

# **Untersuchungen zu Oligogallanen mit Gruppe 15 Substituenten**

## **INAUGURAL-DISSERTATION**

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

vorgelegt von  
Dipl. Chem. Marc Herrmann  
aus Mannheim

**2012**



# **Untersuchungen zu Oligogallanen mit Gruppe 15 Substituenten**

## **INAUGURAL-DISSERTATION**

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

**2012**

Gutachter:

Prof. Dr. Gerald Linti

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg-Himmel

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 2012



*„Ich glaube nicht an die Freiheit des Willens. Schopenhauers Wort: Der Mensch kann wohl tun, was er will, aber er kann nicht wollen, was er will begleitet mich in allen Lebenslagen und versöhnt mich mit den Handlungen der Menschen, auch wenn sie mir recht schmerzlich sind. Diese Erkenntnis von der Unfreiheit des Willens schützt mich davor, mich selbst und die Mitmenschen als handelnde und urteilende Individuen allzu ernst zu nehmen und den guten Humor zu verlieren.“*



---

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

---

„Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift im Zeitraum von Mai 2009 bis September 2012 am Anorganisch-Chemischen-Institut der Universität Heidelberg unter der Anleitung von Prof. Dr. Gerald Linti selbstständig angefertigt habe 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.“

Mannheim, den 30.09.2012

---

Marc Herrmann



---

## Danksagung

---

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Gerald Linti dafür danken, dass er mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat, sowohl in Bezug auf die interessante Themenstellung, als auch die ausgezeichnete Betreuung während der Durchführung. Bei Fragen und Problemen stand seine Tür stets geöffnet für anregende Diskussionen, auch über das Fachliche hinaus.

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

Ich möchte allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für zahlreiche gehaltvolle Gespräche und Diskussionen danken, die mir stets die Motivation erhalten haben, mir Denkanstöße und Anregungen gaben, ebenso wie die Unterstützung beim Erlernen der Feinheiten beim quantenchemischen Rechnen wie auch dem Lösen und Verfeinern von Röntgenstrukturen. An dieser Stelle möchte ich besonders Dr. Thomas Zessin erwähnen und meinen Kollegen Dominik Scheid, mit dem ich drei harmonische Jahre das Labor geteilt habe und dabei auch eine Freundschaft entstanden ist, die ich auch weiterhin aufrecht erhalten möchte. Nicht zu vergessen Julian Anton, den ich zuerst als Forschungspraktikanten kennen lernte, er dann seine Diplomarbeit und schließlich die Promotion im Arbeitskreis antrat und von dem ich auch den einen oder anderen wertvollen Tipp erhielt.

Ohne Bürokratie geht es leider auch hier nicht, und diese Aufgabe haben Frau Karin Stelzer und Marlies von Schönebeck-Schilli stets freundlich und korrekt erledigt. Vielen Dank hierfür.

Allen Forschungspraktikanten, Diplomern oder Bachelorn danke ich entweder für die Unterstützung im Labor, die Kameradschaft beim Sport nach Feierabend oder einfach für die schöne Zeit bei uns im Labor. Namentlich nennen möchte ich an dieser Stelle Michael Großhauser, Bettina Burk, Philipp Siebenbürger und Louis Temgoua.

Für das Korrekturlesen bin ich Dr. Thomas Zessin und meiner Mutter Brigitte zu großem Dank verpflichtet.

Nicht zuletzt geht ein großes Danke an alle Mitglieder des AK Comba, die unseren Arbeitskreis stets integriert haben und für zahlreiche gute Zeiten während und nach der Arbeit.

Und wie auch schon zu meinem Diplom danke ich von ganzem Herzen meiner Familie, von der ich weiß, dass sie zu jeder Zeit bedingungslos und selbstlos hinter mir steht und mich unterstützt, wo immer es ihr möglich ist.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abstract .....                                                                                                                  | 1  |
| Gesamtübersicht .....                                                                                                           | 2  |
| Abkürzungsverzeichnis .....                                                                                                     | 3  |
| 1. Einleitung.....                                                                                                              | 4  |
| 1.1 Subvalente Galliumquellen.....                                                                                              | 4  |
| 1.2 Zweiwertige Galliumhalogenide .....                                                                                         | 5  |
| 1.3 Einwertige Galliumhalogenide .....                                                                                          | 6  |
| 1.4 Gallium-Phosphor-Verbindungen.....                                                                                          | 6  |
| 1.5 Gallium-Stickstoff-Verbindungen .....                                                                                       | 11 |
| 1.5.1 Amidinate.....                                                                                                            | 14 |
| 2. Phosphorhaltige Galliumverbindungen .....                                                                                    | 19 |
| 2.1 Digallane.....                                                                                                              | 19 |
| 2.1.1 Synthese von $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{P}(\text{tBu}^t\text{BuPh})]_2$ (Toluol) (38) .....                             | 19 |
| 2.1.2 Synthese von $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{P}(\text{tBu})_2\text{Ph}]_2$ (41) .....                                        | 25 |
| 2.2 Trigallane.....                                                                                                             | 31 |
| 2.2.1 Synthese von $\text{Ga}_3\text{I}[\text{P}_4(\text{tBu})_8]$ (43).....                                                    | 31 |
| 2.3 Tetragallane .....                                                                                                          | 37 |
| 2.3.1 Synthese von $\text{Ga}_4\text{P}_8\text{Ph}_{16}$ (THF) (45).....                                                        | 38 |
| 3. Stickstoffhaltige Galliumverbindungen.....                                                                                   | 45 |
| 3.1 Digallane.....                                                                                                              | 45 |
| 3.1.1 Synthese von $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{HN}(\text{Et})_2]_2$ (47).....                                                  | 45 |
| 3.2 Amidinate .....                                                                                                             | 50 |
| 3.2.1 Synthese von $\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2\text{GaCl}_2$ (49).....                                                      | 50 |
| 3.2.2 Synthese von $\text{Ga}_2\text{I}_2[\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (50) .....                                         | 56 |
| 3.2.3 Synthese von $\text{Ga}_2[\text{PhCN}_2(\text{Et})_2]_6$ (THF) (52).....                                                  | 61 |
| 4. Weitere galliumhaltige Verbindungen.....                                                                                     | 68 |
| 4.1 Metathese via Grignard Reaktion .....                                                                                       | 68 |
| 4.1.1 Synthese von $(\text{TrippGaBr}_3)_2[\text{Mg}(\text{THF})_6]$ (54) .....                                                 | 68 |
| 5. Reduktion und Clusterbau mit Collman's Reagenz.....                                                                          | 74 |
| 5.1 Synthese von $[\text{FeO}_6(\text{PPh}_2)_6(\text{O}_2\text{SiMe}_2)_3][\text{GaCl}_4]_2$ (56).....                         | 75 |
| 5.1.2 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{FeO}_6(\text{PPh}_2)_6(\text{O}_2\text{SiMe}_2)_3]^{2+}[\text{GaCl}_4]^-_2$ (56) ..... | 76 |
| 5.1.3 Quantenchemische Berechnungen an 56 .....                                                                                 | 79 |
| 6. Zusammenfassung .....                                                                                                        | 81 |
| 7. Experimenteller Teil .....                                                                                                   | 84 |

|        |                                                                                                                                            |     |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.1    | Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden .....                                                                            | 84  |
| 7.1.1  | „GaI“ <sup>[19]</sup> .....                                                                                                                | 86  |
| 7.1.2  | Lithium- <i>tert</i> -Butylphenylphosphid .....                                                                                            | 86  |
| 7.1.3  | <i>tert</i> -Butyl-Magnesiumchlorid <sup>[135]</sup> .....                                                                                 | 87  |
| 7.1.4  | <i>tert</i> -Butyl-Phenyl-Phosphan <sup>[136]</sup> .....                                                                                  | 87  |
| 7.1.5  | Lithium- <i>tert</i> -Butyl-Phenyl-Phosphid .....                                                                                          | 88  |
| 7.1.6  | Ga <sub>2</sub> I <sub>4</sub> [P(Ph <sup>n</sup> Bu <sup>t</sup> Bu)] <sub>2</sub> .....                                                  | 89  |
| 7.1.7  | <i>di</i> - <sup>n</sup> -Butyl-Phenyl-Phosphan <sup>[137]</sup> .....                                                                     | 90  |
| 7.1.8  | Ga <sub>2</sub> I <sub>4</sub> [P(Ph <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> .....                                                    | 90  |
| 7.1.9  | <i>di-tert</i> -Butyl-Phosphorchlorid <sup>[135,138]</sup> .....                                                                           | 91  |
| 7.1.10 | <i>di-tert</i> -Butyl-Phosphan <sup>[135,138]</sup> .....                                                                                  | 91  |
| 7.1.11 | Lithium- <i>di-tert</i> -Butyl-Phosphid <sup>[135]</sup> .....                                                                             | 92  |
| 7.1.12 | Ga <sub>3</sub> P <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>8</sub> I .....                                                                        | 93  |
| 7.1.13 | Lithium- <i>di</i> -Phenyl-Phosphid <sup>[139-141]</sup> .....                                                                             | 94  |
| 7.1.14 | Ga <sub>4</sub> P <sub>8</sub> Ph <sub>16</sub> .....                                                                                      | 94  |
| 7.1.15 | Lithium-Diethyl-Amid .....                                                                                                                 | 95  |
| 7.1.16 | MeCN(Et <sub>2</sub> )NLi .....                                                                                                            | 96  |
| 7.1.17 | Ga <sub>2</sub> I <sub>4</sub> (NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....                                                                      | 96  |
| 7.1.18 | Lithium-Hexamethyl- <i>di</i> -Silazanid <sup>[142]</sup> .....                                                                            | 97  |
| 7.1.19 | PhCN <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Li <sup>[99,143]</sup> .....                                                           | 98  |
| 7.1.20 | PhCN <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GaCl <sub>2</sub> .....                                                                | 98  |
| 7.1.21 | Ga <sub>2</sub> I <sub>2</sub> [PhCN <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....                                                | 99  |
| 7.1.22 | PhCN(Et <sub>2</sub> )NLi .....                                                                                                            | 100 |
| 7.1.23 | Ga <sub>2</sub> [PhCN <sub>2</sub> (Et) <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> .....                                                                  | 100 |
| 7.1.24 | GaI <sub>3</sub> .....                                                                                                                     | 101 |
| 7.1.25 | Triisopropyl-Phenyl-Magnesium-Bromid <sup>[110]</sup> .....                                                                                | 101 |
| 7.1.26 | (TrippGaBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [Mg(THF) <sub>6</sub> ] .....                                                                       | 102 |
| 7.1.27 | Mesityl-Magnesium-Bromid <sup>[144,145]</sup> .....                                                                                        | 103 |
| 7.1.28 | <i>di</i> -Mesityl-Gallium-Chlorid .....                                                                                                   | 104 |
| 7.1.29 | FeO <sub>6</sub> (PPh <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (GaCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ..... | 105 |
| 8.     | Literaturverzeichnis .....                                                                                                                 | 106 |
| 9.     | Kristallographischer Anhang .....                                                                                                          | 111 |

---

## Abstract

---

On the present thesis the focus was set on the synthesis and structure investigation of novel subvalent oligogallanes. Since gallium has an electron deficiency and acts as a strong lewis acid it is not trivial to get low oxidation state compounds. Disproportion reactions often lead to Ga(+III) and elemental Ga(0), so it is essential to avoid oxygen, water and in many cases strong donor solvents like THF. Many reactions were observed where the mere warming to room temperature led to undesired byproducts. A convenient method to get access to gallium in low oxidation states is the sonicated “GaI”. It was used for most of the compounds presented in this work.

In the first part neutral and anionic phosphorous compounds are used to stabilize and shield the sensitive gallium cores from decomposition. Suitable ligands were *di-tert*-Butyl-, *di*-Phenylphosphanes or mixtures of them combined at one phosphor atom. In this manner several molecules could be synthesized with two to four gallium atoms. Two of the maintained structures contain three connected metal atoms with the oxidation states (II)-(I)-(II).

In the second part novel nitrogen ligand compounds are described with special focus on amidinates in different coordination forms. In the given literature they are usually formed by deprotonation of dialkylamidines or by nucleophilic attack of BuLi derivates on carbodiimides. In this work the nucleophilic attack of alkyl- and silylamides on nitriles is compared and thereby the formation of two types of coordination to the gallium metal.

---

## Gesamtübersicht

---

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Strukturuntersuchung neuartiger Oligogallane in niederen Oxidationsstufen. Aufgrund des Elektronenunterschusses des Galliums und seiner starken lewis-basischen Eigenschaften ist es nicht trivial Verbindungen in niederen Oxidationsstufen zu isolieren. Oftmals führen Disproportionierungsreaktionen zu Gallium in der Oxidationsstufe +III und elementarem Metall. Daher ist es essentiell die Reaktion und später die Aufbewahrung gegen Sauerstoff, Wasser und in zahlreichen Fällen auch vor Lösungsmitteln mit starker Donorfähigkeit wie THF zu schützen. In vielen Reaktionen konnte sogar beobachtet werden, dass das pure Erwärmen auf Raumtemperatur zu unerwünschten Nebenprodukten führte. Eine komfortable Methode Zugang zu Gallium in der Oxidationsstufe +1 zu erhalten, ist das sonochemisch hergestellte „GaI“. Dieses wurde für die meisten in dieser Arbeit präsentierten Verbindungen verwendet.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit neutralen und anionischen Phosphanliganden, die die sensiblen Galliumverbindungen stabilisieren. Als geeignete Liganden erwiesen sich *di-tert*-Butyl-, *di*-Phenylphosphane oder gemischt alkylierte oder arylierte Phosphane. Auf diese Weise konnten Verbindungen mit zwei bis vier Galliumatomen erhalten werden. Zwei dieser Verbindungen beinhalten Gallium-Dreierketten mit einer Abfolge der formalen Oxidationszahlen von (II)-(I)-(II).

Im zweiten Teil richtet sich das Augenmerk auf stickstoffligandstabilisierte Galliumverbindungen, mit speziellem Fokus auf die Amidinate und ihrer verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten. In der Literatur wurden die Synthesen dieser Verbindungsklasse üblicherweise entweder über die Deprotonierung von Dialkylamidinen oder den nukleophilen Angriff von BuLi-Derivaten an Carbodiimide beschrieben. In dieser Arbeit wurde der nukleophile Angriff von Alkyl- und Silylamiden an die Dreifachbindung von Nitrilen untersucht und die daraus resultierenden Koordinationsmöglichkeiten an Galliummetall.

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

|          |                                        |
|----------|----------------------------------------|
| bs       | breites Singulett                      |
| Cp*      | Pentamethylcyclopentadienid            |
| Cy       | Cyclohexyl                             |
| $\delta$ | chemische Verschiebung (NMR)           |
| Dipp     | 2,6- <i>di</i> -Isopropylphenyl        |
| d        | Dublett                                |
| eq       | Äquivalente                            |
| Et       | Ethyl                                  |
| Hmds     | Hexamethyldisilazid                    |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante                     |
| m        | Multiplett                             |
| M        | Molar (mol/l)                          |
| mbar     | Millibar                               |
| Me       | Methyl                                 |
| MHz      | Megahertz                              |
| NMR      | Nuclear Magnetic Resonance             |
| Ph       | Phenyl                                 |
| q        | Quartett                               |
| rt       | Raumtemperatur                         |
| t        | Triplett                               |
| THF      | <i>tetra</i> -Hydrofuran               |
| TMP      | 2,2,6,6- <i>tetra</i> -Methylpiperidin |
| TMS      | <i>tetra</i> -Methylsilyl              |
| Tripp    | <i>tri</i> -Isopropylphenyl            |
| Trisyl   | C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>     |
| X        | Halogenid                              |

---

## 1. Einleitung

---

Die dritte Hauptgruppe ist die erste, in der sich die Elemente abhängig von der Periode stark in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden, sprich vom Nichtmetall zum Metall werden. Das erste Element Bor ist das einzige der Gruppe, das nicht als Metall anzusehen ist. Zahlreichen Lehrbeispielen wie der 3c2e-Bindung oder den Wade-Regeln<sup>[3]</sup>, aber auch einer intensiven Forschung, in Clustern<sup>[4]</sup> oder aufgrund seiner starken Lewis-Acidität verdankt es seine Bekanntheit. Es folgt das Aluminium, das durch seine gute Verarbeitbarkeit, geringe Dichte und hohe Stabilität gegen Oxidation aufgrund seiner Autopassivierung in Industrie und Alltag großen Einzug gefunden hat.



**Abbildung 1:** Elementares kristallines Galliummetall<sup>[1]</sup>

Das in der vierten Periode stehende Gallium wurde 1875 erst relativ spät durch Paul Émile Lecoq de Boisbaudran<sup>[5]</sup> entdeckt, nachdem es einige Jahre zuvor unabhängig von D. Mendelejew<sup>[6]</sup> und L. Meyer<sup>[7]</sup> durch die zu schließende Lücke im Periodensystem vorhergesagt wurde. Galliumverbindungen kommen in der Natur nicht als reine Minerale vor, sondern immer als „Verunreinigung“ anderer Metallerze. So ist es oft angereichert in Zinkblenden, woraus es Boisbaudran spektroskopisch nachwies und später via Elektrolyse erstmals rein erhielt. Man erhält es außerdem als Nebenprodukt bei der Aluminiumgewinnung.

Dadurch erklärt sich auch der hohe Preis von ca. 400 € pro Kilogramm. Gallium ist nach Quecksilber und Caesium das Metall mit dem niedrigsten Schmelzpunkt und findet deshalb auch als ungiftige Alternative, vor allem als Legierung<sup>[8]</sup> mit Indium und Zinn, in Thermometern Einsatz. Hauptsächlich wird Gallium jedoch aufgrund seiner hervorragenden Halbleitereigenschaften, vor allem als III/V- (p/n dotierte) Verbindung, mit beispielsweise Arsen, eingesetzt. Praktisch jeder Mensch der Industriestaaten führt es täglich in seinem Mobiltelefon mit. Es befindet sich auch in Notebooks, Spielekonsolen, Bluray Playern (in denen Indiumgalliumnitriden für die kurzwellige Laserstrahlung eingesetzt werden) oder selbst im Kfz-Bereich in dem dort momentan neben der Hybridtechnologie mit am größten wachsenden Sektor, der LED-Lichttechnik. Außerdem laufen aktuell intensive Bemühungen die Effizienz in Solaranlagen auf über 40 % Wirkungsgrad - mit Hilfe selektiver Dotierung durch beispielsweise Stickstoff - voran zu treiben. In der Theorie werden mit Indiumgalliumnitriden Werte bis 50 % vorhergesagt.<sup>[9,10]</sup>

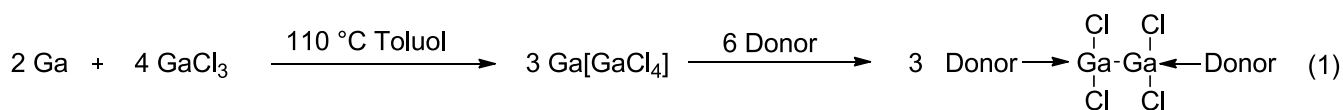
### 1.1 Subvalente Galliumquellen

Wurden bis in die 90er Jahre des letzten Jahrhunderts überwiegend Galliumverbindungen in der Oxidationsstufe +III synthetisiert, so verlagerte sich das Interesse in den letzten Jahren immer mehr zu Spezies niedriger Oxidationsstufen. In höheren Perioden besitzen die Atome mehr Protonen

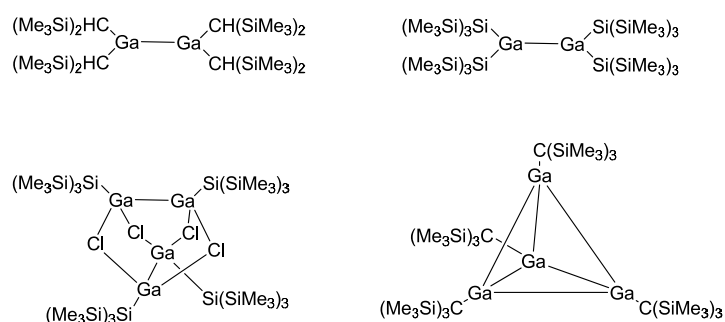
und folglich werden die Schalen mit mehr Elektronen besetzt, die Kernanziehung steigt und die Anziehung zu den kernnahen Elektronen steigt. Diese wiederum schirmen die weiter außen gelegenen Elektronen von der Anziehung ab, man spricht vom „inert pair effect“.<sup>[11]</sup> Die Promotionsenergie des verbleibenden 4p-Elektrons ist gering genug und so ist es in der vierten und fünften Periode auch möglich, unter normalen Laborbedingungen zumindest metastabile subvalente Verbindungen von Aluminium und Gallium zu synthetisieren. Jedoch bleibt immer das Bestreben zur Disproportionierung bestehen. Um dem entgegen zu wirken, versucht man möglichst sperrige Liganden zur Abschirmung zu verwenden.<sup>[12]</sup>

## 1.2 Zweiwertige Galliumhalogenide

Eine recht einfache Synthese einer Ga<sub>2</sub>-Verbindung liefert die Umsetzung von elementarem Gallium mit Gallium(III)chlorid. Hierbei entsteht Ga<sup>+</sup>[GaCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Das Metall synproportioniert unter Zugabe eines Donorliganden (Gleichung 1).<sup>[13]</sup>



Leider lassen sich mit dieser Ausgangsverbindung nur recht kleine Galliumverbände realisieren, es wurden hiermit bisher Verbindungen mit zwei und vier Metallatomen dargestellt, überwiegend als Super-, Hyper-, und einfache Silyle (Abbildung 2).<sup>[14-16]</sup>



**Abbildung 2:** Beispiel von *Di*- und *Tetra*gallanen die mit Ga[GaX<sub>4</sub>] dargestellt wurden.

### 1.3 Einwertige Galliumhalogenide

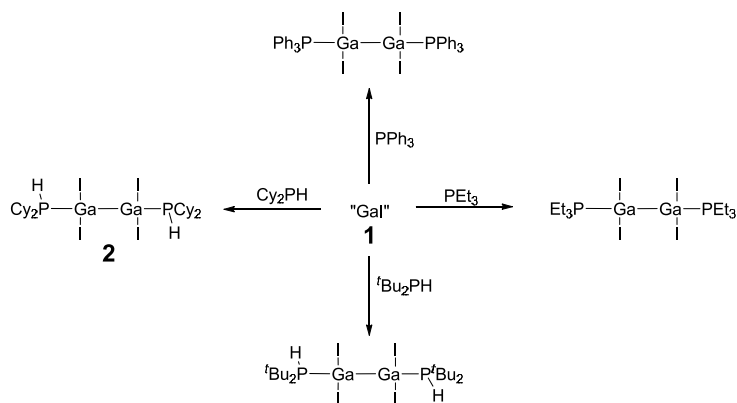
Die niedervalenten Halogenide der schwereren Homologen der dritten Hauptgruppe sind recht simpel darzustellen. Durch die Oxidation von Thallium mit wässriger HX Lösung ( $X=\text{Halogen}$ ) entsteht TlX. Erhitzt man Indium im stöchiometrischen Verhältnis mit  $\text{InX}_3$  in einer abgeschmolzenen Kapillare auf  $400^\circ\text{C}$ ,<sup>[17]</sup> erhält man das Indiumhalogenid. Bei Gallium müssen Temperaturen um  $800\text{--}1000^\circ$  angewandt werden, um die Bildung der  $\text{MX}_3$  Spezies zu unterdrücken. H. Schnöckel benutzt dazu eine Apparatur mit einer auf  $10^{-5}$  mbar evakuierten Graphitzelle und einer bei 77 K gekühlten Edelstahlglocke, in der HX mit Galliummetall zum Monohalogenid unter Wasserstofffreisetzung reagiert. Das gasförmige  $\text{GaX}$  wird bei  $-196^\circ\text{C}$  (Flüssigstickstoff) zusammen mit Lösungsmittel kondensiert um die Disproportionierung zu unterbinden. Einen wichtigen Einfluss auf die Stabilität hat ebenso das gewählte Lösungsmittel. Weder protische, noch Lösungsmittel, die leicht eine Etherspaltung erfahren, wie THF, sind geeignet, jedoch braucht es zur Stabilisierung leichte Donoreigenschaften. Als Medium der Wahl stellte sich eine Mischung aus Diethylether und Toluol heraus, worin  $\text{GaX}$  auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt mehrere Wochen ohne Zersetzung aufzubewahren ist.<sup>[18]</sup>

Malcolm L. H. Green<sup>[19]</sup> stellte eine simple Methode vor, die zwar kein reines Gallium(I)iodid liefert, aber trotzdem verlässlich als Gallium(I)quelle fungiert. Dazu wird Gallium und Iod im atomaren Verhältnis 1:1 unter Feuchtigkeits- und Luftausschluss vermengt, absolutes Toluol hinzugegeben und das Gemisch für 30 Minuten bis zu mehreren Stunden im Ultraschallbad bei ca.  $30\text{--}40^\circ\text{C}$  und 20 kHz behandelt, bis sich die typisch grüne Farbe der „GaI“-Suspension abzeichnet. Die genaue Zusammensetzung dieser Mischverbindung ist nicht bekannt, das Pulverdiffraktometrimuster stimmt mit keiner der analogen bekannten  $\text{GaX}$ -Verbindungen überein.<sup>[20–22]</sup> Raman-Messungen<sup>[23]</sup> konnten die drei Spezies Ga,  $\text{Ga}_2\text{I}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  als Bestandteile nachweisen. Damit wurde die älteste von Corbett und McMullan<sup>[20]</sup> entwickelte Methode, in der man das 1:1 Gemisch der Elemente im Vakuum drei Tage lang auf  $350^\circ\text{C}$  erhitzt, abgelöst. Das Muster der Pulverdiffraktometrie des auf diese Art hergestellten „GaI“ wurde von Simon et al. mit dem von  $\text{Ga}_2\text{I}_3$  verglichen und als identisch befunden.<sup>[22]</sup>

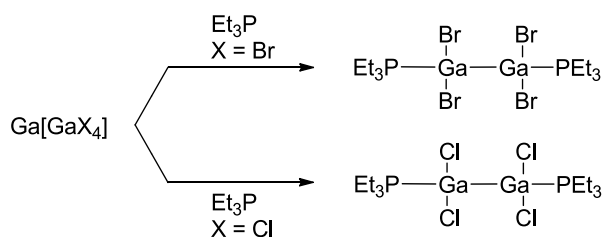
### 1.4 Gallium-Phosphor-Verbindungen

Phosphorhaltige Verbindungen mit mindestens zwei verbundenen Galliumatomen sind bisher nur wenig synthetisiert und publiziert worden, obwohl Verbindungen mit Gallium zur fünften Hauptgruppe mitunter die häufigsten sind. Die Tatsache, dass Gallium eine vorbildliche

Lewis-Säure ist und Phosphor ausgezeichnete lewis-basische Eigenschaften besitzt, lässt großes Potential vermuten. Mit den vorgestellten niedervalenten Galliumquellen wurden bisher sechs Digallane auf Phosphanbasis hergestellt (Schemata 1 und 2). Triethylphosphan,<sup>[24,25]</sup> Triphenylphosphan,<sup>[25]</sup> Dicyclohexylphosphan **2** und *Di-tert*-butyl-phosphan<sup>[26]</sup> fungieren dabei als Donor.

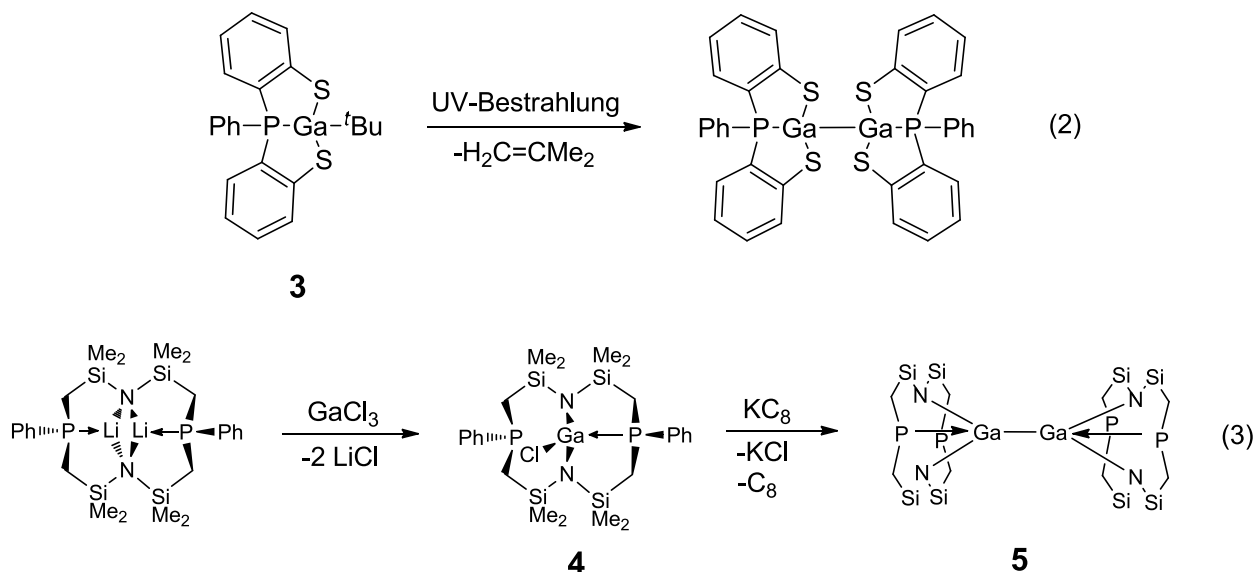


**Schema 1:** Synthesen bekannter Digallane auf Phosphanbasis mit sonochemischem „GaI“.<sup>[24-26]</sup>



**Schema 2:** Digallansynthese auf Basis zweiwertiger Galliumhalogenide.<sup>[24,25]</sup>

Zwei weitere Synthesen gelangen E. Hey-Hawkins<sup>[27]</sup> und Michael D. Fryzuk.<sup>[28,29]</sup> Ersteres Digallan entstand als eines von mindestens 19 Nebenprodukten durch UV-Bestrahlung des Monogallans **3**, woraufhin die endständige *tert*-Butylgruppe am Gallium abgespalten wird und sich die Metall-Metall-Bindung formt. Die zweite Verbindung geht aus von Gallium(III)chlorid, das als Zentralkation in einem zwölfgliedrigen Ringsystem bestehend aus PPh, Methylen, SiMe<sub>2</sub> und Stickstoff den Bicyclus **4** bildet und anschließend mit der Interkalationsverbindung Kaliumgraphit zum Digallan **5** reduziert wird (Gleichungen 2 und 3).

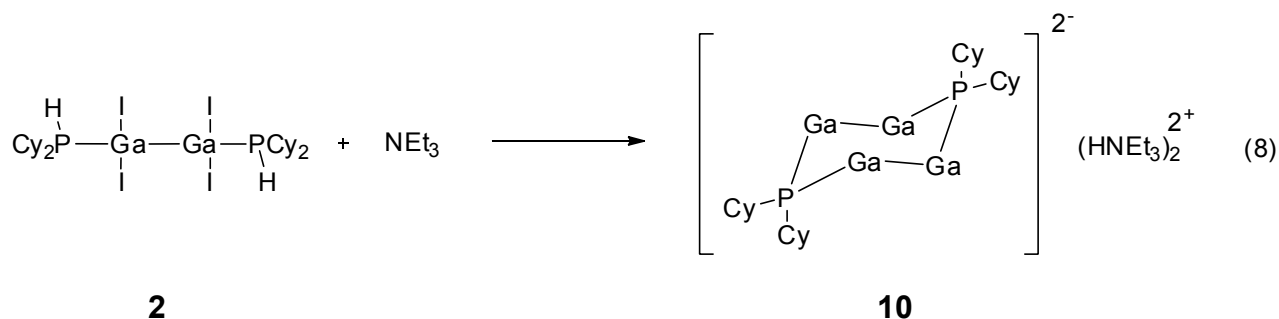


Betrachtet man die höheren Homologen, finden sich unter den drei- und vierkernigen Verbindungen insgesamt nur fünf Strukturen in der Kristallstrukturdatenbank CSD<sup>[30]</sup>. So existiert zu dem in Schema 1 gezeigten Triethylphosphanaddukt<sup>[25]</sup> das Analogon **6** (Gleichung 4) und ein viergliedriger Ring **7** (Gleichung 5), der aus drei Gallium- und einem Phosphoratom besteht, der an jedem Gallium noch ein Phosphoratom mit zwei *tert*-Butyl-Gruppen gebunden hat.<sup>[31]</sup> Außerdem findet man eine Hydridverbindung<sup>[32]</sup> **8** die durch sterisch anspruchsvolle *meta*-Terphenylsubstituenten stabilisiert ist (Gleichung 6) und die Verbindung **9**<sup>[33]</sup>, in der drei GaC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen in nacktes P<sub>4</sub> insertiert wurden und die große Ähnlichkeit zu **45** (Kapitel 2.3.1) besitzt, in der jedoch keine intermetallischen Bindungen mehr bestehen.

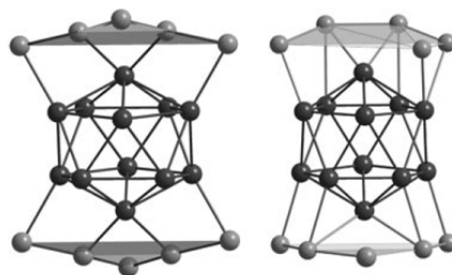
Das Triethylphosphanaddukt wurde dabei durch Reaktion des neutralen Phosphans mit sonochemisch hergestelltem „GaI“ synthetisiert. Schnöckel stellte das vorliegende Trigallan mit Hilfe seiner Hochtemperaturapparatur her, wie sie in Kapitel 1.3 beschrieben wurde. Das Hydrid ist ein unerwartetes Produkt der Reaktion zwischen RGaCl<sub>2</sub> (R steht für den Terphenylrest) mit *tris*-Trimethylsilylphosphan. Der Ursprung der Hydridatome wird dabei nicht genau erklärt, möglicherweise wurde durch die Ligandenentfernung vom Gallium eine Wasserstoffabstraktion entweder am Liganden selbst oder an Lösungsmittelmolekülen initiiert.<sup>[32]</sup>



Lässt man **2** mit Triethylamin reagieren, gelangt man zum vierkernigen Gallium(II)-Komplex<sup>[34]</sup> **10**. Dieser ist jedoch im Vergleich zu den bisher vorgestellten Molekülen kationisch und besitzt nur jeweils zwei miteinander verknüpfte Galliumeinheiten, die durch das Phosphid  $\mu^2$ -verbrückt werden (Gleichung 8).



