Amidiniumionen in Abständen von 2.800(1) Å (H1A) bzw. 2.946(1) Å (H2B) koordinieren (Abbildung 9.6).

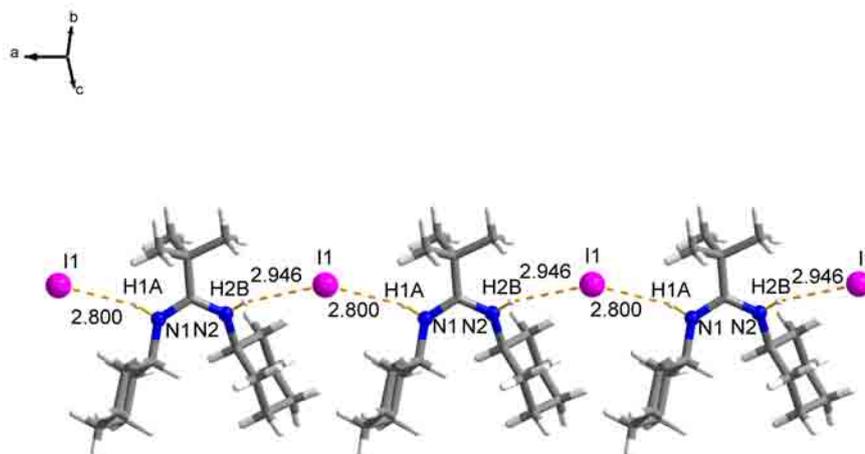


Abbildung 9.6: Kettenstruktur von **24**. Die Iodidionen bilden zu den stickstoffgebundenen Wasserstoffatomen I-H-Kontakte (2.800(1) Å, 2.946(1) Å) aus. Dadurch entsteht eine Kettenstruktur, die sich in Richtung der a-Achse fortpflanzt.

Diese Ketten sind wiederum untereinander über H-H-Kontakte verbunden (Abbildung 9.7). Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Gitter, das sich durch den gesamten Kristall erstreckt. Bei der Gitterbildung entstehen Hohlräume, die von THF-Molekülen gefüllt werden. Diese bilden keine Kontakte mit den Ionenpaaren aus (Abbildung 9.8).

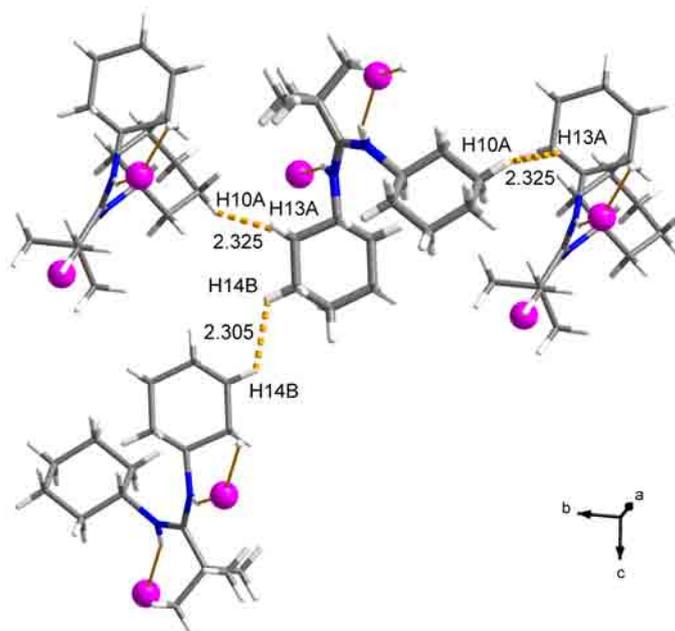


Abbildung 9.7: Verknüpfung der Ketten in **24**. Jedes Amidiniumion ist mit drei weiteren über H-H-Kontakte (H14B-H14B 2.305(1) Å, H10A-H13A 2.325(1) Å und H13A-H10A 2.325(1) Å) verbunden. Diese Verknüpfung verläuft senkrecht zur H-I-H-Verknüpfung, also in der bc-Ebene.

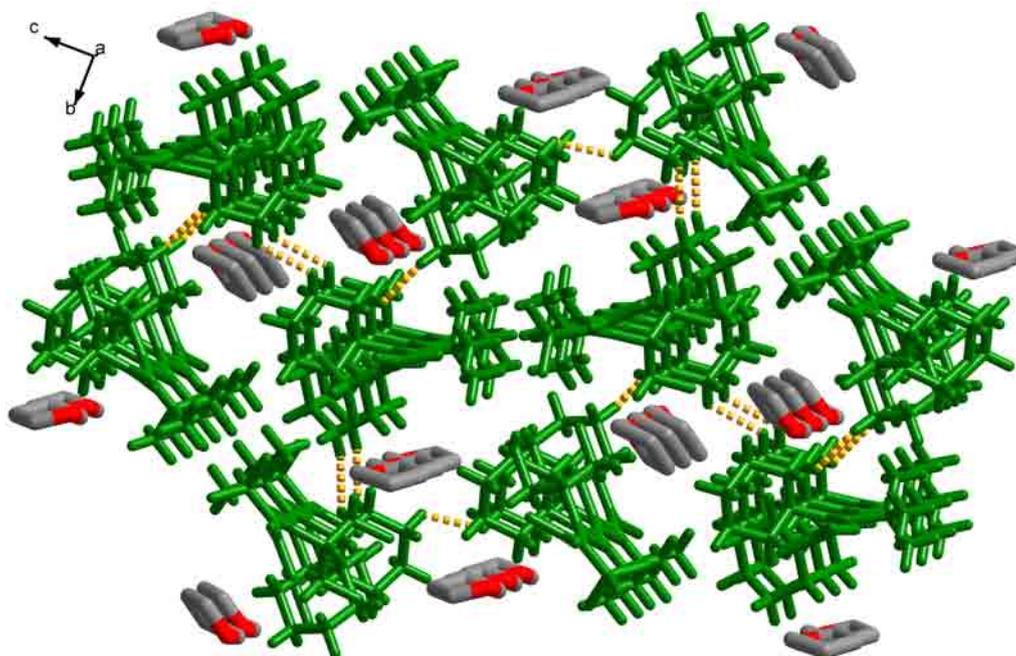


Abbildung 9.8: Gitteraufbau in **24**. Die Ionenpaarketten sind grün markiert. Die gelbgestrichelten Linien symbolisieren die H-H-Kontakte.

9.3 Bildung von $\text{H}_2\text{Dcna}^+\text{OTf}^-$ **25**

Bei der Umsetzung von **1** mit Silbertriflat in einem Kolben mit durchstochendem Septum war **25** das einzig isolierbare Reaktionsprodukt. Weitere Versuche mit dicht verschlossenen Kolben lieferten keine anderen isolierbaren Produkte.

9.3.1 Röntgenstrukturanalyse von **25**

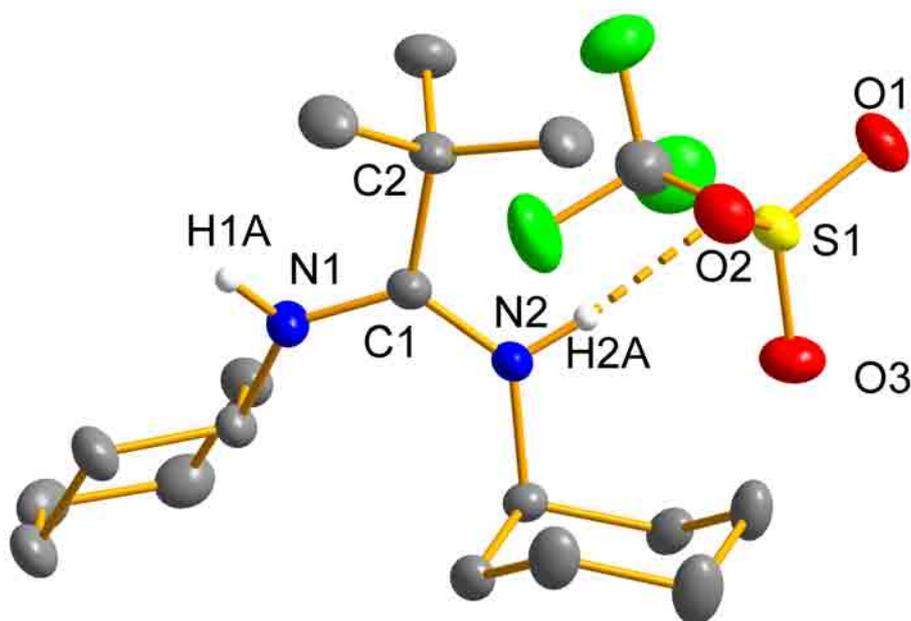


Abbildung 9.9: Molekülstruktur von **25**. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Rotationsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

C1-N1 1.309(2), C1-N2 1.310(2), C1-C2 1.530(2), N1-C6 1.471(2), N2-C12 1.473(2), S1-O1 1.430(1), S1-O2 1.432(1), S1-O3 1.427(1);

N1-C1-N2 124.8(1), N1-C1-C2 117.6(1), N2-C1-C2 117.6(1), C1-N1-C6 129.6(1), C1-N2-C12 131.4(1).

25 kristallisiert in Form von farblosen, monoklinen Quadern bei Raumtemperatur aus THF in der Raumgruppe $P 2_1/c$. **25** besteht aus N,N'-Dicyclohexylneopentylaminidiniumtriflat. Wie bei **24** hat das Kation *Z,Z*-Konformation. Die Cyclohexylreste befinden sich beide in der Sesselkonformation, jedoch derart, dass die Verbindung (vernachlässigt man die *tert*-Butylgruppe und das Anion) nicht C_2 -symmetrisch ist: bezogen auf C1/N1 bzw. C1/N2 verläuft der Sessel an N1 gerade weiter, der

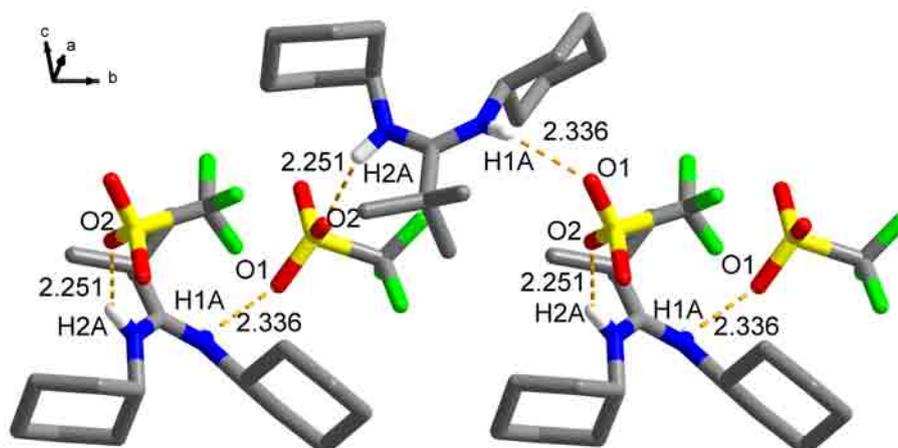


Abbildung 9.10: Wasserstoffbrücken in **25**

Sessel an N2 knickt ab. Abbildung 9.10 zeigt die Wasserstoffbrücken, die in **25** zu finden sind. Die Sauerstoffatome in den Triflaten bilden Wasserstoffbrücken zu den Amidiniumwasserstoffatomen aus (H1A-O1 2.336(2) Å, H2A-O2 2.251(2) Å). Dadurch entstehen Ketten, die parallel zueinander in Richtung der b-Achse durch den Kristall verlaufen (Abbildung 9.11).

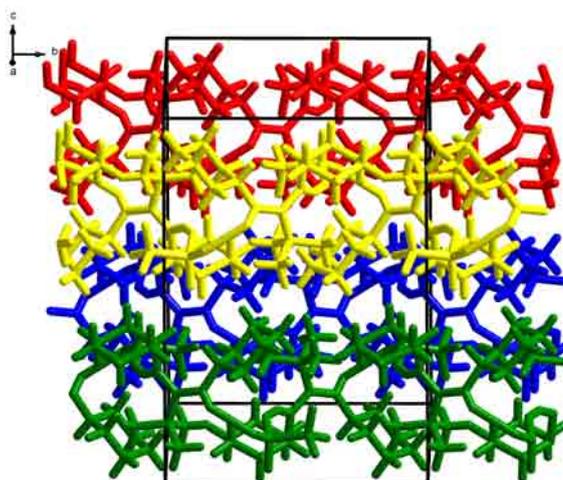


Abbildung 9.11: Ausschnitt aus **25**

Kapitel 10

Zusammenfassung

Durch die Reaktionen von Lithiumamidinaten mit „GaI“ konnten mehrere neuartige Oligogallane des Typs $\text{Ga}_n\text{Am}_n\text{I}_2$, mit $n = 2, 3, 4$ in guten Ausbeuten synthetisiert werden (Abbildung 10.1). Sämtliche Verbindungen sind röntgenographisch charakterisiert. Die Sättigung des Elektronenmangels mittels eines eingebauten Donoratoms in Kombination mit gespannten Vierringen ermöglicht die Aggregation zu n-alkanartigen Ketten. **15** ist das erste Beispiel der neuen Verbindungsklasse der n-Tetragallane, mit Oxidationsstufenreihenfolge +II+I+I+II.

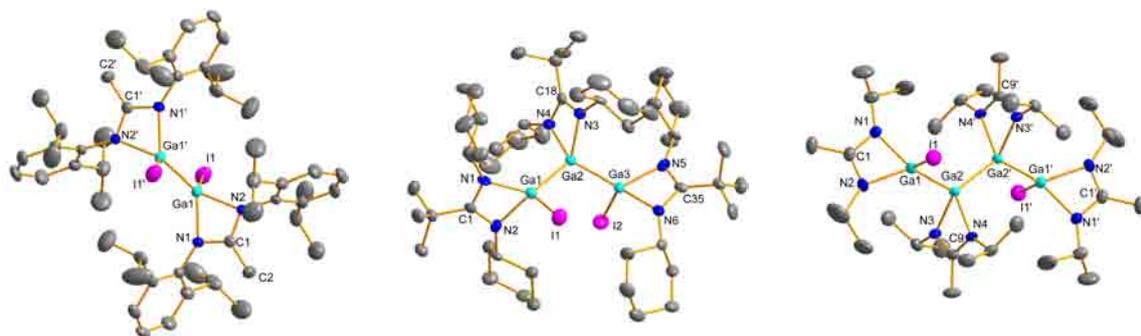
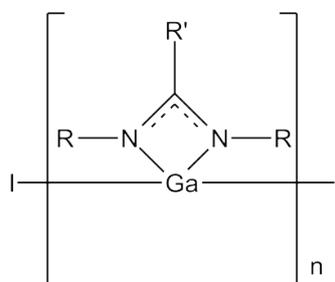


Abbildung 10.1: Amidinatstabilisierte Di-, Tri- und Tetragallane

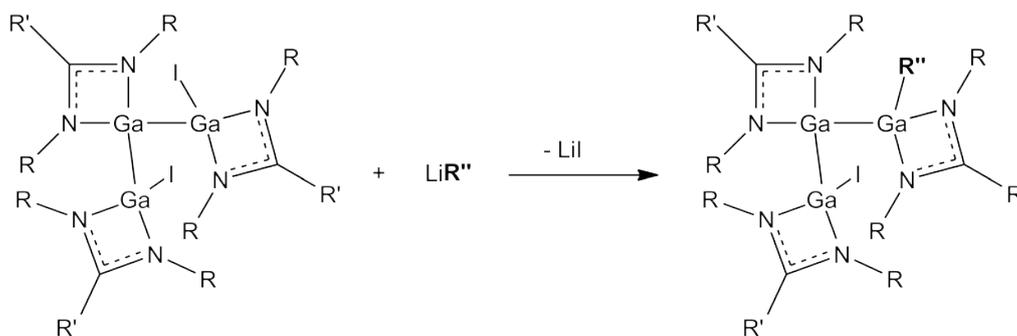
Bei der Synthese der Oligogallane durch Disproportionierung von „GaI“ spielt die Wahl des Substituenten die entscheidende Rolle, welche Kettenlänge erreicht wird (Tabelle 10.1).

Tabelle 10.1: Einfluss des Amidinatsubstituenten auf die Kettenlänge von $\text{Ga}_n\text{Am}_n\text{I}_2$

	n	2	3	4
	Amidinat	Dippea Dcea	Dcna Dtbea Dipna	Dipea

Mit Ausnahme von Dcea steigt die Kettenlänge bei Reduktion des sterischen Anspruchs des Amidinats. Die Reaktionen von „GaI“ mit noch kleineren Lithiumamidinaten wie Lithiumbenzamidinat, Lithiumdimethylethylamidinat und Lithiumdimethylneopentylamidinat lieferten leider keinerlei isolierbare Produkte.

Die terminalen Iodatome dieser Oligogallane ermöglichen mit geeigneten Nukleophilen Folgereaktionen unter Erhaltung der Oxidationsstufen der Galliumatome (**4**, **5**, Abbildung 10.2). Letztere Verbindung ist das erste Beispiel eines Gallium(II)hydrids. Die hier hergestellten funktionalen Oligogallane eröffnen großartige Möglichkeiten für die Synthese von Ring- und Käfigverbindungen mit Oligogalliumkernen.

**Abbildung 10.2**

Die gezielte Synthese eines Oligogallans durch entsprechende Reduktion des Gallium(III)amidinatdiiodids gelingt im Falle von $\text{Ga}_2\text{Dipna}_2\text{I}_2$ **9**, bleibt aber auf der Stufe des Digallans stehen. Eine weitergehende Reduktion lieferte keine zusätzlichen isolierbaren Produkte (Abbildung 10.3).

Die Redox titration von **1** mit einer Iodstandardlösung in Toluol ergibt eine Vierelektronenoxidation. Als Endprodukt konnte das Monogallan **11** isoliert werden. Die Verwendung von Iod als Oxidationsmittel erlaubt das Aufbrechen der Ketten.

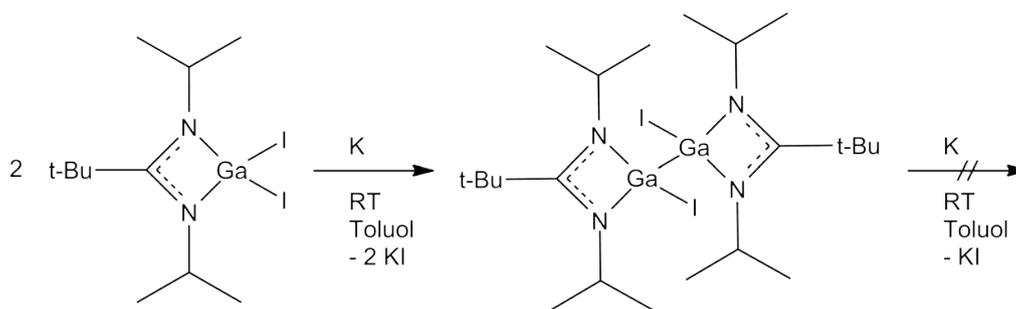


Abbildung 10.3

Im Falle von $\text{Ga}_3\text{Dcna}_3\text{I}_2$ **1** konnte die Verbindung in vier verschiedenen Kristallsorten erhalten werden. Einkristallstrukturanalysen enthüllten diese als reines **1** und **1** kokristallisiert mit drei verschiedenen Lösungsmitteln (n-Hexan, Toluol und THF). Die Struktur des THF-Solvats unterscheidet sich von den drei anderen durch ein erhöhtes Dipolmoment, das durch eine leichte Verdrehung um die Gallium-Gallium-Bindungen zustande kommt.