Alle höheren Gallium-Phosphor-Verbindungen wurden von H. Schnöckel auf Basis metastabiler  $\text{Ga}^{+1}$ -Lösungen synthetisiert. Es wurden drei  $\text{Ga}_8$ -Verbindungen<sup>[35,36]</sup> beschrieben sowie eine partiell oxidierte davon. Fünf weitere, unter anderem metalloide oder elementoide<sup>[37]</sup> mit 12,<sup>[38]</sup> 16,<sup>[39]</sup> 18,<sup>[40]</sup> 22<sup>[41]</sup> und 51<sup>[42]</sup> Galliumatomen existieren im zweistelligen Bereich. Sechs dieser Verbindungen wurden mit  $\text{LiP}^t\text{Bu}_2$  hergestellt. Die  $\text{P}^t\text{Bu}$ -Reste können aufgrund sterischer und elektronischer Einflüsse über das Phosphoratom auch verbrückend gebunden werden und zusätzlich mit dem  $\text{Ga}_n$ -Kern wechselwirken. Umso mehr Metallatome ein Cluster enthält, umso wahrscheinlicher ist das Vorhandensein von nackten Galliumatomen, sprich die keine anderen Bindungspartner als wiederum Gallium besitzen. So konnten Analogien zu bestehenden Modifikationen wiedererkannt werden (z.B. findet man im  $\text{Ga}_{22}$ -Cluster Übereinstimmung mit der  $\delta$ -Modifikation des Galliums). Jedoch findet man auch Hinweise auf hypothetische neue Modifikationen, die sonst nur in Elementen der selben Hauptgruppe bekannt sind, wie am Beispiel des  $\text{Ga}_{84}$ -Clusters<sup>[43]</sup>, der strukturverwandte Merkmale zur Elementmodifikation von  $\alpha$ -Bor aufweist.<sup>[37]</sup>

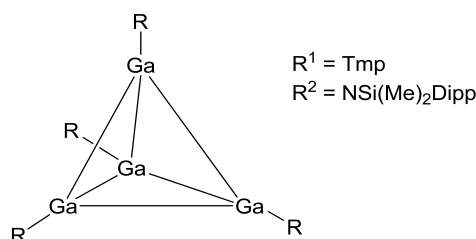


**Abbildung 3:** Vergleich des  $\text{Ga}_{22}$ -Clusters mit einem Ausschnitt der  $\delta$ -Modifikation von Gallium.

## 1.5 Gallium-Stickstoff-Verbindungen

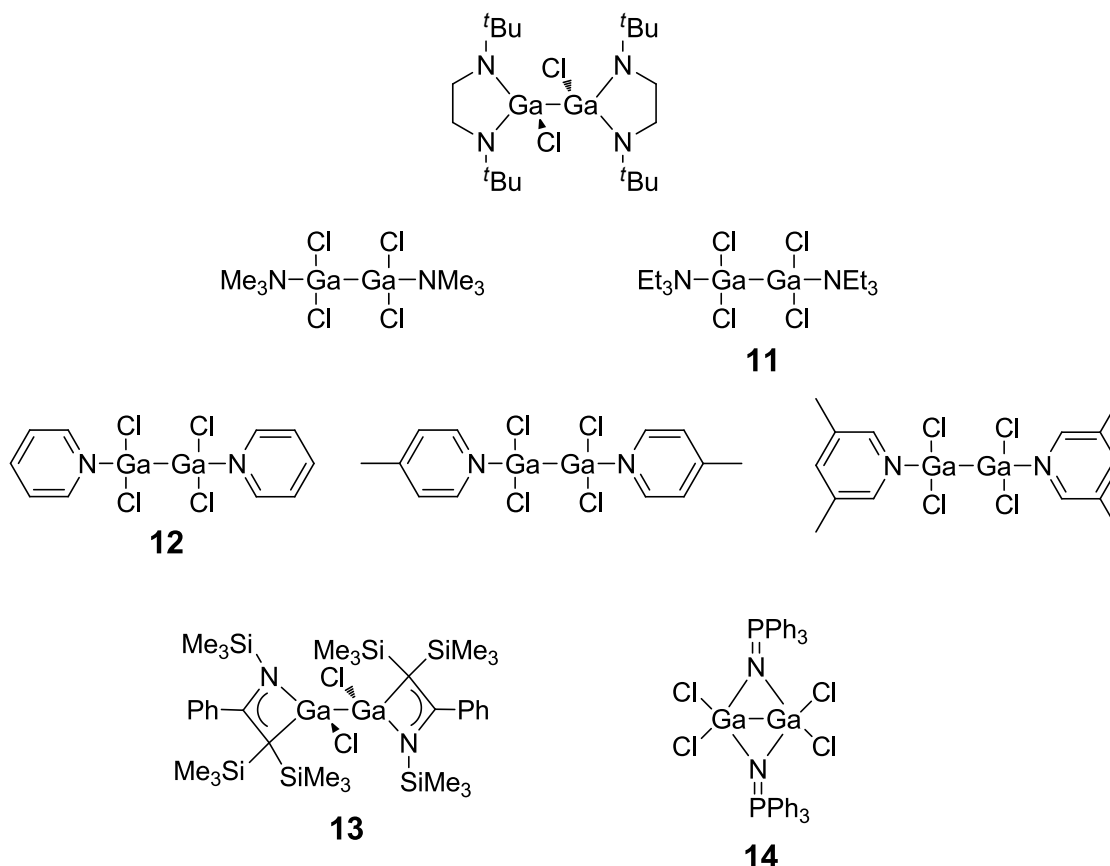
Auf dem Gebiet der Stickstoffverbindungen wurde aufgrund der guten Verfügbarkeit, des moderaten Preises, der meist geringen Toxizität und nicht zuletzt der geringeren Geruchsintensivität im Vergleich zum Phosphor weitaus mehr geforscht und publiziert. Im Folgenden wird eine Auswahl mit denen dieser Arbeit strukturverwandter Verbindungen vorgestellt. Die einzelnen Synthesewege unterscheiden sich dabei entweder nicht wesentlich von denen der Phosphinogallane oder tragen nicht zum Verständnis der vorliegenden Arbeit bei und wurden der Übersicht halber nicht grafisch dargestellt.

Sucht man nach Verbindungen, die mindestens eine Gallium-Gallium-Bindung besitzen und an jedem Metallatom mindestens einen Stickstoff tragen, erhält man in den CSD 69 Einträge. Darunter befinden sich einige der von Uhl und Schnöckel synthetisierten Cluster mit 8,<sup>[44]</sup> 10,<sup>[45]</sup> 12,<sup>[46]</sup> 22<sup>[47]</sup> und 23<sup>[48]</sup> Galliumatomen. Von Linti stammen zwei Gallium-Tetraeder<sup>[49]</sup>, einer mit Tetramethylpiperidin- und einer mit Dipp-Trimethylsilyl-amino-Resten neben einem Ga<sub>6</sub> mit Hmds-Gruppen, das in zwei verschiedenen Kristallstrukturen von Lithiumiodid·THF koordiniert wird. Weiterhin findet man eine zweistellige Anzahl Verbindungen, die zwei verbundene Galliumatome und mehr oder weniger komplexe heteroorganische Reste tragen. Übrig bleiben 19 Moleküle, die dem Schema M<sub>2</sub>X<sub>2-4</sub>(Donor)<sub>2-4</sub> entsprechen (X=Halogen) und einige weitere die der Spezialkategorie der Amidinate zugeordnet werden. Zu diesen kommen die bisher nur in der Dissertation von T. Zessin<sup>[50]</sup> veröffentlichten Mono- bis Tetragallane.



**Abbildung 4:** Ga<sub>4</sub>-Tetraeder von Linti mit Aminliganden.

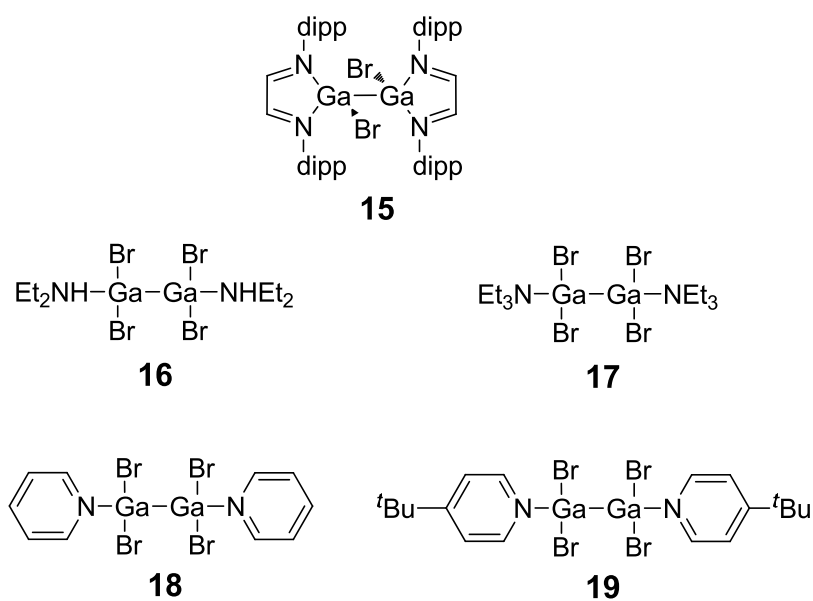
In den Abbildungen 5-7 sind die bekannten donorstabilisierten Digallane auf Aminbasis nach Gruppen aufgelistet. Synthetisch wurde in der Regel sonochemisches „GaI“ oder Ga[GaCl<sub>4</sub>] bzw. Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>·2 Dioxan als Gallium-Quelle verwendet. Das chelatkoordinierende Organoderivat **13** wurde aus dem Lithiumsalz mit GaCl<sub>3</sub> per Salzmetathese und anschließender Reduktion mit Natrium/Kalium Legierung aus dem Dichlormonogallan dargestellt.<sup>[51]</sup> Das μ<sup>2</sup>-verbrückte **14** entstand durch einen nukleophilen Angriff von Me<sub>3</sub>Si-NPPh an GaCl<sub>3</sub> unter Eliminierung von Chlortrimethylsilan.<sup>[52]</sup> Ähnlichkeiten von **13** zu **50** und von **14** zu **52** werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit erkennbar.



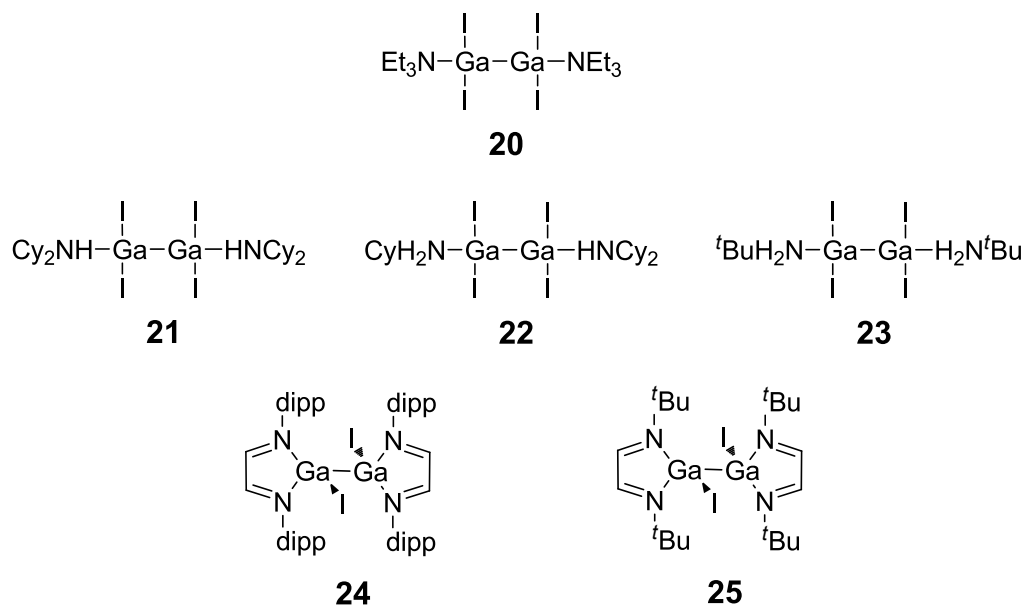
**Abbildung 5:** Strukturen der acht donorstabilisierten Digallane mit Chlorliganden.

Unter den zweikernigen Bromidverbindungen finden sich fünf Vertreter. Die wohl komplizierteste Synthese beansprucht **15**, denn hier wurde das N-Heterocyclische Carbenanalogon  $[\text{K}(\text{tmeda})][\text{Ga}(\text{Dipp}_2\text{-Diazabutadien})]$  mit einem Molybdänkomplex umgesetzt. Laut den Autoren erfolgte eine oxidative Insertion in die Mo-Br-Bindung, gefolgt von einer homolytischen Mo-Ga-Spaltung und folglich der Digallanbildung.<sup>[53]</sup> Quelle für die Diethyl- und Triethylaminderivate **16**, **17** und **19** war Hochtemperatur-GaBr nach Schnöckel.<sup>[54]</sup> Verbindung **18** wurde aus dem zugehörigen  $\text{Ga}_2\text{Br}_4(\text{Dioxan})_2$  gewonnen.<sup>[55]</sup>

Es folgen sechs iods substituierte Digallane, inklusive dem Triethylaminaddukt. Auch trifft man auf Analoga, die man aus Abbildung 2 von den Phosphanen wiedererkennt, teilweise leicht verändert, wie die sonochemisch synthetisierten Digallane<sup>[26]</sup>  $\text{HNCy}_2$  **21**,  $\text{H}_2\text{NCy}$  **22** und  $\text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}$  **23**. Das zu **15** verwandte Dipp-Diazabutadienderivat **24** erfuhr einen simpleren Reaktionsweg, als das strukturell verwandte **15**. Zwar wurde ebenfalls ein N-heterocyclische Carben, in diesem Falle das  $[\text{K}(\text{tmeda})][\text{Ga}(^t\text{Bu}_2\text{-Diazabutadien})]$  eingesetzt, jedoch mit „GaI“ zur Reaktion gebracht.<sup>[53]</sup> **25** trägt statt Dipp-Resten *tert*-Butylgruppen und entstand aus der Reaktion von N,N-di-*tert*-Butyl 1,2 Ethan-di-imin mit „GaI“.<sup>[56]</sup>



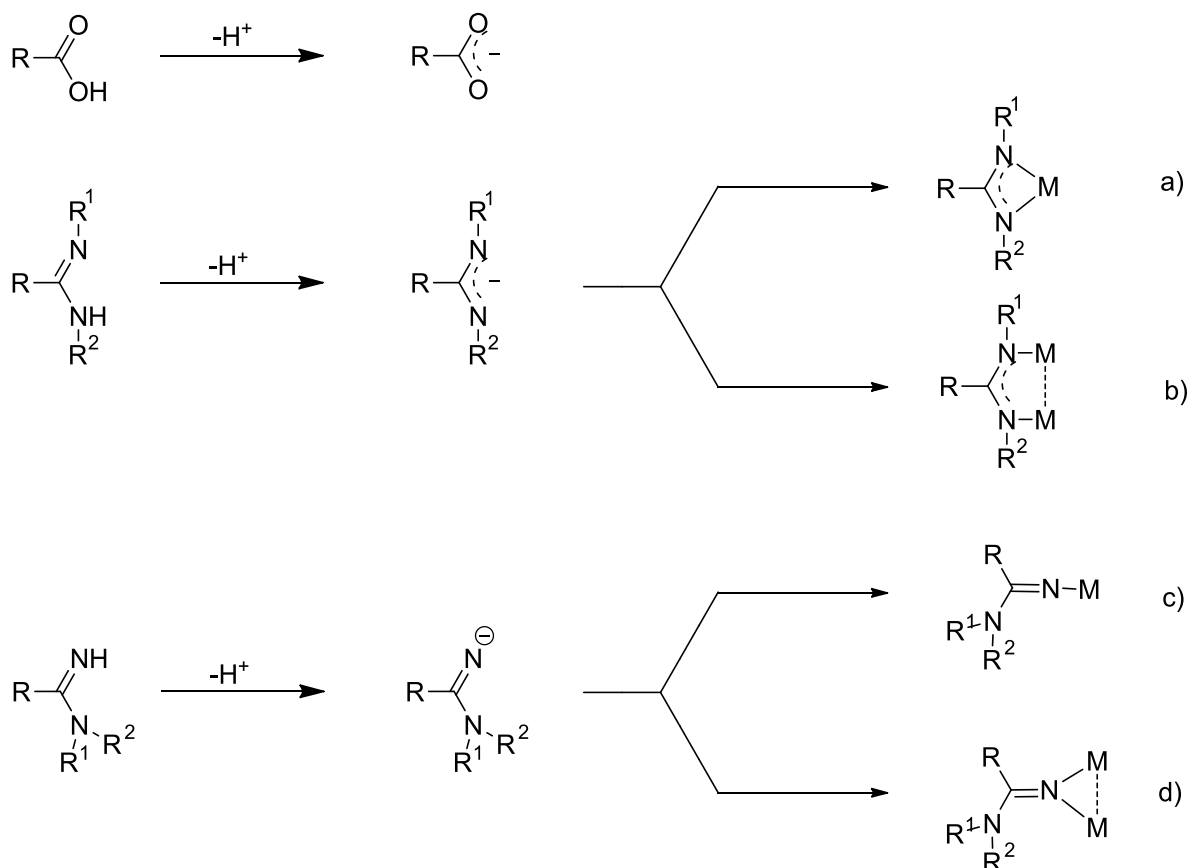
**Abbildung 6:** Aminostabilisierte Digallanbromide.



**Abbildung 7:** Strukturen der aminostabilisierten Digallaniodide.

### 1.5.1 Amidinate

Eine bereits erwähnte Spezialklasse der Stickstoffdonoren sind Amidinate. Dies sind die Stickstoffanaloga der Carboxylate, also den Anionen der Carbonsäuren. Im Gegensatz zur Sauerstoffverbindung tragen die Vertreter der fünften Hauptgruppe jedoch gewöhnlich einen Substituenten mehr, haben dafür ein freies Elektronenpaar weniger (Schema 3).



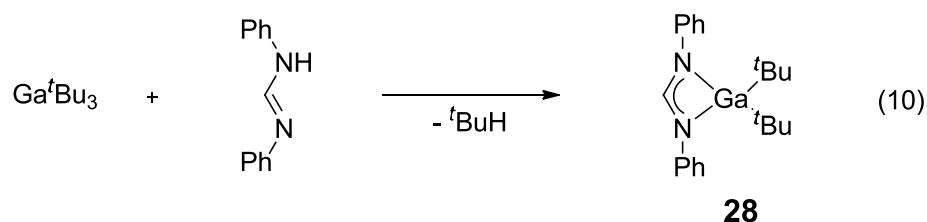
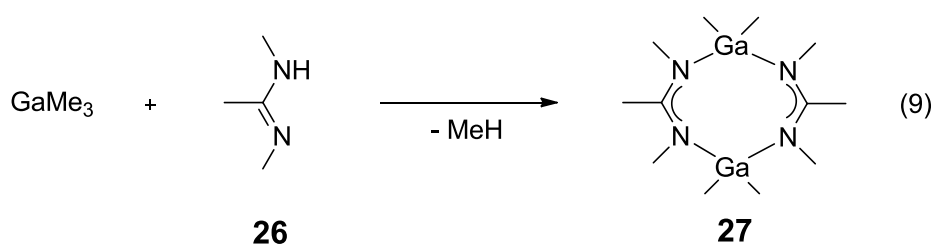
**Schema 3:** Deprotonierung von Carbonsäure,  $N,N'$ -Amidin und  $N,N$ -Amidin zum Carboxylat bzw. Amidinat und deren Koordinationsmöglichkeiten a) bis d).

Im Fall des Carboxylats und des  $N,N'$ -Amidinats bilden sich im Unterschied zur  $N,N$ -substituierten Variante konjugierte NCN-Systeme aus. Diese können, wie in der Mitte in Schema 3 gezeigt wird, chelatartig an ein Metallatom koordinieren (a). Dadurch verringert sich der NCN-Winkel und weicht so ab von den idealen  $120^\circ$ . Weiterhin können auch zwei Metalle an je ein Ende des konjugierten Systems binden (b). Die gestrichelte Linie deutet an, dass sowohl Wechselwirkungen zwischen den Metallen vorhanden sein können aber nicht müssen. Das untere

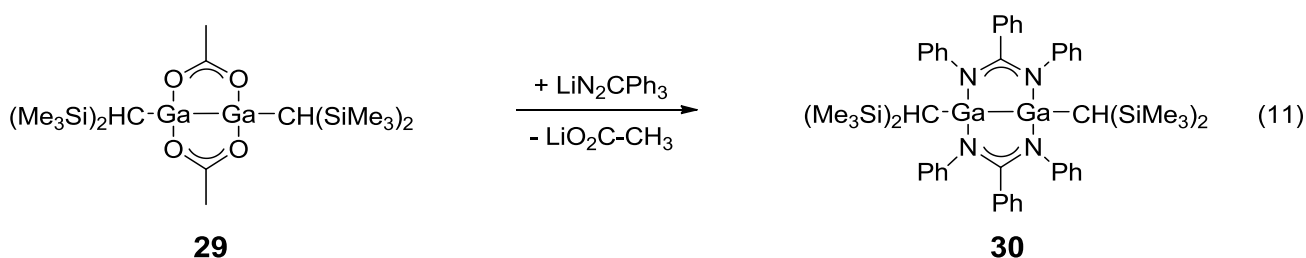
Amidinat in Schema 3 kann monodentat koordinieren (c), jedoch auch verbrückend (d), wie in an den Beispielen **14** und **52** deutlich wird.

Die Reste an den Stickstoffatomen sorgen bei vernünftiger Wahl für die benötigte Raumerfüllung und Abschirmung, um die niedervalenten Galliumspezies stabil zu halten. Im Idealfall bilden sich Oligogallanketten aus.<sup>[50]</sup>

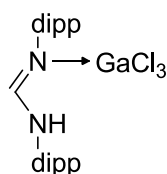
Die ersten Galliumamidinate wurden Ende der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts von Hausen et al.<sup>[57]</sup> per Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen und publiziert. Hierzu wurde Trimethylgallium mit dem neutralen N,N'-Dimethylacetimidamid **26** umgesetzt (Gleichung 9). Unter Abspaltung von Methan bildete sich das zweikernige Amidinat **27** vom Typ b). Auf ähnliche Weise stellten Barron et al.<sup>[58]</sup> das Monogallan **28** des Typs (a) her. In dieser Synthese wurde *tert*-Butylgallium mit N,N'-*di*-Phenylformimidamid umgesetzt (Gleichung 10).



Verbindung **30** vom Typ b) wurde durch Chelatligandenaustausch ausgehend vom Carboxylat gebildet. Hier machte man sich die Unlöslichkeit des entstehenden Lithiumacetats im verwendeten Lösungsmittel zu Nutze um das Reaktionsgleichgewicht auf Seite des amidinatstabilisierten Digallans zu verschieben (Gleichung 11).<sup>[59]</sup>



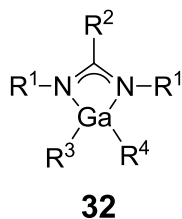
Für die Bindungstypen c) und d) lassen sich keine expliziten Belege für Galliumamidinate in der CSD-Datenbank finden, lediglich eine Koordinationsverbindung von N,N'-bis-Dipp-formimidamid an Galliumchlorid ist dort aufgeführt (Abbildung 8).



**31**

**Abbildung 8:** Koordination des neutralen N,N'-bis-Dipp-formimidamid an GaCl<sub>3</sub>.

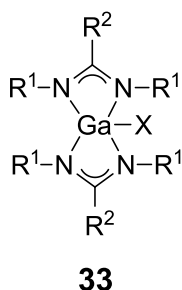
Es existieren weitere Verbindungen, in denen ein NCN-System (delokalisiert oder auch nicht) an Gallium und/oder andere Metalle bindet. In den Gleichungen 9 bis 11, sowie Abbildung 8 wurden zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Bindungsmodelle ausgewählte Verbindungen gezeigt. Im Folgenden werden in diesem Kapitel die Amidinate des auch in der vorliegenden Arbeit behandelten Typs a) vorgestellt. Die fünfunddreißig Verbindungen können in fünf Grundstrukturen unterteilt werden, bestimmt durch die Anzahl an Galliumatomen im Molekül. Die Monogallane unterteilen sich nochmals in Monoamidinate und Bisamidinate.



**Abbildung 9:** Grundgerüst der Mono-Gallium-Amidinate mit den tabellarisch aufgeführten Derivaten.

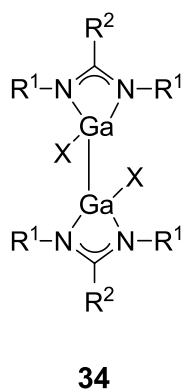
|            | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup>   | R <sup>4</sup>       | Lit. |
|------------|-----------------|------------------|------------------|----------------------|------|
| <b>32a</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu  | Cl               | Cl                   | [60] |
| <b>32b</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu  | Cl               | Cl <sub>2</sub> FeCp | [61] |
| <b>32c</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu  | I                | I                    | [50] |
| <b>32d</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu  | Me               | Me                   | [60] |
| <b>32e</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu  | <sup>t</sup> Bu  | <sup>t</sup> Bu      | [50] |
| <b>32f</b> | <sup>i</sup> Pr | Me               | Me               | Me                   | [62] |
| <b>32g</b> | <sup>i</sup> Pr | <sup>t</sup> Bu  | Cl               | Cl <sub>2</sub> FeCp | [61] |
| <b>32h</b> | <sup>i</sup> Pr | <sup>t</sup> Bu  | I                | I                    | [50] |
| <b>32j</b> | <sup>i</sup> Pr | <sup>t</sup> Bu  | Me               | Me                   | [63] |
| <b>32k</b> | <sup>i</sup> Pr | NMe <sub>2</sub> | NMe <sub>2</sub> | NMe <sub>2</sub>     | [64] |
| <b>32l</b> | Ph              | Ph               | Me               | Me                   | [65] |
| <b>32m</b> | <sup>t</sup> Bu | <sup>t</sup> Bu  | Cl               | Cl                   | [60] |
| <b>32n</b> | <sup>t</sup> Bu | <sup>t</sup> Bu  | Me               | Me                   | [63] |
| <b>32o</b> | Dipp            | NCy <sub>2</sub> | I                | I                    | [66] |

Die Abbildungen 9-13 verschaffen einen geordneten Überblick über die bislang bekannten Galliumamidinate. Der ungewöhnlich große Ligand X in **33c** erklärt sich folgendermaßen: Hier ist ein weiteres Amidinat an das Gallium gebunden. Da dies jedoch ein Einzelfall ist wurde auf die Rubrik der Gallium(III)*tris*amidinate verzichtet.



|            | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>   | X                                                             | Lit. |
|------------|-----------------|------------------|---------------------------------------------------------------|------|
| <b>33a</b> | <sup>i</sup> Pr | Me               | Cl                                                            | [67] |
| <b>33b</b> | <sup>i</sup> Pr | NMe <sub>2</sub> | NMe <sub>2</sub>                                              | [64] |
| <b>33c</b> | <sup>i</sup> Pr | NMe <sub>2</sub> | NMe <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> | [64] |
| <b>33d</b> | Ph              | Ph               | Me                                                            | [65] |
| <b>33e</b> | Dipp            | H                | H                                                             | [68] |

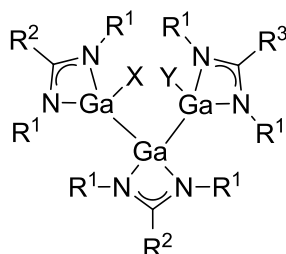
**Abbildung 10:** Grundlegende Struktur der Gallium(III)bisamidinate und die zugehörigen Derivate in Tabellenform.



|            | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup> | Lit. |
|------------|-----------------|-----------------|----------------|------|
| <b>34a</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu | Cl             | [60] |
| <b>34b</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu | Cl             | [61] |
| <b>34c</b> | Cy              | Me              | I              | [50] |
| <b>34d</b> | Cy              | Me              | Me             | [50] |
| <b>34e</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu | Me             | [60] |
| <b>34f</b> | <sup>i</sup> Pr | Me              | Me             | [62] |
| <b>34g</b> | <sup>i</sup> Pr | <sup>t</sup> Bu | Cl             | [61] |
| <b>34h</b> | <sup>i</sup> Pr | <sup>t</sup> Bu | I              | [50] |
| <b>34j</b> | Dipp            | Me              | I              | [50] |

**Abbildung 11:** Struktur und Derivate der Digallane.

Die einzige Publikation, die verknüpfte amidinatstabilisierte Trigallane behandelt, stammt von Linti und Zessin<sup>[69]</sup>. Es existieren drei verschiedene Verbindungen dieser Art sowie die zugehörigen Kokristallisate verschiedener Lösungsmittel und zwei Folgeprodukte aus Umsetzungen von **35a**. Außerdem wurde die Ga<sub>4</sub>-Verbindung **35f** isoliert, die das Grundgerüst von **35a** besitzt, die jedoch am dritten NCN-Kohlenstoff kein *tert*-Butyl trägt, wie die andern beiden, sondern in der Reaktion addierte sich an diese Stelle ein weiteres amidinatkoordiniertes Gallium.



|            | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>                                     | X                  | Y | Lit. |
|------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------------------|--------------------|---|------|
| <b>35a</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu | <sup>t</sup> Bu                                    | I                  | I | [69] |
| <b>35b</b> | <sup>i</sup> Pr | <sup>t</sup> Bu | <sup>t</sup> Bu                                    | I                  | I | [50] |
| <b>35c</b> | <sup>t</sup> Bu | Me              | Me                                                 | I                  | I | [50] |
| <b>35d</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu | <sup>t</sup> Bu                                    | N=CMe <sub>2</sub> | I | [69] |
| <b>35e</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu | <sup>t</sup> Bu                                    | Et                 | H | [69] |
| <b>35f</b> | Cy              | <sup>t</sup> Bu | GaN <sub>2</sub> Cy <sub>2</sub> C <sup>t</sup> Bu | I                  | I | [50] |

**Abbildung 12:** Grundstruktur der Trigallane.

**Abbildung 13:** Struktur des bisher einzigen auf Amidinatbasis synthetisierten kettenförmigen *n*-Tetragallans.<sup>[50]</sup>

---

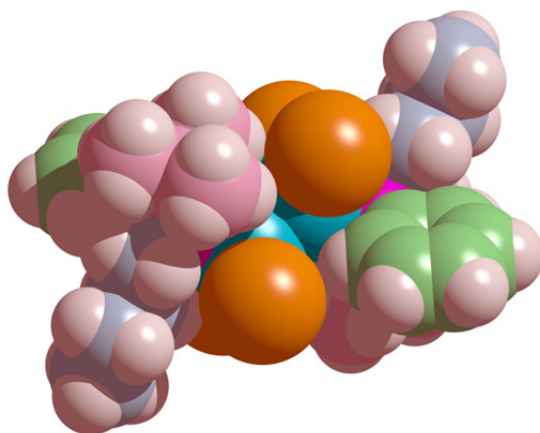
## 2. Phosphorhaltige Galliumverbindungen

---

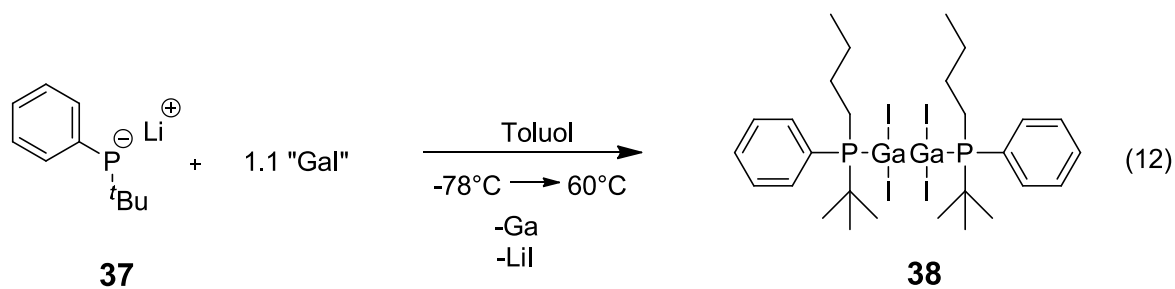
### 2.1 Digallane

„GaI“ ist ein vielseitiger Ausgangsstoff zur Synthese von Gallium-Clustern und zahlreicher einwertiger Galliumverbindungen. Die bisher bekannten Vertreter dieser Gattung wurden bereits in Kapitel 1.4 vorgestellt. Der erste Teil der phosphorhaltigen Galliumverbindungen beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von donorstabilisierten Digallanen die durch Reaktion von „GaI“ mit neutralen Phosphanen gemäß Schema 1 entstanden sind. Im Zuge dieser Arbeit konnten zwei Verbindungen dieser Art synthetisiert werden, und zwar erstmals solche, die am Phosphor unterschiedliche organische Reste tragen.

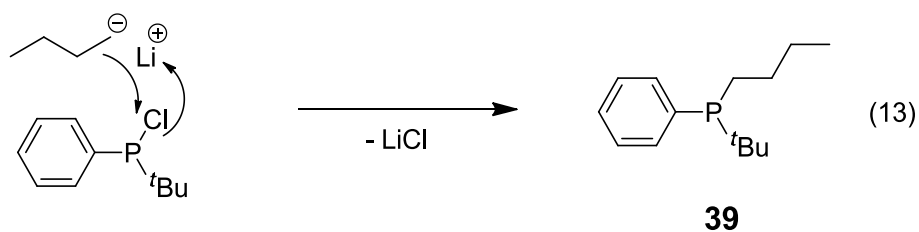
#### 2.1.1 Synthese von $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{P}^n\text{Bu}^t\text{BuPh}]_2$ (Toluol) (**38**)



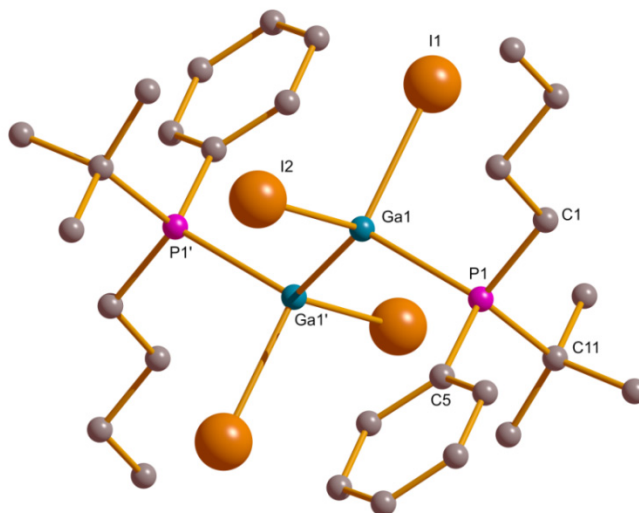
Setzt man Lithium-*tert*-Butylphenylphosphid (**37**) mit einem leichten Überschuss (1.10 eq) „GaI“ in Toluol bei -78 °C um, erwärmt auf rt und anschließend für eine Stunde auf 60 °C, so erhält man eine gelbe Lösung und einen weißlich grauen Niederschlag von Lithiumiodid und elementarem Gallium. Nach dem Filtrieren der Lösung erhält man im Tiefkühlfach bei -18 °C nach einigen Tagen das Digallan **38** mit dreifach substituierten Phosphoratomen als Kokristallisat mit Toluol. Ursprünglich war es die Absicht, das zweifach mit sperrigen Substituenten versehene Phosphan **59** mit  $n\text{BuLi}$  zu deprotonieren und mit „GaI“<sup>[19]</sup> zu einem Galliumcluster zu vereinen.



Die entstandene Verbindung zeigt, dass die Lithiierung des gemischten Phosphans nicht vollständig ablief. In der Reaktionslösung zurück gebliebenes *tert*-Butylphenylphosphorchlorid wurde von  $\text{tBuLi}$  nukleophil angegriffen und unter Bildung von Lithiumchlorid ein drittes Mal alkyliert (Gleichung 13).



Das entstandene Phosphan ist ein geeigneter Donor und bildet unter Disproportionierung des „Gal“ das Tetraiododigallan **38**, in dem die Galliumatome die Oxidationszahl +II besitzen.

2.1.1.1 Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{P}(\text{Ph}^i\text{Bu}^n\text{Bu})]_2$  (**38**)

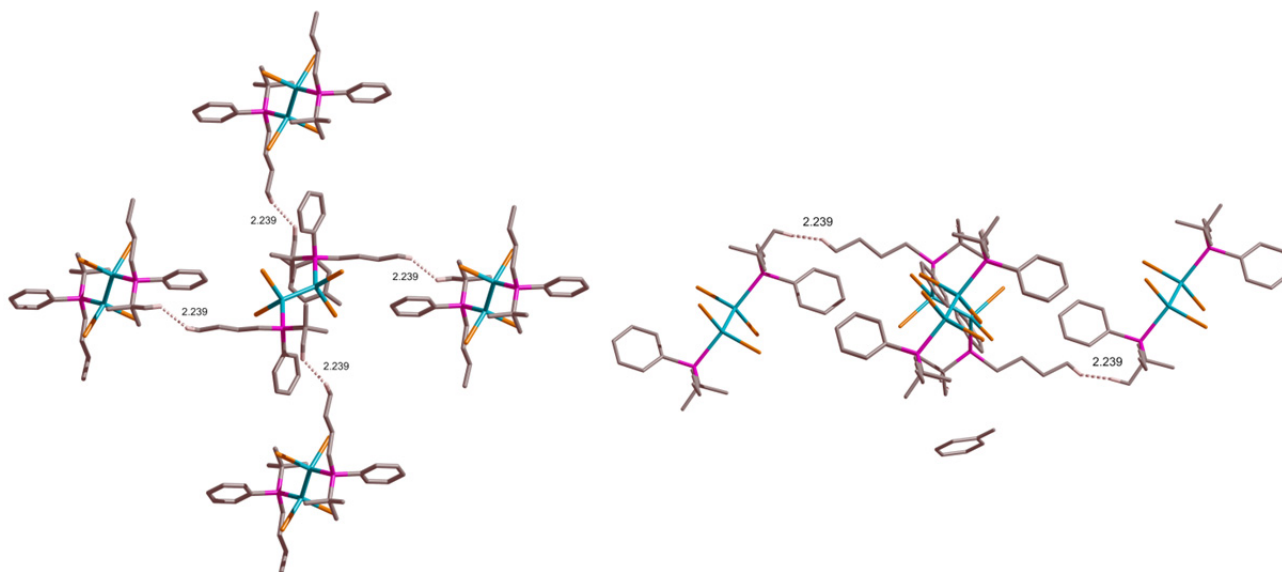
**Abbildung 14:** Molekülstruktur von **38**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]:

P1—Ga1 243.40(15), Ga1—I1 257.70(8), Ga1—I2 258.87(8), Ga1—Ga1' 244.04(11).

C5—P1—C1 108.1(3), C5—P1—C11 106.5(3), C1—P1—C11 106.5(3), C5—P1—Ga1 111.18(19),  
C11—P1—Ga1 114.0(2), P1—Ga1—Ga1' 120.53(5), P1—Ga1—I1 100.61(3), Ga1'—Ga1—I1 111.64(3),  
Ga1'—Ga1—I2 113.99(4), P1—Ga1—I2 101.17(4), I1—Ga1—I2 107.28(2).

**38** kristallisiert in Form von farblosen, kubischen Quadern bei -18 °C aus Toluol in der Raumgruppe *Pcba*. Formal handelt es sich bei dem Kristall um ein Digallan des Typs  $\text{Ga}_2\text{X}_2(\text{Donor})_2$ , wie schon vergleichbare dargestellt wurden.<sup>[24-26,36,70-75]</sup> In der Mitte der Gallium-Gallium-Bindung befindet sich ein Inversionszentrum. Der Gallium-Gallium-Abstand (244.04(11) pm) besitzt einen für die Kombination mit Iod als Halogenid und Phosphandonoren typischen Wert.<sup>[26,25]</sup> Ebenso entspricht der Gallium-Phosphor-Abstand von 243.40(15) pm dem ähnlicher Verbindungen ( $\text{Cy}_2\text{HP}$  (242 pm),  $^i\text{Bu}_2\text{HP}$  (245 pm)<sup>[26]</sup>). Die Winkel um das Donor-Phosphoratom P1 sind mit den drei Kohlenstoffresten und dem Galliumatom beinahe tetraedrisch (C5-P1-C1 108.1(3)°, C5-P1-C11 106.5(3)°, C1-P1-C11 106.5(3)° und C5-P1-Ga1 111.18(19)°). Die beiden geminalen Iodatome stehen im Winkel von 107.28(2)° zueinander. P1 besitzt zu Ga1' über Ga1 den größten vom idealen Tetraeder abweichenden Winkel (P1-Ga1-Ga1' 120.53(5)°).

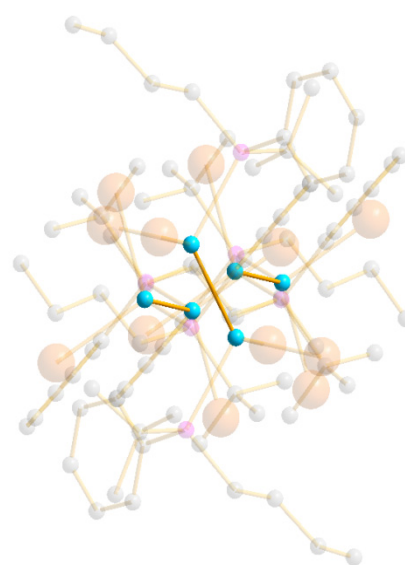
Im Kristall sind die einzelnen Moleküle über schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verknüpft. Abbildung 15 zeigt, wie sich „short contacts“, also Kräfte, die innerhalb



**Abbildung 15:** Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) des Kristallgitters. Der Übersicht halber wurden alle nicht wechselwirkenden Wasserstoffatome entfernt.

der Van-der-Waals-Radien zwischen je einem *tert*-Butyl-Rest des einen Moleküls intermolekular und einem *n*-Butyl Ende des Nachbarmoleküls im Abstand 223.91(5) pm ausbilden. Diese Art der Verkettung findet an jedem *n*-Butyl- und *tert*-Butyl-Rest statt. Da die verschiedenen Butylgruppen orthogonal zueinander stehen, bildet sich das dreidimensionale Geflecht quadratisch aus. Rechts in Abbildung 15 erkennt man das lineare horizontale Wachstum. Außerdem ist am unteren Rand das kokristallisierte Toluol-Molekül zu erkennen, welches zur Hälfte auf der Zellfläche liegt, aber keinen Einfluss auf das Wachstum hat.

Abbildung 16 zeigt, wie jedes zweite Molekül der Kette deckungsgleich steht und die dazwischen liegenden Gallium-Gallium-Achsen um  $37.19^\circ(9)$  verdreht sind. Der Übersicht halber wurden alle restlichen Atome und Bindungen transparent dargestellt.



**Abbildung 16:** Alternierende Ausrichtung der Gallium-Gallium-Bindung.

### 2.1.1.2 Spektroskopische Betrachtung von 38

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **38** zeigt zwei Multipletts im Aromatenbereich, eines bei  $\delta = 7.89\text{--}7.71$  für die *ortho*-Wasserstoffatome mit dem Integral 4H und ein zweites bei 7.13–7.00 für die *meta*- und *para*- Wasserstoffatome mit dem Integral 6H. Ein drittes Multiplett bei 1.71–0.78 zeigt die überlagerten Signale für die Methyl- und Methylengruppen der isomeren Butylgruppen.

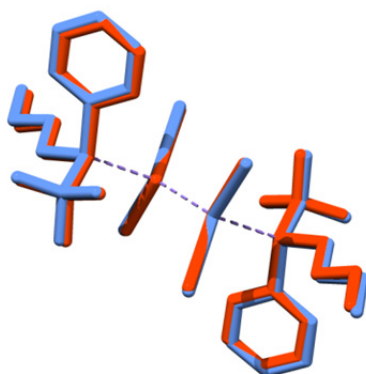
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR kann man die einzelnen Atome eindeutig identifizieren. So erkennt man klare Peaks bei  $\delta = 132.0$  (*ipso*), 129.1 (*ortho*), 128.2 (*meta*) und 127.9 (*para*), darauf folgen Signale bei 27.4 für die Methylgruppen und 27.2 für das quartäre Kohlenstoffatom des *tert*-Butyl-Restes und schließlich drei Methylengruppen (26.7, 26.1 und 25.3) und die Methylgruppe (13.7) der *n*-Butylgruppen.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR erscheint ein Signal bei  $\delta = -24.2$  für die beiden äquivalenten Phosphoratome.

Das  $^{71}\text{Ga}$ -NMR zeigt ein klares Signal bei  $\delta = -179.7$ . Die Werte bestätigen den symmetrischen Aufbau des Digallans mit Inversionszentrum, da die Atome der jeweiligen Seite chemisch äquivalent sind.

### 2.1.1.3 Quantenchemische Berechnungen an 38

Sämtliche quantenchemische Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Turbomole<sup>[76-78]</sup> ausgeführt. Dazu wurden RI-DFT-Methoden (Basis: def-SVP, Funktional: BP86) angewandt. Es wurde jeweils der experimentelle Datensatz der Molekülstruktur aus der Einkristallröntgenbeugung als Startgeometrie herangezogen und eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.<sup>[79]</sup> Die experimentellen Ergebnisse wurden für jedes Molekül mit der berechneten Struktur verglichen und mit dem Programm UCSF Chimera<sup>[80]</sup> zur grafischen Veranschaulichung superpositioniert.

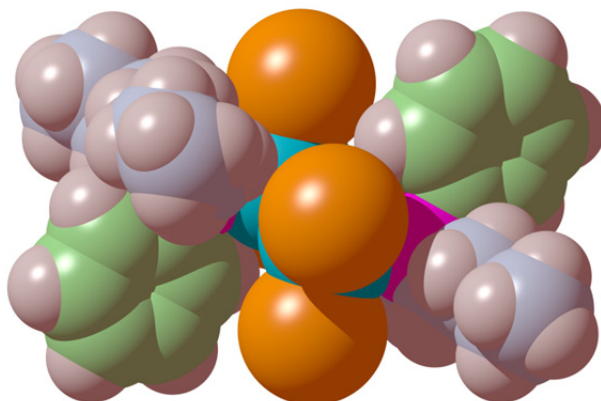


**Abbildung 17:** Overlay der experimentellen (orange) und der optimierten Struktur (blau) mit mittlerer quadratischer Abweichung von  $\text{RMSD} = 0.175 \text{ \AA}$ .

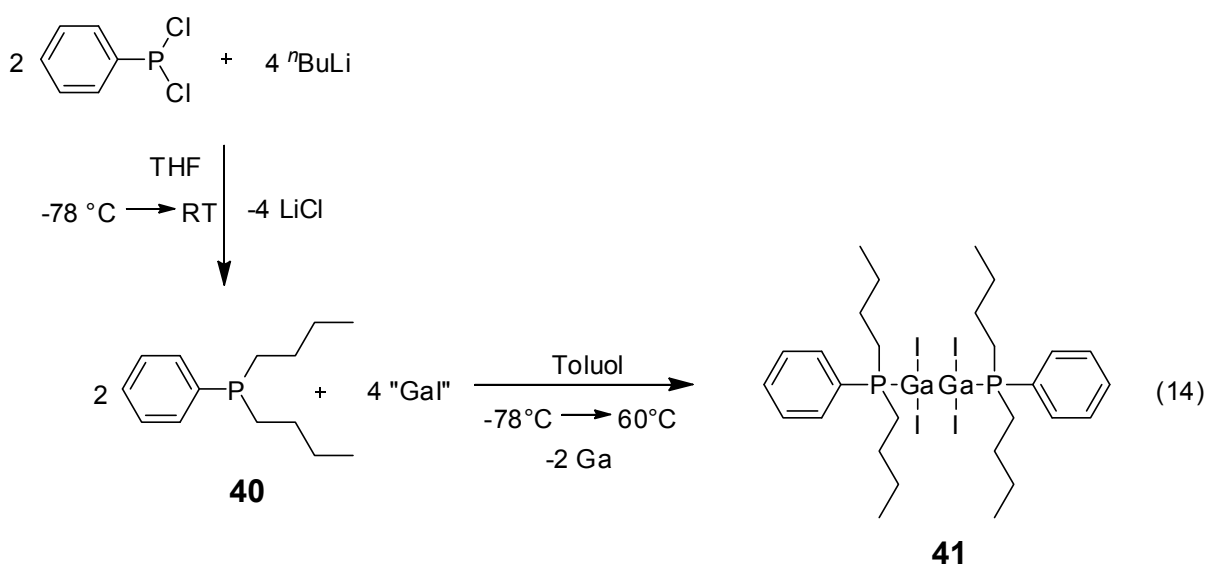
Die berechnete Struktur zeigt gute Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen. Die Abstände sind jedoch ausnahmslos größer. Diese Beobachtung wird sich in den folgenden Strukturen wiederholen, da die Berechnung stets in der Gasphase und die Röntgenstrukturanalyse im dicht gepackten Kristallgitter durchgeführt wird. Im vorliegenden Beispiel sind sämtliche Abstände um 4-7 pm elongiert, Ausnahmen sind die Abstände von Phosphoratom zum Phenylkohlenstoffatom mit nur knapp 3 pm und zum Galliumatom, deren Abweichung fast 10 pm beträgt. Bei der Betrachtung der Winkel sticht lediglich der Wert Ga1'-Ga1-I1 mit über 114° heraus.

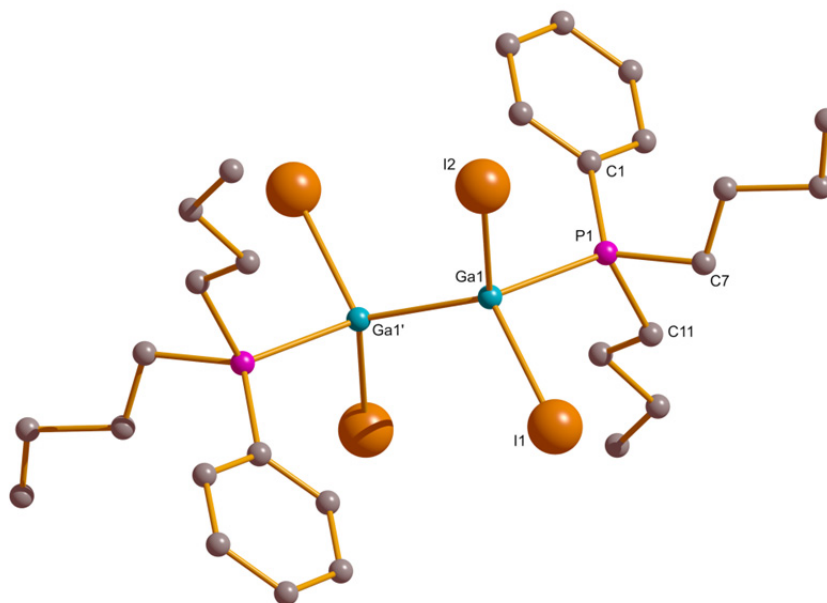
|             | Exp (pm)   | DFT (pm) | $\Delta$ (pm) |
|-------------|------------|----------|---------------|
| P1—Ga1      | 243.40(15) | 252.93   | 9.53          |
| Ga1—I1      | 257.70(8)  | 262.95   | 5.25          |
| Ga1—I2      | 258.87(8)  | 264.34   | 5.47          |
| Ga1—Ga2     | 244.04(11) | 250.87   | 6.83          |
| P1—C1       | 181.73(61) | 186.07   | 4.34          |
| P1—C5       | 180.59(54) | 183.84   | 3.25          |
| P1—C11      | 185.66(63) | 191.66   | 6.00          |
|             | Exp (°)    | DFT(°)   | $\Delta$ (°)  |
| Ga1'—Ga1—I1 | 111.18(19) | 114.54   | 3.36          |
| P1—Ga1—Ga1' | 120.53(5)  | 118.85   | 1.68          |
| P1—Ga1—I1   | 100.61(3)  | 99.92    | 0.69          |
| Ga1'—Ga1—I2 | 113.99(4)  | 112.52   | 1.47          |
| P1—Ga1—I2   | 101.17(4)  | 100.27   | 0.90          |
| C5—P1—Ga1   | 111.18(9)  | 112.62   | 1.44          |
| C11—P1—Ga1  | 114.0(2)   | 115.36   | 1.36          |
| C1—P1—Ga1   | 110.3(2)   | 110.08   | 0.22          |

**Tabelle 1:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und –winkel zwischen der experimentell bestimmten (Exp) und der berechneten Struktur (DFT).

2.1.2 Synthese von  $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{P}(\text{}^n\text{Bu})_2\text{Ph}]_2$  (**41**)

Bringt man analog zu **39** *di*-*n*-Butylphenylphosphan mit einem Äquivalent „GaI“ bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zur Reaktion, erwärmt dann sukzessive auf Raumtemperatur und anschließend für eine Stunde auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man nach dem Abfiltrieren von ausgefallenem Gallium und Lithiumiodid und Lagerung im Tiefkühlfach ebenfalls ein Digallan mit Phosphandonorligand. Dieses kristallisiert jedoch rein und nicht wie **38** als Kokristallisat mit Lösungsmittel. Bei der Reaktion wurde nach dem Vorbild von **38** ein nukleophiler Angriff von *n*BuLi an ein Halogenphosphan durchgeführt, jedoch zweifach an Dichlorphenylphosphan (Gleichung 14). Auch hier findet man Gallium in der Oxidationsstufe +II.



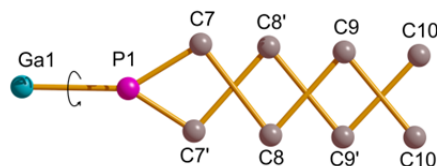
2.1.2.1 Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{P}(n\text{Bu})_2\text{Ph}]_2$  (**41**)

**Abbildung 18:** Molekülstruktur von **41**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel[°].

P1—Ga1 238.7(3), Ga1—Ga1' 242.75(17), Ga1—I1 256.78(11), Ga1—I2 256.95(12), P1—C11 180(2), P1—C7 173(2), C11—C12 120(3), C12—C13 163(3).

C7—P1—C11 76.2(9), C7—P1—C1 115.1(8), C11—P1—C1 110.8(7), C7—P1—Ga1 119.9(9), C11—P1—Ga1 113.2(7), P1—Ga1—Ga1' 119.75(11), P1—Ga1—I1 97.70(7), Ga1'—Ga1—I1 114.74(5), Ga1'—Ga1—I2 112.75(5), I1—Ga1—I2 107.97(5).

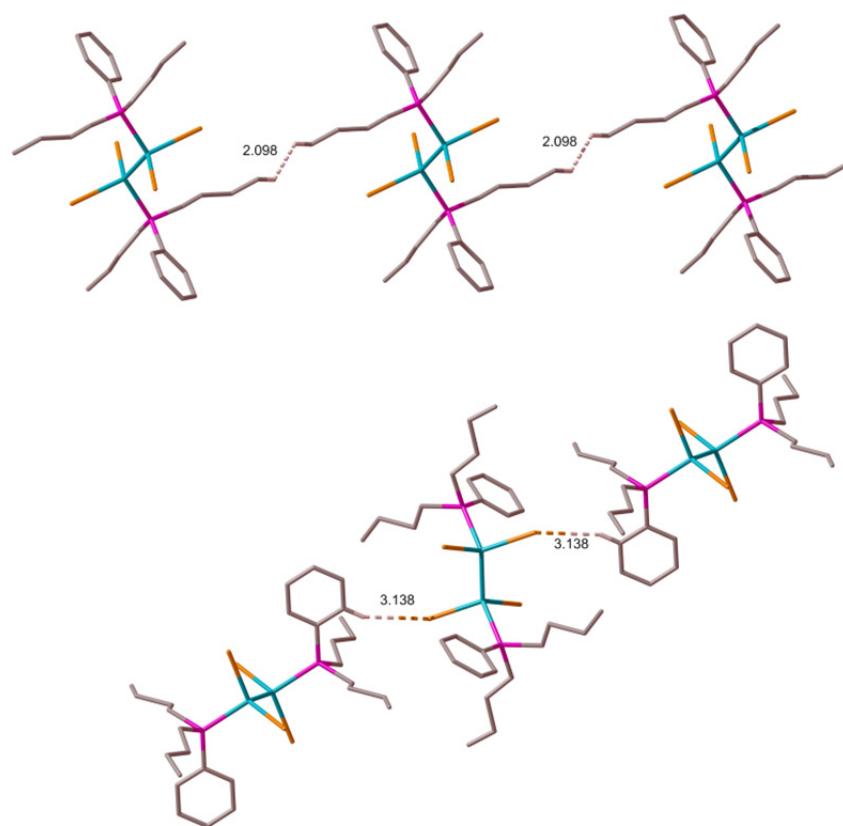
Verbindung **41** kristallisiert in Form von farblosen, kubischen Quadern aus einem Toluol/THF-Gemisch (1:1) in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Sie ist das direkte Analogon zu **38** mit dem Unterschied, dass je Phosphoratom eine *tert*-Butyl-Gruppe durch eine *n*-Butyl-Gruppe ersetzt wurde. Dies wurde gezielt durch zweifache nukleophile Substitution mit *n*-BuLi an Dichlorphenylphosphan erreicht. Wie auch die Schwesterverbindung besitzt **38** ein Inversionszentrum an derselben Stelle, der Mitte der Metall-Metall-Bindung. Diese ist mit 242.75(17) pm fast identisch (0.3 pm im Rahmen der Fehlergrenzen). Eine etwas größere Differenz zeigt sich bei dem Metall-Phosphor-Abstand. Diese ist im Vergleich zu **38** 5 pm kürzer. Reste mit großen Freiheitsgraden verursachen oftmals Fehlordnungen. Abbildung 19 zeigt beispielhaft, wie *n*-Butyl-Reste durch die Freiheitsgrade an den Metall-Phosphor- und C-C-Achsen verschiedene Konformationen im Kristall eingenommen werden können. Die Mittelung der Elektronendichte ergibt dann teilweise ungewöhnliche Bindungslängen und –winkel, wie man am



**Abbildung 19:** Konformere durch freie Drehbarkeit um die Ga-P- und C-C-Einfachbindungen.

Beispiel P1-C11 mit 180(2) pm oder P1-C7 mit 173(2) pm sehen kann. Ausgeglichen wird dies durch eine verringerte Bindungslänge zum Nachbarkohlenstoff (C11-C12 120(3) pm). Auch der Winkel zwischen C7-P1-C11 fällt mit  $76.2(9)^\circ$  viel zu gering aus. Abgesehen davon werden jedoch auch hier annähernd die Tetraederwinkel erreicht (C11-P1-C1 ( $110.8(7)^\circ$ ), Ga1'-Ga1-I2 ( $112.75(11)^\circ$ ) und I1-Ga1-I2 ( $107.97(5)^\circ$ )).

Im Vergleich zu **38** wechselwirken bei **41** nicht nur die organischen Reste miteinander. Neben den Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen jeweils den *n*-Butyl-Resten (209.83(4) pm) bilden sich ober- und unterhalb der Alkylketten zusätzlich Kontakte zwischen Iod und benachbarten Phenylringen im Abstand 313.82(10) pm aus. Die Moleküleinheiten entlang der Alkylketten sind allesamt deckungsgleich, jene die über Iod wechselwirken, sind wie bei **38** alternierend deckungsgleich.



**Abbildung 20:** Kristallwachstum entlang der Alkylreste (oben) und über Iod-Phenyl-Wechselwirkungen (unten).

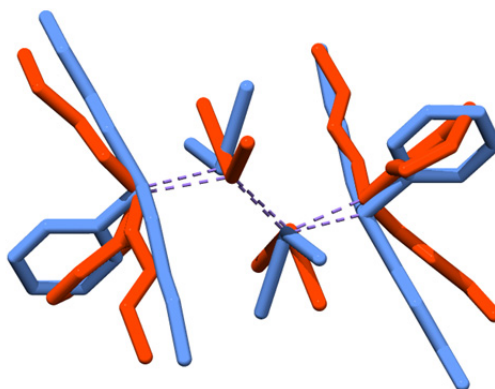
### 2.1.2.2 Spektroskopische Betrachtung von 41

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt ein Multiplett bei  $\delta = 7.84\text{--}7.70$  für die *para*-Wasserstoffatome mit der Intensität 2H. Ein Triplet bei 7.53 mit Kopplungskonstante 6.8 Hz erscheint für die *meta*-Wasserstoffatome. Das Integral beträgt 4H. Ein Multiplett von 7.15–6.96 mit dem Integral 4H ist zu erkennen für die an der *ortho*-Position sitzenden Wasserstoffatome.

Ebenso wie in **38** ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR sehr gut aufgelöst und lässt eindeutig die Phenylkerne bei  $\delta = 132.8$  (*ipso*), 128.9 (*ortho*), 128.7 (*meta*) und 128.6 (*para*) zuordnen. Für die  $n$ -Butylketten findet man Werte bei 33.8 ( $J = 4.98$  Hz), 28.7 ( $J = 13.68$  Hz) und 24.8 ( $J = 11.61$  Hz) für die Methylene. Die Aufspaltung kommt durch die  $^{2-4}J$ -Kopplungen zu dem Phosphoratom zustande. Die Methylgruppen geben Signale bei 14.0 und 13.7. Da das Molekül in der Mitte ein Inversionszentrum besitzt, können immer gegenüberliegenden Resten identische Verschiebungen zugeordnet werden. Die benachbarten Alkyle besitzen minimale, jedoch sichtbare Unterschiede.

Wie für ein symmetrisches Molekül zu erwarten, erkennt man im  $^{31}\text{P}$ -NMR ein Signal bei  $\delta = -25.58$  für die beiden Phosphoratome.

### 2.1.2.3 Quantenchemische Berechnungen an 41



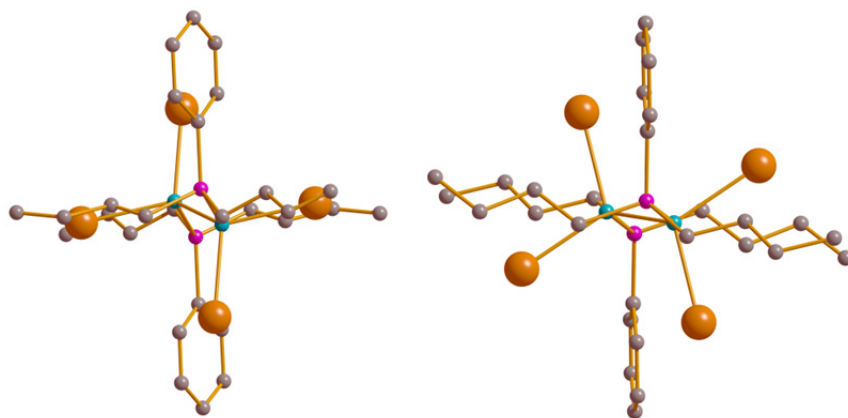
**Abbildung 21:** Overlay der experimentellen (orange) und der optimierten Struktur (blau) mit mittlerer quadratischer Abweichung von  $\text{RMSD} = 4.301 \text{ \AA}$ .

Die Abstände weichen tendenziell in ähnlichen Bereichen nach oben hin ab, wobei sich der Phosphor-Gallium-Abstand mit den berechneten 250 pm beträchtlich vom gemessenen Wert absetzt. Die übrigen Abstände liegen bei 5-6 pm Differenz. Am genauesten wird der Phosphor-Kohlenstoff-Abstand zum Aromaten vorhergesagt. An den Werten in Tabelle 2 wird die bereits erwähnte Messungenauigkeit der "Butyl-Reste deutlich, was man auch am RMSD-Wert deutlich sieht. Nach Rechnung werden für die C-C-Einfachbindungen normale Werte erwartet. Insbesondere P1-C7 sticht mit über 13 pm Abweichung direkt hervor. Diese Fehlordnung führt zu doch auffallenden Unterschieden an den drei Kohlenstoffresten.

|             | Exp (pm)   | DFT (pm) | $\Delta$ (pm) |
|-------------|------------|----------|---------------|
| P1—Ga1      | 238.69(34) | 250.41   | 11.72         |
| Ga1—Ga1'    | 242.75(12) | 249.22   | 6.47          |
| Ga1—I2      | 256.95(13) | 263.93   | 6.98          |
| Ga1—I1      | 256.77(11) | 262.37   | 5.60          |
| P1—C1       | 180.79(11) | 183.82   | 3.03          |
| P1—C7       | 172.23(29) | 185.78   | 13.55         |
| P1—C11      | 179.98(20) | 186.50   | 6.52          |
|             | Exp (°)    | DFT(°)   | $\Delta$ (°)  |
| P1—Ga1—Ga1' | 119.75(11) | 116.25   | 3.50          |
| P1—Ga1—I1   | 97.70(7)   | 98.17    | 0.47          |
| Ga1'—Ga1—I1 | 114.74(5)  | 115.42   | 0.68          |
| Ga1'—Ga1—I2 | 112.75(5)  | 112.35   | 0.40          |
| I1—Ga1—I2   | 107.97(5)  | 110.72   | 2.75          |
| C1—P1—Ga1   | 115.1(3)   | 116.19   | 1.09          |
| C7—P1—Ga1   | 119.9(9)   | 111.55   | 8.35          |
| C11—P1—Ga1  | 113.2(7)   | 112.48   | 0.72          |

**Tabelle 2:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und –winkel zwischen der gemessenen (Exp) und der berechneten Struktur (DFT).

Sind die verglichenen Moleküle von der Seite betrachtet am Beispiel von **38** noch annähernd identisch, fällt hier die Stellung der Iodatome besonders auf. In Abbildung 22 ist zu erkennen wie in der Simulation die Halogenatome aus der Alkylebene heraus gestaffelt stehen. Außerdem sind die Alkylketten leicht abgekippt und die Phenyle liegen, zwar immer noch parallel, aber nicht mehr in einer Ebene. Dies ist auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen.

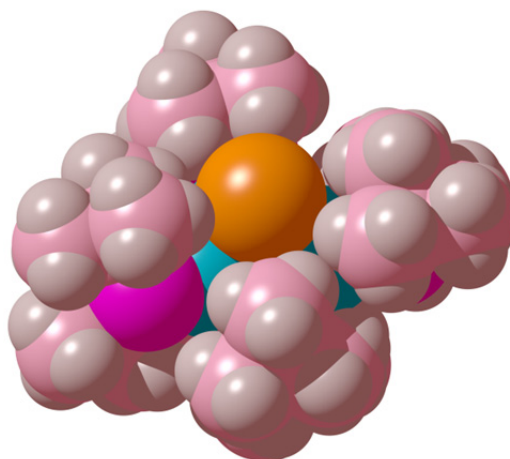


**Abbildung 22:** Vergleich der experimentell bestimmten Struktur (links) und der berechneten (rechts) in Seitenansicht.

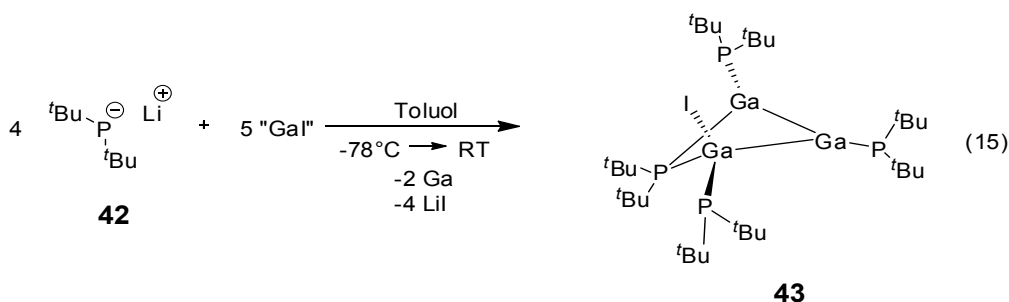
## 2.2 Trigallane

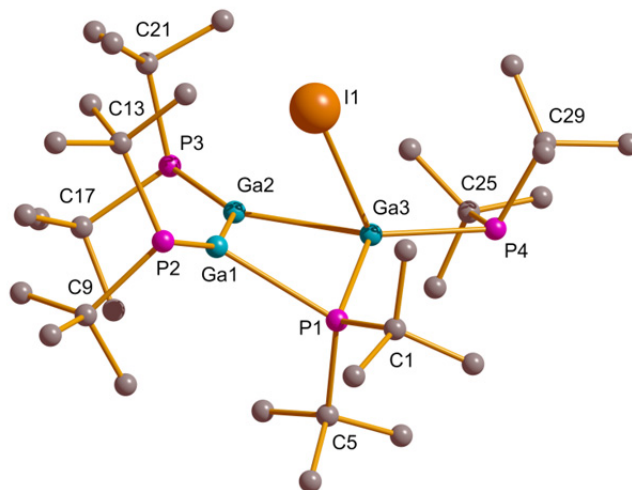
Im vorigen Abschnitt wurden Digallane behandelt, die durch Disproportionierungsreaktionen von „GaI“ mit neutralen  $\text{PR}_3$ -Verbindungen entstanden sind. Im Folgenden wurden Reaktionen untersucht, bei denen wiederum „GaI“ verwendet wurde, jedoch nicht in Reaktionen mit neutralen Liganden, sondern mit deprotonierten Lithiumverbindungen des Typs  $\text{Li}^+ \text{PR}_2^-$ . Generell wurde dazu das Dialkylphosphan mit  $n\text{BuLi}$  umgesetzt und direkt unter Kühlung zu „GaI“ gegeben. Durch Einsatz des in vielen von Schnöckel isolierten Clustern verwendeten  $\text{LiP}^i\text{Bu}_2$  konnte ein  $\text{Ga}_3$ -Cluster gewonnen werden, der stark an einen solchen von Schnöckel erinnert.

### 2.2.1 Synthese von $\text{Ga}_3\text{I}[\text{P}_4(\text{tBu})_8]$ (**43**)



Setzt man Lithium-*di-tert*-Butylphosphanid mit einem Äquivalent „GaI“ in Toluol und Anwesenheit von zwei Tropfen trockenem THF bei  $-78^\circ\text{C}$  um, erwärmt auf rt und extrahiert nach Vervollständigung der Reaktion mit Toluol, erhält man im Tiefkühlfach bei  $-30^\circ\text{C}$  lösemittelfreies **43** als verknüpftes Trigallan des Typs  $\text{R}_4\text{IGa}_3$  auf Phosphanligandbasis. Neben den außen liegenden Gallium(II)atomen, die von einem  $\text{P}^i\text{Bu}$ -Fragment überbrückt sind, besitzt das Molekül auch ein zwischen diesen liegendes Gallium(I).