Bei **9** beeinflusst das Lösungsmittel die Konformation des Digallans sogar ohne kocukristallisieren.

Die Reaktionen von Dicyclohexylcarbodiimid mit subvalenten Galliumhalogeniden resultierten in der unerwarteten Bildung eines Biguanids (Abbildung 10.4). Dieses könnte sich, nach Überführung in das Dilithiumbiguanidat, als ein interessanter Substituent in Folgereaktionen herausstellen.

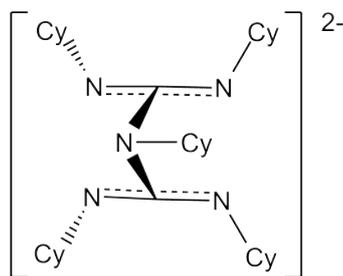


Abbildung 10.4

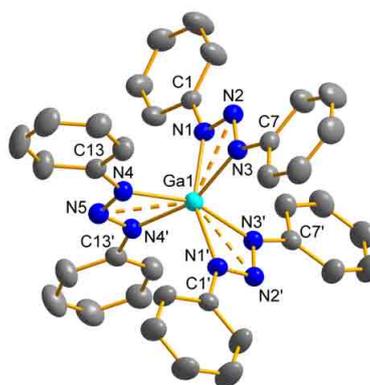


Abbildung 10.5

Durch die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel konnten Kristalle des seit 1989 bekannten, aber nicht kristallographisch charakterisierten Galliumtris(diphenyl-

triazenid^[81] **20** gezüchtet werden. Bei dieser Verbindung befinden sich in einer Kugel mit einem Radius von 2.562(2) Å neun Stickstoffatome um ein Galliumatom (Abbildung 10.5). Die Möglichkeit **20** bei 10^{-2} mbar und 290 °C unzersetzt zu sublimieren, verbunden mit der Zersetzung bei Normaldruck und 300 °C könnten **20** zum Precursor für Galliumnitrid mittels MOCVD machen.

Die Luftempfindlichkeit der Galliumamidinate ermöglichte die röntgenographische Charakterisierung von mehreren Amidiniumsalzen (**23**, **24**, **25**).

Anhang A

Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen und Messmethoden

Alle Experimente wurden mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre oder im Vakuum durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor jedem Versuch mindestens drei Mal im Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) evakuiert und mit Argon gefüllt. Das als Schutzgas verwendete Argon wurde zunächst über einen beheizten Kupferkatalysator geleitet um Sauerstoffreste zu beseitigen. Anschließend wurden durch Überleitung über Phosphorpentoxid auf Bimssteinträgern, Kaliumhydroxid und Kieselgel letzte Feuchtigkeitsreste entfernt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden mit Natriumsuspension in Paraffin (Hexan, Toluol, THF) oder LiAlH_4 (Diethylether) absolutiert, entgast und unter Argon aufbewahrt.

Flüssig-Fest-Trennungen wurden ausschließlich über die Zentrifuge vorgenommen.

Für die NMR-Spektroskopie standen mehrere Geräte zur Verfügung:

- Bruker Avance DRX200 mit Probenwechsler (B-ACS 60)
- Bruker Avance II 400 mit Probenwechsler (B-ACS 60)
- Bruker Avance III 600 mit Probenwechsler (B-ACS 60)

Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden je nach erforderlicher Auflösung am Bruker Avance DRX200 oder am Bruker Avance III 600 gemessen. Als Standard diente internes C_6D_6 bzw. Schliff fett. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung ein positives Vorzeichen.

Für die Röntgenstrukturanalysen wurden geeignete Kristalle unter perfluoriertem Polyetheröl auf der Spitze eines Glasfadens montiert und sofort auf dem Goniometerkopf gekühlt. Die Datensammlung erfolgte mit Mo($K\alpha$)-Strahlung (Graphit-Monochromator) auf einem STOE IPDS I Diffraktometer. Die Strukturen wurden mit der PC Version (Siemens) des Programmpakets SHELXTL gelöst und verfeinert.^[86] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden - sofern nicht anders beschrieben - als „riding model“ mit festen U-Werten in die Verfeinerung einbezogen.

A.1 Beschreibung der Experimente

A.1.1 „GaI“^[28]

Reaktionsgleichung:

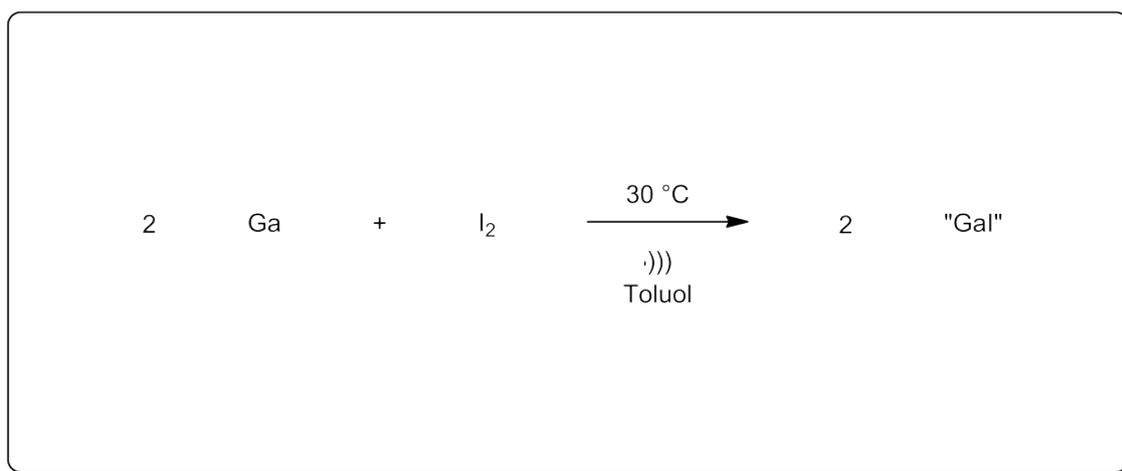


Abbildung A.1

In einen Kolben werden 0.70 g Galliummetall (10 mmol) und 1.27 g Iod (5 mmol) eingewogen. Bei Zugabe von 10-20 mL Toluol entsteht eine tiefrote Färbung, hervorgerufen durch gelöstes Iod. Der Kolben wird bei 30 °C im Ultraschallbad beschallt, bis sich der Inhalt in eine grünliche Suspension verwandelt hat. Je nach Position im Ultraschallbad ist die Reaktion nach 0.5-2 Stunden abgeschlossen. Die Suspension wird mit Hilfe einer etwas dickeren Kanüle in das gewünschte Reaktionsgefäß überführt.

GaI (196.6 g/mol)

A.1.2 $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{Dioxan}$ ^[33]

Reaktionsgleichung:

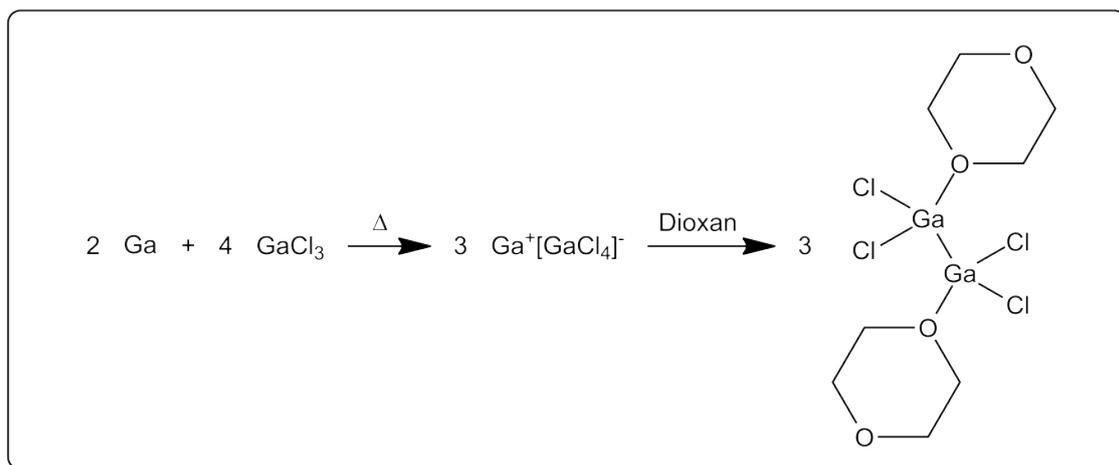


Abbildung A.2

In einen Rundkolben werden 1.41 g frisch sublimiertes Gallium(III)chlorid (8 mmol) mit 0.14 g Galliummetall (2 mmol) für mehrere Stunden auf 170 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird ein Überschuss trockenes 1,4-Dioxan zugegeben. Nach mehreren Stunden wird das überschüssige 1,4-Dioxan im Vakuum abkondensiert.



A.1.3 Lithium-N-N'-Dicyclohexylethylamidinat^[87]

Reaktionsgleichung:

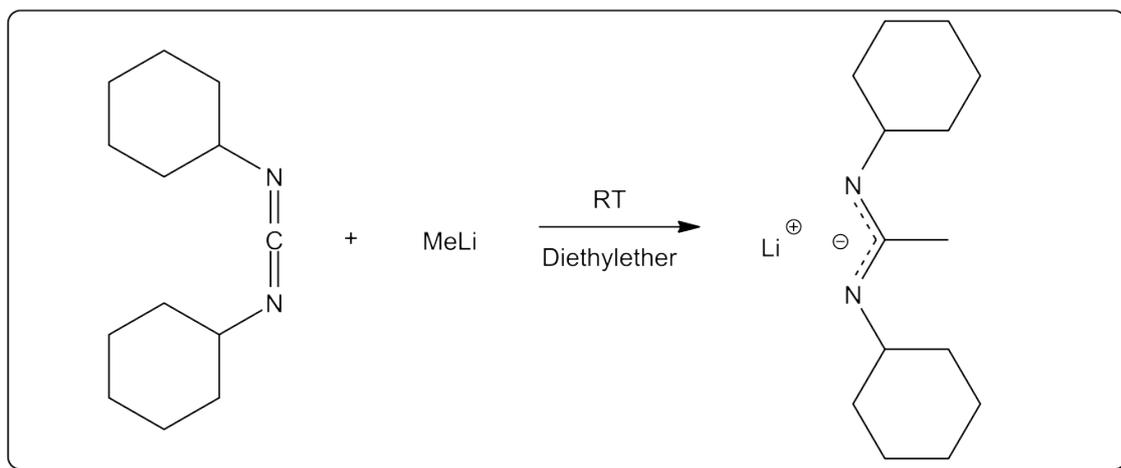


Abbildung A.3

In einen Zentrifugenkolben werden 2.06 g Dicyclohexylcarbodiimid (10 mmol) eingewogen und in 10-20 mL Diethylether gelöst. Anschließend werden 6.5 mL Methylithiumlösung (5 w% in Diethylether) (10 mmol) zugegeben. Es bildet sich ein weißes Gel, das nach einigen Stunden altert und eine weiße Suspension von Lithium-N-N'-Dicyclohexylethylamidinat ergibt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Niederschlag wird in Toluol aufgeschlämmt und direkt weiterverwendet.

$C_{14}H_{25}LiN_2$ (228.3 g/mol)

A.1.4 Lithium-N-N'-Dicyclohexylneopentylamidinat^[17]

Reaktionsgleichung:

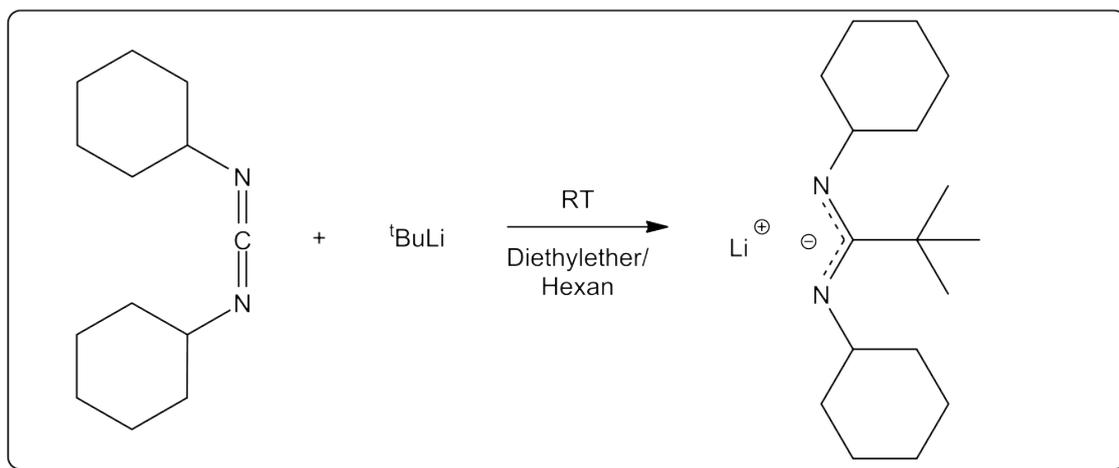


Abbildung A.4

In einen Zentrifugenkolben werden 2.06 g Dicyclohexylcarbodiimid (10 mmol) eingewogen und in 10-20 mL Diethylether gelöst. Anschließend werden 7 mL *tert*-Butyllithium-Lösung (15 w% in Hexan) (10 mmol) zutropft. Es bildet sich ein weißes Gel, das nach einigen Stunden altert und eine weiße Suspension von Lithium-N-N'-Dicyclohexylneopentylamidinat ergibt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Niederschlag wird in Toluol aufgeschlämmt und direkt weiterverwendet.

$C_{17}H_{31}LiN_2$ (270.4 g/mol)

A.1.5 N,N'-Dicyclohexylneopentylamidin

Reaktionsgleichung:

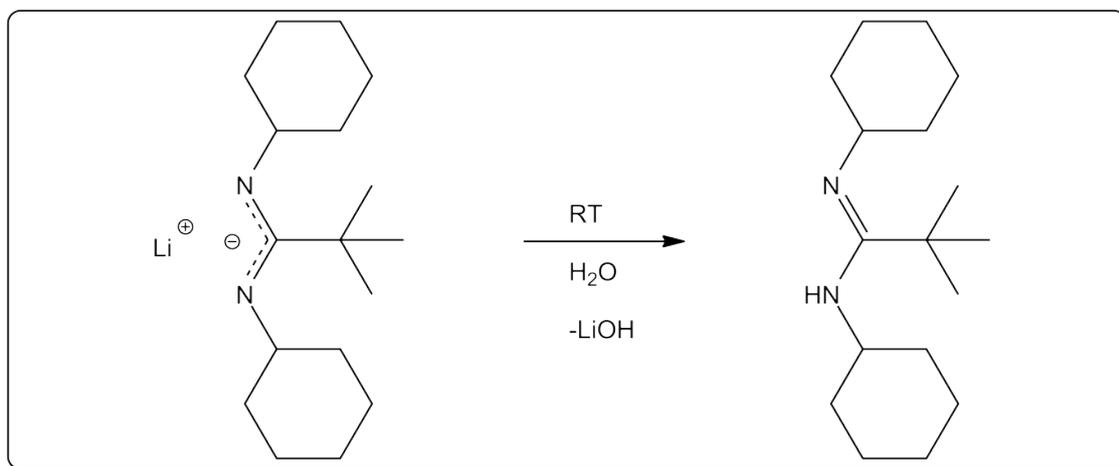


Abbildung A.5

8.08 g Lithium-N,N'-Dicyclohexylneopentylamidinat (29.9 mmol) werden mit Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Hexan ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Es entsteht ein klares, viskoses, gelbliches Öl.

Ausbeute: 6.99 g (26.4 mmol, 88%)

Der LiOH-Gehalt der wässrigen Phase beträgt 26.6 mmol.

$C_{17}H_{32}N_2$ (264.5 g/mol)

Elementaranalyse:

C: 77.21, H: 12.20, N: 10.59 (berechnet)

C: 77.40, H: 12.28, N: 10.73 (gefunden)

A.1.6 Lithium-N-N'-Diisopropylethylamidinat^[17]

Reaktionsgleichung:

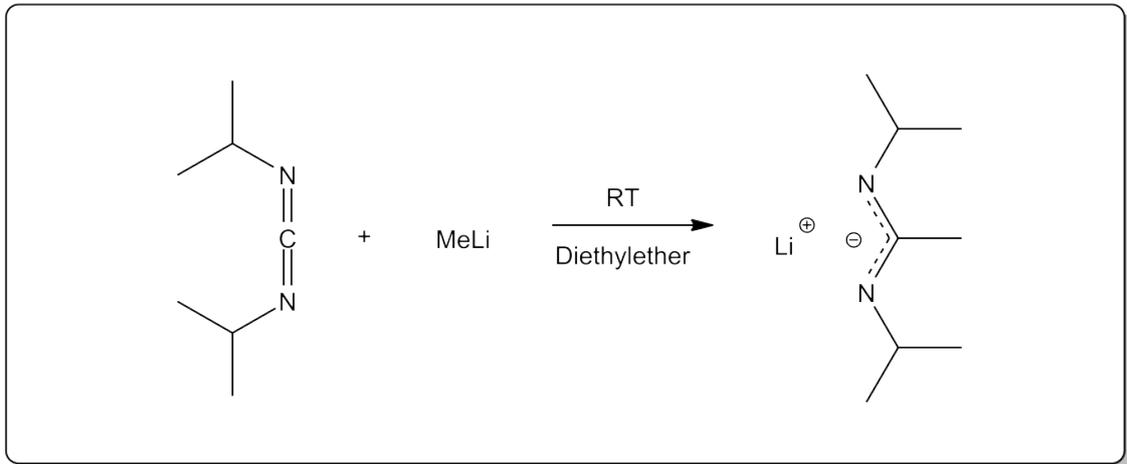


Abbildung A.6

In einen Zentrifugenkolben werden 1.26 g Diisopropylcarbodiimid (10 mmol) eingewogen und in 10-20 mL Diethylether gelöst. Anschließend werden 6.5 mL Methylithiumlösung (5 w% in Diethylether) (10 mmol) zugegeben. Es bildet sich eine gelbliche Lösung. Es wird über Nacht gerührt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Niederschlag wird in Toluol aufgeschlämmt und direkt weiterverwendet.