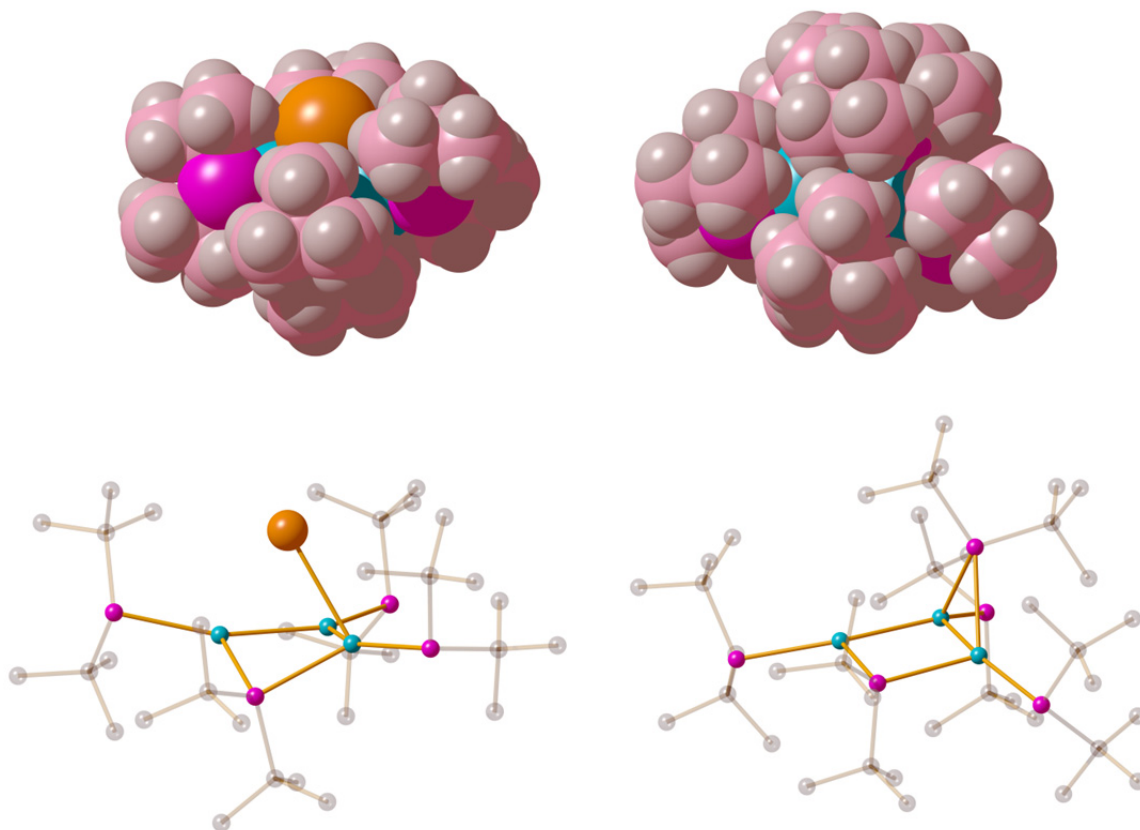
2.2.1.1 Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Ga}_3\text{I}[\text{P}_4(\text{tBu})_8]$  (**43**)

**Abbildung 23:** Molekülstruktur von **43**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel[°].

I1—Ga3 287.57(13), I1—Ga1 300.90(12), I1—Ga2 304.51(14), Ga1—P2 237.1(2), Ga1—P1 248.2(3), Ga1—Ga2 248.31(13), Ga2—P3 235.9(3), Ga2—Ga3 246.94(15), Ga3—P4 235.4(2), Ga3—P1 243.4(2), I1—P1 375.43(25).

Ga3—I1—Ga1 69.14(3), P2—Ga1—P1 113.79(10), P2—Ga1—Ga2 157.27(9), P1—Ga1—Ga2 88.40(7), P2—Ga1—I1 108.50(8), Ga2—Ga1—I1 66.55(4), P3—Ga2—Ga3 131.93(7), P3—Ga2—Ga1 142.93(7), Ga3—Ga2—Ga1 84.84(5), P3—Ga2—I1 122.94(8), Ga3—Ga2—I1 61.82(4), Ga1—Ga2—I1 65.03(4), P4—Ga3—P1 122.31(9), P4—Ga3—Ga2 145.40(7), P1—Ga3—Ga2 89.80(7), P4—Ga3—I1 119.98(8), P1—Ga3—I1 89.59(7), C5—P1—C1 111.6(4), C5—P1—Ga3 102.6(2), C5—P1—Ga1 114.0(3), Ga3—P1—Ga1 85.61(8), C13—P2—C9 110.8(5), C13—P2—Ga1 106.0(3), C9—P2—Ga1 97.3(3), C21—P3—C17 111.5(5), C21—P3—Ga2 100.1(3), C29—P4—C25 110.4(4), C29—P4—Ga3 108.8(3), C25—P4—Ga3 98.3(3).

Verbindung **43** kristallisiert in Form von rötlichen, monoklinen Plättchen bei  $-30\text{ °C}$  aus Toluol in der Raumgruppe  $C2/c$ . Die drei Galliumatome beschreiben ein fast rechtwinkliges Dreieck ( $84.84(5)^\circ$ ), das von einem Phosphoratom über die Hypotenuse überkappt wird. Somit bildet sich ein Vierring mit einem Dachwinkel von  $35.2^\circ$  (ideales Cyclobutan hat  $23.9^\circ$ , berechnet mit Turbomole<sup>[76]</sup>). Die verwandte Verbindung **7** besitzt hingegen einen annähernd planaren Vierring, der Dachwinkel zum Phosphor beträgt dort nur  $5.170(37)^\circ$ .<sup>[31]</sup> Die Abweichung zwischen den beiden Verbindungen kann im Kalottenmodell (Abbildung 24) erklärt werden. Hier ist der direkte Vergleich beider Moleküle anschaulich gemacht. Durch die zusätzliche  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ -Einheit in **7** entsteht ein enormer sterischer Anspruch, der dafür sorgt, dass die Phosphidliganden an den äußeren Galliumatomen nach unten gedrückt werden. Somit hat die verbrückende  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ -Gruppe keine Möglichkeit, der Winkelspannung nach unten hin auszuweichen und bildet so den annähernd planaren Ring. Das Iodatom hat den kürzesten Abstand ( $287.57(13)\text{ pm}$ ) zu Ga3 und beschreibt in Abbildung 24 dort die Bindung.



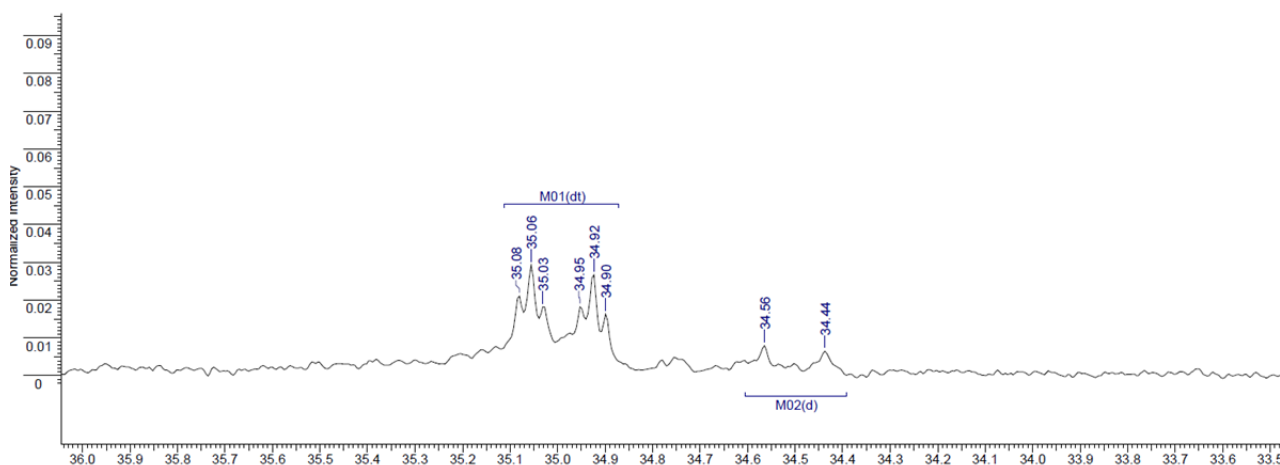
**Abbildung 24:** Kalottenmodell und Blick in den Gerüstkern der verwandten Trigallane **43** (links) und **7** (rechts). Der Übersicht halber wurden in den unteren Bildern sämtliche Wasserstoffatome entfernt und die nicht am Gallium-Phosphor Gerüst beteiligten Kohlenstoffatom.

Sicherlich bestehen in **43** auch Wechselwirkungen vom Iod zu den anderen beiden Galliumatomen, die mit 300.90(12) und 304.51(14) pm zwar weit ab gewöhnlicher Gallium-Iod-Abstände<sup>[25,36,81]</sup> mit vergleichbarer Gallium-Heteroatom-Konstellation liegen, jedoch wurden schon Oligogallane mit Ga-I-Abständen um 300 pm erhalten.<sup>[49,82]</sup> Die Metall-Metall-Abstände liegen hier im gewöhnlichen Bereich mit 246.94(15) bzw. 248.31(13) pm. Ungewöhnlich stehen die Substituenten. Man findet zwar einige tetraederähnliche Winkelformationen wie C5-P1-C1 (111.6(4)°), C13-P2-C9 (110.8(5)°) oder C29-P4-Ga3 (108.8(3)°). Jedoch wird einerseits versucht die Winkelspannung möglichst gering zu halten, andererseits müssen die sperrigen *tert*-Butyl-Reste möglichst platzeffizient angeordnet werden. Das führt zu teilweise stark von den idealen 109.5° abweichenden Winkeln (P3-Ga2-Ga1 (142.93(7)°), C9-P2-Ga1 (97.3(3)°) oder P4-Ga3-Ga2 (145.40(7)°)). Im Fall des verwandten **7** sind die Winkel noch abstrakter. Benennt man die Atome analog zu **43**, findet man sehr große Winkel nach außen (Ga2-Ga3-P4 154.305(36)° und Ga2-Ga1-P2 159.179(33)°). Der erhöhten Winkelspannung wird dort durch längere und überraschenderweise stark unterschiedliche Metall-Metall-Bindungen (250.01(9) und 258.92(12) pm) und Winkel (Ga-1-Ga2-Ga3 86.799(23)°) entgegen gewirkt.

### 2.2.1.2 Spektroskopische Betrachtung von 43

Im  $^1\text{H}$ -NMR sieht man zwei Dubletts bei  $\delta = 1.57$  und  $1.17$  für die verschiedenen Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen. Das erste besitzt eine  $11.8$  Hz Kopplung zu Phosphor und hat das Integral  $27$  H. Das zweite Signal mit dem Integral  $9$  H zeigt koppelt ebenfalls mit Phosphor ( $J = 11.4$  Hz). Minimal zu sehen ist ein Dublett bei  $3.17$  mit der für  $^1J_{\text{H-P}}$  typischen Kopplung von  $199.1$  Hertz des Edukts (*di-tert*-Butylphosphan).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR (Abbildung 25) zeigt bei  $\delta = 35.0$  ein Dublett von einem Triplet. Die Konstanten betragen  $13.2$  Hz für  $^2J_{\text{C-P}}$  und  $2.5$  Hz für die long range  $^4J_{\text{C-P}}$  Kopplungen zwischen P1, P2 und P4. Weiterhin ist bei  $34.5$  ein Dublett für die *tert*-Butyl-Methylgruppen an P3 mit  $J = 12.9$  Hz zu finden. Durch das Quadrupolmoment von Gallium sind keine long range Kopplungen über zwei Metallatome zu den restlichen Phosphorkernen auszumachen. Die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen haben zu geringe Intensitäten und sind im Spektrum nicht zu erkennen.

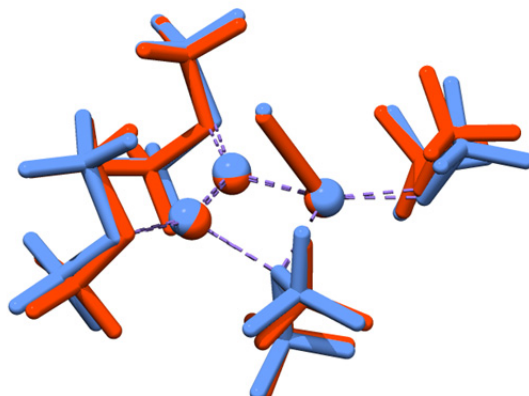


**Abbildung 25:** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR von **43** mit deutlich erkennbarem P-C Kopplungsmuster.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR sind neben dem Edukt (bei  $19$  ppm) ein breites Singulett bei  $J = 59.2$  mit dem Integral  $1\text{P}$  zu sehen. Dies ist das sich von den anderen Phosphoratomen unterscheidende P3. Kopplungen zu den anderen Phosphoratomen sind nicht aufgelöst und geben somit das verbreiterte Signal. Die drei restlichen Phosphoratome bilden ein Singulett bei  $54.2$  mit entsprechendem Integral.

Die drei Kernresonanzspektren zeigen, dass die Phosphoratome P1, P2 und P4 in Lösung chemisch äquivalent sind. Die geringen Abstände zum Iod deuten darauf hin, dass dieses entweder symmetrisch über allen drei Galliumatomen koordiniert ist oder schnell zwischen ihnen fluktuiert, so dass bei der gemessenen Temperatur nur ein Signal zu beobachten ist.

### 2.2.1.3 Quantenchemische Berechnungen an 43



**Abbildung 26:** Overlay der experimentellen (orange) und der optimierten Struktur (blau) mit mittlerer quadratischer Abweichung von  $\text{RMSD} = 1.984 \text{ \AA}$ .

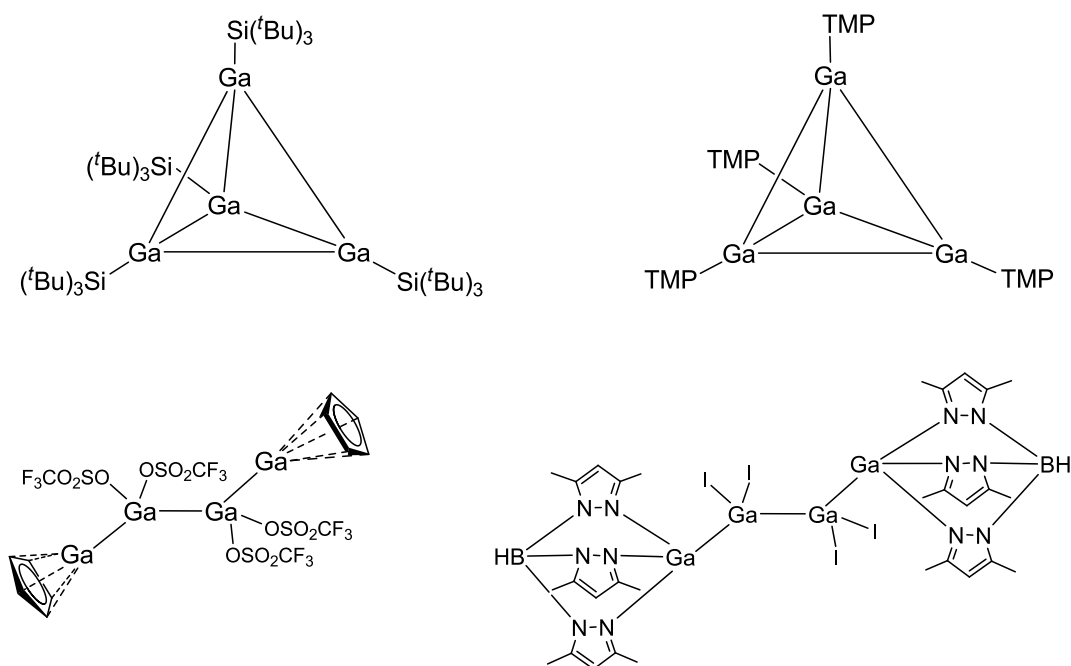
Grundsätzlich bestätigt die optimierte Struktur die experimentell bestimmte. Größere Abweichungen finden sich einerseits beim verbrückenden P1, dort werden die Abstände zum Gallium um 6 bzw. 7 pm größer berechnet. Andererseits steigen die Iod-Gallium-Abstände um zweistellige Pikometerbeträge. Wie schon vorher diskutiert, kann dem Iod kein direkter Bindungspartner zugeordnet werden. So steht das Iodatome nach der Optimierung frei und zentral über dem Ring. Das stützt die spektroskopischen Ergebnisse, in denen für die drei Phosphoratome P1, P2 und P4 nur ein Signal erscheint. Die Winkel im Molekül erfahren keine signifikante Änderung. Lediglich steigen die Winkel der zwei äußeren Phosphoratome P2-Ga1-I1 und P4-Ga3-I1 leicht an und durch die generell längeren Abstände sinkt der Dachwinkel im Vierring von 35.2 auf 29.9°.

|             | Exp (pm)   | DFT (pm) | $\Delta$ (pm) |
|-------------|------------|----------|---------------|
| I1—Ga3      | 287.57(13) | 297.31   | 9.74          |
| I1—Ga1      | 300.90(12) | 313.84   | 12.94         |
| I1—Ga2      | 304.51(14) | 306.80   | 2.29          |
| Ga1—P2      | 237.1(2)   | 244.02   | 6.92          |
| Ga1—P1      | 248.2(3)   | 254.23   | 6.03          |
| Ga1—Ga2     | 248.31(13) | 253.65   | 5.34          |
| Ga2—Ga3     | 246.94(15) | 251.99   | 5.05          |
| Ga2—P3      | 235.9(3)   | 241.15   | 5.25          |
| Ga3—P4      | 235.4(2)   | 240.18   | 4.78          |
| Ga3—P1      | 243.4(2)   | 251.17   | 7.77          |
|             | Exp (°)    | DFT(°)   | $\Delta$ (°)  |
| P2—Ga1—P1   | 113.79(10) | 112.71   | 1.08          |
| P2—Ga1—Ga2  | 157.27(9)  | 157.82   | 0.55          |
| P1—Ga1—Ga2  | 88.40(7)   | 89.39    | 0.99          |
| P2—Ga1—I1   | 108.50(8)  | 113.96   | 5.46          |
| P3—Ga2—Ga3  | 131.93(7)  | 128.63   | 3.3           |
| P3—Ga2—Ga1  | 142.93(7)  | 145.26   | 2.33          |
| Ga3—Ga2—Ga1 | 84.84(5)   | 85.96    | 1.12          |
| P4—Ga3—P1   | 122.31(9)  | 120.78   | 1.53          |
| P4—Ga3—Ga2  | 145.40(7)  | 144.99   | 0.41          |
| P1—Ga3—Ga2  | 89.80(7)   | 90.46    | 0.66          |
| P4—Ga3—I1   | 119.98(8)  | 123.91   | 3.93          |
| P1—Ga3—I1   | 89.59(7)   | 88.5     | 1.09          |

**Tabelle 3:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel zwischen der experimentell bestimmten (Exp) und der berechneten Struktur (DFT).

## 2.3 Tetragallane

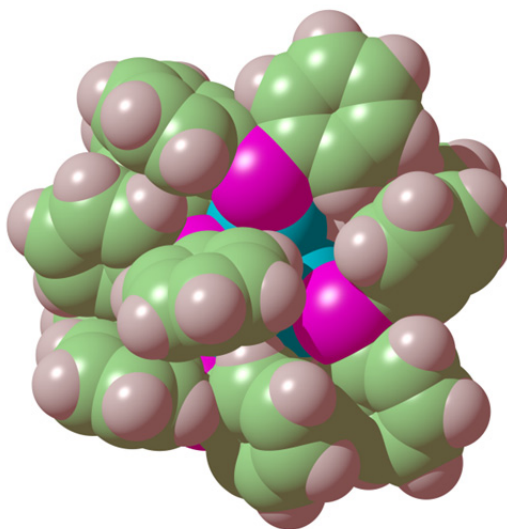
Cluster mit vier Metallatomen können unterschiedliche Formen annehmen. Je nach Konnektivität der Metallatome können tetraedrische Gebilde entstehen, wie beispielsweise in den vorgestellten Verbindungen  $\text{Ga}_4(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_4$ <sup>[83]</sup> und  $\text{Ga}_4(\text{tmp})_4$ .<sup>[84]</sup> Oder es bilden sich lineare Ketten, wie in dem von vier Triflatresten koordinierten  $\text{Ga}_4\text{Cp}^*_2$  von Linti et al.<sup>[85]</sup> und dem über je drei Pyrazolderivate am Ende verknüpften  $\text{Ga}_2(\text{GaI}_2)_2[(\text{Pyrazol})_3\text{BH}]_2$ .<sup>[86]</sup>



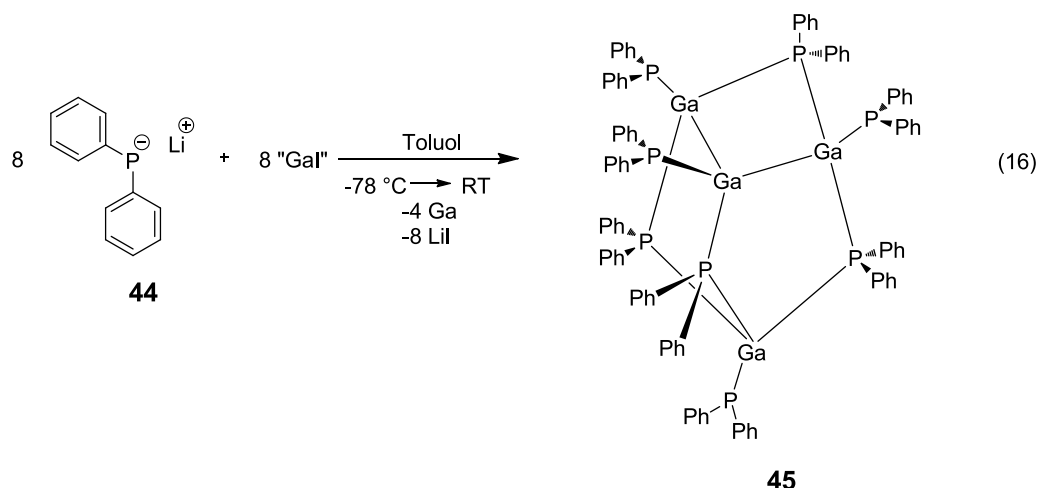
**Abbildung 27:** Ausgewählte Beispiele verknüpfter Tetragallane.

In dieser Arbeit ist es gelungen, den ersten Vierkerncluster mit mindestens drei zusammenhängenden Metallatomen auf Phosphanligandbasis zu isolieren.

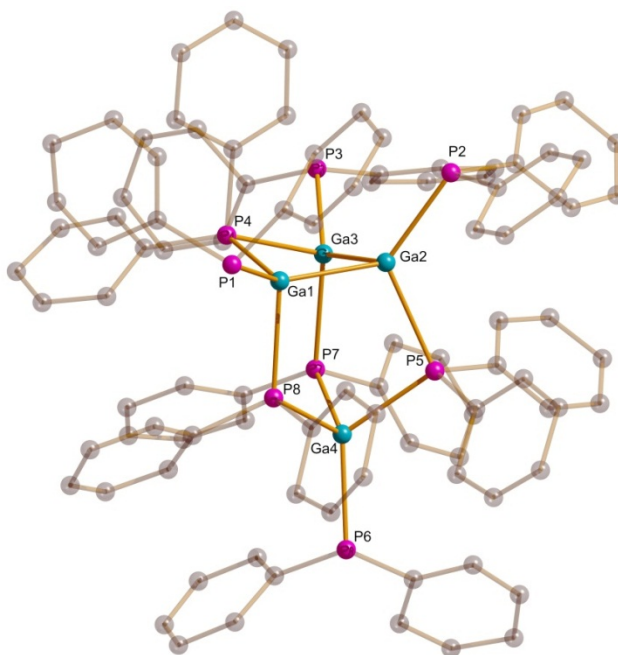
### 2.3.1 Synthese von $\text{Ga}_4\text{P}_8\text{Ph}_{16}$ (THF) (**45**)



Setzt man nach dem Vorbild der Synthese von **43** Lithium-*di*-phenylphosphan im leichten Überschuss mit „GaI“ bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Toluol und fünf Tropfen THF um, lässt dann auf rt erwärmen und rührt über Nacht zur Vervollständigung der Reaktion, erhält man nach dem Einengen und sukzessiver Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln (Hexan, Toluol, THF) aus der Toluolfraction schwarze Nadeln von **45** als Kokristallisat mit einem THF Lösungsmittelmolekül. Dies ist der erste vierkernige Gallium-Phosphor-Verbund mit mehr als zwei verbundenen Galliumatomen.<sup>[29,87]</sup> Trotz verhältnismäßig geringerem Einsatz von Gallium werden im Vergleich zu **43** mehr Metallatome im Cluster verbaut. Das geschieht, indem jedes Gallium des zu **43** ähnlichen Vierrings noch synständig zur Ringebene einen Phosphorliganden trägt. Die drei Phosphoratome selbst binden alle noch zu einem vierten Gallium(III) darunter. Formal bildet sich ein  $\text{Ga}_3\text{R}_4\cdot\text{GaR}_4$ .



### 2.3.1.1 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ga}_4\text{P}_8\text{Ph}_{16}$ (45)



**Abbildung 28:** Molekülstruktur von **45**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber entfernt. Ebenso wurden zu diesem Zweck die Arylreste und zugehörigen Bindungen transparent dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°].

$\text{Ga1—P1}$  238.3(8),  $\text{Ga1—P4}$  243.3(6),  $\text{Ga1—P8}$  244.5(6),  $\text{Ga1—Ga2}$  250.4(4),  $\text{Ga2—P2}$  237.5(7),  
 $\text{Ga2—P5}$  248.1(6),  $\text{Ga2—Ga3}$  253.5(3),  $\text{Ga3—P3}$  239.5(5),  $\text{Ga3—P4}$  245.3(8),  $\text{Ga3—P7}$  249.7(6),  
 $\text{Ga4—P8}$  239.5(7),  $\text{Ga4—P6}$  239.4(5),  $\text{Ga4—P5}$  241.6(7),  $\text{Ga4—P7}$  242.6(5).

$\text{P1—Ga1—P4}$  118.6(3),  $\text{P1—Ga1—P8}$  103.6(2),  $\text{P4—Ga1—P8}$  104.9(2),  $\text{P8—Ga1—Ga2}$  97.9(2),  
 $\text{P4—Ga1—Ga2}$  88.4(2),  $\text{P2—Ga2—P5}$  120.4(3),  $\text{P2—Ga2—Ga1}$  119.9(2),  $\text{P5—Ga2—Ga1}$  105.71(18),  
 $\text{P2—Ga2—Ga3}$  117.35(16),  $\text{P5—Ga2—Ga3}$  99.95(17),  $\text{Ga1—Ga2—Ga3}$  87.35(12),  $\text{P3—Ga3—P4}$  102.1(2),  
 $\text{P3—Ga3—P7}$  120.2(2),  $\text{P4—Ga3—P7}$  104.9(2),  $\text{P3—Ga3—Ga2}$  131.2(2),  $\text{P4—Ga3—Ga2}$  87.23(19),

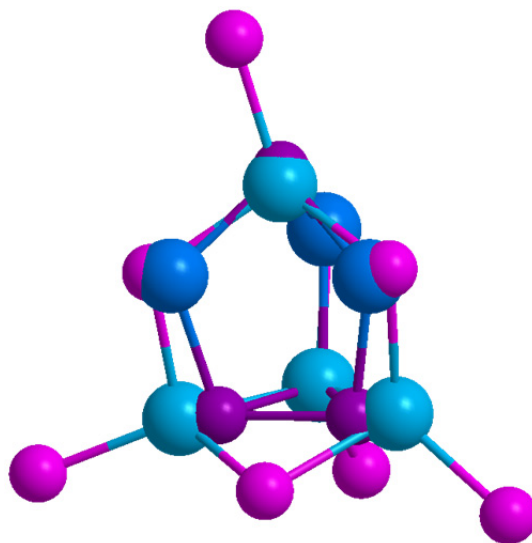
P7—Ga3—Ga2 102.58(15), P8—Ga4—P6 106.8(2), P8—Ga4—P5 95.3(2), P6—Ga4—P5 119.7(2),  
P8—Ga4—P7 106.5(2), P6—Ga4—P7 127.5(2), P5—Ga4—P7 96.1(2).

**45** kristallisiert in Form von schwarzen monoklinen Nadeln bei Raumtemperatur aus Toluol in der Raumgruppe P2(1)/c. Die Verbindung kann als stark verzerrtes Prisma angesehen werden, das an den überkappten Seiten und Flächen keine Konnektivität mehr besitzt. Der obere Teil des Prismas besteht aus drei Galliumatomen, die annähernd einen rechten Winkel (Ga1-Ga2-Ga3 87.35(12)°) bilden. Die Ga1-Ga3-Seite wird von einem Phosphoratom (P4) überkappt, das wie die restlichen Phosphoratome jeweils zwei Phenylgruppen trägt. Alle drei Galliumatome besitzen zusätzlich ein end-on gebundenes Phosphoratom mit Phenylresten. Bis zu diesem Punkt besteht, abgesehen von den Resten am Phosphor, starke Analogie zu **43**. Die nach unten stehenden Phosphoratome (P5, P7 und P8) werden formal von dem vierten Galliumatom über die Fläche überkappt, die Phosphoratome sind daher nicht miteinander verbunden. Als vierter Koordinationspartner des Ga4 fungiert das verbleibende Diphenylphosphid (P6Ph<sub>2</sub>). Aufgrund der bevorzugten tetraedrischen Koordination um die Galliumatome wird so das Prisma nach außen verzerrt, jedoch wird der optimale Tetraederwinkel von 109.5° nicht erreicht. Die Winkel P4-Ga1-P8 (104.9(2)°), P5-Ga2-Ga1 (105.71(12)°), P4-Ga3-P7 (104.9(2)°), P8-Ga4-P6 (106.8(2)°) und P8-Ga4-P7 (106.5(2)°) kommen diesem zwar recht nahe, jedoch weichen die Mehrzahl P-Ga-P-Winkel mit minimal 95.3° (P8-Ga4-P5) bis maximal 127.5° (P6-Ga4-P7) stark davon ab. Insbesondere an der überkappten Seite von Ga1 und Ga3 kommt es zu großen Abweichungen (P1-Ga1-P4 118.6(3)°, P3-Ga3-P4 102.1(2)°). Die Abstände zwischen Phosphor- und Galliumatomen entsprechen denen vergleichbarer Moleküle,<sup>[39,88,89]</sup> im Inneren des Clusters betragen sie 239.5(7)-249.7(6) pm, an der äußeren Sphäre sind sie kürzer mit 237.4(8)-239.4(5) pm. Einzige Ausnahme ist auch hier wieder das überkappende P4 mit 243.3(6) und 245.3(8) pm. Die Elongation kann auf die durch den viergliedrigen Ring entstehende Winkelspannung zurückgeführt werden.<sup>[90]</sup> Auch die innen liegenden Ga-P-Bindungen (Ga1-P8, Ga2-P5 und Ga3-P7) besitzen einen leicht längeren Abstand, um so ihr Energieminimum zu erreichen. Die Gallium-Gallium-Abstände sind mit 250.4(4) und 253.3(3) pm ca. 10-30 pm kleiner als die, analoger Verbindungen wie z.B. die großen von Schnöckel synthetisierten Cluster mit 16,<sup>[39]</sup> 18,<sup>[40]</sup> 22<sup>[41]</sup> oder 51 Galliumatomen.<sup>[91]</sup> Die Bindungslängen wachsen hier tendenziell mit Größe der Cluster. Im Vergleich zu **43** und dem Trigallan Ga<sub>3</sub>I<sub>5</sub>[P(Et)<sub>3</sub>]<sub>3</sub><sup>[25]</sup> sind die Bindungen 3-10 pm länger. Die daraus resultierenden geometrischen Figuren sind ein Sechsring mit Wannenkonformation, aufgespannt über die Atome P4, Ga1, Ga3, P8, P7 und Ga4 und zwei Fünfringe mit leicht verzerrter Envelope-Konformation (Ga1, Ga2, P8, P5, Ga4 und Ga2, Ga3, P5, P7, Ga4). Der Sessel ist am unteren Ende (Ga4) um 49.128(184)° abgekippt. Dies entspricht dem Winkel eines perfekten Cyclohexansessels, wie quantenchemische Rechnungen mit Turbomole ergaben (49.2°). Der Winkel am oberen Ende (P4) ist mit 73.288(186)° hingegen viel spitzer, was einerseits auf den sterischen Anspruch durch die drei benachbarten Phosphor-Arylreste und die zunehmende Winkelspannung im Vierring zu erklären ist. Die Abweichung des Dachwinkels von Ga1-Ga2-Ga3 zu P4 (26.778(180)°) zum idealisierten Cyclobutan beträgt in **45** nur 3.1°. Betrachtet man die seitlichen fünfgliedrigen Ringe, ergeben sich gemittelte Dachwinkel von 46.56° (über Ga1) und 51.65° (über Ga2). Berücksichtigt man jeweils P5 nicht, kommt man sogar auf Werte von 41.2(2)° (Ga1) und 42.2(2)° (Ga2), die stark an der Näherung eines idealisierten Cyclopentan liegen (40.6°, Turbomole). Die Abstände und

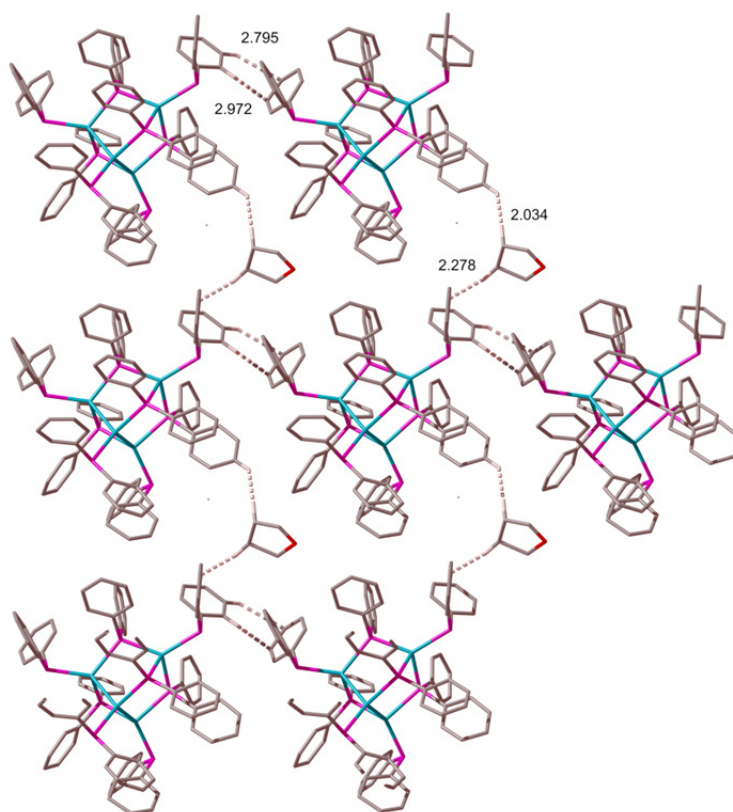
Winkel der Phenylliganden liegen alle in typischen Bereichen und werden nicht gesondert behandelt. Zur Verfeinerung der Struktur, mit besonderem Augenmerk darauf, auch die Anisotropie darstellen zu können, war es notwendig, sämtliche Phenylkohlenstoffatome mit dem ISOR Command<sup>[79,92]</sup> in Richtung Isotropie zu zwingen, um keine nicht positiv definiten Werte zu erhalten. Der R-Wert der Verbindung stieg durch diese Restraints um ca. 0.01 auf 0.083 an. Der Grund für die massive Fehlordnung der Arylsubstituenten liegt in der überdurchschnittlich hohen Sensibilität der Verbindung, die sich schon während der Messung auf dem Gerät zersetzte. Selbst die übrigen Kristalle im Schlenkkolben zersetzten sich direkt nach der Entnahme im Argon-Gegenstrom und ließen sich auch durch Umkristallisation nicht wieder zurückbilden. Wie in Kapitel 1.4 erwähnt, existiert eine strukturell ähnliche

Verbindung **9**, die invers aufgebaut ist. In Abbildung 29 sind beide Moleküle vergleichend dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden nur die Gallium- und Phosphoratome gezeigt. Der Grundkörper erinnert ebenso an ein Prisma, dessen obere Dreiecksfläche keine Bindungen mehr besitzt, jedoch unter den Galliumatomen (dunkles Blau). Diese sind wiederum von einem nackten Phosphor überkappt, das die Spitze der Pyramide über der gedachten Dreiecksfläche darstellt. Der Phosphordreiring unten ist jedoch nicht durch ein weiteres Galliumatom überkappt wie in **45** die drei Galliumatome durch Phosphor und somit bleibt der Cyclus erhalten. Klar deutlich wird, dass die Kernstruktur von **9** durch geringere Bindungsabstände von dem Gerüst von **45** umschlossen wird. Am deutlichsten wird dies, wenn man die inneren Gallium-Phosphor-Abstände betrachtet. Diese sind mit im Schnitt 237.10(18) pm zu 247.42(56) pm bei **45** um mehr als 10 pm verkürzt. Der Grund liegt einerseits an den sterisch weniger anspruchsvollen Trisyl-Gruppen am Gallium im Vergleich zu den mehr Platz beanspruchenden P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>-Resten und an der Tatsache, dass die Phosphoratome in **9** überhaupt keine Substituenten tragen. Deshalb fällt der Dreiring, der in **9** durch die Phosphoratome gebildet wird, verhältnismäßig klein aus, was in Abbildung 29 durch die dunkelvioletten Atome unten recht gut deutlich wird.

In Abbildung 30 wird demonstriert, wie sich in die Zwischenräume der einzelnen Clustermolekülen THF-Lösungsmittel einlagert. Dort werden schwache Wechselwirkungen über die Wasserstoffatome von C2 und C3 des THFs zu benachbarten Phenylwasserstoffatomen im Abstand 204.47(4) und 227.78(5) pm ausgebildet. Dies geschieht in vertikaler Ausrichtung. Horizontal existieren Kräfte zwischen den einzelnen Phenylgruppen. In der gezeigten Abbildung sind zwei Wasserstoffatome der linken Moleküleinheiten jeweils an gegenüberliegende Phenyl-Kohlenstoffatome im Abstand 287.62(241) und 279.52(279) pm durch gestrichelte Linien verknüpft.



**Abbildung 29:** Overlay der Kernstruktur von **45** (hell) und **9** (dunkel).



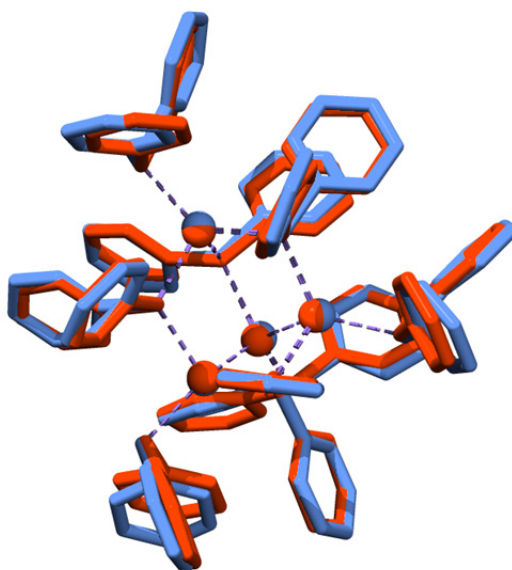
**Abbildung 30:** Kristallwachstum durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen über THF-Lösungsmittelmoleküle (vertikal) und Phenylgruppen (horizontal).

### 2.3.1.2 Spektroskopische Betrachtung von 45

Im  $^1\text{H}$ -NMR sind bei  $\delta = 7.34 - 7.39$  die 32 *ortho*-Wasserstoffatome der Phenylgruppen als Multiplett zu erkennen. Die restlichen Wasserstoffatome bilden ebenfalls ein Multiplett bei 7.01 – 7.03 mit dem Integral 48H für die *meta*- und *para*-Positionen.

Besser aufgelöst kann man im  $^{13}\text{C}$ -NMR bis auf die *para*-Kohlenstoffatome zwei unterschiedliche Peaks ausmachen. Bei  $\delta = 135.4$  und 135.3 erscheinen die *ipso*-Kohlenstoffatome. Es folgen 134.4 und 134.2 (*ortho*), und 128.9 beziehungsweise 128.8 für die *meta*-Kohlenstoffatome. Das verbleibende Signal bei 128.6 kann den *para*-Positionen zugeordnet werden.

### 2.3.1.3 Quantenchemische Berechnungen an 45



**Abbildung 31:** Overlay der experimentellen (orange) und der optimierten Struktur (blau) mit mittlerer quadratischer Abweichung von  $\text{RMSD} = 0.331 \text{ \AA}$ .

Die DFT-Rechnung gibt auch für **45** das Experiment gut wieder. In Abbildung 31 erkennt man, dass selbst die organischen Reste recht nah beieinander liegen. Für die Rechnung typisch sind die verlängerten Gallium-Phosphor-Abstände, insbesondere die innenliegenden, ausgehend von den drei verknüpften Galliumatomen zu den darüber liegenden Phosphoratomen P5, P7 und P8 (drei parallele gestrichelte Linien in Abbildung 31). Auswirkung auf die Winkel hat die berechnete Elongation jedoch nur minimal, selbst der spitze Sesselwinkel des überkappenden P4 ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Den größten Unterschied findet man am terminalen P2 über die Galliumatome Ga1 und Ga2, das den Winkel um  $2.3^\circ$  verkleinert.

|             | Exp (pm)   | DFT (pm) | $\Delta$ (pm) |
|-------------|------------|----------|---------------|
| Ga1—P1      | 238.3(8)   | 244.06   | 5.76          |
| Ga1—P4      | 243.3(6)   | 248.20   | 4.90          |
| Ga1—P8      | 244.5(6)   | 252.91   | 8.41          |
| Ga2—P2      | 237.5(7)   | 241.68   | 4.18          |
| Ga2—P5      | 248.1(6)   | 251.81   | 3.71          |
| Ga3—P3      | 239.5(5)   | 242.54   | 3.04          |
| Ga3—P7      | 249.7(6)   | 258.92   | 9.22          |
| Ga4—P8      | 239.5(7)   | 247.16   | 7.66          |
| Ga4—P6      | 239.4(5)   | 242.73   | 3.33          |
| Ga4—P5      | 241.6(7)   | 247.72   | 6.12          |
| Ga4—P7      | 242.6(5)   | 248.54   | 6.54          |
| Ga1—Ga2     | 250.4(4)   | 258.12   | 7.70          |
| Ga2—Ga3     | 253.5(3)   | 258.08   | 4.58          |
|             | Exp (°)    | DFT(°)   | $\Delta$ (°)  |
| P1—Ga1—P4   | 118.6(3)   | 118.31   | 0.29          |
| P1—Ga1—P8   | 103.6(2)   | 101.51   | 2.09          |
| P4—Ga1—P8   | 104.9(2)   | 105.08   | 0.18          |
| P8—Ga1—Ga2  | 97.9(2)    | 97.48    | 0.42          |
| P4—Ga1—Ga2  | 88.4(2)    | 87.57    | 0.83          |
| P2—Ga2—P5   | 120.4(3)   | 121.11   | 0.71          |
| P2—Ga2—Ga1  | 119.9(2)   | 117.57   | 2.33          |
| P5—Ga2—Ga1  | 105.71(18) | 105.34   | 0.37          |
| P2—Ga2—Ga3  | 117.35(16) | 117.20   | 0.15          |
| P5—Ga2—Ga3  | 99.95(17)  | 101.70   | 1.75          |
| Ga1—Ga2—Ga3 | 87.35(12)  | 88.21    | 0.86          |
| P3—Ga3—P4   | 102.1(2)   | 102.66   | 0.56          |
| P3—Ga3—P7   | 120.2(2)   | 122.03   | 1.80          |
| P4—Ga3—P7   | 104.9(2)   | 104.26   | 0.64          |
| P3—Ga3—Ga2  | 131.2(2)   | 130.02   | 1.18          |
| P4—Ga3—Ga2  | 87.23(19)  | 86.67    | 0.53          |
| P8—Ga4—P6   | 106.8(2)   | 106.76   | 0.04          |
| P8—Ga4—P5   | 95.3(2)    | 94.49    | 0.81          |
| P6—Ga4—P7   | 127.5(2)   | 129.31   | 1.81          |
| P5—Ga4—P7   | 96.1(2)    | 97.23    | 1.13          |

**Tabelle 4:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und –winkel zwischen der experimentell bestimmten (Exp) und der berechneten Struktur (DFT).

---

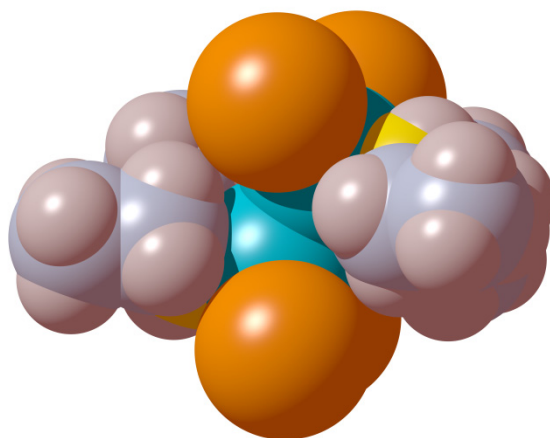
## 3. Stickstoffhaltige Galliumverbindungen

---

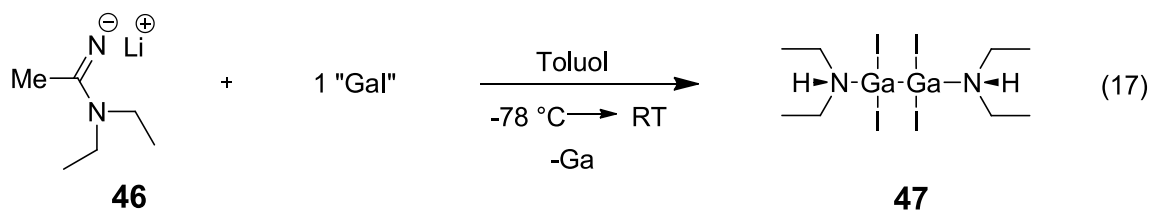
### 3.1 Digallane

Stickstoffvertreter der zweikernigen Gallium(II)halogenide sind im Vergleich zu den Phosphoranaloga wesentlich intensiver untersucht worden. Eine ausführliche Suche in der CSD-Kristallstrukturdatenbank V5.33 ergibt aktuell (Stand vom November 2011) sieben neutrale Vertreter mit Chlorid,<sup>[70,71,73,74,51,93,94]</sup> fünf mit Bromid<sup>[70,53,55]</sup> und zehn, die Iodid<sup>[26,36,53,56,69,95,96]</sup> als Halogenid tragen und dem Grundschemata  $\text{Ga}_2\text{X}_{2-4}(\text{Stickstoffdonor})_{2-4}$  gerecht werden. Überwiegend wurden diese Verbindungen von C. Jones, G. Linti, H. Schmidbaur und H. Schnöckel publiziert. Wie im vorigen Kapitel an den Beispielen der Phosphane beschrieben wird zunächst das Verhalten neutraler Stickstoffliganden in der Reaktion mit „GaI“ untersucht, bevor die anionischen Amidinate besprochen werden.

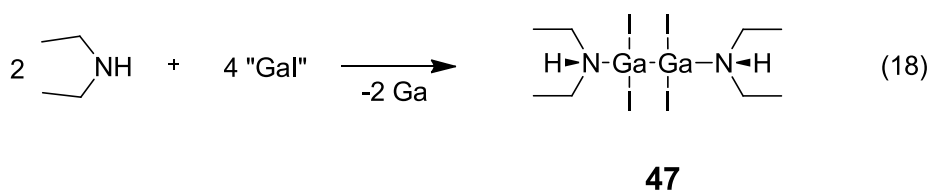
#### 3.1.1 Synthese von $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{HN}(\text{Et})_2]_2$ (47)



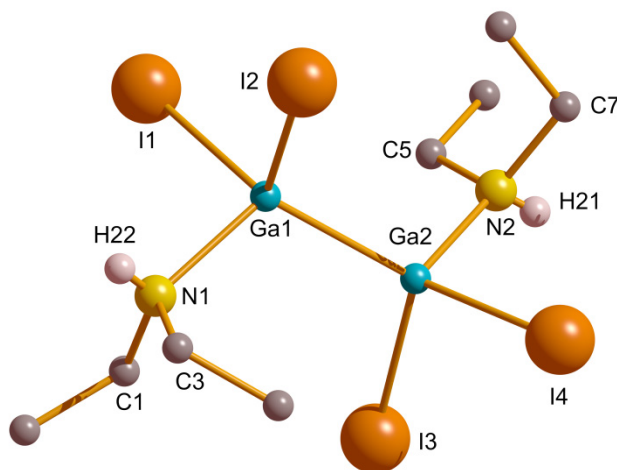
Bei der Umsetzung von Lithium-*di*-ethylamin mit Acetonitril und anschließender Reaktion mit einem Äquivalent „GaI“ in Toluol bei -78 °C – 60 °C, (die Erwärmung auf 60 °C wurde im Anschluss ausgeführt, da nach drei Tagen immer noch unverbrauchtes grünes „GaI“ im Reaktionsgefäß sichtbar war) kristallisiert **47** lösemittelfrei als farblose Quader aus Toluol.



**47** ist das einzige kristalline (Neben)-Produkt der Reaktion, das durch nicht vollständige Wasserstoffabstraktion am Aminstickstoff als neutraler Donorligand analog zur Bildung der phosphanstabilisierten Verbindungen **38** und **41** zum Digallan reagiert (Gleichung 18). In der Verbindung besitzt Gallium die Oxidationsstufe +II.



### 3.1.1.1 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{HN}(\text{Et})_2]_2$ (**47**)



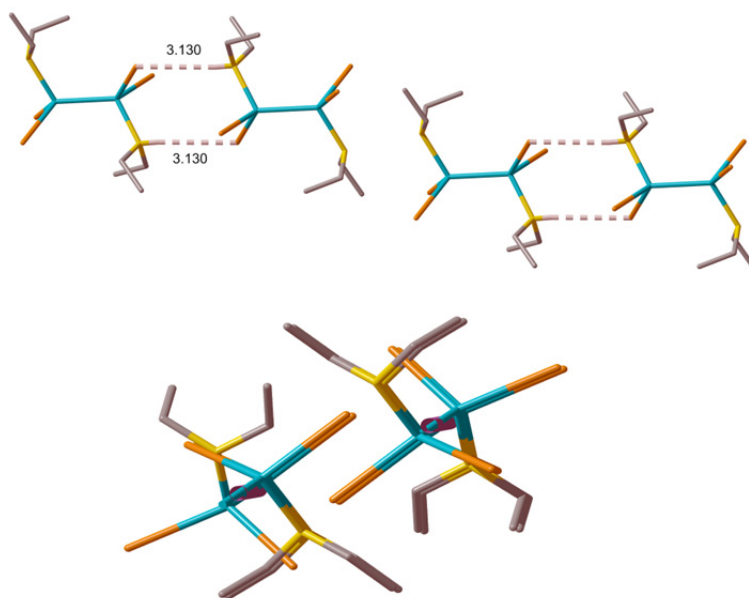
**Abbildung 32:** Molekülstruktur von **47**. Die Wasserstoffatome wurden bis auf die Aminwasserstoffatome der Übersicht halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel[°].

I1—Ga1 258.9(2), I2—Ga1 255.19(19), I3—Ga2 257.65(19), I4—Ga2 256.0(2), Ga1—N1 203.0(2), Ga1—Ga2 244.3(2), Ga2—N2 204.4(13), N1—C3 148(2), N1—C1 150(2), N2—C5 144(2), N2—C7 154(2).

N1—Ga1—Ga2 115.3(4), N1—Ga1—I2 102.5(4), Ga2—Ga1—I1 116.06(8), N1—Ga1—I1 97.4(4), I2—Ga1—I1 106.63(7), N2—Ga2—Ga1 116.5(4), N2—Ga2—I4 102.0(4), Ga1—Ga2—I4 116.19(8), N2—Ga2—I3 99.6(4), Ga1—Ga2—I3 115.56(8), I4—Ga2—I3 104.61(7), C3—N1—C1 112.8(13), C3—N1—Ga1 116.6(11), C1—N1—Ga1 110.3(10).

**47** kristallisiert in Form von farblosen kubischen Quadern bei 4 °C aus Toluol in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Digallan besitzt den typischen Gallium-Gallium-Abstand von 244.3(2) pm, das ist geringfügig kleiner als im Vergleich mit verwandten Verbindungen wie  $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{HN}(\text{Cy})_2]$  (247 pm)<sup>[26]</sup> und  $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{N}(\text{Et})_3]_2$  (250 pm)<sup>[97]</sup>, wofür die Größe des Donors verantwortlich ist. Die Gallium-Iod-Abstände besitzen gewöhnliche Werte, auch wenn jeder Abstand leicht unterschiedlich lang ist (255.19(19) – 258.9(2) pm). Anders als in **38**, **41** oder vergleichbaren Digallanen<sup>[26]</sup> besitzt **47** kein Inversionszentrum auf der Gallium-Gallium-Achse. Der Torsionswinkel zwischen zwei Iodatomen um die Metallachse beträgt hier mit  $159.389(69)^\circ$  ungefähr dem Wert von  $\text{Ga}_2\text{I}_4[\text{NH}_2(\text{Cy})]_2$ <sup>[26]</sup>. Der Großteil der Winkel im Kristall ist um einige Grad größer als die optimalen  $109.5^\circ$  eines Tetraeders. Oft zu beobachten sind Winkel um  $116^\circ$  (Ga2-Ga1-I1, N2-Ga2-Ga1, Ga1-Ga2-I4 und C3-N1-Ga1), im Ausgleich dazu findet man bei N1-Ga1-I1 und N2-Ga2-I3 Winkel unter  $100^\circ$ .

Im dreidimensionalen Kristallgitter finden jeweils nur zwischen zwei Molekülen Wechselwirkungen statt, und zwar von einem Aminwasserstoff zu dem räumlich nächsten Iodatom, wie in Abbildung 33 gezeigt wird. Der Abstand beträgt 313(13) pm und liegt somit gerade an der Grenze von Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[98]</sup> Wahrscheinlich liegt eine Mischung von H-Brücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen vor. Trotz der diskontinuierlichen Wechselwirkungen bleibt die Ordnung im Kristall erhalten. Legt man eine Linie durch die Mitte jeder zweiten Metall-Metall-Bindung und schaut entlang dieser, so erhält man deckungsgleiche Moleküleinheiten.



**Abbildung 33:** Wasserstoffbrücken zwischen jeweils zwei Moleküleinheiten (oben) und Blick entlang der Achse durch die Gallium-Gallium-Bindungen (unten). Der Übersicht halber wurden alle bis auf die Aminwasserstoffatome entfernt.

### 3.1.1.2 Spektroskopische Betrachtung von 47

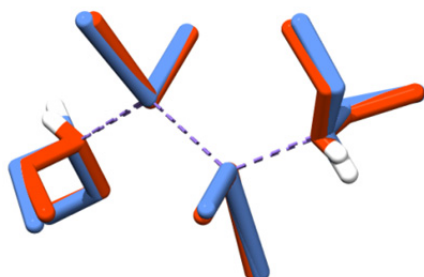
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta = 2.58$  klar aufgelöst ein Quartett für die vier Methylengruppen mit dem Integral 8H mit Kopplungskonstante  $J = 7.0$  Hz. Ebenso gut sichtbar ist ein Triplett bei 1.09 mit derselben Kopplung und dem Integral 12H für die Methylwasserstoffatome. Das Signal für das Aminwasserstoffatom ist nicht zu erkennen.

Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR sind zwei deutliche Peaks zu erkennen, einerseits bei  $\delta = 43.3$  für die vier Methylenkohlenstoffatome und ein weiterer bei 12.7 für die Methylgruppen.

Für 47 konnte auch im  $^{71}\text{Ga}$ -NMR ein Signal erhalten werden. Dieses erscheint scharf bei  $\delta = -137.5$ .

Das symmetrische Spektrum würde eigentlich auch ein symmetrisches Molekül mit Inversionszentrum voraussetzen. Vermutlich besitzt die Verbindung in Lösung durch die freie Drehbarkeit ein Inversionszentrum, oder bei der gemessenen Temperatur wird nur ein Mittelwert über die Rotationskonformere erhalten.

### 3.1.1.3 Quantenchemische Berechnungen an 47



**Abbildung 34:** Overlay der experimentellen (orange) und der optimierten Struktur (blau) mit mittlerer quadratischer Abweichung von  $\text{RMSD} = 0.237 \text{ \AA}$ .

Analog zu den Phosphorverbindungen findet man auch im vorliegenden Digallan weitgehend strukturellen Konsens zwischen Theorie und Praxis. Man findet die typischen Bindungsunterschiede bei 4-6 pm unter den Metall- und Halogenatomen. An den Stickstoffatomen wiederum sticht der Unterschied im zweistelligen Pikometerbereich ins Auge. Die größten Winkelunterschiede findet man bei den N-Ga-I- und I-Ga-I-Konstellationen mit kaum mehr als  $3^\circ$ .

## Stickstoffhaltige Galliumverbindungen

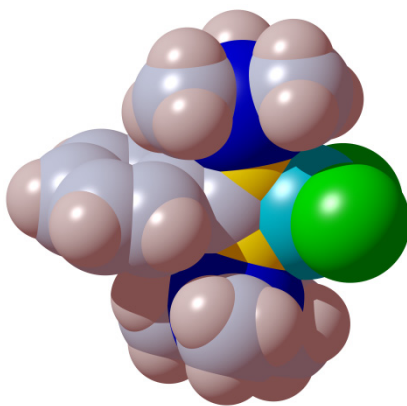
|            | Exp (pm)   | DFT (pm) | $\Delta$ (pm) |
|------------|------------|----------|---------------|
| I1—Ga1     | 258.9(2)   | 263.43   | 4.53          |
| I2—Ga1     | 255.19(19) | 260.76   | 5.57          |
| I3—Ga2     | 257.65(19) | 263.45   | 5.80          |
| I4—Ga2     | 256.0(2)   | 260.74   | 4.74          |
| Ga1—N1     | 203.0(2)   | 215.67   | 12.67         |
| Ga1—Ga2    | 244.3(2)   | 249.70   | 5.40          |
| Ga2—N2     | 204.4(1)   | 215.67   | 11.27         |
|            | Exp (°)    | DFT(°)   | $\Delta$ (°)  |
| N1—Ga1—Ga2 | 115.3(4)   | 114.05   | 1.25          |
| N1—Ga1—I2  | 102.5(4)   | 101.15   | 1.35          |
| Ga2—Ga1—I1 | 116.06(8)  | 117.02   | 0.96          |
| N1—Ga1—I1  | 97.4(4)    | 96.27    | 1.13          |
| I2—Ga1—I1  | 106.63(7)  | 108.47   | 1.84          |
| N2—Ga2—Ga1 | 116.5(4)   | 114.03   | 2.47          |
| N2—Ga2—I4  | 102.0(4)   | 101.30   | 0.70          |
| Ga1—Ga2—I4 | 116.19(8)  | 117.00   | 0.81          |
| N2—Ga2—I3  | 99.6(4)    | 96.18    | 3.42          |
| Ga1—Ga2—I3 | 115.56(8)  | 116.85   | 1.29          |
| I4—Ga2—I3  | 104.61(7)  | 108.54   | 3.93          |

**Tabelle 5:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und –winkel zwischen der experimentell bestimmten (Exp) und der berechneten Struktur (DFT).

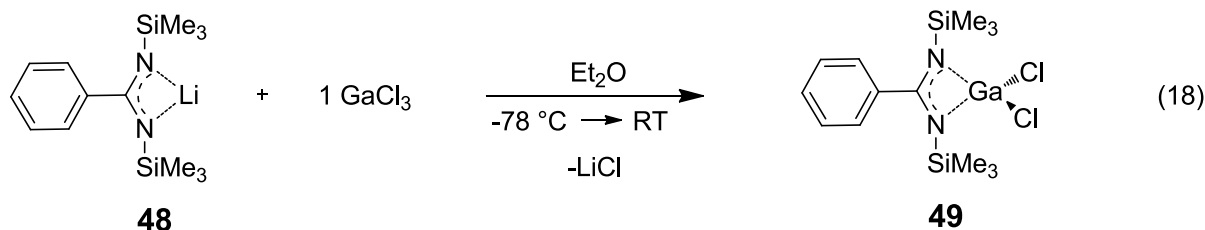
## 3.2 Amidinate

Der Aufbau, die Koordinationsmöglichkeiten und die bisher gefundenen Amidinate wurden in Kapitel 1.5.1 ausführlich beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Herangehensweise gewählt. Die bisherigen Verbindungen entweder durch Eliminierungsreaktionen neutraler Amdine, nukleophilem Angriff an Carbodiimide oder Deprotonierung von Amidinen dargestellt. In der vorliegenden Arbeit wurde mit Lithiumamiden an die Dreifachbindung von Nitrilen angegriffen. Auf den ersten Blick erhält man so unsymmetrische Amidinate ohne konjugiertes System. Durch die Wahl geeigneter Amine, wie beispielsweise Hexamethyldisilazan konnten leichte Abgangsgruppen in die Amidinatstruktur eingeführt werden, die sich schon bei Raumtemperatur zum konjugierten NCN-System (Typ a)) umlagerten. Auf diese Weise konnten Amidinate zweier Arten synthetisiert werden.

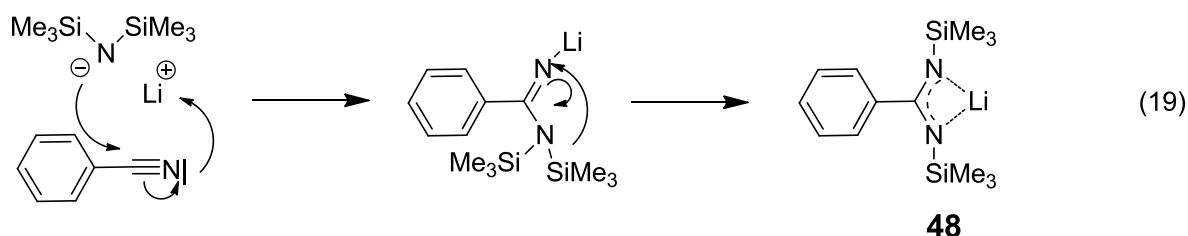
### 3.2.1 Synthese von $\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2\text{GaCl}_2$ (**49**)



Bei der Umsetzung von Benzonitril mit Lithium-Hexamethyldisilazanid und anschließendem Zutropfen zu einem Äquivalent Gallium(III)chlorid bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Diethylether kristallisieren nach der Filtration bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  farblose, lösemittelfreie Quader von **49**.

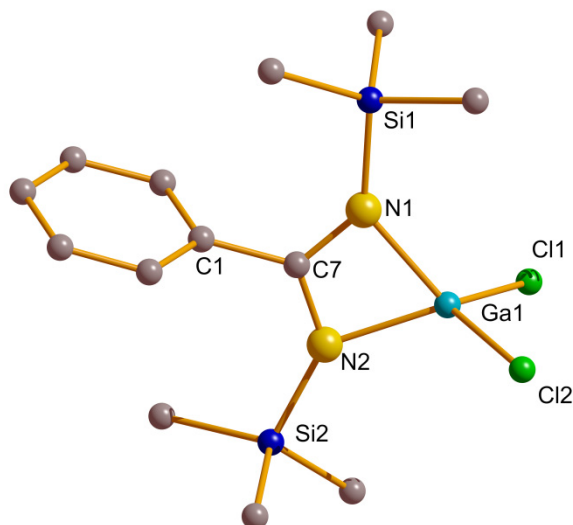


Dabei wurde zuerst Lithiumhexamethyldisilazanid nukleophil an Benzonitril addiert (Gleichung 19). Durch die hervorragende Eignung von Trimethylsilyl als Abgangsgruppe wurde zunächst das symmetrische Lithiumamidinat gebildet, das nicht direkt nachgewiesen wurde. Jedoch sind Reaktionen dieser Art mit Umlagerung wohlbekannt. <sup>[99-101]</sup>



Bisher wurden zwei Dichlorgalliumamidinate dieser Art veröffentlicht,<sup>[60]</sup> beide jeweils durch nukleophilen Angriff von *t*BuLi an Carbodiimide, mit Cyclohexyl- und *tert*-Butyl-Resten an den Stickstoffatomen. Mit Iod als Halogenid existieren noch zwei weitere Strukturen, eine von C. Jones mit 2,6-Dipp-Resten an den Stickstoffatomen und N(Cy)<sub>2</sub> am zentralen Kohlenstoff<sup>[66]</sup> und eine aus Dicyclohexylcarbodiimid mit *t*Butyl am NCN-Kohlenstoffatom von G. Linti<sup>[69]</sup>.

Die Umsetzung hat gezeigt, dass eine Ummetallierung von Lithium auf Gallium problemlos in hohen Ausbeuten funktioniert, und sich weiterführend wohl auch Amidinate mit mehr als einem Galliumatom auf diese Weise synthetisieren lassen sollten.

3.2.1.1 Röntgenstrukturanalyse von  $\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2\text{GaCl}_2$  (**49**)

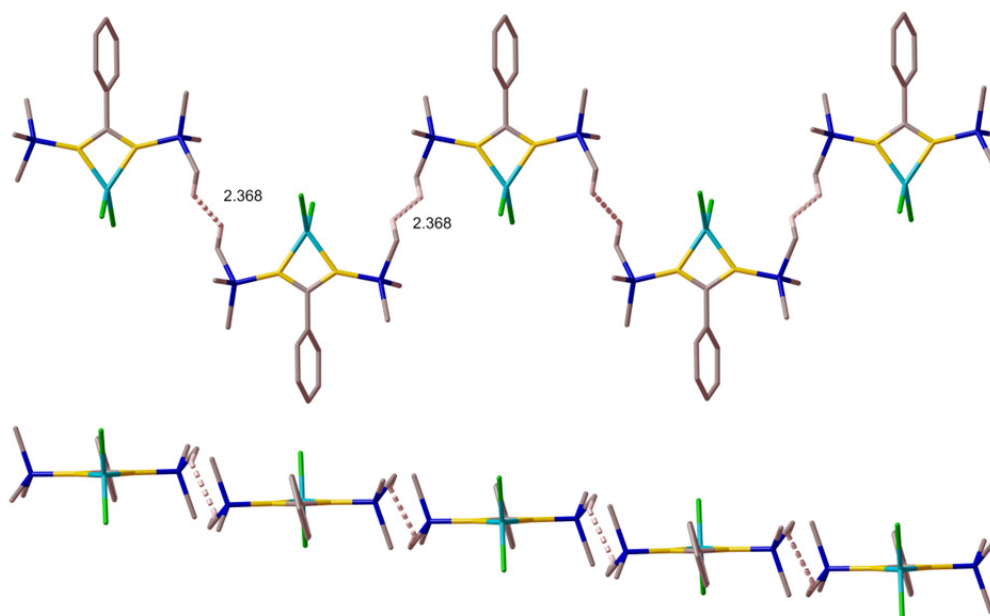
**Abbildung 35:** Molekülstruktur von **49**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel[°].

Ga1—N2 194.0(3), Ga1—N1 195.0(3), Ga1—Cl1 214.27(13), Ga1—Cl2 214.43(12), N2—C7 133.3(5), N2—Si2 174.9(3), N1—C7 132.5(5), N1—Si1 174.8(3), C1—C7 147.8(6).

N1—Ga1—N2 69.49(13), N2—Ga1—Cl1 118.52(10), N1—Ga1—Cl1 116.66(19), N2—Ga1—Cl2 116.63(10), N1—Ga1—Cl2 118.55(10), Cl1—Ga1—Cl2 111.39(5), Cl1—Ga1—C7 124.36(9), Cl2—Ga1—C7 124.25(9), C7—N1—Si1 134.5(3), C7—N1—Ga1 88.6(2), Si1—N1—Ga1 136.9(2), C7—N2—Si2 134.4(3), C7—N2—Ga1 88.9(2), Si2—N2—Ga1 136.73(18), N1—C7—N2 113.0(3), N1—C7—C1 123.2(3), N2—C7—C1 123.7(3), C1—C7—Ga1 179.9(3).

**49** kristallisiert in Form von farblosen, triklinen Quadern bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus Diethylether in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Gallium in der Oxidationsstufe +3 trägt zwei Chloratome und ist zusätzlich über das Amidinat<sup>[102]</sup>  $\mu^3$ -verbrückt. Die Gallium-Chlor-Abstände liegen mit durchschnittlich 214.35(18) pm in ähnlichen Bereichen, wie im freien  $\text{GaCl}_4^-$  (215 pm),  $\text{R}_2\text{P-}$  (217 pm) oder Diketiminen (215 pm).<sup>[103]</sup> Ebenso stimmen die Kohlenstoff-Stickstoff- Abstände im Amidinatring mit 133 pm ziemlich genau in der Länge verwandter Verbindungen überein.<sup>[95,69]</sup> Auch der NCN-Winkel des Amidinatsystems liegt mit  $113^{\circ}$  nur minimal davon entfernt. Kleiner wird der Winkel bei sterisch anspruchsvolleren Gallanen ( $106^{\circ}$ ), wie im  $[(\text{Cy}_2)^t\text{BuCN}_2]_3\text{Ga}_3\text{I}_2$ .<sup>[69]</sup> Durch die Konjugation ist der NCN-Ga-Ring planar. Der Phenylring steht  $75.5^{\circ}$  verdreht zu der Ringebene. Die Cl1-Ga1-Cl2-Ebene steht  $88.2^{\circ}$  verdreht zum 4-Ring. Die Methylgruppen der Trimethylsilyl-Substituenten stehen, wenn man entlang einer Ebene durch die Siliziumatome schaut, perfekt staggered<sup>[104]</sup> im Winkel von  $60.36(35)^{\circ}$ . Im Kristall werden keine intermolekularen Wechselwirkungen über die Chloratome ausgebildet, sondern lediglich die Silylgruppen überschneiden sich innerhalb ihrer

Van-der-Waals-Radien. Abbildung 36 zeigt, wie sich die Moleküle parallel ausgerichtet, immer jeweils alternierend um  $180^\circ$  gedreht in einem treppenartigen Bau zu einer Kette ausbilden.