$C_8H_{17}LiN_2$ (148.2 g/mol)

A.1.7 Lithium-N-N'-Diisopropylneopentylamidinat^[17]

Reaktionsgleichung:

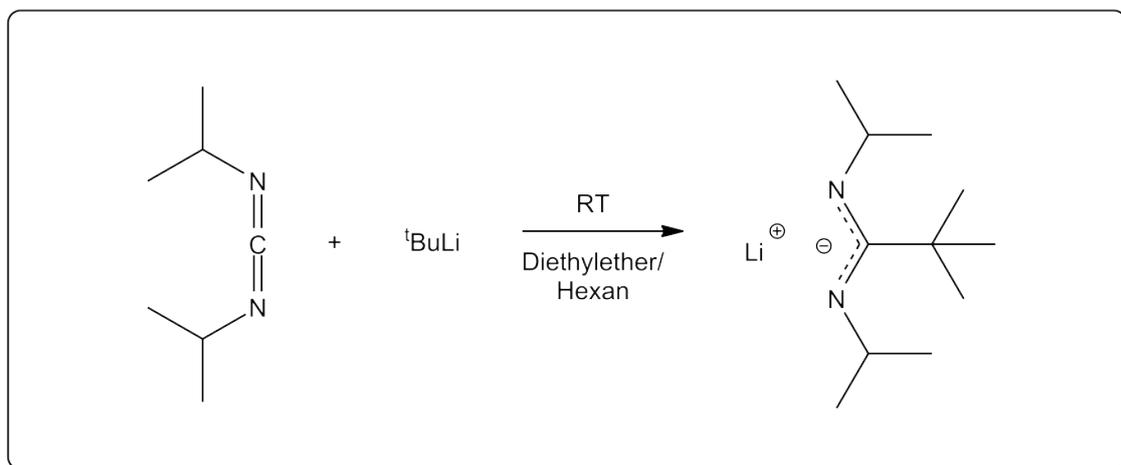


Abbildung A.7

In einen Zentrifugenkolben werden 1.26 g Diisopropylcarbodiimid (10 mmol) eingewogen und in 10-20 mL Diethylether gelöst. Anschließend werden 7 mL *tert*-Butyllithium-Lösung (15 w% in Hexan) (10 mmol) zugetropft. Es bildet sich ein weißes Gel, das nach einigen Stunden altert und eine weiße Suspension von Lithium-N,N'-Diisopropylneopentylamidinat ergibt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Niederschlag wird in Toluol aufgeschlämmt und direkt weiterverwendet.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{LiN}_2$ (190.3 g/mol)

A.1.8 Lithium-N,N'-Bis-2,6-diisopropylphenylethylamidinat^[88]

21

Reaktionsgleichung:

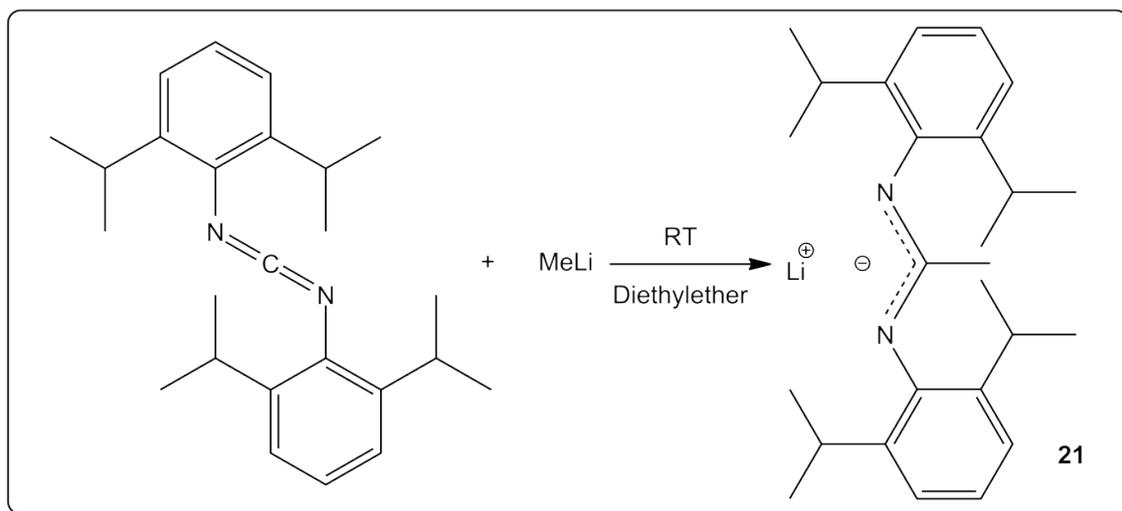


Abbildung A.8

In einen Zentrifugenkolben werden 3.63 g Bis-2,6-diisopropylphenylcarbodiimid (10 mmol) eingewogen und in 10-20 mL Diethylether gelöst. Anschließend werden 6.5 mL Methyllithiumlösung (5% in Diethylether) (10 mmol) zugegeben. Es bildet sich ein weißes Gel, das nach einigen Stunden altert und eine weiße Suspension von Lithium-N,N'-Bis-2,6-diisopropylphenylethylamidinat ergibt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Niederschlag wird in Toluol aufgeschlämmt und direkt weiterverwendet.

$C_{26}H_{37}LiN_2$ (384.5 g/mol)

A.1.9 Lithium-N-N'-Ditertbutylethylamidinat^[89]

Reaktionsgleichung:

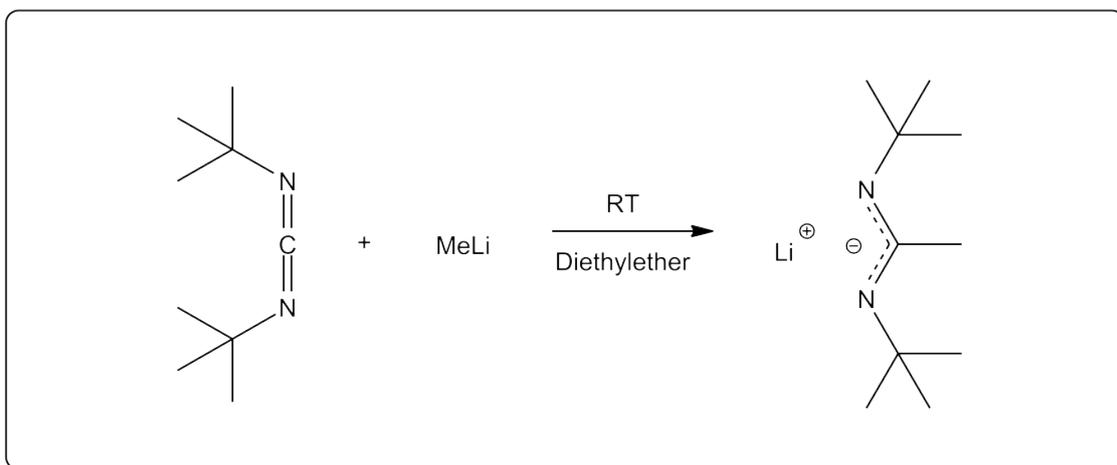


Abbildung A.9

In einen Zentrifugenkolben werden 1.54 g Diisopropylcarbodiimid (10 mmol) eingewogen und in 10-20 mL Diethylether gelöst. Anschließend werden 6.5 mL Methylithiumlösung (5 w% in Diethylether) (10 mmol) zugegeben. Es bildet sich ein weißes Gel, das nach einigen Stunden altert und eine weiße Suspension von Lithium-N-N'-Ditertbutylethylamidinat ergibt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Niederschlag wird in Toluol aufgeschlämmt und direkt weiterverwendet.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{LiN}_2$ (176.2 g/mol)

A.1.10 Lithiumpropan-2-ylidenamid

Reaktionsgleichung:

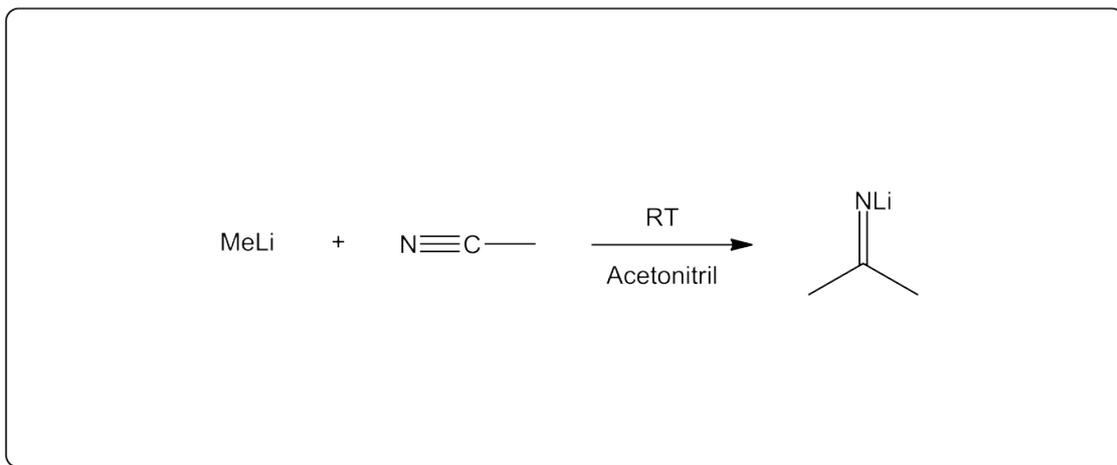


Abbildung A.10

2 mL (3 mmol) einer Methyllithiumlösung (5 w% in Diethylether) werden zu 10 mL Acetonitril gegeben. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert, der Niederschlag in THF gelöst und direkt weiterverwendet.

C₃H₆LiN (63.0 g/mol)

A.1.11 Lithiumgalliumhydrid^[90]

Reaktionsgleichung:

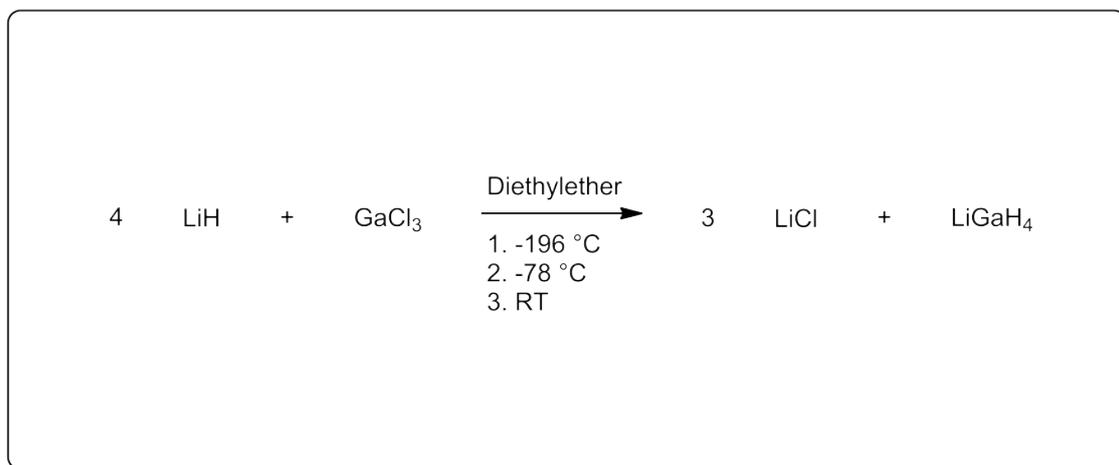


Abbildung A.11

Ein Zweihalskolben mit Rührfisch wird mit einem Zentrifugenschlenkkolben über eine Fritte verbunden. In den Zweihalskolben werden 4.68 g Gallium(III)chlorid sublimiert. Über ein Verbindungsstück werden aus einem weiteren Kolben bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 25 mL Diethylether auf das Gallium(III)chlorid sublimiert. Beim langsamen Auftauen entsteht eine farblose Lösung. Die farblose Lösung wird mittels flüssigem Stickstoff wieder eingefroren. 3.5 g Lithiumhydrid werden auf die feste Lösung gegeben. Die Apparatur wird verschlossen und der flüssige Stickstoff wird durch ein Isopropanol-Trockeneisbad ersetzt. Es wird über Nacht gerührt. Am nächsten Tag ist eine weiße Suspension entstanden. Die Apparatur wird gekippt und die etherische Lithiumgalliumhydridlösung wird über die Fritte in den Zentrifugenkolben filtriert. Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Lösung entfernt.

Ausbeute: 1.80 g (22 mmol, 84%)

LiGaH_4 (80.7 g/mol)

Achtung: *Friert man die etherische Gallium(III)chloridlösung nicht ein, sondern gibt bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ das Lithiumhydrid zur Lösung, so entsteht eine sofortige, heftige Gasentwicklung, die einen Siedeverzug der Lithiumhydridsuspension bewirkt.*

A.1.12 Ga₃Dcna₃I₂ **1**

Reaktionsgleichung:

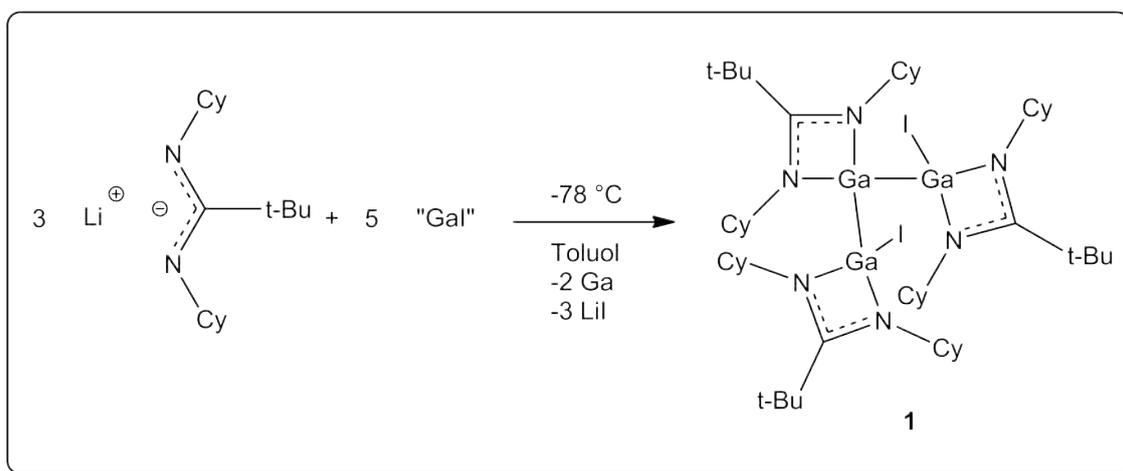


Abbildung A.12

In einen Zentrifugenkolben werden 2.70 g LiDcna (10 mmol) in 20 mL Toluol aufgeschlämmt. Die Suspension wird mit einem Isopropanol-Trockeneisbad auf -78 °C abgekühlt. Es werden 3.28 g „GaI“ (16.7 mmol) in Toluol zugegeben. Erst beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur verschwindet die grüne Farbe des „GaI“. Nach 16 Stunden ist eine braune Suspension entstanden. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Es wird nacheinander jeweils drei Mal mit Hexan, Toluol und schließlich THF extrahiert. Aus allen Fraktionen konnten farblose Kristalle von **1** gewonnen werden, in denen das entsprechende Lösungsmittel im Kristall eingebaut ist. Aus der Toluolfraction wurden außerdem solventfreie, farblose Kristalle von **1** isoliert.

Gesamtausbeute: 3.43 g (82%)

C₅₁H₉₃Ga₃I₂N₆ (1253.3 g/mol)

Schmelzpunkt: >330 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse:

C 48.87, H 7.48, N 6.71, Ga 16.69, I 20.25, (berechnet)

C 49.35, H 7.37, N 6.10 (gefunden)

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.08 - 1.86 (m, 60 H, ^chex), 1.20 (s, 9 H, N-C(-CMe₃)=N), 1.21 (s, 9 H, N-C(-CMe₃)=N), 1.27 (s, 9 H, N-C(-CMe₃)=N), 3.75 (m, 6 H, *i*-H ^chex).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.3 - 25.9$ ($^{\text{c}}\text{hex}$, $m\text{-C}$), $26.7 - 26.8$ ($^{\text{c}}\text{hex}$, $p\text{-C}$), $29.4 - 30.0$ (CMe_3), $35.1 - 36.2$ ($^{\text{c}}\text{hex}$, $o\text{-C}$), $38.6 - 39.9$ (CMe_3), $53.7 - 55.8$ ($^{\text{c}}\text{hex}$, $i\text{-C}$), 175.1 ($\text{N-C}(-\text{CMe}_3)=\text{N}$).

A.1.13 $\text{Ga}_3\text{Dtbea}_3\text{I}_2$ **2**

Reaktionsgleichung:

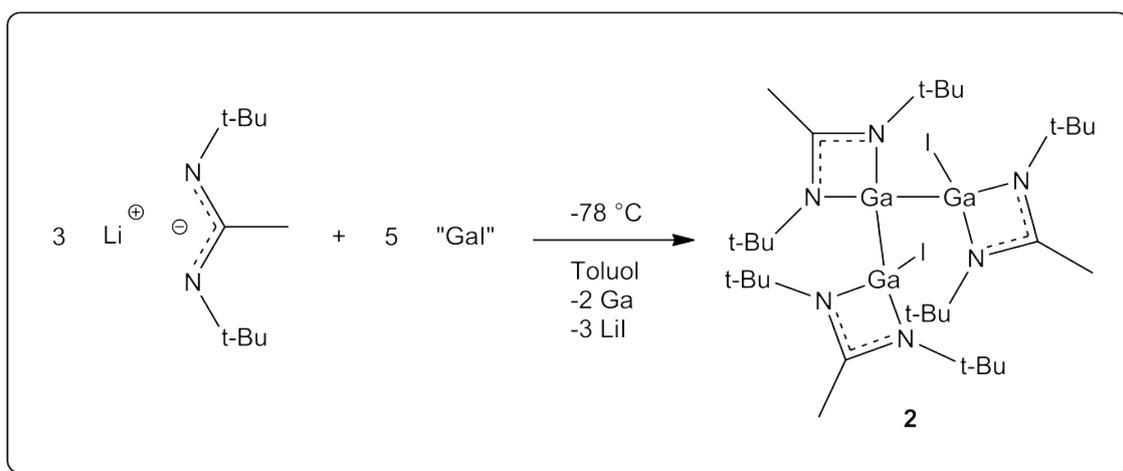


Abbildung A.13

In einen Zentrifugenkolben werden 1.76 g LiDtbea (10 mmol) in 20 mL Toluol aufgeschlämmt. Die Suspension wird mit einem Isopropanol-Trockeneisbad auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Es werden 3.28 g „ GaI “ (16.7 mmol) in Toluol zugegeben. Die grünliche Suspension verfärbt sich rotbraun. Es wird über Nacht gerührt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Es wird mit Toluol extrahiert. Bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ wachsen farblose Plättchen von **2**.

Ausbeute: 2.62 g (81%)

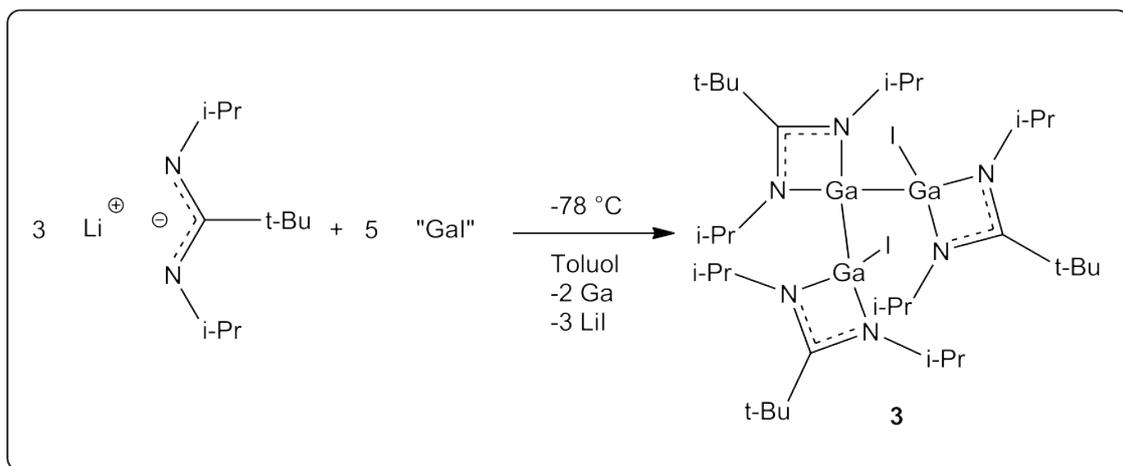
$\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{Ga}_3\text{I}_2\text{N}_6$ (970.8 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.71 - 1.79$ (m, 9 H, $\text{N-C}(-\text{CH}_3)=\text{N}$), $1.30 - 1.39$ (m, 54 H, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.9 - 18.4$ (m, $\text{N-C}(\text{Me})=\text{N}$), $31.8 - 32.3$ (m, CMe_3), $50.7 - 51.7$ (m, CMe_3), $165 - 170$ (m, $\text{N-C}=\text{N}$).