**Abbildung 36:** Draufsicht (oben) von **49** mit alternierenden Moleküleinheiten und Seitenansicht (unten) mit Treppenverlauf. Der Übersicht halber wurden alle bis auf die wechselwirkenden Wasserstoffatome entfernt.

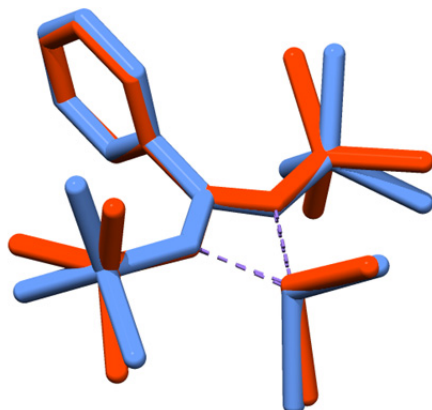
### 3.2.1.2 Spektroskopische Betrachtung von **49**

Im  $^1\text{H}$ -NMR erscheint ein Multiplett bei  $\delta = 7.13 - 6.75$  für die fünf aromatischen Wasserstoffatome. Außerdem sieht man stark hochfeldverschoben ein Singulett bei  $-0.10$  für die Methylwasserstoffatome der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen mit dem Integral  $18\text{H}$ .

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR beginnt mit dem stark tieffeldverschobenen NCN-Kohlenstoff bei  $\delta = 183.3$ . Es folgen die vier unterschiedlichen Arylkohlenstoffatome bei  $135.0$  (*ipso*),  $130.2$  (*para*),  $127.4$  (*meta*) und  $126.5$  (*ortho*). Schließlich erscheint ein Singulett für die  $\text{SiMe}_3$ -Kohlenstoffatome bei  $0.6$ .

Das Kernresonanzspektrum bestätigt die hochsymmetrische Form des Moleküls. Die freie Rotation um die N-Si-Bindung führt auch die im Kristall gestaffelt stehenden  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten zu identischen Peaks.

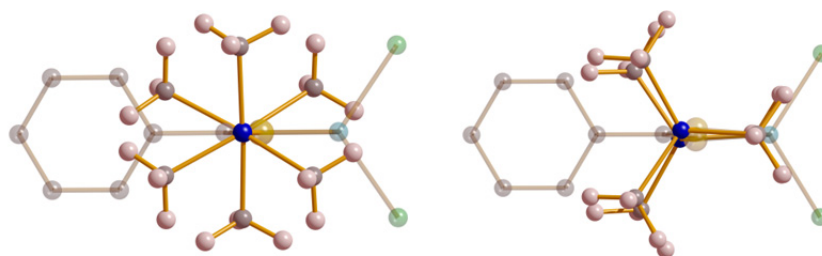
### 3.2.1.3 Quantenchemische Berechnungen an 49



**Abbildung 37:** Overlay der experimentellen (orange) und der optimierten Struktur (blau) mit mittlerer quadratischer Abweichung von  $\text{RMSD} = 2.274 \text{ \AA}$ .

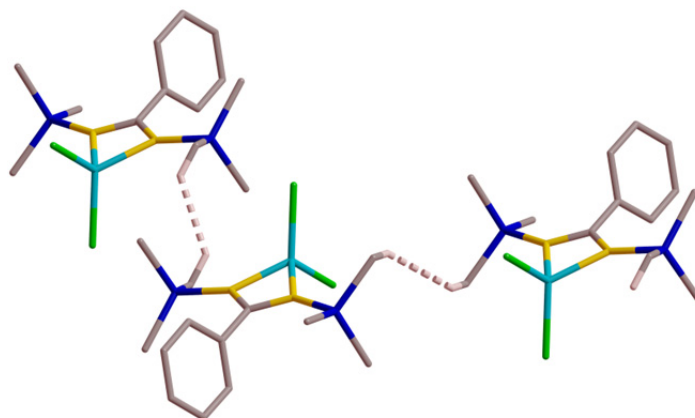
Das Kernelement von **49** ist der viergliedrige Ring, bestehend aus dem delokalisierten NCN-System welches das Galliumatom  $\mu^3$ -chelatisiert. Hier finden sich nur geringe Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung. Mit knapp  $+7 \text{ pm}$  kommt hier erwartungsgemäß wieder der Gallium-Stickstoff-Abstand an vorderster Stelle. Auch die Winkel im Zentrum verhalten sich analog.

In Abbildung 38 jedoch schon deutlich zu erkennen, ist der erste Gedanke, dass die Simulation dem Molekül ein Symmetrieelement aufzwingt, nämlich eine Spiegelachse, die durch den Phenylring verläuft. Die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen ändern so ihre Konformation weit mehr als  $50^\circ$  von gestaffelt auf ekliptisch. Was jedoch wieder dagegen spricht ist, dass die  $\text{Cl-Ga-Cl}$ -Ebene nicht parallel zum planaren aromatischen Ring angepasst wird, sondern sich noch einige Grad mehr windschief verdreht. In der DFT-Rechnung werden die Silylgruppen beide maximal von den



**Abbildung 38:** Veranschaulichung der Konformation der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen im Experiment (links) und der DFT-Rechnung (rechts). Der Übersicht halber wurden die Phenylwasserstoffatome entfernt und die restlichen Atome transparent dargestellt.

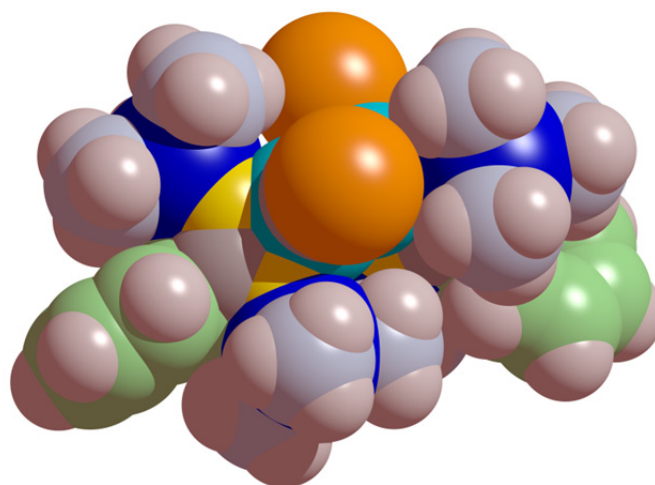
Phenylwasserstoffatomen entfernt. Für ein einzelnes Molekül in der Gasphase ist dies die energetisch günstigste Konformation. Betrachtet man jedoch den Kristall makroskopisch mit besonderem Augenmerk auf die intermolekularen Wechselwirkungen wird die vorliegende Konformation verständlich. Die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen richten sich optimal aus um die Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit möglichst minimalen sterischen Einflüssen auszubilden (Abbildung 39).



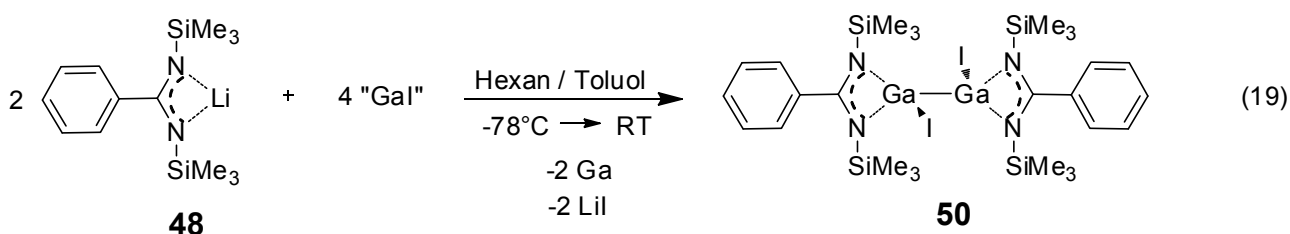
**Abbildung 39:** Intramolekulare Wechselwirkungen und die damit verbundene Konformation der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen.

|                                   | Exp (pm)   | DFT (pm) | $\Delta$ (pm) |
|-----------------------------------|------------|----------|---------------|
| Ga1—N2                            | 194.0(3)   | 200.75   | 6.75          |
| Ga1—N1                            | 195.0(3)   | 200.80   | 5.80          |
| Ga1—Cl1                           | 214.27(13) | 218.29   | 3.59          |
| Ga1—Cl2                           | 214.43(12) | 218.26   | 3.83          |
| N2—C7                             | 133.3(5)   | 134.46   | 1.16          |
| N2—Si2                            | 174.9(3)   | 179.33   | 4.43          |
| N1—C7                             | 132.5(5)   | 134.47   | 1.97          |
|                                   | Exp (°)    | DFT(°)   | $\Delta$ (°)  |
| N1—Ga1—N2                         | 69.49(13)  | 68.37    | 1.12          |
| N2—Ga1—Cl1                        | 118.52(10) | 116.19   | 2.33          |
| N1—Ga1—Cl1                        | 116.66(19) | 115.26   | 1.40          |
| Cl1—Ga1—Cl2                       | 111.39(5)  | 116.18   | 4.79          |
| C7—N1—Si1                         | 134.5(3)   | 135.44   | 0.06          |
| C7—N1—Ga1                         | 88.6(2)    | 88.80    | 0.20          |
| Si1—N1—Ga1                        | 136.9(2)   | 135.02   | 1.88          |
| C7—N2—Si2                         | 134.4(3)   | 135.51   | 1.11          |
| N1—C7—N2                          | 113.0(3)   | 114.06   | 1.06          |
| C1—C7—Ga1                         | 179.9(3)   | 179.69   | 0.21          |
| $\text{SiMe}_3$ — $\text{SiMe}_3$ | 59.41(37)  | 4.78     | 54.63         |
| Ph—(Cl1-Ga1-Cl2)                  | 12.74(25)  | 17.12    | 4.38          |

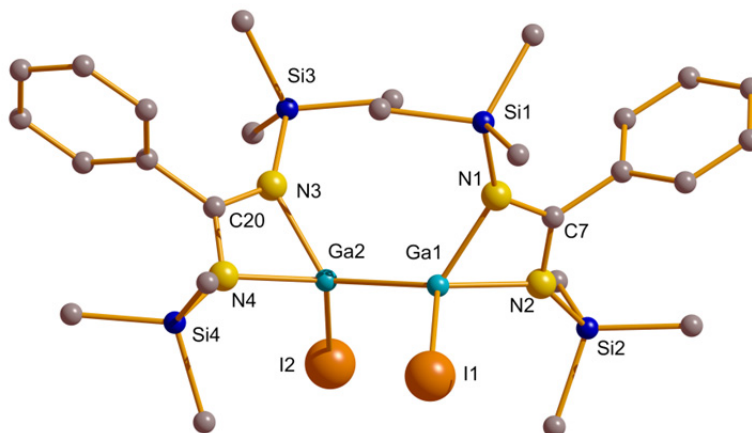
**Tabelle 6:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und –winkel zwischen der gemessenen (Exp) und der berechneten Struktur (DFT).

3.2.2 Synthese von  $\text{Ga}_2\text{I}_2[\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**50**)

Setzt man das Lithiumamidinat **48** statt mit  $\text{GaCl}_3$  mit 2 Äquivalenten „GaI“ bei  $-78\text{ °C}$  in einem Toluol/Hexan Gemisch um, erhält man nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur, Abfiltrieren von ausgefallenem Gallium und Lithiumiodid und Extraktion aus der Toluolfraction gelbe Plättchen des Digallans **50**.



In der CSD-Datenbank lassen sich fünf Moleküle von Jones<sup>[61]</sup> und Dagorne<sup>[60,62]</sup> ausmachen, die einem Digallan mit  $\mu^3$ -Amidinatligand entsprechen. Vier weitere hat T. Zessin<sup>[50]</sup> in seiner Dissertation beschrieben. Außerdem kann man große Übereinstimmung zu dem in der Einleitung vorgestellten **13** erkennen, welches zwar kein Amidinat ist, aber trotzdem über ein konjugiertes - in dem Fall NCC-System - an das Metall koordiniert. Die organischen Reste sind identisch mit der Ausnahme, dass der Kohlenstoff aufgrund der höheren Valenz zwei  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen trägt. Außerdem sind Chloride substituiert.

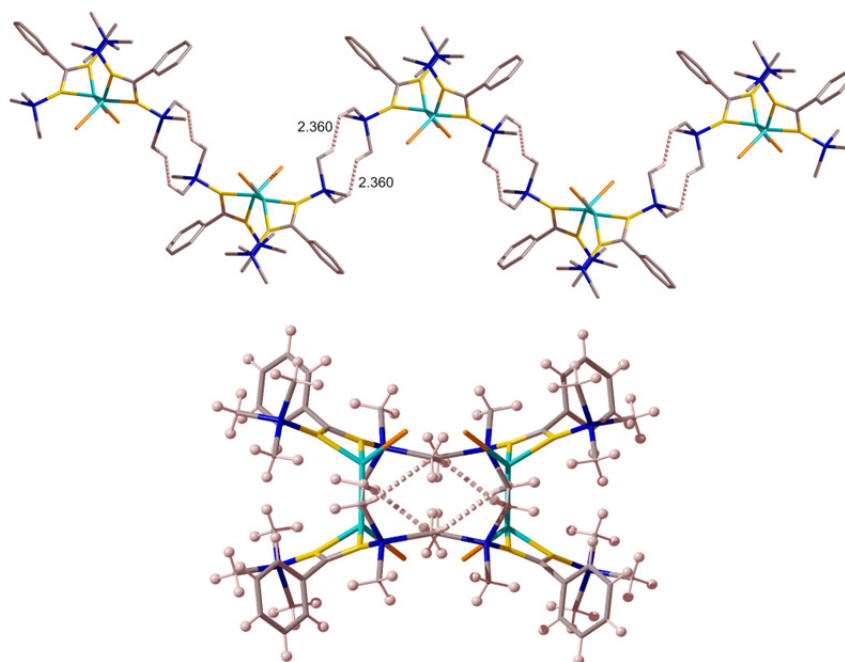
3.2.2.1 Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Ga}_2\text{I}_2[\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**50**)

**Abbildung 40:** Molekülstruktur von **50**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel[°].

I1—Ga1 256.21(8), I2—Ga2 256.34(11), Ga1—N1 198.3(4), Ga1—N2 199.7(4), Ga1—Ga2 241.88(9), Ga2—N3 198.6(4), Ga2—N4 199.3(4), Si2—N2 175.3(4), Si4—N4 175.3(4), Si1—N1 174.8(4), Si3—N3 174.9(4), N1—C7 133.0(6), N2—C7 134.0(6), N3—C20 132.5(6), N4—C20 133.2(6).

N1—Ga1—Ga2 124.11(12), N2—Ga1—Ga2 120.77(10), N1—Ga—I1 107.71(11), N2—Ga—I1 112.23(11), Ga2—Ga1—I1 115.27(3), N3—Ga2—N4 67.85(16), N3—Ga2—Ga1 124.09(12), N4—Ga2—Ga1 120.87(10), N3—Ga2—I2 108.17(11), N4—Ga2—I2 112.44(11), Ga1—Ga2—I2 114.98(4), Si1—N1—Ga1 136.0(2), Si2—N2—Ga1 137.0(2), Si3—N3—Ga2 136.1(2), Si4—N4—Ga2 136.8(2), N1—C7—N2 113.5(4), N3—C20—N4 113.4(4).

**50** kristallisiert in Form von gelblichen triklinen Plättchen bei 4°C aus Toluol in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Der Gallium-Gallium-Abstand von 241.88(9) pm reiht sich bei den kleinen Abständen ein, ist aber nicht ungewöhnlich für ein Digallan dieser Art. Himmel et. al.<sup>[95]</sup> stellten 2010 ein guadinatstabilisiertes Digallan mit unter 240 pm Abstand vor. Die Gallium-Iod-Abstände besitzen 256.21(8) und 256.34(11) pm. Auch **50** besitzt kein Inversionszentrum, die Iodatome sind um 96.781(42)° gegeneinander verdreht. Die NCN-Ebenen sind um 51.838(367)° verdreht und zeigen von den Iodatomen weg. Die Phenylringe sind, um sterisch bestmöglich zu liegen, innerhalb der Standardabweichung identisch um 89.368(376)° gegen die NCN Ebene verdreht. Die NCN-Winkel sind ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen identisch bei 113.38(45)° und der Bisswinkel zum Galliumatom beträgt im Schnitt 68.0°. Wie in **49** stehen die  $\text{SiMe}_3$ -Methylgruppen auf beiden Seiten annähernd optimal staggered mit 62.305(380) und 62.350(37)°. In Abbildung 41 ist zu erkennen, wie die Methylwasserstoffatome der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen untereinander im recht nahen Abstand von 235.98(7) pm durch Van-der-Waals-Kräfte wechselwirken und so eine lineare Zick Zack-Kette bilden. Legt man durch die Iodatome eine Achse und schaut entlang dieser, sieht man, dass dort wo die intermolekularen Wechselwirkungen auftreten, ein zylinderartiger Hohlraum entsteht.



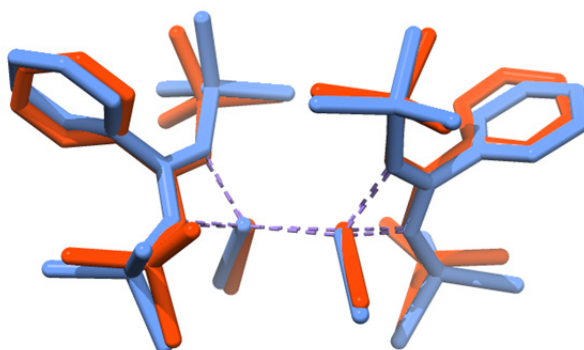
**Abbildung 41:** Zickzackartige Kettenfortpflanzung über Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylreste (oben) und Hohlraum entlang der Iodatome betrachtet (unten). Der Übersicht halber wurden im oberen Bild alle nicht wechselwirkenden Wasserstoffatome entfernt.

### 3.2.2.2 Spektroskopische Betrachtung von 50

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt im Aromatenbereich ein Multiplett bei  $\delta = 7.14 - 7.08$  für die vier *ortho*-Wasserstoffatome und bei  $6.98 - 6.89$  ein zweites für die restlichen sechs in den *meta*- und *para*-Positionen bei. bei  $0.13$  erscheinen die  $\text{SiMe}_3$ -Methylgruppen als ein scharfes Singulett mit dem Integral  $36\text{H}$ .

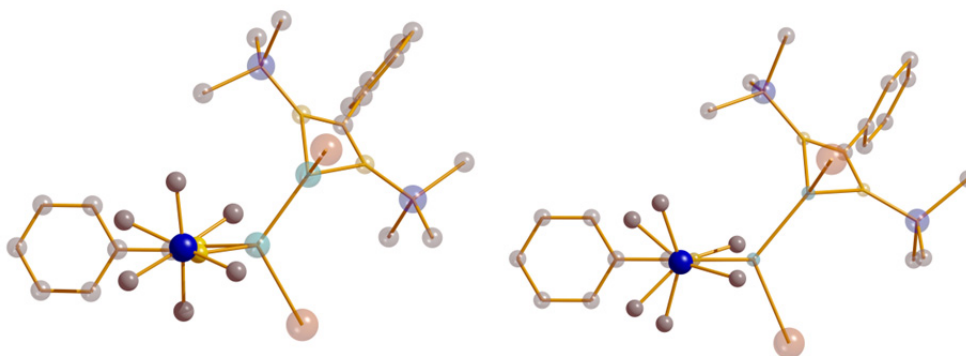
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR ist für die jeweiligen Seiten des Digallans immer nur ein Signal auszumachen. Stark tieffeldverschoben erscheint bei  $\delta = 181.3$  das NCN-Kohlenstoffatom, es folgen bei  $137.7$  die *ipso*-Positionen, bei  $129.7$  die *para*-Kohlenstoffatome, bei  $128.4$  die *meta*-Kohlenstoffatome und bei  $126.6$  die der *ortho*-Positionen. Man erhält ein Singulett bei  $1.3$  für die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen.

### 3.2.2.3 Quantenchemische Berechnungen an 50



**Abbildung 42:** Overlay der experimentellen (orange) und der optimierten Struktur (blau) mit mittlerer quadratischer Abweichung von  $\text{RMSD} = 3.958 \text{ \AA}$

Die größte Abweichung in Bezug auf Abstände beträgt unter 6 pm für den Gallium-Stickstoff-Abstand. Etwas über 5 pm sind zwischen den Metallen zu beobachten. Selbst die verdrehten delokalisierten Ringe sind noch fast deckungsgleich. Es ist wiederum die Stellung der Phenyle und  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen, die hervorsticht. So entfernt sich die Rechnung von der Orthogonalität zwischen NCN-System und Phenylring um  $13.5^\circ$ . Wie auch in **49** erfahren die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen eine Konformationsänderung um knapp  $30^\circ$  weg von der gestaffelten zu einer leicht windschiefen Konformation ( $30^\circ$ ) (Abbildung 43).



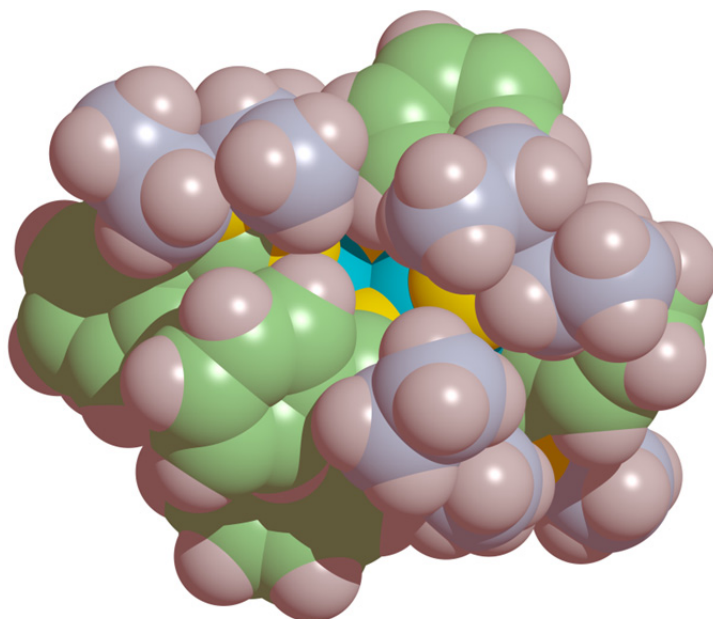
**Abbildung 43:** Vergleich der  $\text{SiMe}_3$ -Konformationen in gemessener Struktur (links) und optimierter (rechts). Der Übersicht halber wurden alle Wasserstoffatome entfernt und die restlichen Atome und Bindungen transparent dargestellt.

Der Grund für die Konformationsänderung ist der selbe wie bei dem Monogallan **49**. Das dreidimensionale Kristallgitter stabilisiert sich über schwache Wechselwirkungen entlang der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen und dreht diese in den dazu optimalen Winkel.

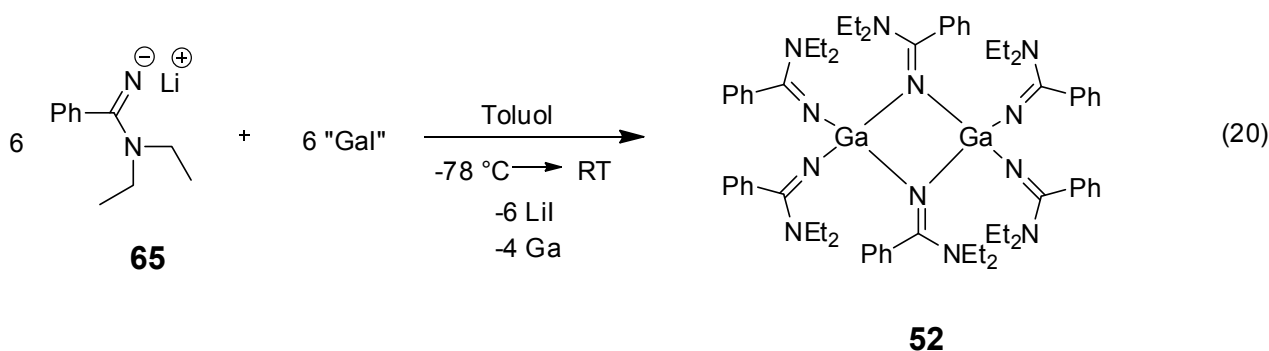
|         | Exp (pm)   | DFT (pm) | Δ (pm) |
|---------|------------|----------|--------|
| I1—Ga1  | 256.21(8)  | 260.59   | 4.38   |
| I2—Ga2  | 256.34(11) | 260.58   | 4.24   |
| Ga1—N1  | 198.3(4)   | 204.38   | 6.08   |
| Ga1—N2  | 199.7(4)   | 203.86   | 4.16   |
| Ga1—Ga2 | 241.88(9)  | 247.07   | 5.19   |
| Ga2—N3  | 198.6(4)   | 204.37   | 5.77   |
| Ga2—N4  | 199.3(4)   | 203.86   | 4.56   |
| Si2—N2  | 175.3(4)   | 179.49   | 4.19   |
| N1—C7   | 133.0(6)   | 134.43   | 1.43   |
| N2—C7   | 134.0(6)   | 134.20   | 0.20   |
| N3—C20  | 132.5(6)   | 134.42   | 1.92   |
| N4—C20  | 133.2(6)   | 134.21   | 1.01   |

|                                      | Exp (°)    | DFT(°) | Δ (°) |
|--------------------------------------|------------|--------|-------|
| N1—Ga1—Ga2                           | 124.11(12) | 122.63 | 1.48  |
| N2—Ga1—Ga2                           | 120.77(10) | 121.79 | 1.02  |
| N1—Ga—I1                             | 107.71(11) | 107.92 | 0.21  |
| N2—Ga1—I1                            | 112.23(11) | 110.33 | 1.9   |
| Ga2—Ga1—I1                           | 115.27(3)  | 117.08 | 1.81  |
| N3—Ga2—N4                            | 67.85(16)  | 67.13  | 0.72  |
| N3—Ga2—Ga1                           | 124.09(12) | 122.61 | 1.48  |
| N4—Ga2—Ga1                           | 120.87(10) | 121.72 | 0.85  |
| N3—Ga2—I2                            | 108.17(11) | 107.94 | 0.23  |
| N4—Ga2—I2                            | 112.44(11) | 110.36 | 2.08  |
| Ga1—Ga2—I2                           | 114.98(4)  | 117.10 | 2.12  |
| Si1—N1—Ga1                           | 136.0(2)   | 135.60 | 0.40  |
| N1—C7—N2                             | 113.5(4)   | 114.32 | 0.82  |
| N3—C20—N4                            | 113.4(4)   | 114.31 | 0.91  |
| Ph—NCN                               | 89.37(38)  | 75.87  | 13.5  |
| SiMe <sub>3</sub> —SiMe <sub>3</sub> | 58.23(33)  | 30.02  | 28.21 |

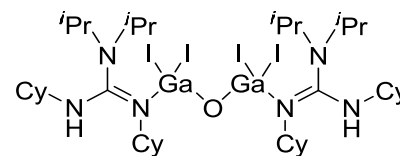
**Tabelle 7:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel zwischen der experimentell bestimmten (Exp) und der berechneten Struktur (DFT).

3.2.3 Synthese von  $\text{Ga}_2[\text{PhCN}_2(\text{Et})_2]_6$  (THF) (**52**)

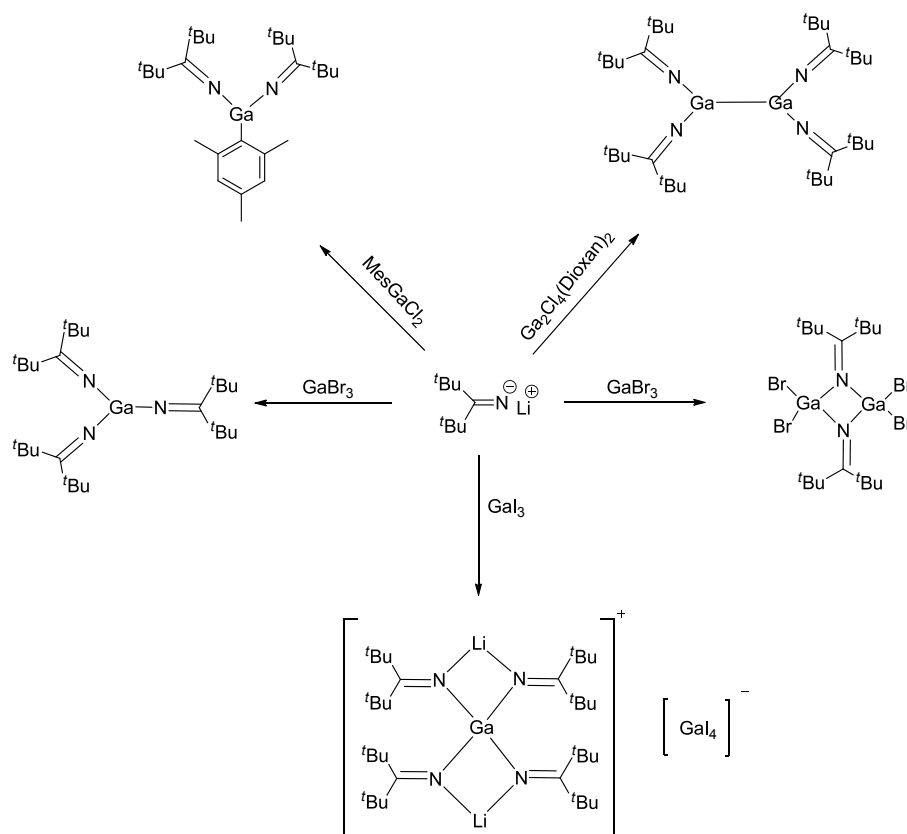
Setzt man nicht, wie in den vorherigen Schritten silylierte Amine ein, sondern alkylierte, so erhält man zwar auch Amidinate, jedoch auf andere Weise verbunden, wie in den vorherigen Beispielen gezeigt (vgl. Abbildungen 35 und 40). Die Alkylgruppen sind nicht in der Lage, als Abgangsgruppe das Stickstoffatom zu wechseln und somit symmetrische Amidinate mit  $\mu^3$ -verbrückender Fähigkeit auszubilden. So ergibt die Umsetzung von Benzonitril mit Lithiumdiethylamid und anschließender Umsetzung mit einem Äquivalent „GaI“ nach der Extraktion mit Toluol bei 4°C farblose, trikline Stäbchen der zweikernigen Galliumverbindung **52** als Kokristallisat mit THF. Jede Zelleinheit beherbergt dabei ein halbes Molekül **52** und zwei stark fehlgeordnete Lösemittelmoleküle. Zur Verfeinerung des Kristalls wurden die THF-Moleküle mit Platon-SQUEEZE<sup>[105]</sup> entfernt, zur Veranschaulichung des Kristallwachstums wieder mit einbezogen.



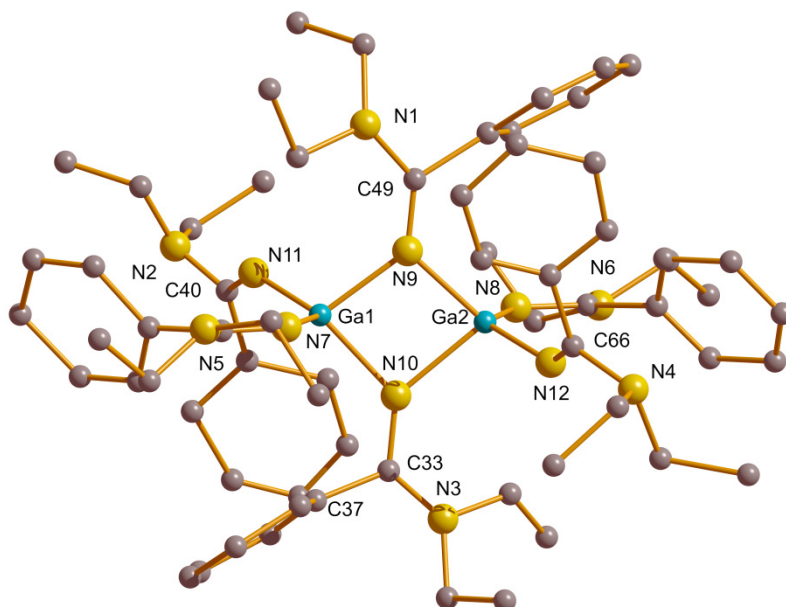
In der Einleitung wurde schon das  $\mu^2$ -verbrückende **14** von Dehnicke et al. vorgestellt.<sup>[106,107]</sup> H.-J. Himmel<sup>[95]</sup> publizierte ein an Luftsauerstoff oxidiertes Guanidinaddukt, das monodentat über einen Stickstoff an Gallium bindet. Die Galliumatome werden hier durch den eingebauten Sauerstoff verbrückt. Jedoch auch dieses Guanidin ist keins vom in Kapitel 3.2 vorgestellten Typ d), da das an das Metall bindende Stickstoffatom zwei organische Reste trägt und folglich nur mit dem lone pair koordinativ bindet. A Rodig stellte in seiner Diplomarbeit<sup>[108]</sup> eine Reihe Verbindungen vor in denen Stickstoff mono- als auch bidentat an Gallium bindet. Dazu setzte er Lithium-(2,2,4,4-tetramethylpentan-3-yliden)amid mit dreiwertigen Galliumverbindungen um und erhielt die in Schema 4 gezeigten Strukturen die aus bis zu zwei Galliumatomen bestehen. Leider konnte von keinem der monodentaten Vertreter eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die erfolgreiche Synthese wurde jeweils aus Kernresonanz- und Massespektren und somit folglich aus der Lösung interpretiert. Die im Folgenden vorgestellte Verbindung **52** beinhaltet sowohl Liganden vom Typ c) als auch d).



**Abbildung 44:** Monodentat an Gallium koordiniertes Guanidin.<sup>[95]</sup>



**Schema 4:** Ausgewählte mono- und bidentate Galliumverbindungen.<sup>[108]</sup>

3.2.3.1 Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Ga}_2[\text{PhCN}_2(\text{Et})_2]_6$  (**52**)

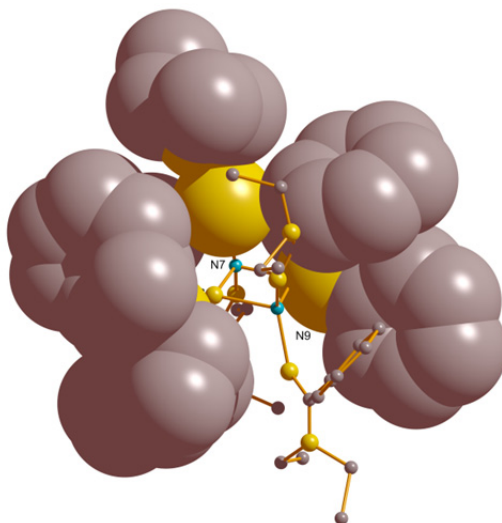
**Abbildung 45:** Molekülstruktur von **52**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel[°].