A.1.14 Ga₃Dipna₃I₂ **3**

Reaktionsgleichung:



In einen Zentrifugenkolben werden 1.90 g LiDipna (10 mmol) in 20 mL Toluol aufgeschlämmt. Die Suspension wird mit einem Isopropanol-Trockeneisbad auf -78 °C abgekühlt. Es werden 3.28 g „Gal“ in Toluol zugegeben. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur verschwindet die grüne Farbe des „Gal“. Nach 16 Stunden ist eine braune Suspension entstanden. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Rückstand wird mit THF extrahiert. Bei -18 °C wachsen über mehrere Wochen Kristallstäbchen von **3**.

Gesamtausbeute: 2.63 g (78%)

C₃₃H₆₉Ga₃I₂N₆ (1012.9 g/mol)

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ = 1.11 (s, 18 H, N-C(-CMe₃)=N^{terminal}), 1.16 (s, 9 H, N-C(-CMe₃)=N^{zentral}), 1.31 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, CHMe₂), 1.34 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, CHMe₂), 1.51 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, CHMe₂), 3.99 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, CHMe₂), 4.09 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, CHMe₂).

¹³C-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ = 27.1 (CHMe₂^{terminal}), 27.6 (CHMe₂^{zentral}), 29.6 (CMe₃^{terminal}), 30.2 (CMe₃^{zentral}), 39.8 (CMe₃^{terminal}), 40.1 (CMe₃^{zentral}), 46.9 (CHMe₂^{zentral}), 47.8 (CHMe₂^{terminal}), 171.9 (N-C(-CMe₃)=N^{zentral}), 175.8 (N-C(-CMe₃)=N^{terminal}).

A.1.15 Ga₃Dcna₃INCMe₂ 4

Reaktionsgleichung:

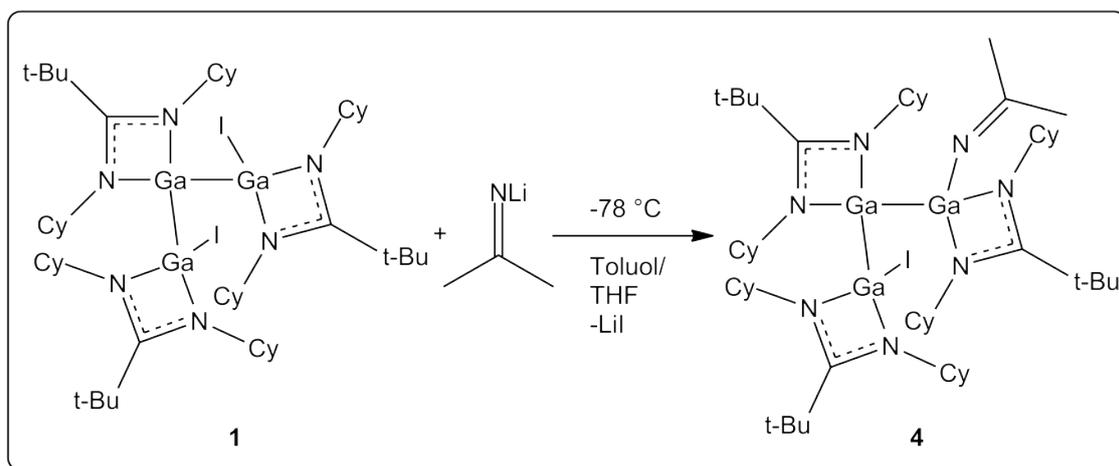


Abbildung A.14

Bei -78 °C werden 3 mmol LiNCMe₂ in THF zu einer Lösung von 3.80 g (3 mmol) **1** in Toluol gegeben. Es wird über Nacht gerührt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Rückstand wird mit THF extrahiert. Aus dieser Lösung kristallisierten einige wenige farblose, monokline Stäbchen von **4**.

C₅₄H₉₉Ga₃IN₇ (1182.5 g/mol)

Schmelzpunkt: >260 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ = 1.00 - 1.97 (m, 87 H, ^chex, ^tBu), 2.00 - 2.22 (m, N=CMe₂), 3.77 (m, 6 H, ⁱ-H ^chex).

¹³C-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ = 25.5 - 26.4 (^chex, ^m-C, ^p-C), 28.7 (N=CMe₂), 29.1 (N=CMe₂), 29.2 - 29.6 (CMe₃), 34.8 - 35.9 (^chex, ^o-C), 38.6 - 39.5 (CMe₃), 53.4 - 55.8 (^chex, ⁱ-C), 159.5 (N=CMe₂).

A.1.16 Ga₃Dcna₃HEt **5**

Reaktionsgleichung:

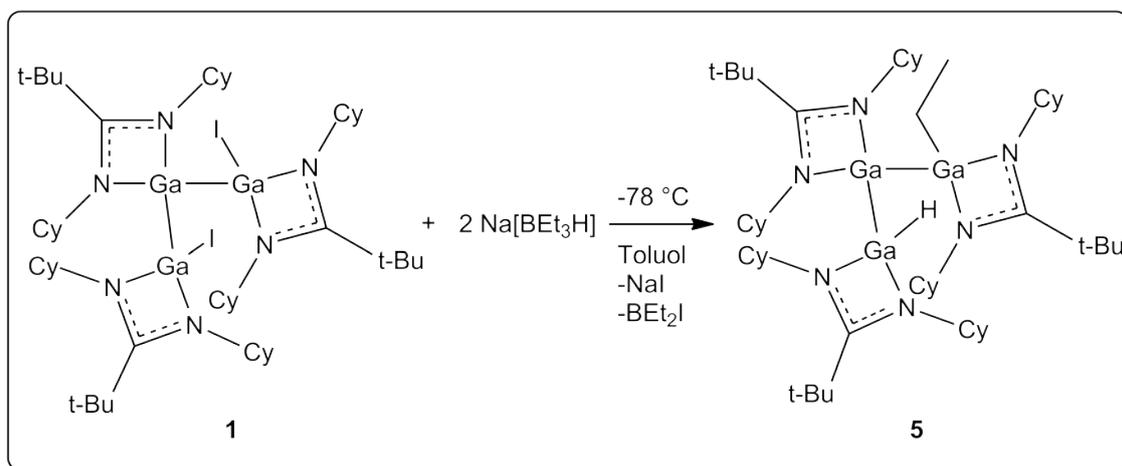


Abbildung A.15

Bei -78 °C werden 4.5 mL (4.5 mmol) Na[BEt₃H] (*c* = 1 mol/l) in Toluol einer Lösung von 2.82 g (2.25 mmol) **1** in Toluol gegeben. Nach einer Stunde färbt sich die Lösung gelblich. Es wird über Nacht gerührt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Aus dieser Lösung kristallisierten bei -20 °C einige wenige farblose Kristalle von **5**.

C₅₃H₉₉Ga₃N₆ (1029.6 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.90 - 1.75 (m, 92 H, *c*hex, *t*Bu, Et), 5.28 (m, ³J_{H-H} = 1.01 Hz, 6 H, *i*-H *c*hex), 5.4 (s, 1 H, GaH, breites Signal).

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.7 (CMe₃), 17.4 (CH₂CH₃), 21.4 (CH₂CH₃), 25.6 - 25.7 (*m*-C, *p*-C *c*hex), 29.2 - 29.9 (CMe₃), 36.6 - 36.9 (*o*-C *c*hex), 54.1 - 54.7 (*i*-C *c*hex), 175.1 (N-C(*t*Bu)=N).

IR (Flüssigzelle, in *n*-Hexane): $\tilde{\nu}$ = 1755 cm⁻¹ (terminale Ga-H-Schwingung).

A.1.17 Ga₂Dippea₂I₂ **6**

Reaktionsgleichung:

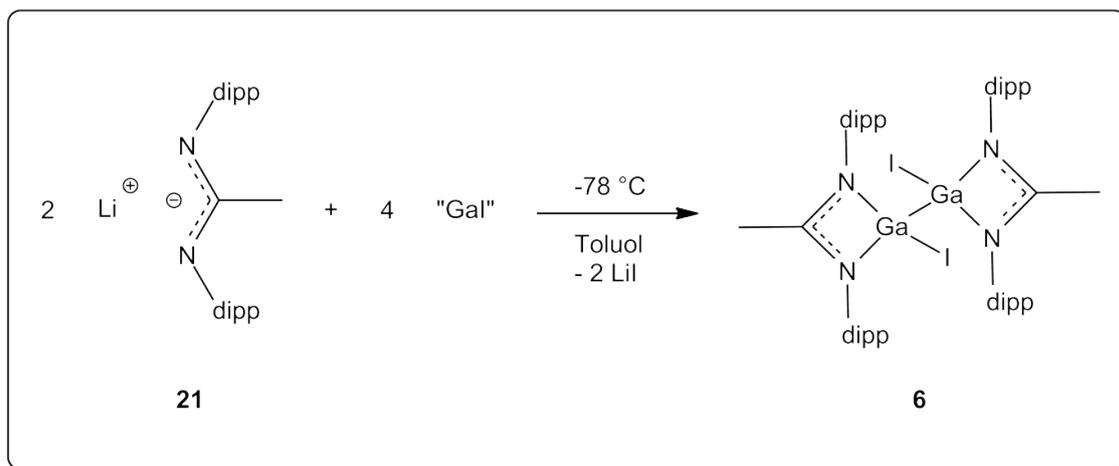


Abbildung A.16

In einen Zentrifugenkolben werden 3.63 g LiDippea **21** (10 mmol) in Toluol aufgeschlämmt und mit einem Isopropanol-Trockeneisbad auf $-78 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Es werden 3.98 g „GaI“ (20 mmol) in Toluol zugegeben. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur verschwindet die grüne Farbe des „GaI“. Nach 16 Stunden ist eine braune Suspension entstanden und elementares Gallium ist ausgefallen. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Es wird nacheinander jeweils drei Mal mit Hexan, Toluol und schließlich THF extrahiert. Aus der Toluolfraction konnten Kristalle von **6**, aus der THF-Fraktion Nadeln von **6a** erhalten werden.

Gesamtausbeute: 2.00 g (35%)

C₅₂H₇₄Ga₂I₂N₄ (1148.4 g/mol)

Schmelzpunkt: $>240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung)

Elementaranalyse:

C 54.38, H 6.49, Ga 12.14, I 22.10, N 4.88 (berechnet)

C 54.64, H 6.58, N 4.99 (gefunden)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.07$ (d, 24 H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CHMe), 1.21 (d, 24 H, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CHMe), 1.91 (s, 6 H, N-C(Me)=N), 3.23 (sept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 8 H, CHMe₂), 6.95 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 8 H, *m*-Ar-H), 7.09 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 4 H, *p*-Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.8$ (N-C(*Me*)=N), 22.7 (*CHMe*), 24.9 (*CHMe*), 29.1 (*CHMe*₂), 124.6 (*m*-Ar-C), 129.9 (*p*-Ar-C), 146.0 (*i*-Ar-C), (NCN und *o*-Ar-C n.b.).

A.1.18 $\text{Ga}_2\text{Dcea}_2\text{I}_2$ **7**

Reaktionsgleichung:

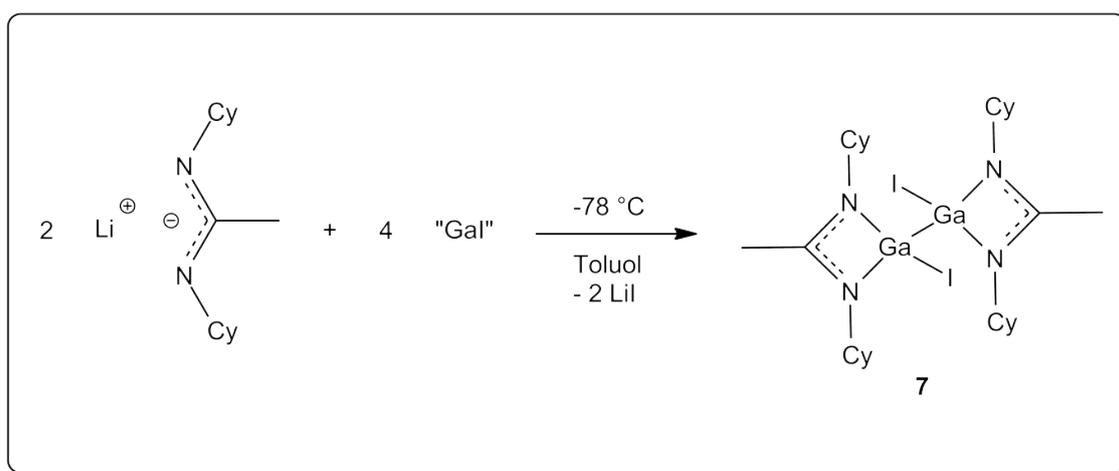


Abbildung A.17

In einen Zentrifugenkolben werden 2.28 g LiDcea (10 mmol) in Toluol aufgeschlämmt und mit einem Isopropanol-Trockeneisbad auf -78 °C abgekühlt. Es werden 3.98 g „Gal“ (20 mmol) in Toluol zugegeben. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur verschwindet die grüne Farbe des „Gal“. Nach 16 Stunden ist eine braune Suspension entstanden und elementares Gallium ist ausgefallen. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Es wird nacheinander jeweils drei Mal mit Hexan, Toluol und schließlich THF extrahiert. Aus der Toluolfraction konnten farblose Plättchen von **7** erhalten werden.

Gesamtausbeute: 3.18 g (76%)

$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Ga}_2\text{I}_2\text{N}_4$ (836.0 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.42$ (s, 6 H, N-C(-*CMe*)=N), 1.15 - 1.94 (m, 40 H, *o*, *m*, *p*-H ^{hex}), 3.11 (quin, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 4 H, *i*-H ^{hex}).

A.1.19 Ga₂Dcea₂Me₂ **8**

Reaktionsgleichung:

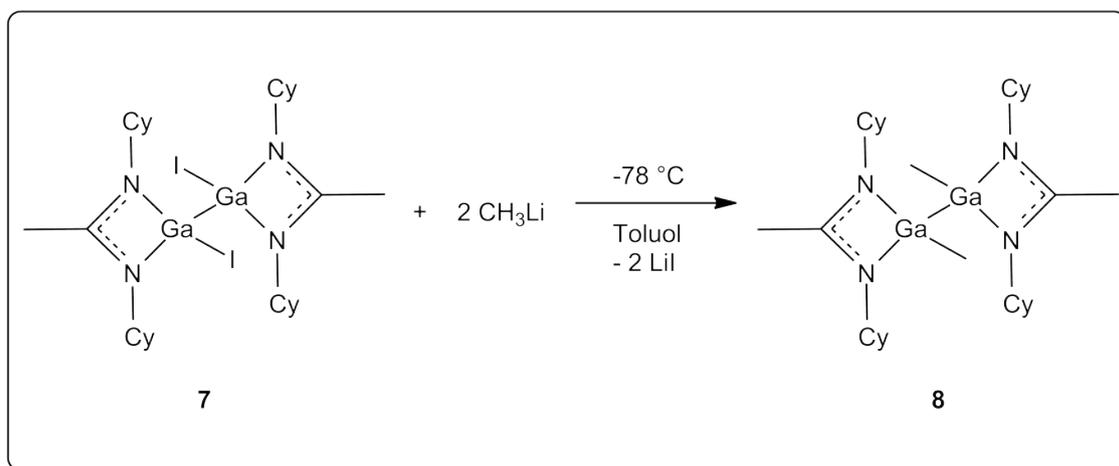


Abbildung A.18

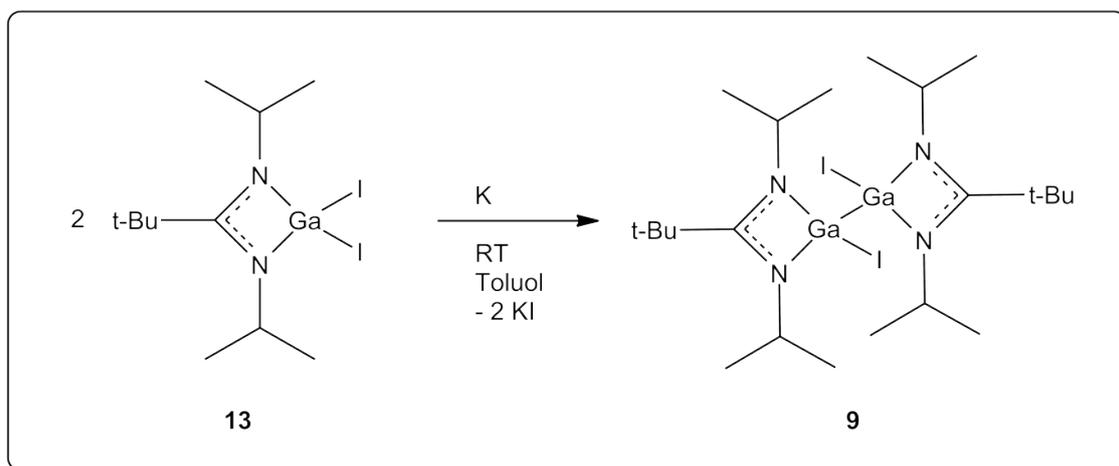
Zu 0.84 g **7** (1 mmol) in Toluol werden bei -78 °C 1.3 mL Methyllithiumlösung (5 w% in Diethylether) (2 mmol) gegeben. Es wird über Nacht gerührt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Lithiumiodid. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Es wird nacheinander jeweils drei Mal mit Hexan, Toluol und schließlich THF extrahiert. Aus der Toluolfraction wachsen einige wenige farblose Plättchen von **8**.

C₃₀H₅₆Ga₂N₄ (612.2 g/mol)

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ = 0.30 (s, 6 H, Ga-Me), 1.40 (s, 6 H, N-C(-CMe)=N), 0.9 - 1.8 (m, 40 H, *o,m,p*-H^chex), 3.10 (m, 4 H, *i*-H^chex).

A.1.20 Ga₂Dipna₂I₂ **9**

Reaktionsgleichung:



Zu 5.07 g **13** (10 mmol) in 20 mL Toluol wird bei Raumtemperatur Kalium im Überschuss gegeben. Nach einigen Tagen sind die Kaliumstücke sichtbar kleiner geworden. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Es wird nacheinander jeweils drei Mal mit Hexan, Toluol und schließlich THF extrahiert. Aus der THF-Fraktion wachsen farblose Plättchen von **9**.

Gesamtausbeute: 4.92 g (65%)

C₂₂H₄₆Ga₂I₂N₄ (759.9 g/mol)

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ = 1.04 (s, 18 H, CMe₃), 1.21 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 6.1 Hz, CHMe₂), 1.37 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 6.1 Hz, CHMe₂), 3.96 (sept, 4 H, ³J_{H-H} = 6.2 Hz, CHMe₂).

¹³C-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ = 26.8 (CHMe₂), 27.3 (CHMe₂), 29.5 (CMe₃), 39.8 (CMe₃), 47.8 (CHMe₂), 176.9 (N-C(-CMe₃)=N).

A.1.21 $(\text{Ga}_2\text{DcnaI}_2-\mu\text{-O}^t\text{Bu})_2$ **10**

Reaktionsgleichung:

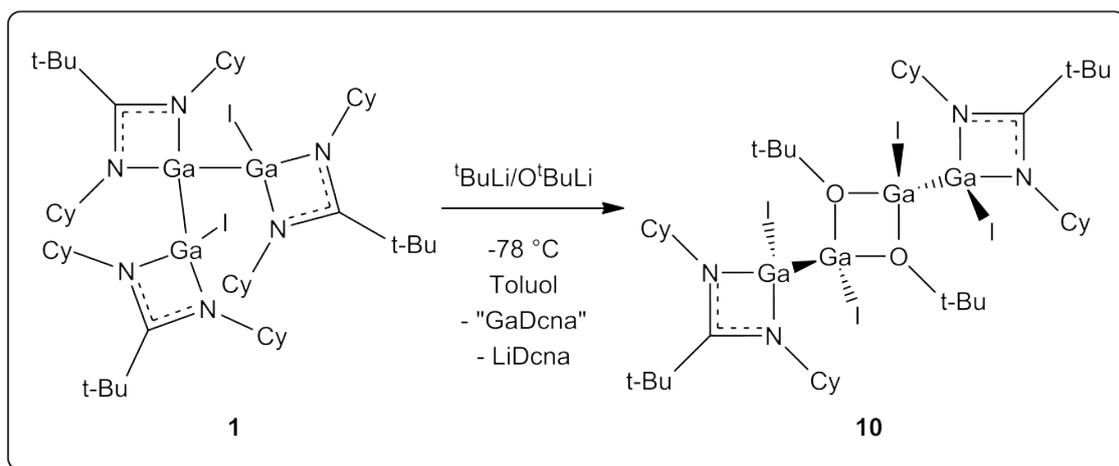


Abbildung A.19

Zu einer Lösung von 2.51 g (2 mmol) **1** in 20 mL Toluol werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 2.8 mL einer gealterten *tert*-Butyllithium-Lösung (15 w% in Hexan) (4 mmol) mit unbekanntem Lithium-*tert*-butanolatgehalt gegeben. Dabei entsteht ein weißer Niederschlag. Es wird über Nacht gerührt. Die Lösung wird abgetrennt und eingengt. Aus dieser Lösung entstehen bei Raumtemperatur farblose Plättchen von **10**.

$\text{C}_{42}\text{H}_{80}\text{Ga}_4\text{I}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (1459.6 g/mol)

A.1.22 GaDcnaI₂ **11**

Reaktionsgleichung:

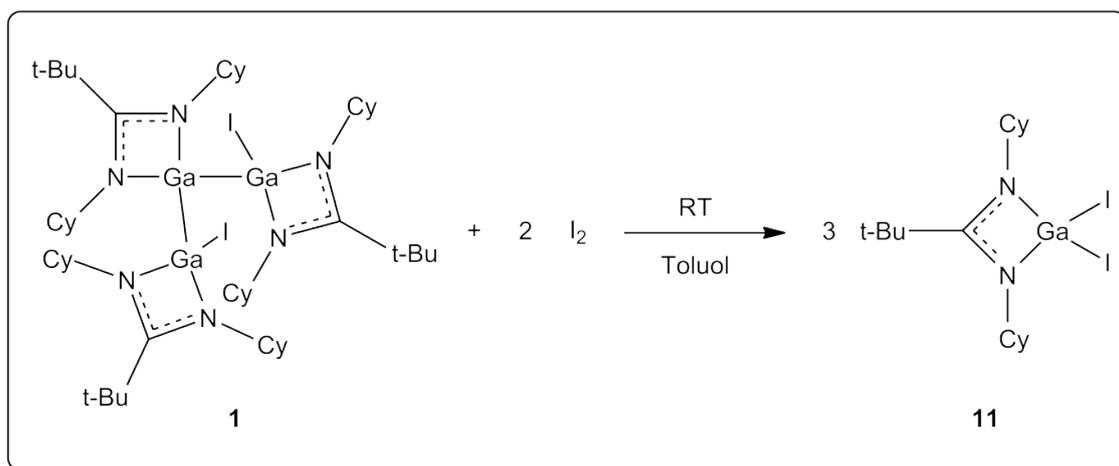


Abbildung A.20

Eine Lösung von 1.25 g (1 mmol) **1** in 20 mL Toluol wird mit 20 mL einer 0.1 M Iodmaßlösung in Toluol titriert. Während der Titration entfärbt sich die Iodlösung schlagartig. Ein überschüssiger Tropfen Maßlösung wird nicht entfärbt. Die Lösung wird eingengt. Bei -20 °C wachsen farblose Kristalle von **11**.

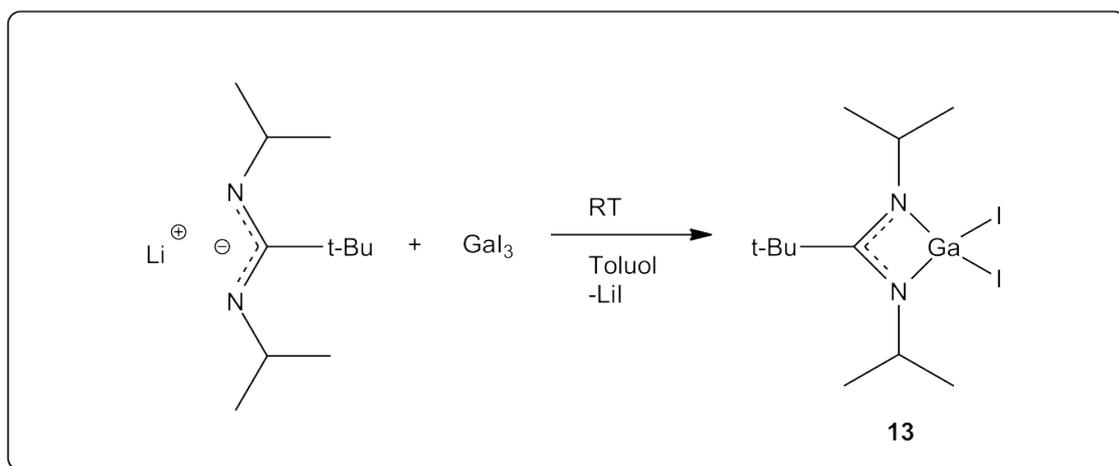
Ausbeute: 1.74 g (99%)

C₁₇H₃₁GaI₂N₂ (587.0 g/mol)

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 1.15 - 1.78 (m, 20 H, ^chex), 1.07 (s, 9 H, N-C(-CMe₃)=N), 3.66 (m, 2 H, *i*-H ^chex).

A.1.24 GaDipnaI₂ **13**

Reaktionsgleichung:



In einen Zentrifugenkolben werden 1.90 g LiDipna (10 mmol) in 20 mL Toluol aufgeschlämmt. Bei Raumtemperatur werden 4.50 g GaI₃ (10 mmol) zugegeben. Es wird über Nacht gerührt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Lithiumiodid. Die Lösung wird abgetrennt und eingengt. Aus dieser Lösung wachsen bei -20 °C innerhalb von drei Stunden farblose Quader von **13**.

Gesamtausbeute: 3.85 g (76%)

C₁₁H₂₃GaI₂N₂ (506.9 g/mol)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.89 (s, 9 H, CMe₃), 1.17 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, CHMe₂), 3.94 (sept, 2 H, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, CHMe₂).

¹³C-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 26.2 (CHMe₂), 29.0 (CMe₃), 39.2 (CMe₃), 48.8 (CHMe₂), 178.2 (N-C(-CMe₃)=N).

A.1.25 Lithiumgalliumhydrid · N,N'-Dicyclohexyl-2,2-dimethylpropan-1,1-diamin 14

Reaktionsgleichung:

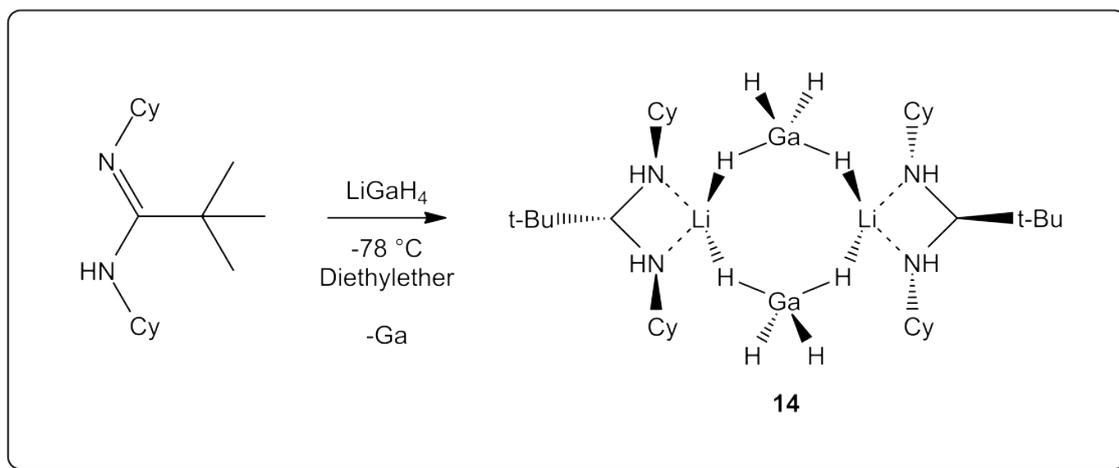


Abbildung A.22: (Nicht stöchiometrisch)

1.80 g Lithiumgalliumhydrid werden in Diethylether gelöst und mittels Isopropanol-Trockeneisbad auf -78 °C abgekühlt. 5.82 g N,N'-Dicyclohexylneopentylamidin werden zugegeben. Es wird über Nacht gerührt. Von der klaren Lösung wird im Ölpumpenvakuum alles Flüchtige entfernt. Es wird mit THF extrahiert. Es bleibt ein metallischer, unlöslicher Rückstand von 150 mg. Bei -20 °C kristallisieren einige farblose Plättchen, die sich schnell zersetzen.

$\text{C}_{34}\text{H}_{76}\text{Ga}_2\text{Li}_2\text{N}_4$ (694.3 g/mol)

A.1.26 Ga₄Dipea₄I₂ **15**

Reaktionsgleichung:

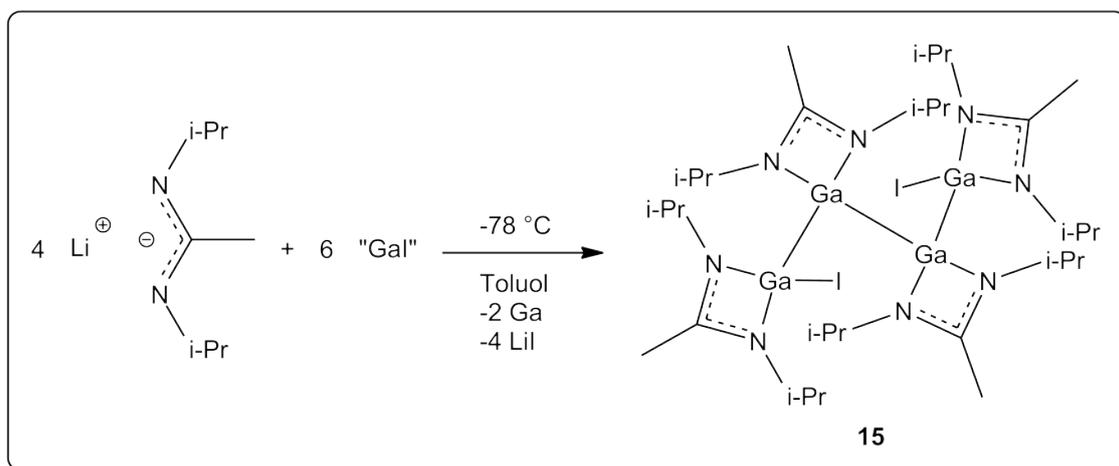


Abbildung A.23

In einem Zentrifugenkolben werden 1.48 g LiDipea (10 mmol) in 20 mL Toluol aufgeschlämmt. Die Suspension wird mit einem Isopropanol-Trockeneisbad auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Es werden 2.95 g „Gal“ (15 mmol) in Toluol zugegeben. Die grünliche Suspension verfärbt sich beim Auftauen braun. Es wird über Nacht gerührt. Die Lösung wird abgetrennt. Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wachsen farblose Kristalle von **15**.

Ausbeute: 1.61 g (59%)

 $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{Ga}_4\text{I}_2\text{N}_8$ (1097.6 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.95 - 1.54$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 48 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24, 1.25, 1.30, 1.31 (s, 12 H, $\text{N}_2\text{C}(\text{Me}_3)$), 3.28-3.52 (m, 8 H, CHMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.6 - 11.6$ ($\text{N-C}(\text{Me})=\text{N}$), 25.4 - 26.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.2, 46.6, 46.7, 47.2 (CHMe_2), 164.6 - 170.2 ($\text{N-C}=\text{N}$).

A.1.27 N,N',N'',N''',N''''-Pentacyclohexylbiguanidinato-bis-galliumdichlorid **17**

Reaktionsgleichung:

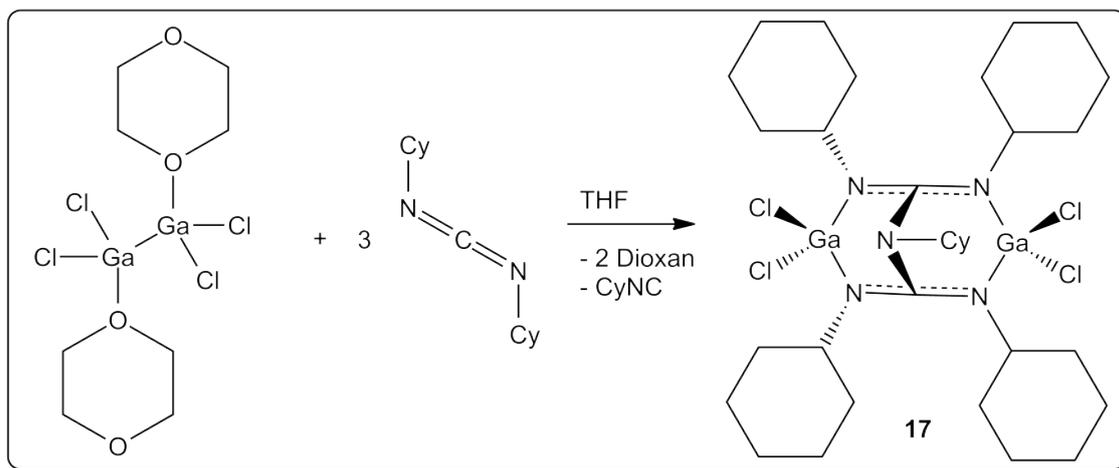


Abbildung A.24

0.46 g $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{Dioxan}$ (1 mmol) werden in THF gelöst. Es werden 0.61 g Dicyclohexylcarbodiimid (3 mmol) zugegeben. Es wird über Nacht gerührt. In einem NMR-Röhrchen wachsen bei Raumtemperatur aus Deuterobenzol gelbliche Quader von **17**.

$\text{C}_{32}\text{H}_{55}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{N}_5$ (791.1 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.00 - 1.12$, $1.29 - 1.39$, $1.49 - 1.64$, $1.78 - 1.92$ (m, 50 H, *o,m,p*-^chex), 3.12 (m, 5 H, *i*-^chex).

$^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.2$ (^chex, *m-C*), 26.2 (^chex, *p-C*), 30.5 (^chex, *o-C*), 35.7 (Ga-N-^chex, *i-C*), 56.1 (C_2N -^chex, *i-C*), 140.0 (N_3C).

A.1.28 18

Reaktionsgleichung:

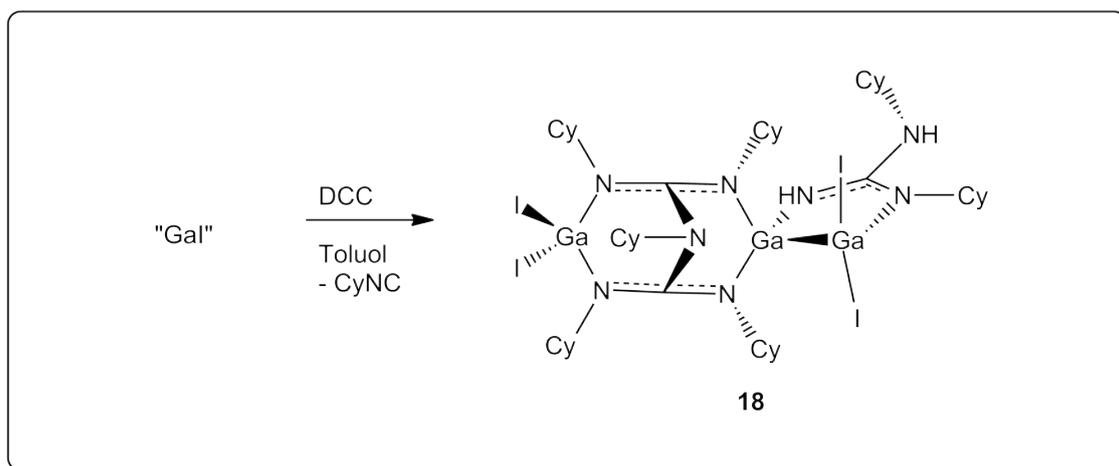


Abbildung A.25

Zu 1.97 g „Gal“ (10 mmol) in Toluol werden bei Raumtemperatur 2.06 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (10 mmol) gegeben. Die Lösung färbt sich sofort schwarz. Es wird über Nacht gerührt. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Es wird nacheinander jeweils drei Mal mit Hexan, Toluol und schließlich THF extrahiert. Aus der Toluolfraction wachsen bei Raumtemperatur gelbe Quader von **18**.

$C_{45}H_{79}Ga_3I_4N_8$ (1449.0 g/mol)

A.1.29 Kaliumgraphit^[91]

Reaktionsgleichung:

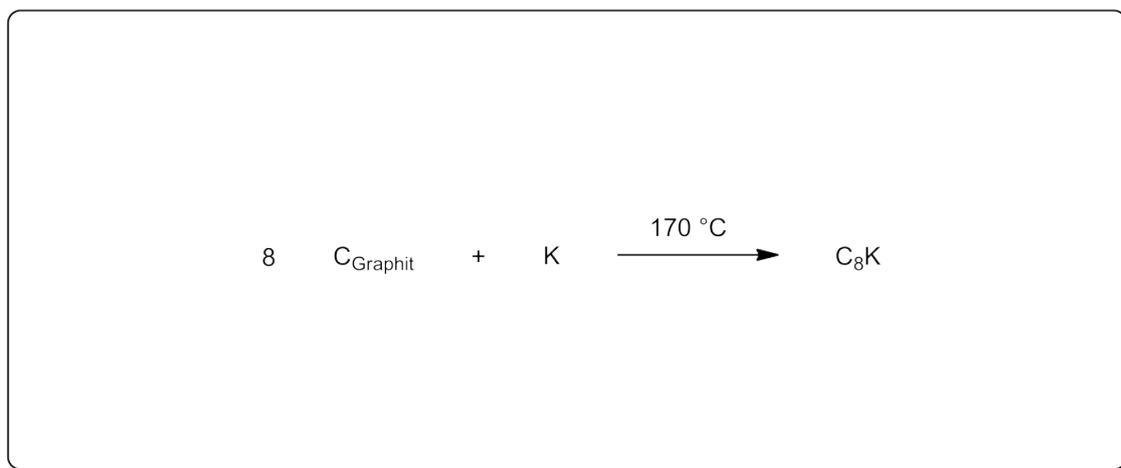


Abbildung A.26

0.16 g Kalium (4 mmol) und 0.38 g Graphit (32 mmol) werden trocken unter Rühren auf 170 °C erhitzt. Nach einiger Zeit ist ein golden-bronzefarbenes Pulver entstanden.