Ga1—N9 190(2), Ga1—N11 185.5(19), Ga1—N7 184(2), Ga1—N10 198.7(17), Ga1—Ga2 293.19(17), Ga2—N12 190.9(17), Ga2—N9 190(2), Ga2—N10 202.4(14), N10—C33 132(3), N9—C49 126(3), N11—C40 134(3), N12—C66 122(3), N4—C66 151(4), N3—C33 135(3), N2—C40 132(4), N1—C49 140(3).

N9—Ga1—N11 104.9(9), N9—Ga1—N7 110.3(9), N11—Ga1—N7 118.4(9), N9—Ga1—N10 82.9(8), N11—Ga1—N10 123.7(8), N7—Ga1—N10 109.8(9), N12—Ga2—N8 121.3(8), N12—Ga2—N9 122.4(9), N8—Ga2—N9 110.1(9), N3—C33—N10 124.1(2), N12—Ga2—N10 102.6(8), N3—C33—C37 120.2(2), N8—Ga2—N10 109.2(7), N10—C33—C37 115.7(2), N9—Ga2—N10 82.0(7), C33—N10—Ga1 130.1(13), C33—N10—Ga2 135.1(14), Ga1—N10—Ga2 93.9(7), C49—N9—Ga1 132.0(2), C49—N9—Ga2 125.6(17), Ga1—N9—Ga2 101.2(1), C40—N11—Ga1 137.1(2), N2—C40—N11 119.0(2), C66—N12—Ga2 137.0(2), N9—C49—N1 129.0(2), N12—C66—N4 124.0(2).

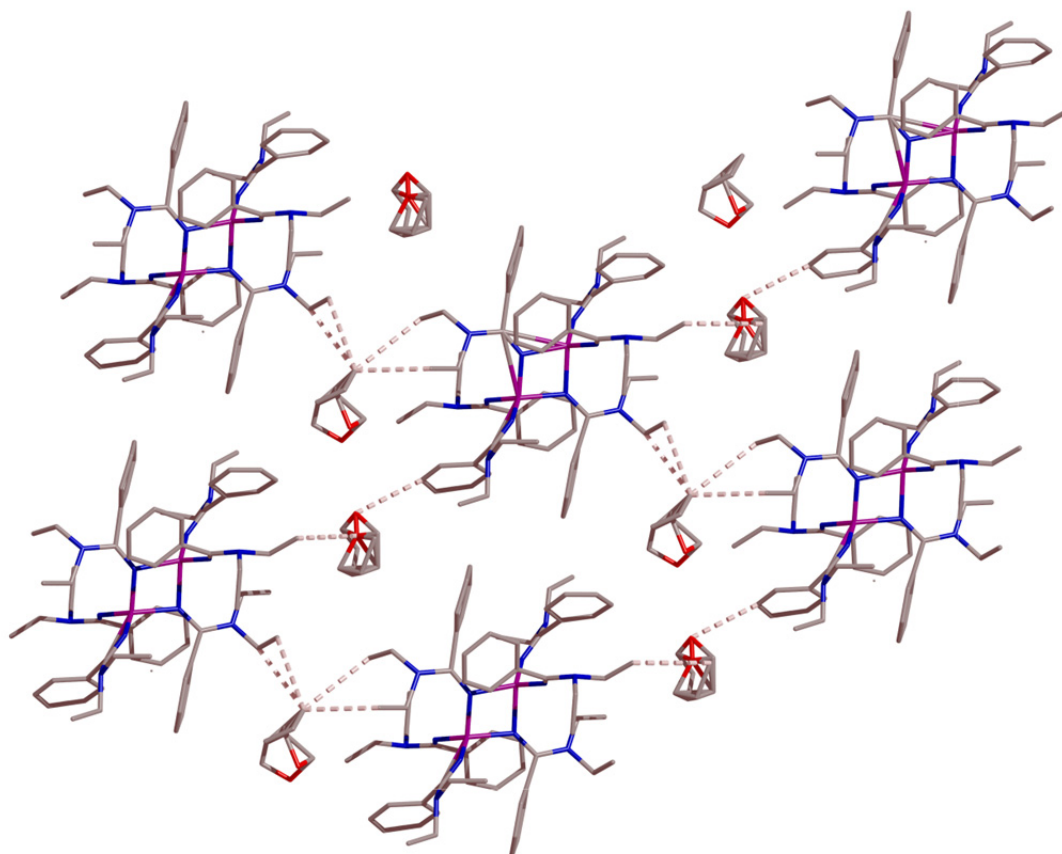
**52** kristallisiert in Form von triklinen farblosen Stäbchen in der Raumgruppe P1. Das Zentrum besteht aus zwei vierfach koordinierten Gallium-Atomen mit Oxidationszahl +III, die keine Metall-Metall-Bindung ausbilden. Ihr Abstand beträgt 293.21(18) pm. Jedes Galliumatom trägt zwei end-on gebundene monodentate Amidinatreste. Zusätzlich sind die beiden Metallatome oben und unten über je ein Stickstoffatom  $\mu^2$ -verbrückt. Die Amidinate besitzen hierbei nicht, wie in den bisher gezeigten Verbindungen ein delokalisiertes System über die NCN-Ebene. Das liegt an den koordinativ abgesättigten Stickstoffatomen (N1–N6). Diese könnten maximal noch koordinative Bindungen mit dem verbleibenden freien Elektronenpaar (vgl. Ni-DAD<sub>2</sub>-Komplex<sup>[109]</sup>) eingehen, was aber nicht passiert, da die beiden Galliumatome elektronisch bereits durch sechs Amidinate

abgesättigt sind. Die Abstände dieser Atome zum verbrückenden Kohlenstoffatom betragen im Schnitt 140.0 pm, die zu den ans Galliumatom bindenden nur 128.0 pm. Hier wird der Doppelbindungscharakter deutlich. Die Winkel ausgewählter NCN-Einheiten liegen bei 124.1(17)° (N3-C33-N10), 119.0(2)° (N2-C40-N11) und 124.0(2)° (N12-C66-N4) und bestätigen den  $sp^2$ -Charakter der verbrückenden Kohlenstoffatome. Durch die  $\mu^2$ -Verbrückung im Zentrum entsteht, wie in der von Dehnicke erwähnten Verbindung, ein fast planarer Vierring (der Torsionswinkel beträgt 1.2°) mit durchschnittlichen Gallium-Stickstoff-Abständen von 195.2 pm (198.9 bei Daenicke). Die Winkel der verbrückenden Stickstoffatome über Gallium betragen im Schnitt 82.4° (82.1 Daenicke), die Winkel zwischen den Galliumatomen über die  $\mu^2$ -Stickstoffatome zeigen größere Abweichungen (93.9(7)° an N10 und 101.2(1)° an N9). Hier weicht der Amidinatrest sterischen Hindernissen aus, und kann so Zwischenräume schaffen (Abbildung 46).



**Abbildung 46:** Kalottenmodell von **52** mit Blick auf den viergliedrigen Ring. Im oberen Abschnitt sind die Lücken zu sehen, die auch von den der Übersicht halber entfernten Wasserstoffatomen nicht gefüllt werden.

Das dreidimensionale Kristallgitter stabilisiert sich über Van-der-Waals-Kräfte zwischen Ethyl- bzw. Phenylgruppen und den zwischengelagerten Lösemittelmolekülen, sowohl zum Sauerstoffatom, als auch zu  $CH_2$ -Einheiten. Durch die Fehlordnung der Lösemittelmoleküle werden keine direkten Abstände angegeben, die Größenordnung beträgt zwischen 260 und 290 pm.



**Abbildung 47:** Kristallwachstum über Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylresten und Lösungsmittelmolekülen.

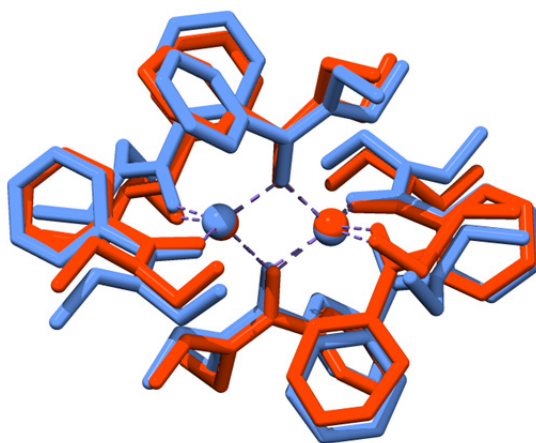
### 3.2.3.2 Spektroskopische Betrachtung von 52

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum weist ein Multipllett bei  $\delta = 7.15 - 6.99$  mit der Intensität 30H für alle aromatischen Wasserstoffatome der Phenylgruppen auf. Ebenso als Multipllett erscheinen bei  $2.65 - 2.54$  die Methylensignale mit der Intensität 24H. Besser aufgelöst bei 1.09 sind die Methylgruppen. Hier lassen sich klare Triplets mit  $J = 7.2$  Hz für die 36 Wasserstoffatome erkennen.

Die Kohlenstoffresonanzen im  $^{13}\text{C}$ -NMR zeichnen ein deutliches Bild: Sämtliche Signale sind nur einfach im Spektrum vertreten. So finden sich Peaks bei  $\delta = 132.1$  für die *ipso*-Kohlenstoffatome, 129.5 für *para*, 128.9 für *meta* und 126.7 für *ortho*. bei 43.1 erscheinen die Methylengruppen und bei 15.0 die Methylgruppen. Die quartären NCN-Kohlenstoffatome, die bei ca. 160 erscheinen müssten ( $^{13}\text{C}$ -Predictor von ACD Labs), sind vom Untergrundrauschen nicht zu

unterscheiden und gehen darin unter. Sämtliche Amidinatkohlenstoffatome geben identische Peaks, sowohl die monodentat, als auch die bidentat über Stickstoff gebundenen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass **52** in Lösung monomer vorliegt.

### 3.2.3.3 Quantenchemische Berechnungen an **52**



**Abbildung 48:** Overlay der experimentellen (orange) und der optimierten Struktur (blau) mit mittlerer quadratischer Abweichung von  $\text{RMSD} = 4.521 \text{ \AA}$ .

Die Rechnung gibt die experimentell ermittelte Struktur recht gut wieder. Lediglich das  $\mu^2$ -verbrückende N9 wird weiter nach außen gedrückt. Dadurch ändern sich vor allem die Abstände zu den beiden Galliumatomen, und auch sämtliche Winkel im inneren Vierring erfahren eine leichte Auflockerung. Bemerkenswert ist, dass in **52** die  $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{-N}_{\text{Ethyl}}$ -Abstände systematisch kürzer berechnet werden, als sie experimentell bestimmt wurden. Dies sind die C-N-Einfachbindungen des nicht delokalisierten NCN-Systems, an die die C=N-Doppelbindung zum verbrückenden Stickstoff anknüpfen. Da der Kohlenstoff  $\text{sp}^2$ -hybridisiert vorliegt, schreibt die Quantenmechanik dieser Bindung mehr p-Charakter zu, als eigentlich vorhanden ist. Durch die gegenläufigen Trends lässt sich die hohe mittlere quadratische Abweichung von über vier Angström erklären.

## Stickstoffhaltige Galliumverbindungen

|             | Exp (pm)   | DFT (pm) | $\Delta$ (pm) |
|-------------|------------|----------|---------------|
| Ga1—N9      | 190.0(2)   | 202.34   | 12.34         |
| Ga1—N11     | 185.5(2)   | 188.85   | 3.35          |
| Ga1—N10     | 198.7(2)   | 200.16   | 1.46          |
| Ga1—Ga2     | 293.19(17) | 298.53   | 5.34          |
| Ga2—N12     | 190.9(2)   | 188.83   | 2.07          |
| Ga2—N9      | 190.0(2)   | 200.10   | 10.10         |
| Ga2—N10     | 202.4(1)   | 202.32   | 0.08          |
| N10—C33     | 132.0(3)   | 130.79   | 1.21          |
| N11—C40     | 134.0(3)   | 128.32   | 5.68          |
| N4—C66      | 151.0(4)   | 141.59   | 9.41          |
| N3—C33      | 135.0(3)   | 138.40   | 3.40          |
| N1—C49      | 140.0(3)   | 138.39   | 1.61          |
|             | Exp (°)    | DFT(°)   | $\Delta$ (°)  |
| N9—Ga1—N11  | 104.9(9)   | 103.52   | 1.38          |
| N9—Ga1—N7   | 110.3(9)   | 109.72   | 0.58          |
| N11—Ga1—N7  | 118.4(9)   | 119.89   | 1.49          |
| N9—Ga1—N10  | 82.9(8)    | 84.23    | 1.33          |
| N7—Ga1—N10  | 109.8(9)   | 109.65   | 0.15          |
| N12—Ga2—N9  | 122.4(9)   | 122.51   | 0.11          |
| N8—Ga2—N9   | 110.1(9)   | 109.49   | 0.61          |
| N3—C33—N10  | 124.1(2)   | 125.24   | 1.14          |
| N3—C33—C37  | 120.2(2)   | 113.83   | 6.37          |
| N10—C33—C37 | 115.7(2)   | 120.89   | 5.19          |
| N9—Ga2—N10  | 82.0(7)    | 84.25    | 2.25          |
| Ga1—N10—Ga2 | 93.9(7)    | 95.76    | 1.86          |
| Ga1—N9—Ga2  | 101.2(1)   | 95.77    | 5.43          |
| C66—N12—Ga2 | 137.0(2)   | 139.88   | 2.88          |
| N9—C49—N1   | 129.0(2)   | 125.26   | 3.74          |

**Tabelle 8:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und –winkel zwischen der experimentell bestimmten (Exp) und der berechneten Struktur (DFT).

---

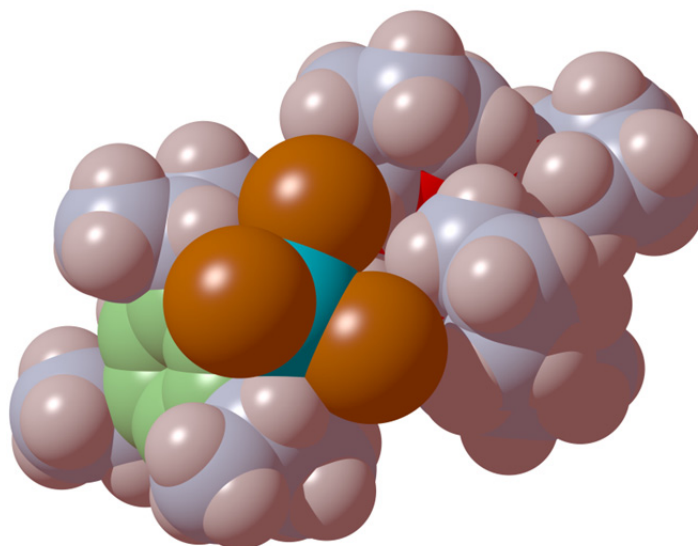
## 4. Weitere galliumhaltige Verbindungen

---

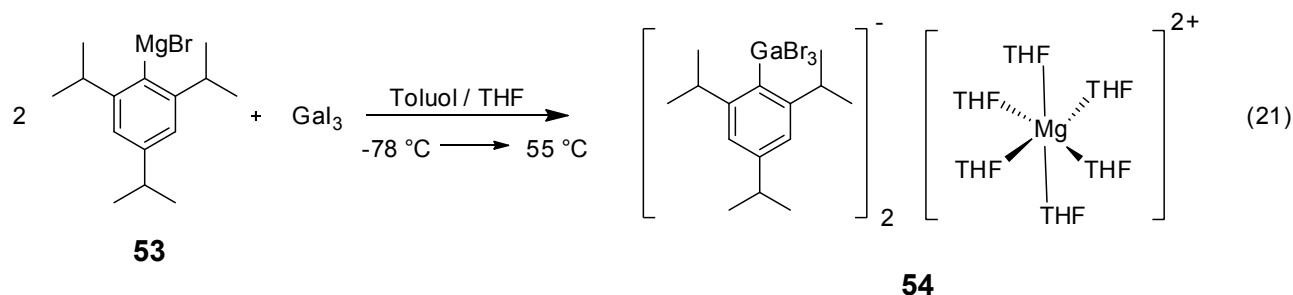
### 4.1 Metathese via Grignard Reaktion

Gewöhnlich für eine Grignard-Reaktion ist die Umpolung eines Kohlenstoffs, der dann nukleophil an ein elektronenarmes Zentrum angreift und so eine neue Bindung eingeht. Dabei wird entweder das Carbonylkohlenstoffatom oxidiert, dessen Sauerstoff dann zuerst durch Magnesium komplexiert wird, oder es wird direkt eine Abgangsgruppe, wie beispielsweise ein Halogenid ausgetauscht. Im Falle des Galliums passiert oft noch etwas anderes: Die Chloride werden durch Bromide der überschüssigen Grignard Verbindung ersetzt, wie am Beispiel der Umsetzung von Gallium(III)chlorid mit TrippMgBr zu sehen ist.<sup>[110]</sup> Philip C. Andrews et al. veröffentlichten dazu auch ein Paper,<sup>[111]</sup> welches auf die Probleme von Lösemittleffekten, insbesondere THF, in dieser Art Reaktion auftritt.

#### 4.1.1 Synthese von $(\text{TrippGaBr}_3)_2 [\text{Mg}(\text{THF})_6]$ (**54**)

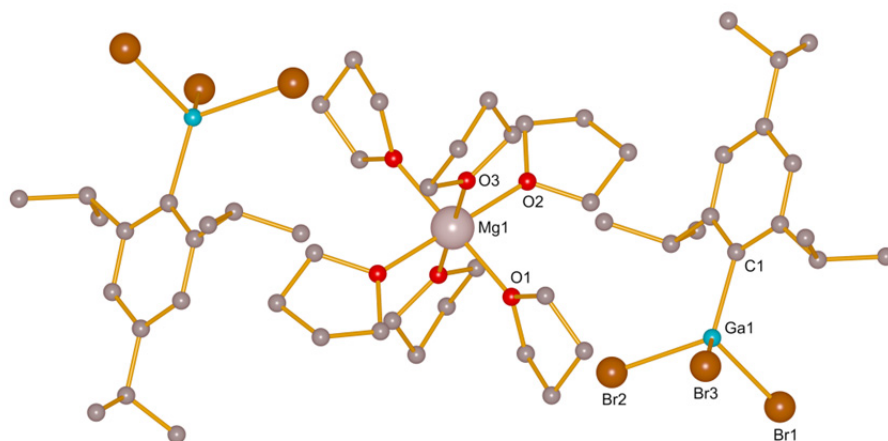


Setzt man Triisopropylphenylmagnesiumbromid mit Gallium(III)iodid bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einem Toluol/THF Gemisch um und erhitzt anschließend für zwei Stunden auf  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kristallisiert bei Raumtemperatur nach dem Abfiltrieren von Magnesiumhalogenid und Trocknen im Vakuum aus dem NMR-Röhrchen ein farbloser kubischer Kristall von **54** als Kokristallisat neben deuteriertem Benzol.



Die Intention des Versuchs war es eigentlich, die Arylgrignardverbindung **53** mit  $\text{GaI}_3$  im Verhältnis 2:1 umzusetzen um ein  $\text{Aryl}_2\text{GaI}$  zu erhalten, welches im weiteren Schritt mit einem nukleophilen Phosphan/Phosphid entweder eine direkte Ga-P-Bindung oder eine verbrückte Ga- $\text{C}_2\text{H}_4$ -P-Bindung ausbilden sollte. Jedoch entstand nur das monoarylierte Gallan, das einen Halogenidaustausch zum Tribromid erfuhr. Die Tendenz, dass Gallium sich vorzugsweise mit dem in der ebenfalls vierten Periode stehenden Bromid verbindet, wurde in mehreren Laborexperimenten beobachtet, was auf eine stärkere Bindung schließen lässt. Versuche, in diese Richtung, frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare<sup>[112-114]</sup> zu synthetisieren, wie sie schon vergleichbar von Bor und Aluminium existieren, scheiterten jedoch.

#### 4.1.1.1 Röntgenstrukturanalyse von $(\text{TrippGaBr}_3)_2[\text{Mg(THF)}_6]^{2+}$ (54)



**Abbildung 49:** Molekülstruktur von **54**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel[°].

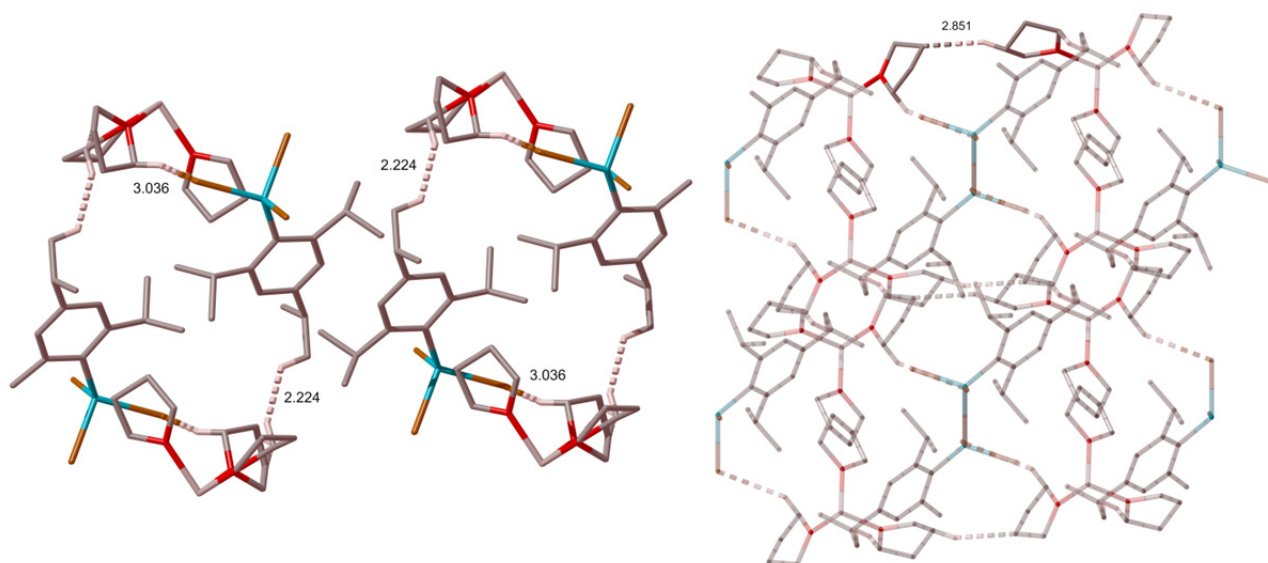
Mg1—O1 209.6(4), Mg1—O2 211.1(3), Mg1—O3 208.88(4), Ga1—C1 197.6(5), Ga1—Br1 238.95(12), Ga1—Br2 240.72(11), Ga1—Br3 240.75(12).

O1—Mg1—O3 90.50(15), O3—Mg1—O2 89.93(15), O1—Mg1—O2 89.88(14), C1—Ga1—Br1 110.94(16), C1—Ga1—Br2 119.76(16), C1—Ga1—Br3 114.86(19), Br1—Ga1—Br2 104.10(5), Br1—Ga1—Br3 108.78(5), Br2—Ga1—Br3 97.03(4).

Verbindung **54** kristallisiert als farblose kubische Quader bei Raumtemperatur aus deuteriertem Benzol (NMR-Röhrchen) in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Inversionszentrum befindet sich genau im Zentrum des Magnesiumatoms, welches auch mittig auf der Zellkante liegt. Das Magnesiumatom ist zweifach positiv geladen, als Ladungsausgleich dienen zwei der  $\text{GaX}_3\text{R}^-$ -Fragmente. Sechs Lösungsmittelmoleküle THF umgeben das Erdalkalimetall annähernd ideal oktaedrisch. Oberhalb und unterhalb des Magnesiums auf der Zellfläche, halbiert durch die Zellkante, sitzt jeweils plan ein Benzol-Lösungsmittelmolekül. Die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen betragen im Rahmen der Fehlergrenzen allesamt  $90^\circ$ . Leichte Unterschiede findet man bei den Abständen der Sauerstoffatome zu Magnesiumion. Sie liegen alle mit 208.9(4)-211.1(3) pm nah an den Werten analoger Verbindungen<sup>[115,116,117]</sup> jedoch ist die intramolekulare Abweichung herausstechend und deutet auf Fehlordnung hin.

Das Gegenion besteht aus einem  $\text{Ga}^{3+}$  das einen Arylrest und drei Bromidionen trägt. Nach diesem Schema aufgebaute Moleküle findet man sonst häufiger mit Chloriden<sup>[118]</sup>. Der Gallium Kohlenstoffabstand ist mit 197.59(53) pm im Vergleich zum Chlorid-Referenzmolekül minimal länger (196.6 pm), Zum Bromid besteht klar ein größerer Abstand. Betrachtet man die sehr ähnliche Verbindung<sup>[111]</sup>  $[\text{Ph}_2\text{GaBr}_2][\text{Mg}(\text{THF})_6]^{2+}$ , sind die Bindungsabstände Ga-Br mit 239.0 bis 240.8 pm um bis zu 5 pm länger. Einen Trend in der Winkelstellung kann man nicht klar deuten. So bilden C1 mit Br1 ( $110.94(16)^\circ$ ) und Br1 mit Br3 ( $108.78(5)^\circ$ ) über Ga1 einen nahe am Wert für einen Tetraeder liegenden Winkel. C1 mit Br3 ( $119.76(17)^\circ$ ) und Br2 mit Br3 ( $97.03(4)^\circ$ ) sind jedoch weit davon entfernt. Im Chlorid-Referenzmolekül findet man solche Anomalität nur zwischen den zwei Phenylresten ( $122.2^\circ$ ).

In Abbildung 50 wird deutlich, wie jedes Arylgalliumtribromid an den zwei Enden Wechselwirkungen zu den Lösungsmittelmolekülen ausbildet. Jeweils eine Methylgruppe des *para*-Isopropylrestes liegt mit 222.37(6) pm innerhalb des Van-der-Waals-Radius des benachbarten THF-Wasserstoffatoms und auf der gegenüberliegenden Seite wechselwirkt Br2 im Abstand 303.58(12) pm an ein Lösungsmittelwasserstoffatom. Zusätzlich existieren Wechselwirkungen unter den THF-Molekülen selbst, was auf der rechten Seite von Abbildung 50 veranschaulicht ist. Der Abstand beträgt hier zwischen C26 und H18<sub>A</sub> 185.08(89) pm und ist separat auf der rechten Seite abgebildet, da links die Bindung verdeckt steht.



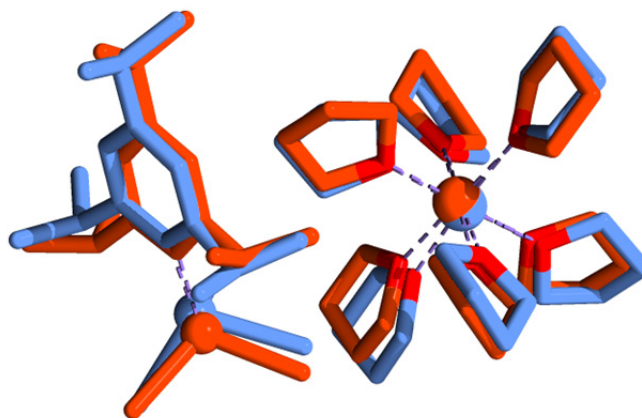
**Abbildung 50:** Veranschaulichung der Wechselwirkungen zwischen Isopropyl-Wasserstoffatomen und Bromiden zu Lösungsmittelmolekülen (links) und zwischen den Lösungsmittelmolekülen selbst (rechts).

#### 4.1.1.2 Spektroskopische Betrachtung von 54

Im  $^1\text{H}$ -NMR ist ein Singulett bei  $\delta = 7.06$  der vier *meta*-Wasserstoffatome der Aromaten zu sehen. Es folgen zwei Septetts bei 3.35 (*para*) mit  $J = 6.6$  Hz und bei 2.84 (*ortho*) mit  $J = 6.7$  Hz für die tertiären Isopropylwasserstoffatome. Zwei Dubletts bei 1.32 (*para*,  $J = 6.7$  Hz) und bei 1.26 (*ortho*,  $J = 6.9$  Hz) zeigen die Methylgruppen der Isopropylreste. Außerdem kann man bei 3.67 und 1.48 die THF-typischen Resonanzen als breite, nicht aufgelöste Signale erkennen. Integriert man diese, fällt auf, dass man zusammen auf nur 30 Wasserstoffe kommt, knapp zwei Drittel als die erwarteten 48, wenn man annimmt, dass in der Zelle auf ein  $\text{Mg}(\text{THF})_6$  zwei Arylgalliumbromide kommen. Da aber das Spektrum vor der Kristallbildung aufgenommen wurde, wird hier lediglich die Konzentration der Reaktionslösung widergespiegelt.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigt analog zur  $^1\text{H}$ -Resonanz die erwarteten Signale bei  $\delta = 150.7$  (*para*), 149.1 (*ortho*), 144.1 (*ipso*) und 122.4 (*meta*) im Aromatenbereich. Es folgen bei 38.4 (*para*) und 34.8 (*ortho*) die tertiären Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen und schließlich bei 24.5 (*para*) und 24.3 (*ortho*) die der Methylgruppen. Die Signale für THF erscheinen bei 68.6 und 25.7.

#### 4.1.1.3 Quantenchemische Berechnungen an 54



**Abbildung 51:** Overlay der experimentellen (orange) und der optimierten Struktur (blau) des Molekülpaars mit mittlerer quadratischer Abweichung von  $\text{RMSD} = 0.602 \text{ \AA}$ .

Vergleicht man die Rechnung mit der experimentell bestimmten Struktur fallen sofort die Unregelmäßigkeiten um das Galliumatom auf. Der Einkristall liefert gleiche Werte für die drei Abstände zu den Bromatomen. In der Rechnung findet man große Abweichungen, und zwar mit gegenläufigem Trend. Wird der Abstand zu Br1 um über drei Pikometer kürzer, so verlängert er sich bei den anderen beiden um 7-10 pm. Ebenso wird die stark verzerrte Umgebung um das Galliumatom in der Simulation noch drastischer, indem der spitze Winkel von Br2-Ga1-Br3 noch kleiner wird. Ansonsten wird der Abstand vom Metall zum Arylkohlenstoff erwartungsgemäß leicht verlängert. Am hexakoordinierten Magnesiumatom gibt es bis auf leichte Abstandsschwankungen der Lösungsmittelmoleküle keine weiteren Auffälligkeiten zu beobachten. Die unterschiedlichen Trends lassen sich dadurch erklären, dass die Rechnung nur das vorliegende Paar optimiert hat, im Kristall jedoch existiert durch die symmetrische Verteilung der Magnesiumionen um den Galliumkomplex ein gleichmäßiges Feld, welches in der Rechnung nicht berücksichtigt wird.

|         | Exp (pm)   | DFT (pm) | $\Delta$ (pm) |
|---------|------------|----------|---------------|
| Mg1—O1  | 209.6(4)   | 212.78   | 3.18          |
| Mg1—O2  | 211.1(3)   | 211.58   | 0.48          |
| Mg1—O3  | 208.88(4)  | 217.16   | 8.28          |
| Ga1—C1  | 197.6(5)   | 202.04   | 4.44          |
| Ga1—Br1 | 238.9(5)   | 235.39   | 3.51          |
| Ga1—Br2 | 240.72(11) | 250.75   | 10.03         |
| Ga1—Br3 | 240.75(12) | 247.89   | 7.14          |

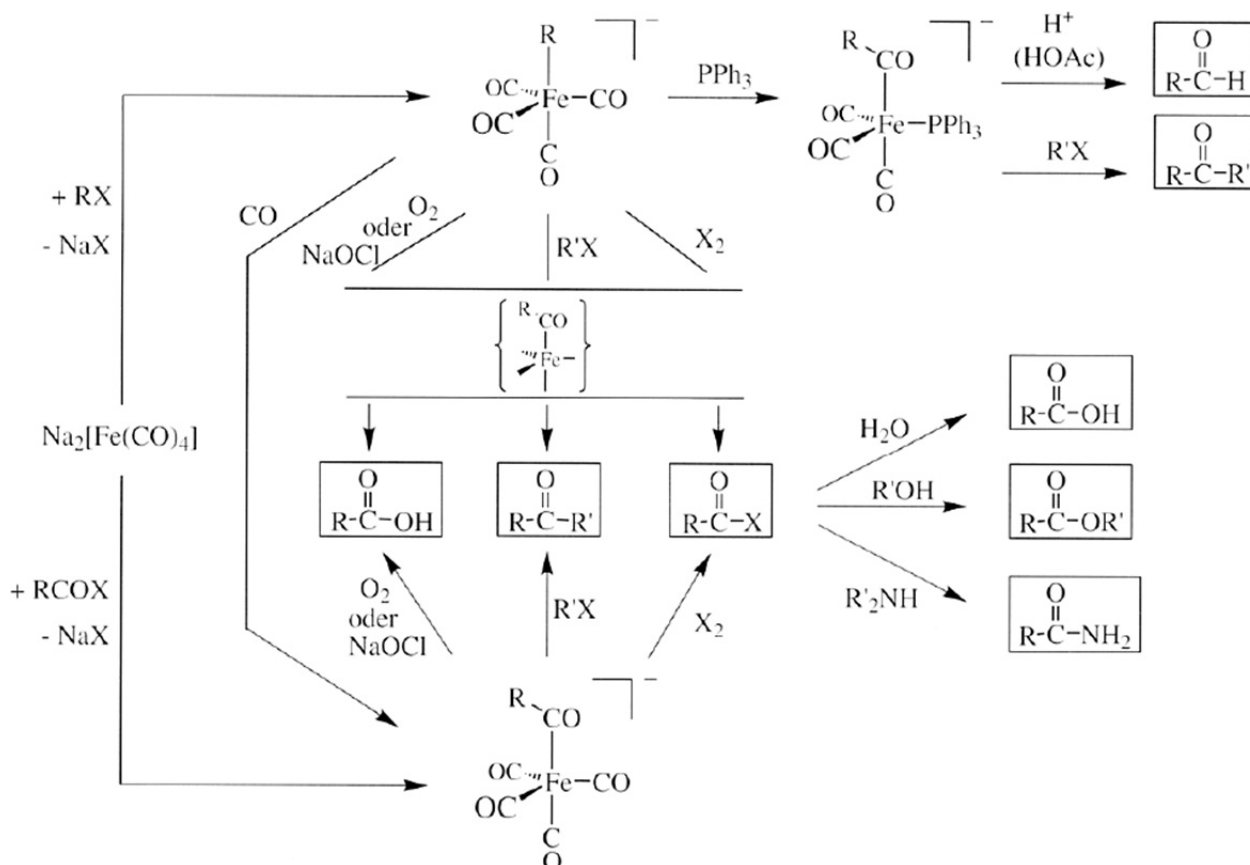
  

|             | Exp (°)    | DFT(°) | $\Delta$ (°) |
|-------------|------------|--------|--------------|
| O1—Mg1—O3   | 90.50(15)  | 90.13  | 0.37         |
| O3—Mg1—O2   | 89.93(15)  | 89.16  | 0.77         |
| O1—Mg1—O2   | 89.88(14)  | 95.15  | 5.27         |
| C1—Ga1—Br1  | 110.94(16) | 118.46 | 7.52         |
| C1—Ga1—Br2  | 119.76(16) | 115.56 | 4.20         |
| C1—Ga1—Br3  | 114.86(19) | 112.40 | 2.46         |
| Br1—Ga1—Br2 | 104.10(5)  | 104.51 | 0.41         |
| Br1—Ga1—Br3 | 108.78(5)  | 107.46 | 1.32         |
| Br2—Ga1—Br3 | 97.03(4)   | 95.79  | 1.24         |

**Tabelle 9:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel und zwischen der experimentell bestimmten (Exp) und der berechneten Struktur (DFT).