C_8K (135.2 g/mol)

A.1.30 Diazoaminobenzol (Diphenyltriazen)^[92]

Reaktionsgleichung:

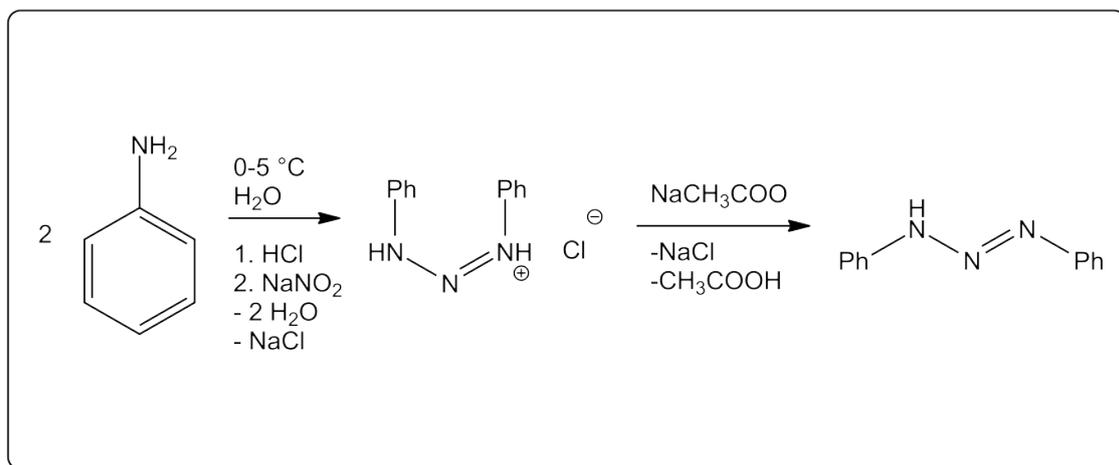


Abbildung A.27

1.86 g Anilin (20 mmol) werden in 10 mL Wasser gelöst und mit 2.7 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wird im Eisbad auf 0-5 °C abgekühlt. 0.69 g Natriumnitrit (10 mmol) in 6 mL Wasser werden langsam zugegeben. Die Lösung färbt sich orangefarben. Es wird mehrfach geschüttelt. Nach 15 min werden 2.8 g Natriumacetat (34 mmol) in 6 mL Wasser zugegeben. Das Produkt fällt als gelbes Pulver aus. Nach weiteren 15 min wird abgefrittet und über Blaugel getrocknet. Das trockene Produkt wird direkt weiterverwendet.

Ausbeute: 1.59 g (80%)

C₁₂H₁₁N₃ (197.2 g/mol)

A.1.31 Diphenyltriazenidolithium^[93] **19**

Reaktionsgleichung:

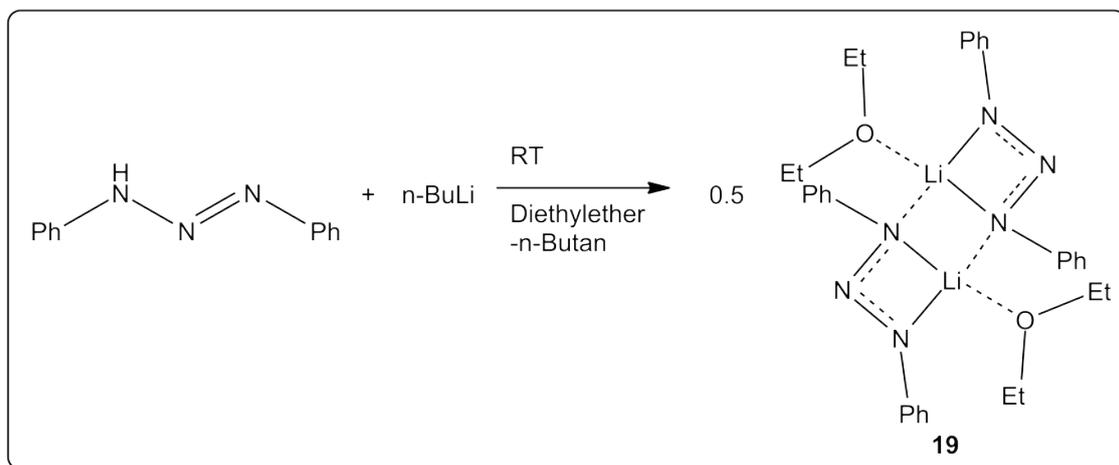


Abbildung A.28

1.97 g Azoaminobenzol (10 mmol) werden in 15-20 mL Diethylether gelöst. Es werden 6.8 mL einer n-Butyllithiumlösung (15 w% in Hexan) (10 mmol) zugetropft. Beim ersten Tropfen färbt sich die orangefarbene Lösung rot. Bei vollständiger Zugabe erfolgt ein Farbumschlag nach schwarz. Die Lösung wird eingengt und stehen gelassen. Über Nacht bilden sich rote, trikline Quader von **19**. Im Falle der Weiterverarbeitung wird alles Flüchtige im Ölpumpenvakuum entfernt und der rote Niederschlag wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst.

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Li}_2\text{N}_6\text{O}_2$ (554.6 g/mol)

A.1.32 Trisdiphenyltriazenidogallium^[81] **20**

Reaktionsgleichung:

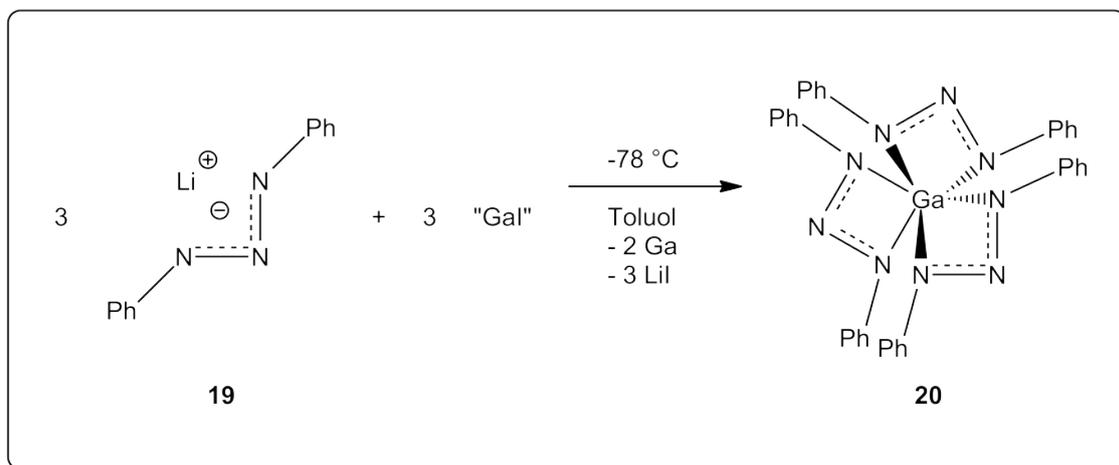


Abbildung A.29

10 mmol **19** in 15-20 mL Toluol werden mit einem Isopropanol-Trockeneisbad auf -78 °C abgekühlt. Es werden 1.99 g „Gal“ (10 mmol) in Toluol zugegeben. Nach Rühren über Nacht wird der Niederschlag von metallischen Gallium und Lithiumiodid abzentrifugiert. Aus dem Zentrifugat kristallisieren bei Raumtemperatur gelbe, monokline Stäbchen von **20**. Diese sind bei 10⁻² mbar bei 290 °C unzersetzt sublimierbar. Bei Normaldruck erfolgt bei 300 °C die Zersetzung zu einem schwarzen Rückstand und gasförmigen Abbauprodukten.

C₃₆H₃₀GaN₉ (658.4 g/mol)

A.1.33 $\text{K}(\text{thf})_3\text{Dippea} \cdot \text{HDippea}$ **21**

Reaktionsgleichung:

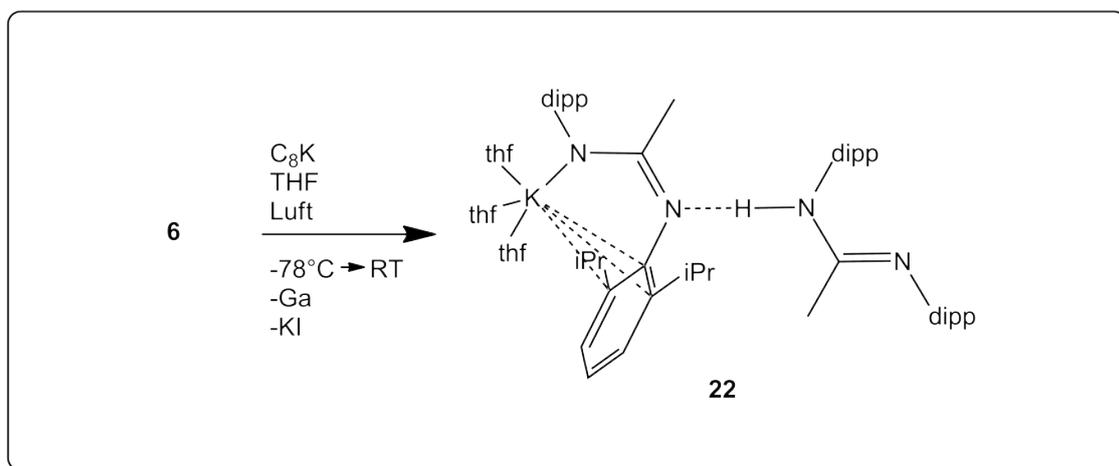


Abbildung A.30

Zu 2.00 g **6** (1.7 mmol) in Toluol werden bei -78°C 0.54 g Kaliumgraphit (4 mmol) gegeben. In der kalten Lösung sind die golden-bronzefarbenen Kaliumgraphitpartikel leicht zu erkennen. Es wird über Nacht gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur verschwinden die farbigen Partikel. Alles Flüchtige wird im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Niederschlag wird mit THF extrahiert. Aus dieser Lösung wachsen bei Raumtemperatur nach mehreren Wochen in einem mit durchstochendem Septum verschlossenen Kolben Kristalle von **22**.

$\text{C}_{64}\text{H}_{99}\text{KN}_4\text{O}_3$ (1011.6 g/mol)

Anhang B

Typische Abstände

Tabelle B.1: Ergebnisse einer CCDC-Recherche mit Version 5.32

	KZ (Ga)	Abstand/Å	#Verbindungen	#Datenpunkte
Ga-N	alle	2.026(103)	1374	3773
	1	2.138(117)		15
	2	2.004(91)		21
	3	1.941(59)		350
	4	2.007(84)		2001
	5	2.084(150)		523
	6	2.080(61)		876
	7	2.126(32)		4
	8	2.121(∞)		1
Ga-I	alle	2.585(91)	159	454
	1	-		0
	2	2.444(∞)		1
	3	2.620(117)		19
	4	2.585(90)		412
	5	2.543(64)		21
	6	2.748(∞)		1
Ga-Ga	alle	2.614(233)	203	1010
	1	-		0
	2	2.537(84)		7
	3	2.475(96)		93
	4	2.494(106)		392
	5	2.667(256)		327
	6	2.683(291)		457
	7	2.756(272)		79
	8	2.702(84)		37
Ga-Ga (Digallane)	alle	2.443(69)	102	108

Anhang C

Kristallographische Daten

Verbindung	1	1a	1b
Bezeichnung	TZE67	TZE29	TZE94
Summenformel	C ₅₁ H ₉₃ Ga ₃ I ₂ N ₆	C ₅₇ H ₁₀₇ Ga ₃ I ₂ N ₆	C ₅₈ H ₁₀₁ Ga ₃ I ₂ N ₆
Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1253.27	1339.45	1345.41
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.293(3)	12.831(3)	12.912(3)
<i>b</i> [Å]	13.507(3)	13.914(3)	16.090(3)
<i>c</i> [Å]	18.197(4)	20.005(4)	16.506(3)
α [°]	81.06(3)	83.48(3)	78.66(3)
β [°]	77.42(3)	83.11(3)	85.66(3)
γ [°]	69.29(3)	64.33(3)	71.01(3)
Zellvolumen [Å ³]	2748.2(10)	3188.5(11)	3179.0(11)
<i>Z</i>	2	2	2
Dichte (berechnet) [$\frac{g}{cm^3}$]	1515	1.395	1.406
μ (Mo K α) [$\frac{1}{mm}$]	2622	2.264	2.272
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch	Numerisch
T _{min} / T _{max}	0.3697 / 0.7698	0.5944 / 0.8348	0.6213 / 0.7632
<i>F</i> (000) [e]	1280	1380	1380
Kristallgröße [mm ³]	0.44 × 0.35 × 0.07	0.23 × 0.19 × 0.07	0.42 × 0.16 × 0.14
θ [°]	2.30 ... 28.16	1.63 ... 26.06	2.66 ... 30.59
Indexbereiche	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Beobachtete Reflexe	26791	25396	38406
Unabhängige Reflexe	12307	11664	17618
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5380	4596	5883
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 28.16^\circ$; 91.2%	$\theta = 26.06^\circ$; 92.4%	$\theta = 30.59^\circ$; 90%
Daten/Restraints/Parameter	12307 / 0 / 559	11664 / 0 / 578	17618 / 42 / 622
Goodness of fit	0.656	0.756	0.718
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0362 0.0672	0.0558 0.1193	0.0545 0.1113
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.1079 0.0765	0.1554 0.1416	0.1697 0.1406
Restelektronendichte [$\frac{e}{\text{Å}^3}$]	0.946/-0.878	0.959/-1.131	2.010/-1.091
Gewichtungsfaktoren	w ₁ = 0.0232	w ₁ = 0.0550	w ₁ = 0.0462

Verbindung	1c	2	3
Bezeichnung	TZE30	TZE54	TZE103
Summenformel	C ₅₉ H ₁₀₉ Ga ₃ I ₂ N ₆ O ₂	C ₃₀ H ₆₃ Ga ₃ I ₂ N ₆	C ₄₁ H ₈₅ Ga ₃ I ₂ N ₆ O ₂
Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1397.48	970.82	1157.11
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n	P $\bar{1}$	C 2/c
<i>a</i> [Å]	13.486(3)	9.800(2)	20.828(4)
<i>b</i> [Å]	22.613(5)	10.173(2)	12.199(2)
<i>c</i> [Å]	21.158(4)	23.915(5)	22.274(5)
α [°]	90.00	80.82(3)	90.00
β [°]	90.95(3)	78.23(3)	107.02(3)
γ [°]	90.00	61.33(3)	90.00
Zellvolumen [Å ³]	6451(2)	2042.7(7)	5411.8(19)
<i>Z</i>	4	2	4
Dichte (berechnet) [$\frac{g}{cm^3}$]	1.439	1.578	1.420
μ (Mo K α) [$\frac{1}{mm}$]	2.244	3.501	2.658
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch	Numerisch
T _{min} / T _{max}	0.3763 / 0.4323	0.5198 / 0.7485	0.3390 / 0.5655
<i>F</i> (000) [e]	2880	968	2352
Kristallgröße [mm ³]	0.52 × 0.51 × 0.51	0.26 × 0.20 × 0.09	0.42 × 0.29 × 0.25
θ [°]	1.99 ... 25.99	2.29 ... 26.07	2.94 ... 30.47
Indexbereiche	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 29 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Beobachtete Reflexe	37090	16095	31725
Unabhängige Reflexe	11096	7460	8162
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5738	3491	3821
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 25.99^\circ$; 87.6%	$\theta = 26.07^\circ$; 92%	$\theta = 30.47^\circ$; 99%
Daten/Restraints/Parameter	11096 / 0 / 649	7460 / 0 / 391	8162 / 0 / 259
Goodness of fit	0.945	0.737	0.896
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0763 0.1728	0.0443 0.0904	0.0790 0.2184
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.1445 0.1997	0.1131 0.1036	0.1374 0.2577
Restelektronendichte [$\frac{e}{\text{Å}^3}$]	1.136/-0.807	0.803/-0.773	1.376/-2.511
Gewichtungsfaktoren	w ₁ = 0.1013	w ₁ = 0.0379	w ₁ = 0.1620

Verbindung	4	5	6
Bezeichnung	TZE55	TZE83	TZE40
Summenformel	$C_{66}H_{123}Ga_3IN_7O_3$	$C_{53}H_{99}Ga_3N_6$	$C_{26}H_{37}GaIN_2$
Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1398.77	1029.54	574.20
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Cc	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	13.184(3)	12.634(3)	10.364(2)
<i>b</i> [Å]	30.314(6)	20.821(4)	17.629(4)
<i>c</i> [Å]	17.950(4)	21.296(4)	15.399(3)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	95.17(3)	90.57(3)	107.90(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	7145(2)	5601.7(19)	2677.3(9)
<i>Z</i>	4	4	4
Dichte (berechnet) [$\frac{g}{cm^3}$]	1.300	1.221	1.425
μ (Mo K α) [$\frac{1}{mm}$]	1.601	1.470	2.195
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch	Numerisch
T_{min} / T_{max}	0.5012 / 0.8727	0.7026 / 0.8234	0.5928 / 0.6829
<i>F</i> (000) [e]	2952	2208	1164
Kristallgröße [mm ³]	0.26 × 0.20 × 0.09	0.27 × 0.26 × 0.16	0.33 × 0.22 × 0.19
θ [°]	1.76 ... 24.26	2.49 ... 28.17	2.37 ... 26.07
Indexbereiche	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -34 ≤ <i>k</i> ≤ 33 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Beobachtete Reflexe	23360	54075	21208
Unabhängige Reflexe	10854	13382	5269
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4701	4061	3806
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 24.26^\circ$; 98.6%	$\theta = 28.17^\circ$; 97.3%	$\theta = 26.07^\circ$; 99.4%
Daten/Restraints/Parameter	10854 / 40 / 721	13382 / 0 / 563	5269 / 0 / 271
Goodness of fit	0.769	0.780	0.880
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0676 0.1358	0.0611 0.1179	0.0295 0.0621
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.1440 0.1640	0.1995 0.1617	0.0466 0.0650
Restelektronendichte [$\frac{e}{\text{Å}^3}$]	1.612/-0.845	0.688/-0.555	0.531/-0.392
Gewichtungsfaktoren	$w_1 = 0.0324$	$w_1 = 0.0491$	$w_1 = 0.0355$

Verbindung	6a	7	8
Bezeichnung	TZE29	TZE78	TZE53
Summenformel	C ₆₀ H ₉₀ Ga ₂ I ₂ N ₄ O ₂	C ₂₈ H ₅₀ Ga ₂ I ₂ N ₄	C ₃₀ H ₅₆ Ga ₂ N ₄
Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1292.60	835.96	612.23
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.847(2)	8.7386(17)	8.5840(17)
<i>b</i> [Å]	12.842(3)	10.822(2)	8.9124(18)
<i>c</i> [Å]	22.349(5)	18.487(4)	10.616(2)
α [°]	96.71(3)	74.69(3)	86.33(3)
β [°]	91.80(3)	89.98(3)	88.81(3)
γ [°]	101.27(3)	87.17(3)	87.95(3)
Zellvolumen [Å ³]	3027.5(11)	1684.0(6)	809.9(3)
<i>Z</i>	2	2	1
Dichte (berechnet) [$\frac{g}{cm^3}$]	1.418	1.649	1.255
μ (Mo K α) [$\frac{1}{mm}$]	1.952	3.455	1.686
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch	Numerisch
T _{min} / T _{max}	0.6121 / 0.9182	0.5052 / 0.8229	0.4032 / 0.8305
<i>F</i> (000) [e]	1324	828	326
Kristallgröße [mm ³]	0.43 × 0.08 × 0.04	0.41 × 0.11 × 0.06	0.56 × 0.53 × 0.11
θ [°]	1.92 ... 26.01	2.28 ... 28.05	2.29 ... 26.13
Indexbereiche	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Beobachtete Reflexe	23545	15892	6378
Unabhängige Reflexe	11042	7485	2952
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3830	2722	1810
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 26.01^\circ$; 92.6%	$\theta = 28.05^\circ$; 91.4%	$\theta = 26.13^\circ$; 91.6%
Daten/Restraints/Parameter	11042 / 6 / 631	7485 / 0 / 327	2952 / 0 / 163
Goodness of fit	0.648	0.647	1.271
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0455 0.0737	0.0414 0.0771	0.1390 0.3572
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.1546 0.0912	0.1423 0.0921	0.1756 0.3811
Restelektronendichte [$\frac{e}{\text{Å}^3}$]	0.733/-0.843	1.068/-1.081	3.412/-1.423
Gewichtungsfaktoren	w ₁ = 0.0176	w ₁ = 0.0257	w ₁ = 0.2000

Verbindung	9	10	11
Bezeichnung	TZE109	TZE93	TZE102
Summenformel	C ₂₂ H ₄₆ Ga ₂ I ₂ N ₄	C ₄₂ H ₈₀ Ga ₄ I ₄ N ₄ O ₂	C ₁₇ H ₃₁ GaI ₂ N ₂
Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	759.87	1459.58	586.96
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C 2/c	P $\bar{1}$	C 2/c
<i>a</i> [Å]	26.272(5)	9.3194(19)	27.952(6)
<i>b</i> [Å]	8.4863(17)	9.7462(19)	10.316(2)
<i>c</i> [Å]	17.747(4)	15.442(3)	17.640(4)
α [°]	90.00	100.11(3)	90.00
β [°]	128.20(3)	90.05(3)	123.05(3)
γ [°]	90.00	98.76(3)	90.00
Zellvolumen [Å ³]	3109.6(11)	1364.1(5)	4263.4(15)
<i>Z</i>	4	1	8
Dichte (berechnet) [$\frac{g}{cm^3}$]	1.623	1.777	1.829
μ (Mo K α) [$\frac{1}{mm}$]	3.733	4.251	4.187
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch	Numerisch
T _{min} / T _{max}	0.4015 / 0.7862	0.2502 / 0.5297	0.2492 / 0.5350
<i>F</i> (000) [e]	1496	712	2272
Kristallgröße [mm ³]	0.34 × 0.20 × 0.07	0.49 × 0.35 × 0.16	0.45 × 0.18 × 0.16
θ [°]	2.59 ... 30.46	2.62 ... 30.31	2.29 ... 28.00
Indexbereiche	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 37 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 36 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Beobachtete Reflexe	18134	16154	20006
Unabhängige Reflexe	4674	7413	5052
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3039	3961	3457
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 30.46^\circ$; 99%	$\theta = 30.31^\circ$; 90.7%	$\theta = 28.00^\circ$; 98.1%
Daten/Restraints/Parameter	4674 / 0 / 136	7413 / 0 / 253	5052 / 0 / 199
Goodness of fit	0.869	0.921	0.937
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0365 0.0808	0.0483 0.1189	0.0432 0.1044
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.0652 0.0920	0.1023 0.1379	0.0668 0.1122
Restelektronendichte [$\frac{e}{\text{Å}^3}$]	1.351/-1.338	2.100/-1.601	1.159/-1.101
Gewichtungsfaktoren	w ₁ = 0.0479	w ₁ = 0.0722	w ₁ = 0.0572

Verbindung	12	13	14
Bezeichnung	TZE104	TZE125	TZE19
Summenformel	C ₂₅ H ₄₉ GaN ₂	C ₁₁ H ₂₃ GaI ₂ N ₂	C ₁₇ H ₃₈ GaLiN ₂
Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	447.38	506.83	347.15
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C 2/c	P 2 ₁ /n	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	18.439(4)	13.761(3)	9.4669(19)
<i>b</i> [Å]	10.864(2)	10.060(2)	9.4938(19)
<i>c</i> [Å]	26.750(5)	14.086(3)	12.092(2)
α [°]	90.00	90.00	96.29(3)
β [°]	104.51(3)	118.56(3)	100.78(3)
γ [°]	90.00	90.00	104.20(3)
Zellvolumen [Å ³]	5187.6(18)	1712.8(6)	1021.1(4)
<i>Z</i>	8	4	2
Dichte (berechnet) [$\frac{g}{cm^3}$]	1.146	1.966	1.129
μ (Mo K α) [$\frac{1}{mm}$]	1.073	5.194	1.344
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch	Numerisch
T _{min} / T _{max}	0.7279 / 0.8174	0.2037 / 0.2858	0.6942 / 0.9206
<i>F</i> (000) [e]	1952	960	376
Kristallgröße [mm ³]	0.35 × 0.33 × 0.21	0.45 × 0.33 × 0.32	0.32 × 0.29 × 0.07
θ [°]	2.53 ... 30.39	2.61 ... 30.37	1.74 ... 23.25
Indexbereiche	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -37 ≤ <i>l</i> ≤ 37	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Beobachtete Reflexe	21404	19721	6001
Unabhängige Reflexe	6115	5038	2758
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4183	3145	2105
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 30.39^\circ$; 77.9%	$\theta = 30.37^\circ$; 97.4%	$\theta = 23.25^\circ$; 93.7%
Daten/Restraints/Parameter	6115 / 0 / 253	5038 / 0 / 145	2758 / 0 / 206
Goodness of fit	0.865	1.055	1.187
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0281 0.0619	0.0508 0.1390	0.1128 0.3173
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.0531 0.0678	0.0815 0.1464	0.1339 0.3271
Restelektronendichte [$\frac{e}{\text{Å}^3}$]	0.336/-0.407	1.962/-2.250	2.012/-0.758
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0378	w1 = 0.0670	w1 = 0.0970 w2 = 18.115

Verbindung	15	16	17
Bezeichnung	TZE108	TZE20	TZE26
Summenformel	C ₃₂ H ₆₈ Ga ₄ I ₂ N ₈	C ₇₃ H ₁₃₆ Ga ₄ I ₃ N ₈	C ₃₅ H ₅₈ Cl ₄ Ga ₂ N ₅
Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1097.62	1785.48	830.10
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	13.050(3)	24.143(5)	12.994(3)
<i>b</i> [Å]	13.003(3)	13.837(3)	14.685(3)
<i>c</i> [Å]	14.090(3)	26.550(5)	20.673(4)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	102.18(3)	110.46(3)	98.89(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	2337.1(8)	8310(3)	3897.5(13)
<i>Z</i>	2	4	4
Dichte (berechnet) [$\frac{g}{cm^3}$]	1.560	1.427	1.415
μ (Mo K α) [$\frac{1}{mm}$]	3.631	2.439	1.688
Absorptionskorrektur	Numerisch	Sphere	Numerisch
T _{min} / T _{max}	0.4390 / 0.5490	0.8030 / 0.8040	0.5947 / 0.7552
<i>F</i> (000) [e]	1092	3652	1732
Kristallgröße [mm ³]	0.24 × 0.23 × 0.20	0.2 × 0.1 × 0.05	0.45 × 0.22 × 0.18
θ [°]	2.49 ... 29.00	1.64 ... 23.50	2.11 ... 28.19
Indexbereiche	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Beobachtete Reflexe	24448	48128	37753
Unabhängige Reflexe	6215	11771	8833
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3667	5932	6359
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 29.00^\circ$; 99.9%	$\theta = 23.50^\circ$; 95.7%	$\theta = 28.19^\circ$; 92.1%
Daten/Restraints/Parameter	6215 / 0 / 208	11771 / 0 / 793	8833 / 0 / 415
Goodness of fit	0.868	0.687	0.861
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0424 0.0886	0.0353 0.0556	0.0277 0.0610
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.0916 0.1013	0.0901 0.0648	0.0468 0.0647
Restelektronendichte [$\frac{e}{\text{Å}^3}$]	1.059/-1.520	0.598/-0.412	0.459/-0.550
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0464	w1 = 0.0118	w1 = 0.0279

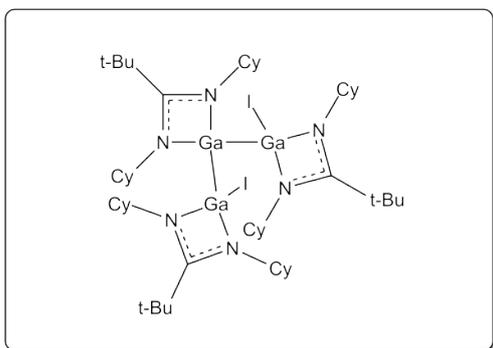
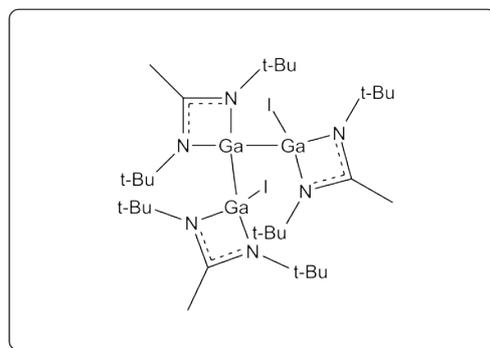
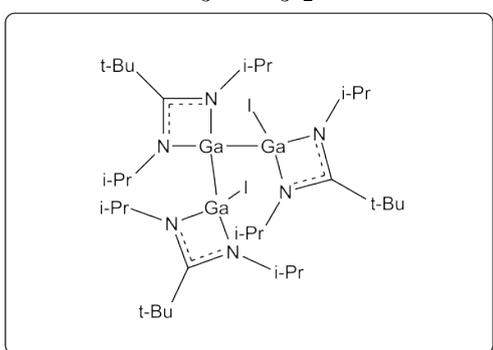
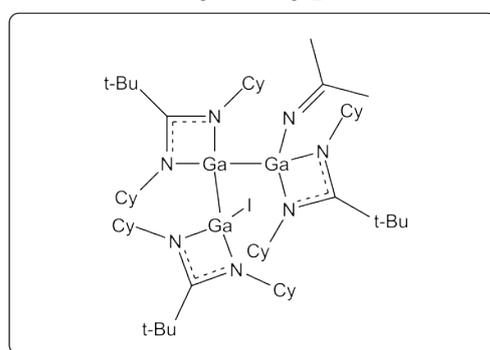
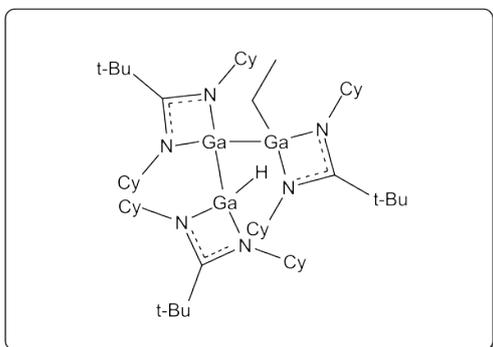
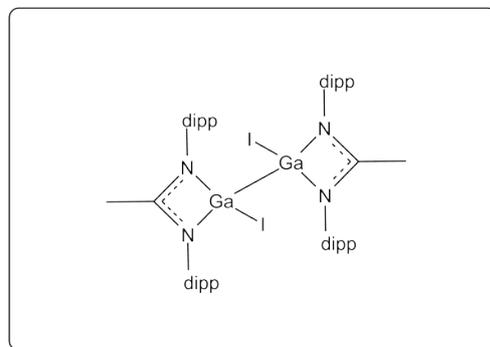
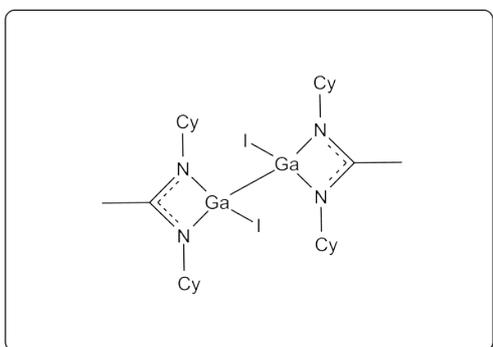
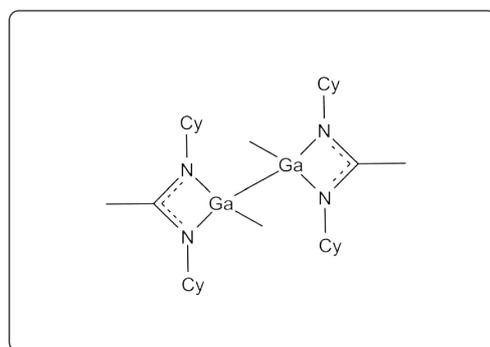
Verbindung	18	19	20
Bezeichnung	TZE36	AM1	TZE90
Summenformel	C ₅₉ H ₉₅ Ga ₃ I ₄ N ₈	C ₁₆ H ₂₀ LiN ₃ O	C ₅₇ H ₅₃ GaN ₉
Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	1633.19	277.29	933.80
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	P $\bar{1}$	C 2/c
<i>a</i> [Å]	14.868(3)	9.1016(18)	20.057(4)
<i>b</i> [Å]	30.658(6)	10.186(2)	17.270(4)
<i>c</i> [Å]	15.652(3)	18.163(4)	15.328(3)
α [°]	90.00	92.24(3)	90.00
β [°]	112.90(3)	98.27(3)	109.62(3)
γ [°]	90.00	103.79(3)	90.00
Zellvolumen [Å ³]	6572(2)	1613.6(6)	5000.9(17)
<i>Z</i>	4	4	4
Dichte (berechnet) [$\frac{g}{cm^3}$]	1.651	1.141	1.240
μ (Mo K α) [$\frac{1}{mm}$]	3.141	0.072	0.597
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch	Numerisch
T _{min} / T _{max}	0.2515 / 0.3520	0.9756 / 0.9920	0.8579 / 0.9366
<i>F</i> (000) [e]	3240	592	1956
Kristallgröße [mm ³]	0.76 × 0.41 × 0.40	0.44 × 0.29 × 0.11	0.26 × 0.19 × 0.18
θ [°]	1.94 ... 26.15	2.71 ... 30.51	2.75 ... 30.54
Indexbereiche	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -37 ≤ <i>k</i> ≤ 37 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Beobachtete Reflexe	52559	19380	29826
Unabhängige Reflexe	12532	8891	7579
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9530	2769	4146
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 26.15^\circ$; 95.4%	$\theta = 30.51^\circ$; 90.4%	$\theta = 30.54^\circ$; 99.1%
Daten/Restraints/Parameter	12532 / 15 / 667	8891 / 0 / 380	7579 / 0 / 308
Goodness of fit	0.918	0.762	0.831
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0384 0.0910	0.0641 0.1467	0.0442 0.0911
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.0518 0.0957	0.1897 0.1830	0.0993 0.1060
Restelektronendichte [$\frac{e}{\text{Å}^3}$]	1.706/-1.621	0.458/-0.298	0.501/-0.502
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0660	w1 = 0.0839	w1 = 0.0425

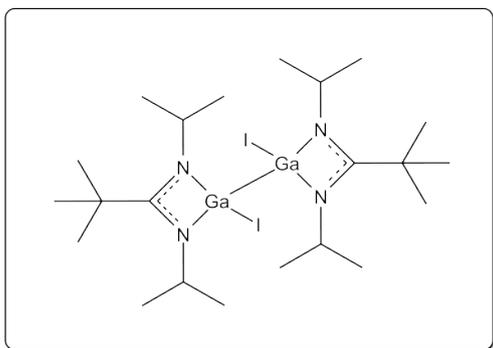
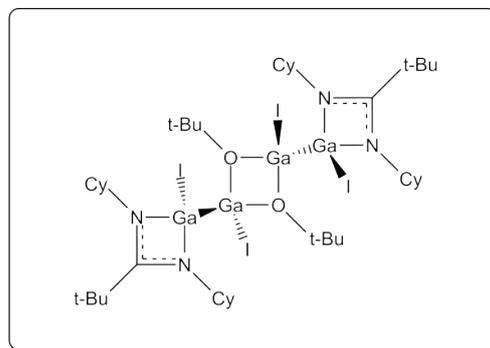
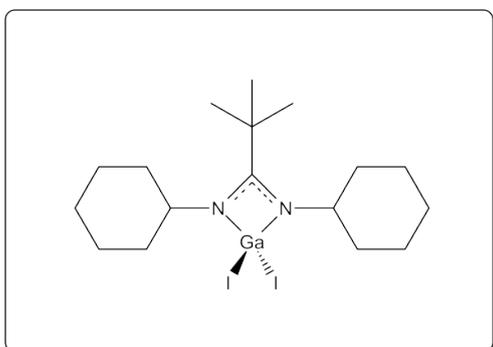
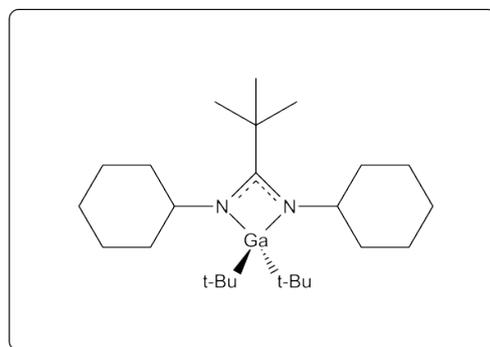
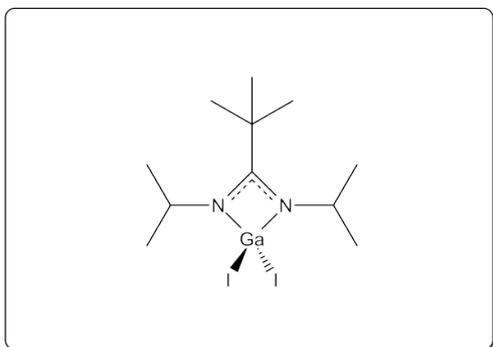
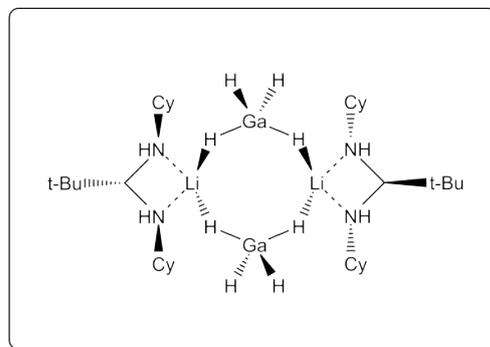
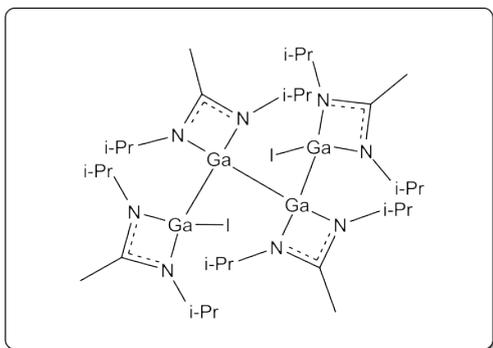
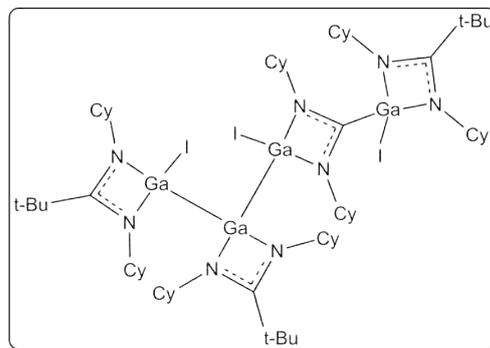
Verbindung	21	22	23
Bezeichnung	TZE33	TZE63	TZE44
Summenformel	C ₅₂ H ₇₄ Li ₂ N ₄	C ₆₄ H ₉₉ KN ₄ O ₃	C ₁₀ H ₂₃ IN ₂
Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	769.03	1011.57	298.20
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 2/c	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	21.787(4)	17.537(4)	10.377(2)
<i>b</i> [Å]	10.751(2)	16.946(3)	13.252(3)
<i>c</i> [Å]	20.731(4)	21.850(4)	11.184(2)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	93.90(3)	108.06(3)	111.72(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	4844.6(17)	6173(2)	1428.8(5)
<i>Z</i>	4	4	4
Dichte (berechnet) [$\frac{g}{cm^3}$]	1.054	1.088	1.386
μ (Mo K α) [$\frac{1}{mm}$]	0.060	0.131	2.211
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch	Numerisch
T _{min} / T _{max}	0.9839 / 0.9949	0.9496 / 0.9736	0.6291 / 0.7972
<i>F</i> (000) [e]	1680	2216	600
Kristallgröße [mm ³]	0.37 × 0.18 × 0.09	0.59 × 0.37 × 0.36	0.25 × 0.22 × 0.10
θ [°]	1.89 ... 26.13	1.71 ... 24.13	2.29 ... 26.07
Indexbereiche	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Beobachtete Reflexe	37994	39511	11256
Unabhängige Reflexe	9572	9397	2674
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2352	4265	1543
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 26.13^\circ$; 99.2%	$\theta = 24.13^\circ$; 95.5%	$\theta = 26.07^\circ$; 94.3%
Daten/Restraints/Parameter	9572 / 0 / 523	9397 / 0 / 665	2674 / 0 / 118
Goodness of fit	0.681	0.748	0.880
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0560 0.1087	0.0453 0.0941	0.0506 0.1264
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.2146 0.1486	0.1105 0.1075	0.0870 0.1419
Restelektronendichte [$\frac{e}{\text{Å}^3}$]	0.621/-0.262	0.263/-0.223	2.348/-0.898
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0448	w1 = 0.0497	w1 = 0.0872

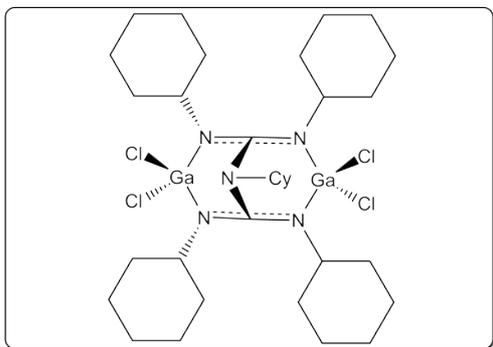
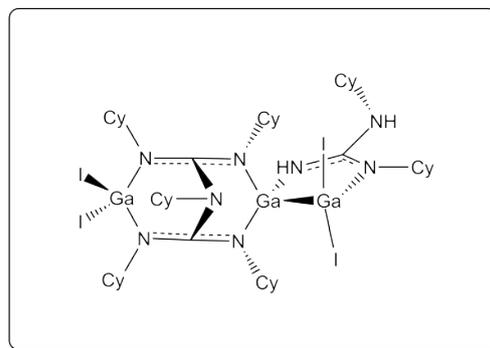
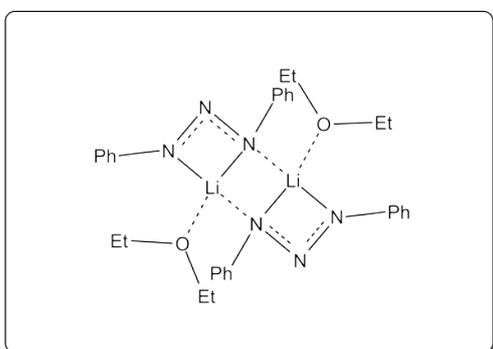
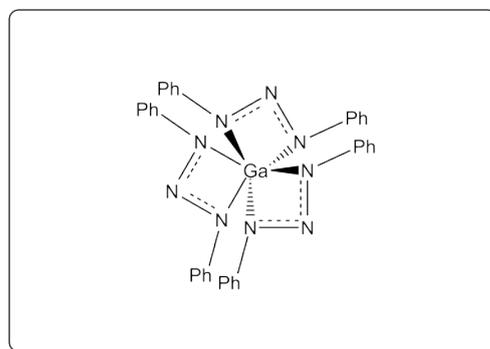
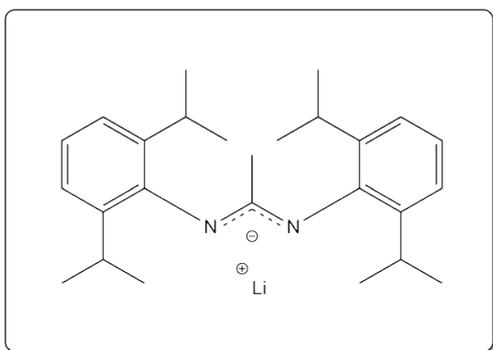
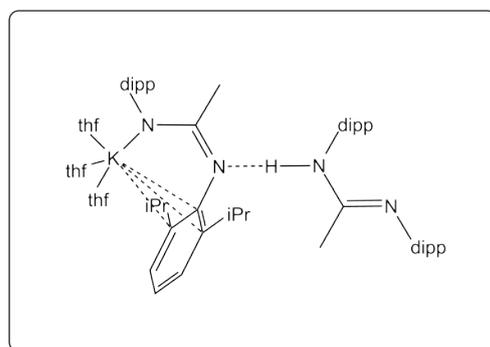
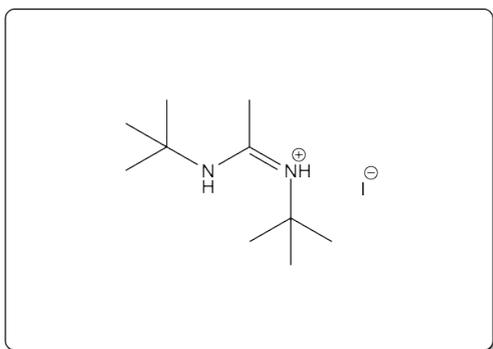
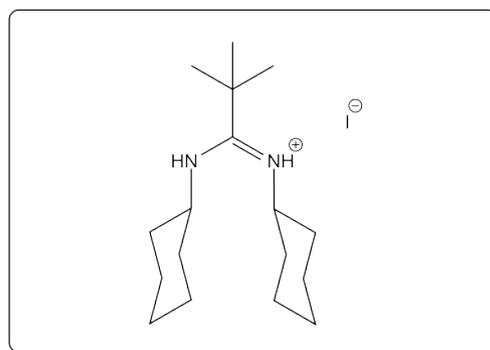
Verbindung	24	25
Bezeichnung	TZE72	TZE47
Summenformel	C ₂₁ H ₄₁ IN ₂ O	C ₁₈ H ₃₃ F ₃ N ₂ O ₃ S
Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]	464.46	414.52
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	9.2614(19)	9.790(2)
<i>b</i> [Å]	14.966(3)	11.777(2)
<i>c</i> [Å]	16.975(3)	17.739(4)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	94.17(3)	90.50(3)
γ [°]	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	2346.7(8)	2045.1(7)
<i>Z</i>	4	4
Dichte (berechnet) [$\frac{g}{cm^3}$]	1.315	1.346
μ (Mo K α) [$\frac{1}{mm}$]	1.375	0.206
Absorptionskorrektur	Numerisch	Numerisch
T _{min} / T _{max}	0.8080 / 0.9300	0.9015 / 0.9289
<i>F</i> (000) [e]	968	888
Kristallgröße [mm ³]	0.20 × 0.10 × 0.07	0.50 × 0.46 × 0.44
θ [°]	1.82 ... 24.22	2.88 ... 30.54
Indexbereiche	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Beobachtete Reflexe	15144	24039
Unabhängige Reflexe	3762	5942
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1829	4493
Vollständigkeit der Daten	$\theta = 24.22^\circ$; 99.2%	$\theta = 30.54^\circ$; 95%
Daten/Restraints/Parameter	3762 / 0 / 226	5942 / 0 / 244
Goodness of fit	0.700	1.039
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0404 0.0700	0.0367 0.0970
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	0.1034 0.0801	0.0505 0.1015
Restelektronendichte [$\frac{e}{\text{Å}^3}$]	0.436/-0.340	0.359/-0.384
Gewichtungsfaktoren	w1 = 0.0150	w1 = 0.0635

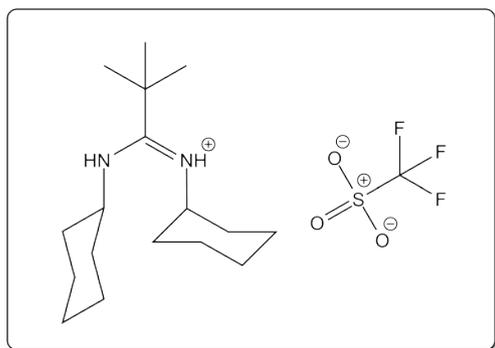
Anhang D

Verbindungsübersicht


 $\text{Ga}_3\text{Dcna}_3\text{I}_2$ **1**

 $\text{Ga}_3\text{Dtbea}_3\text{I}_2$ **2**

 $\text{Ga}_3\text{Dipna}_3\text{I}_2$ **3**

 $\text{Ga}_3\text{Dcna}_3\text{INCMe}_2$ **4**

 $\text{Ga}_3\text{Dcna}_3\text{HEt}$ **5**

 $\text{Ga}_2\text{Dippea}_2\text{I}_2$ **6**

 $\text{Ga}_2\text{Dcea}_2\text{I}_2$ **7**

 $\text{Ga}_2\text{Dcea}_2\text{Me}_2$ **8**

Ga₂Dipna₂I₂ **9**(Ga₂DcnaI₂O^tBu)₂ **10**GaDcnaI₂ **11**GaDcna^tBu₂ **12**GaDipnaI₂ **13**LiGaH₄ · (CyNH)₂CH^tBu **14**Ga₄Dipea₄I₂ **15**Ga₄Dcna₃DcfaI₃ **16**


 $\text{Cl}_2\text{Ga}[\text{C}_3(\text{NCy})_5]\text{GaCl}_2$ **17**

 $\text{I}_2\text{Ga}[\text{C}_3(\text{NCy})_5]\text{Ga}[\text{HNC}(\text{NCy})(\text{NHCy})]\text{GaI}_2$
18

 $\text{Li}(\text{PhNNNPh})$ **19**

 $\text{Ga}(\text{PhNNNPh})_3$ **20**

 LiDippea **21**

 $\text{K}(\text{thf})_3\text{Dippea} \cdot \text{HDippea}$ **22**

 $\text{H}_2\text{Dtbea}^+\text{I}^-$ **23**

 $\text{H}_2\text{Dcna}^+\text{I}^-$ **24**



H₂Dtbea⁺CF₃SO₃⁻ **25**

Publikationsliste und Vorträge

Publikationen

1. Synthesis and structure of Tri- and octaindium compounds.
G. Linti, M. Bühler, K. Monakhov, T. Zessin, *Dalton Trans.* **2009**, *38*, 8071.
2. Oxidative Addition Reactions of Element-Hydrogen Bonds with Different Polarities to a Gallium(I) Compound.
A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12114.
3. Mono- and Dinuclear Copper(II) and Iron(III) Complexes of a Tetradentate Bispidine-diacetate Ligand.
P. Comba, L. Daumann, J. Lefebvre, G. Linti, B. Martin, J. Straub, T. Zessin, *Aust. J. Chem.*, **2009**, *62*, 1238.
4. Reduction vs. Metathesis in the Reactions of Bismuth Tribromide with a Bulky Lithium Silanide - An Experimental and Theoretical Study.
K. Monakhov, T. Zessin, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2*, 322.
5. Cubane-Like Bismuth-Iron Cluster: synthesis, X-ray Crystal Structure and Theoretical Characterization of the $[\text{Bi}_4\text{Fe}_8(\text{CO})_{28}]^{4-}$ Anion.
K. Monakhov, T. Zessin, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *20*, 3212.
6. Synthesis, structure and reactions of an amidinate stabilised trigallane.
G. Linti, T. Zessin, *Dalton Trans.* **2011**, DOI: 10.1039/c1dt10209e.
7. Molecular Assemblies Based on Cp^*BiX_2 Units (X = Cl, Br, I): An Experimental and Computational Study.
K. Monakhov, T. Zessin, G. Linti, *Organometallics* **2011**, angenommen.

Vorträge

1. „Amidates of Gallium – A Pathway to Trigallanes“
G. Linti, T. Zessin, *12th International Symposium on Inorganic Ring Systems*,
27. August **2009**, Goa, Indien.
2. „Über Ketten und Cluster des Galliums – Steuerung durch die Substituenten“
G. Linti, T. Zessin, *Weihnachtskolloquium*, 6. Dezember **2010**, Heidelberg,
Deutschland.

Abkürzungsverzeichnis

dipp	2,6-Diisopropylphenyl
Am	Amidinat, $\text{RNC}(\text{R}')\text{NR}^-$
eq	Äquivalent
Dippea	Bis-2,6-diisopropylphenylethylamidinat
Dippfa	Bis-2,6-diisopropylphenylformamidinat
δ	chemische Verschiebung
^t Bu	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Cp	Cyclopentadienyl
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
Dcea	Dicyclohexylethylamidinat
Dcfa	Dicyclohexylformamidinat
Dcna	Dicyclohexylneopentylamidinat
Dipea	Diisopropylethylamidinat
Dipna	Diisopropylneopentylamidinat
Dtbea	Ditertbutylethylamidinat
Et	Ethyl, CH_2CH_3
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapour Deposition
Nacnac	$\text{HCC}(\text{Me})\text{N}(\text{dipp})_2^-$
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarot
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	Methyl, CH_3
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl, C_6H_5
RMSD	Root Mean Square Deviation
SEN	Shared Electron Numbers
THF	Tetrahydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
OTf	Triflat, CH_3SO_3^-

Literatur

- [1] G. N. van Ingen, J. Kapteijn, J. L. Meijering, *Scripta Metallurgica* **1970**, *4*, 733.
- [2] D. Mendelejew, *J. Russ. Ges.* **1869**, *76*, 10.
- [3] L. Meyer, *Lieb. Ann. Suppl.* **1870**, *VII*, 156.
- [4] L. d. Boisbaudran, *C.r.* **1875**, *493*, 1103.
- [5] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107.
- [6] M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, *20*, 860.
- [7] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381.
- [8] A. Schnepf, B. Jee, H. Schnöckel, E. Weckert, A. Meents, D. Lübbert, E. Herrling, B. Pilawa, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7731.
- [9] A. F. Cotton, W. H. Ilsley, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2360.
- [10] M. L. Cole, D. J. Evans, P. C. Junk, M. K. Smith, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 415.
- [11] D. Liguori, R. Centore, Z. Csok, A. Tuzi, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1058.
- [12] H. Hausen, F. Gerstner, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 277.
- [13] M. Terry, L. Mercado, C. Kelley, G. Geoffrey, *Organometallics* **1994**, *13*, 843.
- [14] Y. Zhou, D. Richeson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2448.
- [15] Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1423.

- [16] J. Barker, N. Blacker, P. Phillips, N. Alcock, W. Errington, M. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 431.
- [17] M. Coles, D. Swenson, R. Jordan, V. Y. Junior, *Organometallics* **1997**, *16*, 5183.
- [18] W. Uhl, T. Spies, R. Koch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2385.
- [19] S. Dagorne, V. Y. Jr, R. Jordan, *Organometallics* **1999**, *18*, 4619.
- [20] S. Dagorne, I. Guzei, M. Coles, R. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 274.
- [21] J. Grundy, M. Coles, P. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 178.
- [22] B. Clare, N. Sarker, R. Shoemaker, J. Hagadorn, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1159.
- [23] R. Baker, C. Jones, P. Junk, M. Kloth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3852.
- [24] C. Jones, P. Junk, M. Kloth, M. Cole, A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4482.
- [25] N. Hill, M. Findlater, A. Cowley, *Dalton Trans.* **2005**, *19*, 3229.
- [26] N. Hill, J. Moore, M. Findlater, A. Cowley, *Chem. Commun.* **2005**, *43*, 5462.
- [27] C. Jones, P. Junk, M. Kloth, K. Proctor, A. Stasch, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1592.
- [28] M. Green, P. Mountford, G. Smout, S. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763.
- [29] C. Jones, S. Aldridge, T. Gans-Eichler, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2006**, *45*, 5357.
- [30] G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg, *Molecular Clusters of the Main Group Elements*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2004**, S. 126.
- [31] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, *19*, 3131.
- [32] A. Seifert, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *32*, 5080.
- [33] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 220.
- [34] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 235.
- [35] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 712.
- [36] R. Baker, H. Bettentrup, C. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2446.
- [37] M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, *20*, 860.

- [38] J. Corbett, R. McMullan, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4217.
- [39] G. Gerlach, W. Höhle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 7.
- [40] R. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1857.
- [41] A. Schnepf, C. Doriat, E. Mollhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, *21*, 2111.
- [42] G. Linti, A. Rodig, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1465.
- [43] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, J. Knizek, T. Habereeder, W. Kaim, M. Wanner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *7*, 1719.
- [44] X. Li, Y. Xie, P. Schreiner, K. Gripper, R. Crittendon, C. Campana, H. Schäfer, G. Robinson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3798.
- [45] A. Kempter, C. Gemel, R. Fischer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7279.
- [46] TURBOMOLE V6.1 2009, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [47] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165.
- [48] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- [49] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1995**, *242*, 652.
- [50] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [51] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285.
- [52] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **2004**, *384*, 103.
- [53] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119.
- [54] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1998**, *294*, 143.
- [55] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [56] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33.

- [57] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 550.
- [58] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1978**.
- [59] H. Bent, *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616.
- [60] H. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [61] A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12114.
- [62] K. L. Brown, D. Hall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1843.
- [63] G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1319.
- [64] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761.
- [65] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, *20*, 1991.
- [66] C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2206.
- [67] G. Linti, R. Frey, M. Schmidt, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 958.
- [68] D. S. Brown, A. Decken, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5421.
- [69] W. Uhl, M. Layh, G. Becker, K. W. Klinkhammer, T. Hildenbrand, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1547.
- [70] W. Uhl, A. Jantschak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 263.
- [71] D. Rudolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4952.
- [72] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [73] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1364.
- [74] W. Uhl, A. Jantschak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 263.
- [75] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 246.
- [76] G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.
- [77] G. Linti, A. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1312.
- [78] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **2000**, 1515.
- [79] W. Uhl, I. Hann, R. Wartchow, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 417.

- [80] W. Uhl, A. El-Hamdan, A. Lawerenz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 1056.
- [81] J. T. Leman, A. R. Barron, J. W. Ziller, R. M. Kren, *Polyhedron* **1989**, 8, 1909.
- [82] M. L. Cole, A. J. Davies, C. Jones, P. C. Junk, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3093.
- [83] M. L. Cole, A. J. Davies, C. Jones, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2005**, 29, 1404–1408.
- [84] M. L. Cole, A. J. Davies, C. Jones, P. C. Junk, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2508–2518.
- [85] M. L. Cole, P. C. Junk, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 666, Special issue in Honor of Professor Jerry Atwood, 55–62.
- [86] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112.
- [87] H. Shoukang, S. Gambarotta, C. Bensimon, J. J. H. Edema, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 213, 65.
- [88] C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, C.-H. Yen, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9933.
- [89] R. D. Simpson, W. J. Marshall, *Organometallics* **1997**, 16, 3719.
- [90] A. E. Finholt, A. C. J. Bond, S. H. I, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1199.
- [91] K. Fredenhagen, G. Cadenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 158, 249.
- [92] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Koöhn, P. A. Procopiu, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, PMID: 18620384, 7366–7376.
- [93] S. C. D. Sanctis, L. Toniolo, T. Boschi, G. Deganello, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 12, 251.

Eidesstattliche Erklärung gemäß § 8 Abs. 3 b) und c) der Promotionsordnung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich erkläre weiterhin, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 14. April 2011

Thomas Zessin