## 5. Reduktion und Clusterbau mit Collman's Reagenz

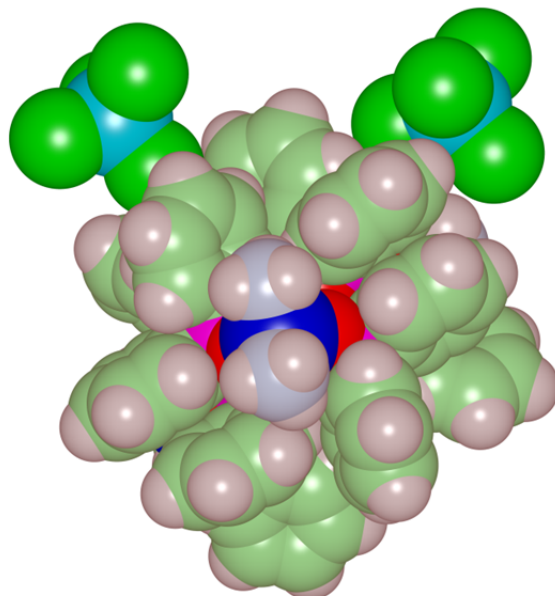
Collman's Reagenz ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ) hat sich zu einem der wichtigsten Übergangsmetallcarbonyle in den verschiedensten Bereichen entwickelt. So sind Synthesen von Carbonylverbindungen, Estern, Amiden und Carbonsäuren aus Alkyl- oder Acylhalogeniden damit möglich. Abbildung 52 zeigt eine Auswahl bekannter Synthesen.<sup>[119]</sup>



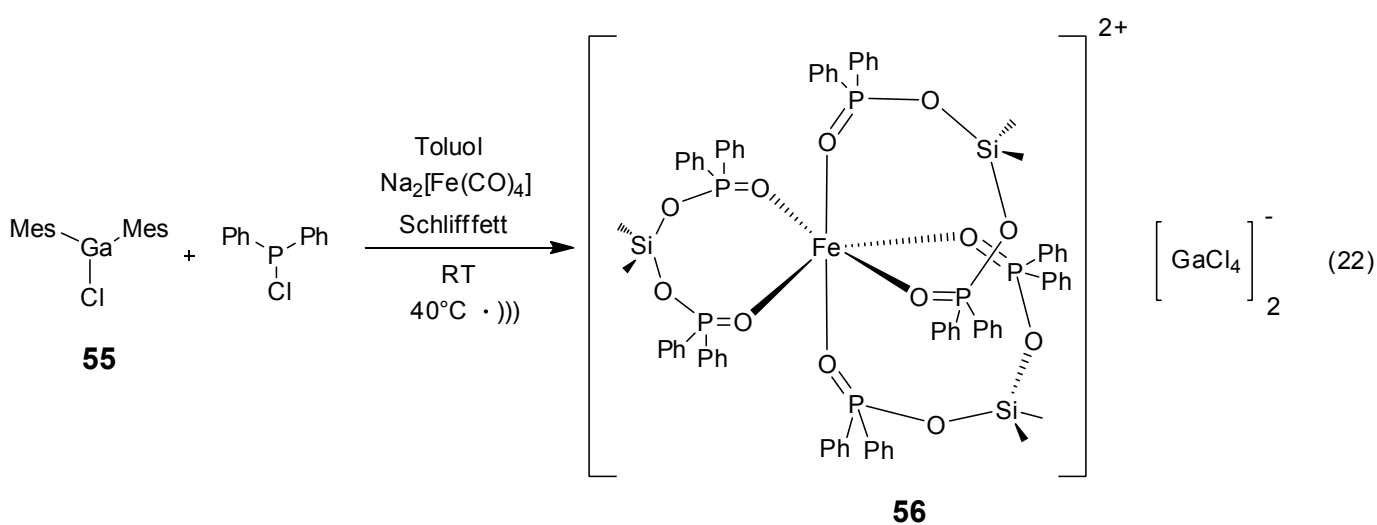
**Abbildung 52:** Syntheserouten von Collman's Reagenz mit ausgewählten organischen Verbindungen.

Hervorstechend ist auch die Verwandtschaft im Reaktionsvermögen zu Grignard Reagenzien.<sup>[120]</sup> So kann das Eisentetracarbonyldianion nukleophil angreifen und auch Halogenide von Hauptgruppenmetallen substituieren und Metall-Metall-Bindungen mit beispielsweise Germanium und Arsen eingehen.<sup>[121,122]</sup> Da die Clusterbildung stets ein Redoxprozess ist, sollten also Umsetzungen mit dem Metallcarbonyl möglich sein und gegebenenfalls Eisen sowie Carbonylgruppen mit eingebaut werden, wie es K. Monakhov<sup>[123]</sup> vorgestellt hat.

## 5.1 Synthese von $[\text{FeO}_6(\text{PPh}_2)_6(\text{O}_2\text{SiMe}_2)_3][\text{GaCl}_4]_2$ (**56**)

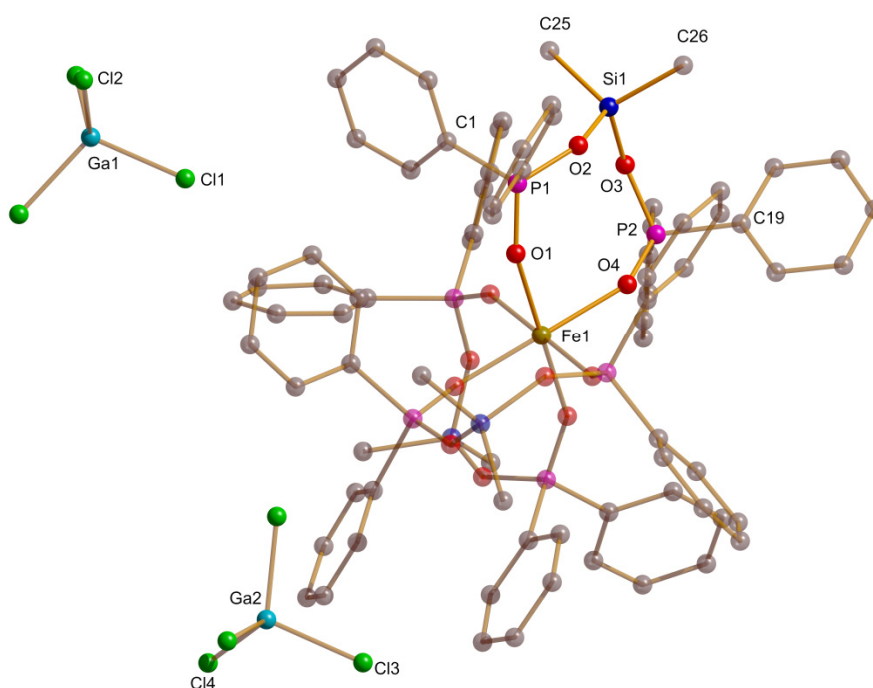


Setzt man *di*-Mesitylgalliumchlorid und Chlor-*di*-phenylphosphan stöchiometrisch 1:1:1 mit  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  bei Raumtemperatur um, erhitzt zwei Stunden auf  $60^\circ\text{C}$  und behandelt das Reaktionsgemisch dann eine Stunde im Ultraschallbad, erhält man aus dem Reaktionskolben bei  $-18^\circ\text{C}$  trigonale, farblose Quader von **56**.



Beabsichtigt war in dieser Reaktion, Dimesitylgalliumchlorid und Chlordiphenylphosphan mit dem zur Reduktion fähigen Collman's Reagenz<sup>[124-126]</sup> zu verknüpfen, ähnlich wie Collman et al. dies mit Chlordiphenylphosphan und Chlordiphenylarsan bereits taten.<sup>[127,120]</sup> Auch mit Bismut wurden im Arbeitskreis Linti schon erfolgreich Cluster mit dieser Methode synthetisiert.<sup>[123]</sup> Jedoch wurde hier nur das Phosphan in die Verbindung mit eingebaut. Chloridionen formten mit noch unverbrauchtem GaCl<sub>3</sub> aus der Dimesitylgalliumchloridsynthese die GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gegenionen. Die Aufbewahrung im Kolben mit durchstochenem Septum erlaubte außerdem die Einlagerung von Sauerstoff, bevorzugt an Eisen und Phosphor. Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten der Sauerstoffatome könnte das Vorhandensein von Hydroxidionen im Collman's Reagenz sein. Außerdem wurden Spuren von Schliff fett, das sich im Kolben befand mit in die Reaktion einbezogen worauf die Silylgruppen zurück zu führen sind.

### 5.1.2 Röntgenstrukturanalyse von [FeO<sub>6</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[GaCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> (56)

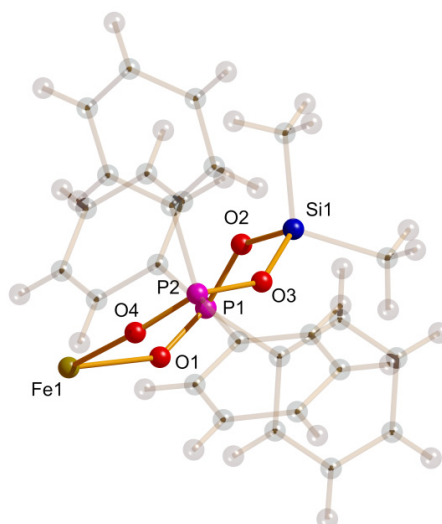


**Abbildung 53:** Molekülstruktur von **56**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber entfernt. Zusätzlich wurden die Kohlenstoffatome und die unteren Symmetrieelemente transparent dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel[°].

Si1—O3 163.5(5), Si1—O2 163.5(5), Si1—C26 184.9(9), Si1—C25 184.2(9), Fe1—O1 212.5(5), Fe1—O4 214.9(5), Cl1—Ga1 214.9(4), Cl2—Ga1 215.4(12), Cl3—Ga2 214.9(3), Cl4—Ga2 211.7(7), P1—O1 148.0(5), P1—O2 157.0(6), P1—C1 178.0(7), P2—O4 147.4(5), P2—O3 157.4(5), P2—C19 181.8(8).

O3—Si1—O2 105.9(3), O3—Si1—C26 111.5(3), O2—Si1—C26 111.5(3), O3—Si1—C25 105.4(4), O2—Si1—C25 105.4(4), C26—Si1—C25 113.3(4), O1—Fe1—O4 90.8(2), Cl4—Ga2—Cl3 108.76(13), O1—P1—O2 114.7(3), O1—P1—C1 113.7(3), O2—P1—C1 104.7(3), O4—P2—O3 114.2(3), O4—P2—C19 111.3(3), O3—P2—C19 105.9(3), P1—O1—Fe1 147.0(3), P1—O2—Si1 141.6(3), P2—O3—Si1 144.3(4), P2—O4—Fe1 153.3(3).

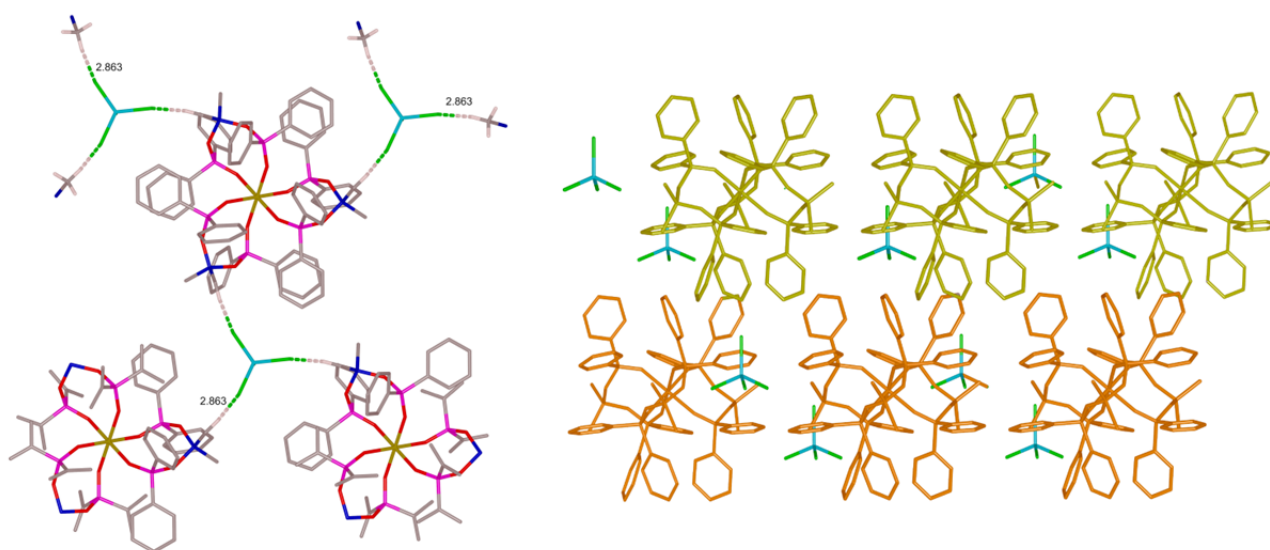
**56** kristallisiert in Form von einem großen, farblosen Quader bei Raumtemperatur aus Toluol in der Raumgruppe R3/c. Das Zentralkation ist ein zweiwertiges Eisenatom, das nahezu perfekt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert ist. Jeweils zwei Sauerstoffatome bilden über Phosphor, Sauerstoff und Silizium einen achtegliedrigen Ring über das Eisenatom. Dieser ist in Abbildung 54 nicht transparent dargestellt. Jedes Phosphoratom trägt neben den zwei Sauerstoffatomen zwei Phenylreste. Am Siliziumatom befinden sich zwei Methylgruppen. Als Ladungsausgleich befinden sich in der Zelle zwei GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-Einheiten, von denen eine innerhalb der Zelle liegt und zwei halb zu rechnende, bei denen das Galliumatom und zwei der Chloratome auf der Zellkante liegen. Die Sauerstoffatome, die ans Eisenatom koordinieren sind allesamt die Phosphinoxidsauerstoffe, sprich sie besitzen eine Doppelbindung zum Phosphoratom. Dies wird ersichtlich wenn man die P-O-Abstände betrachtet im Vergleich zu denen, die ans Siliziumatom binden. P1-O1 (148.0(5) pm) und P2-O4 (147.4(5) pm) sind knapp 10 pm kürzer als P1-O2 (157.0(6) pm) und P2-O3 (157.4(5) pm). Bemerkenswert ist hierbei, dass viele analoge Verbindungen, bei denen ein Diphenylphosphinat über die beiden unterschiedlichen Sauerstoffatome an Metalle koordinieren einerseits kollektiv längere P=O-Bindungen besitzen, und andererseits der Unterschied der Doppelbindung zur P-O-Einfachbindung nur wenige, manchmal auch nur Zehntel Pikometer beträgt. Beispiele dafür finden sich für Silber,<sup>[128]</sup> Mangan,<sup>[129]</sup> Zirkonium,<sup>[130]</sup> Quecksilber<sup>[131]</sup> oder Antimon.<sup>[132]</sup> Die Abstände von den Sauerstoffatomen zum Siliziumatom entsprechen mit 164 pm exakt denen analoger Verbindungen.<sup>[133]</sup>



**Abbildung 54:** Seitenansicht des 8-Rings. Der Übersicht halber wurden alle Wasserstoffatome entfernt, alle nicht am Ring beteiligten Atome transparent dargestellt und nur ein Symmetrieelement dargestellt.

Betrachtet man den 8-Ring in Abbildung 54 erkennt man eine Twist-artige, wenig symmetrische Struktur. Die Sauerstoffatome um das Siliziumatom beschreiben einen Winkel von  $105.9(3)^\circ$ , am anderen Ende über das Eisenatom sind es – aufgrund der oktaedrischen Struktur –  $90.8(2)^\circ$ . Über die Sauerstoffe O2 und O3 nehmen Si1 mit P1 und P2 Winkel von  $141.6(3)^\circ$  und  $144.3(4)^\circ$  ein. Am  $sp^2$ -hybridisierten Teil, an der P=O-Doppelbindung findet man noch größere Winkel ( $147.0(3)^\circ$  für P-O1-Fe1 und  $153.3(3)^\circ$  für P2-O4-Fe1).

Die erwähnten  $GaCl_4^-$ -Ionen verknüpfen die einzelnen Eisenkomplexe an jeweils drei Chloratomen (Cl2-Cl4) über identisch lange Kontakte ( $286.30(24)$  pm) zu den Siliziummethylgruppen. Abbildung 55 zeigt auf der linken Seite, wie sich zwei der Gebilde nebeneinander anordnen und sich oberhalb in der Mitte die dritte Einheit über das dritte Chlorid einfügt. Die unteren Elemente liegen parallel und sind von der Seite betrachtet deckungsgleich.



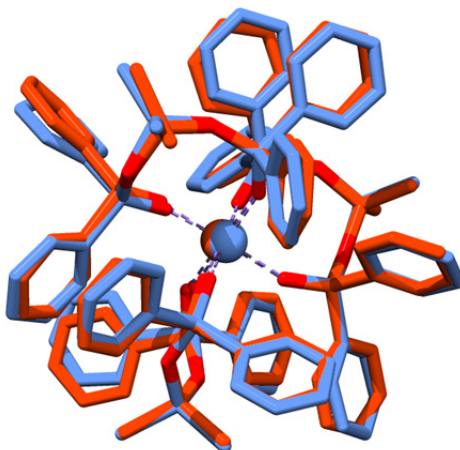
**Abbildung 55:** Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Chlor (Draufsicht links) und schichtartiger Aufbau des dreidimensionalen Kristallgitters (Seitenansicht rechts). Der Übersicht halber wurden alle außer den  $SiMe_2$ -Wasserstoffatomen entfernt.

Die Verknüpfung über die Methylgruppen der  $SiMe_2$ -Einheiten zu den Chloratomen findet ausschließlich zweidimensional statt. Rechts im Bild ist die Seitenansicht abgebildet, die veranschaulicht, wie sich über eine zweidimensionale Schicht die nächste angliedert, jedoch ohne Wechselwirkungen im Van-der-Waals-Bereich.

Die spektroskopische Betrachtung aus der Reaktionsmischung liefert keine Übereinstimmung mit dem gemessenen Kristall. Analysiert man die Integrale im  $^1H$ -NMR kann man keine passenden Methylgruppen der Silylreste finden, was auf den nachträglichen Einbau des Schliffetts deutet. Das Signal hierfür liegt beim üblichen Wert von  $\delta = 0.29$ . Im  $^{13}C$ -NMR sieht man weit mehr Signale als erwartet, insbesondere im Aromatenbereich, was nicht verwundert, da

die Reaktionslösung noch *di*-Mesitylgalliumchlorid enthielt, das nicht mit an der Reaktion teilnahm. Einzig gut zuzuordnen ist der charakteristische Peak von  $\text{GaCl}_4^-$  im  $^{71}\text{Ga}$ -NMR<sup>[134]</sup> bei  $\delta = 251$ .

### 5.1.3 Quantenchemische Berechnungen an 56



**Abbildung 56:** Overlay der experimentellen (orange) und der optimierten Struktur (blau) mit mittlerer quadratischer Abweichung von  $\text{RMSD} = 0.399 \text{ \AA}$

Die berechneten Abstände in **56** verhalten sich recht unterschiedlich. Zum einen ist die gewohnte Elongation der Gasphasensimulation zu beobachten, zum anderen ist der größte Unterschied eine Verringerung der Abstände, und zwar im Zentrum. Alle koordinierenden Sauerstoffatome zum Eisenatom hin fallen in der DFT-Rechnung im zweistelligen Bereich zu kurz aus.

Durch das starre Gerüst der chelatartig koordinierenden drei 8-Ringe ist wenig Spielraum für Drehung um Bindungen. So bleiben nach der Optimierung auch überwiegend die Winkel erhalten. Leichte Streckung erfahren jene über die zum Eisenatom koordinierenden Sauerstoffatome hin zum Phosphoratom mit fast  $160^\circ$ .

## Weitere galliumhaltige Verbindungen

|        | Exp (pm) | DFT (pm) | $\Delta$ (pm) |
|--------|----------|----------|---------------|
| Si1—O3 | 163.5(5) | 171.18   | 7.68          |
| Si1—O2 | 163.5(5) | 169.20   | 5.70          |
| Fe1—O1 | 212.5(5) | 202.20   | 10.30         |
| Fe1—O4 | 214.9(5) | 201.51   | 13.39         |
| P1—O1  | 148.0(5) | 152.70   | 4.70          |
| P1—O2  | 157.0(6) | 164.39   | 7.39          |
| P2—O4  | 147.4(5) | 152.42   | 5.02          |
| P2—O3  | 157.4(5) | 162.82   | 5.42          |

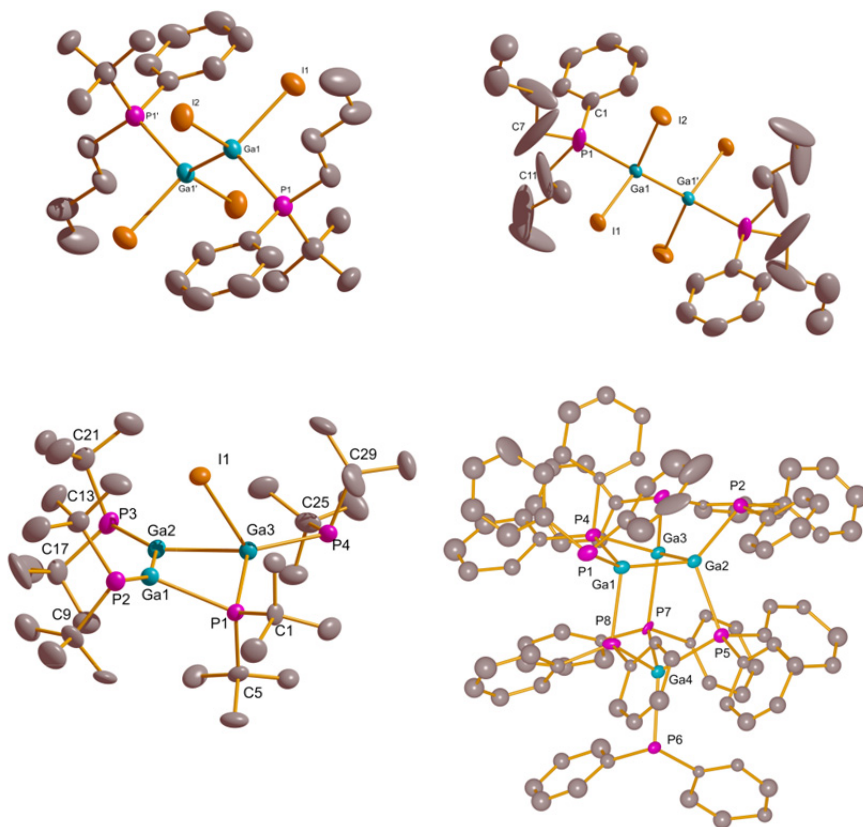
  

|           | Exp (°)  | DFT(°) | $\Delta$ (°) |
|-----------|----------|--------|--------------|
| O3—Si1—O2 | 105.9(3) | 107.6  | 1.70         |
| O1—Fe1—O4 | 90.8(2)  | 91.28  | 0.48         |
| O1—P1—O2  | 114.7(3) | 114.49 | 0.21         |
| O1—P1—C1  | 113.7(3) | 113.46 | 0.24         |
| O4—P2—O3  | 114.2(3) | 117.78 | 3.58         |
| P1—O1—Fe1 | 147.0(3) | 156.77 | 9.77         |
| P1—O2—Si1 | 141.6(3) | 141.26 | 0.34         |
| P2—O3—Si1 | 144.3(4) | 140.80 | 3.50         |
| P2—O4—Fe1 | 153.3(3) | 152.04 | 1.26         |

**Tabelle 10:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel und zwischen der experimentell bestimmten (Exp) und der berechneten Struktur (DFT).

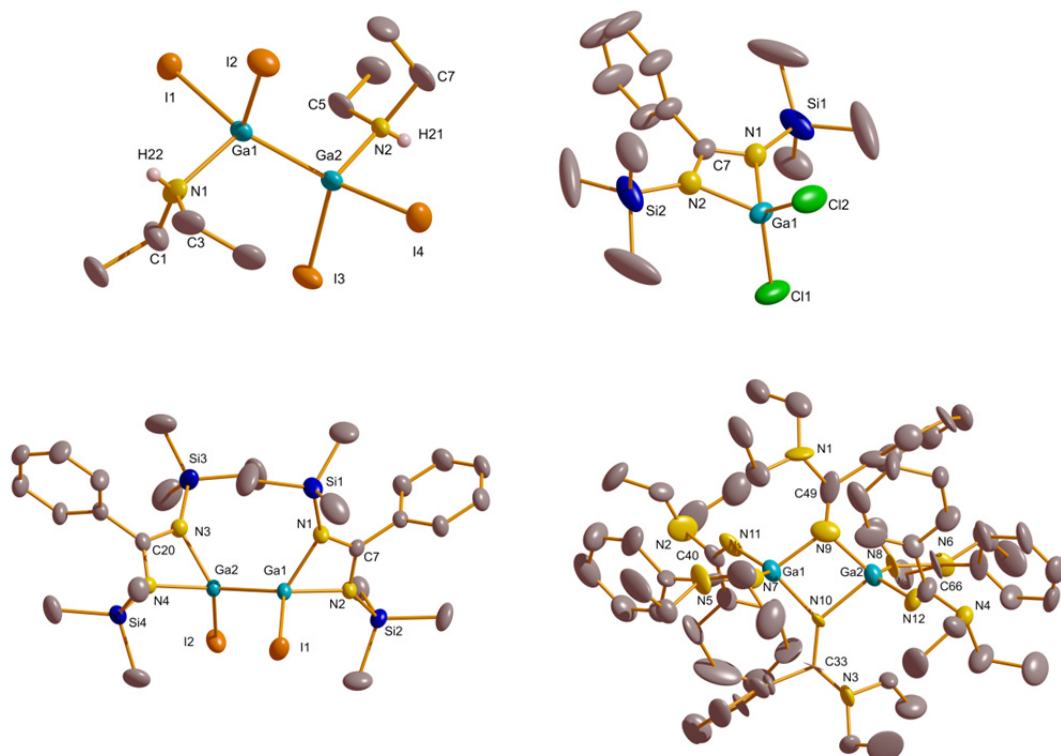
## 6. Zusammenfassung

Die Reaktion von neutralen und lithiierten Alkyl- bzw. Arylphosphanen führte zu neuen phosphorstabilisierten *Di*- bis Tetragallanen. Sperrige Substituenten am Phosphor sorgen dabei für die benötigte Raumerfüllung und Abschirmung um das sensible Innere der Verbindungen vor Disproportionierung zu schützen. Für die clusterartigen Verbindungen eigneten sich besonders *di-tert*-Butyl- und *di*-Phenyl-Phosphan.



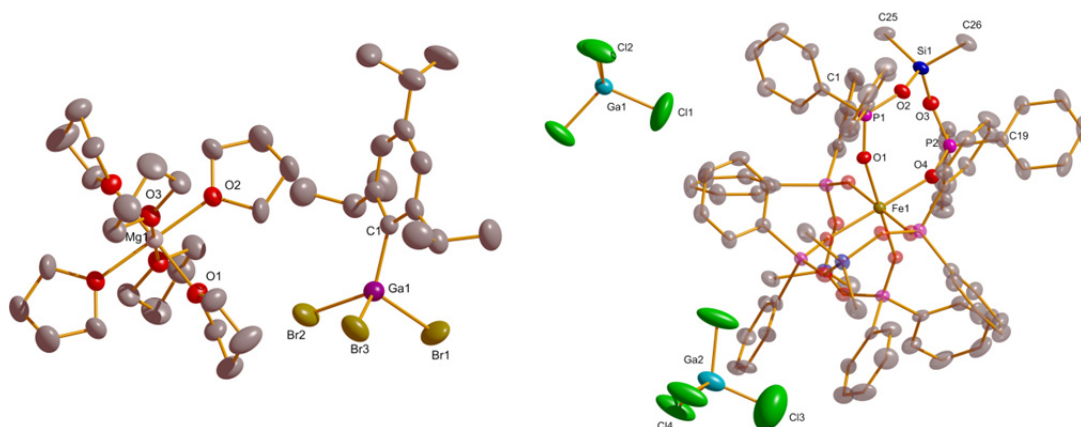
**Abbildung 57:** Synthetisierte Oligogallane mit Phosphanliganden.

Weiterhin konnten durch den nukleophilen Angriff von Alkyl- und Silylamiden diverse neue Mono- und Digallane dargestellt werden. Dabei wurde zuerst die Ummetallierung von Silylamidinen untersucht, die sich zu konjugierten Systemen umlagern und folglich  $\mu^3$ -verbrückend koordinieren. Im Folgenden wurden Alkylamidinate umgesetzt mit dem Ergebnis, dass ein zweikerniger Galliumkomplex entstand, der sowohl monodentate als auch bidentate Gallium-Stickstoff-Bindungen enthält.



**Abbildung 58:** Synthetisierte Gallane auf Stickstoffbasis.

Außerdem wurden zwei Ga(III)-Verbindungen dargestellt, die unerwartete Nebenprodukte waren. Im ersten Fall wurden Versuche unternommen, frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare auf Gallium-Phosphor-Basis zu synthetisieren und im zweiten Fall erfolgte die parallele Umsetzung von Phosphor- und Galliumchloriden mit Collman's Reagenz mit der Absicht des reduktiven Clusterbaus.



**Abbildung 59**

Sämtliche Verbindungen wurden per Einkristallröntgenbeugung charakterisiert. Die R-Werte aller Verbindungen liegen trotz teilweise grober Fehlorderungen zwischen 3.2 und 8.3. Die Rotationsellipsoide besitzen mit Ausnahme der stark fehlgeordneten Verbindungen **41** und **45**, Aufenthaltswahrscheinlichkeiten bei 50 %. Die beiden genannten Problemfälle sind mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

---

## 7. Experimenteller Teil

---

### 7.1 Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden

Alle Experimente wurden nach Schlenk-Techniken unter Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Vor den Versuchen wurden die ausgeheizten Glasgeräte mehrfach im Ölpumpenvakuum ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mbar) evakuiert und mit Schutzgas befüllt. Als Schutzgas wurde Argon verwendet, das zuerst, zur restlichen Sauerstoffentfernung, über einen beheizten Kupferkatalysator geleitet wird. Dahinter folgt die endgültige Trocknung über Phosphorpentoxid auf Bimsstein, Natriumhydroxid-Pellets und Kieselgel.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden mit einer Natriumsuspension in Paraffin (Hexan, Toluol Diethylether und THF) absolutiert und unter Argon im Überdruckkolben aufbewahrt.

Die Trennung von flüssigen und festen Stoffen erfolgte entweder über eine Schutzgasfritte, Metallkanüle mit Glasmikrofaserfilter von Whatman (25 mm Ø, 16 µm Porengröße), Teflonkanüle mit Spritzenfilter oder durch Abzentrifugieren unter Kühlung.

NMR-Spektroskopie wurde auf folgenden Geräten durchgeführt:

- 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)

Sämtliche Spektren ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$  und  $^{71}\text{Ga}$ ) wurden standardmäßig auf dem Bruker Avance II 400 aufgenommen. Zur schnellen Reaktionskontrolle oder als Vormessung wurden die Proben auf dem DRX 200 gemessen. War eine bessere Auflösung erforderlich, wurde die entsprechende Probe zusätzlich an dem 600MHz-Gerät vermessen. Als Standards dienten internes  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Phosphorsäure und  $\text{GaCl}_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$ . Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und besitzen bei Tieffeldverschiebung positive Vorzeichen.

Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden unter perfluoriertem Polyetheröl auf der Spitze eines Glasfadens angebracht, auf den Goniometerkopf montiert und auf Messtemperatur (200K) gekühlt. Es wurde belichtet mit  $\text{Mo}(\text{K}\alpha)$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) auf einem STOE IPDS I Diffraktometer. Das Lösen und die Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit der PC-Version (Siemens) des Programmpakets SHELXTL. Die Nichtwasserstoffatome wurden dabei mit anisotropen Temperaturfaktoren nachverfeinert, die Wasserstoffatome wurden nach der theoretischen Position platziert und mit dem Reitermodell verfeinert.

Gekaufte Reagenzien:

Acetonitril

Benzonitril

<sup>n</sup>BuLi

<sup>t</sup>BuLi

Chlor-*diphenyl*phosphan

*Dichlorphenyl*phosphan

Diethylamin

*Diphenyl*phosphan

Hexamethyldisilazan

Lithiumaluminiumhydrid

Mesitylbromid

Phosphor*trichlorid*

*Tert*butylchlorid

*Triisopropylphenyl*bromid.

Hergestellte Reagenzien:

Chlor-*di-tert*butylphosphan

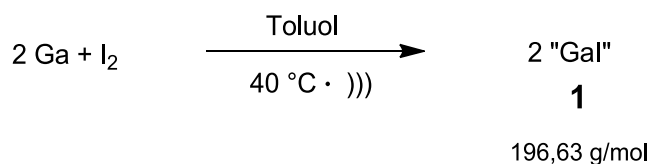
Collman's Reagenz

*Dimesitylgallium*chlorid

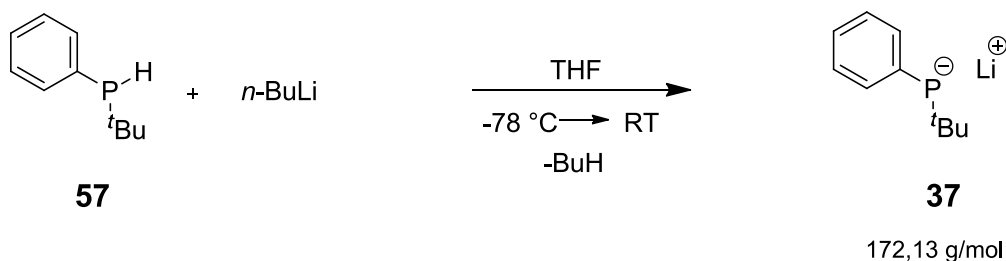
„GaI“

GaI<sub>3</sub>

*Tert*butylphenylphosphan.

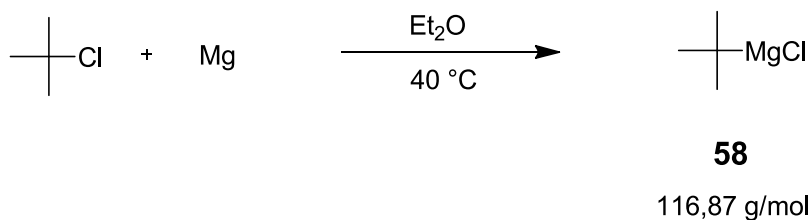
7.1.1 „GaI“<sup>[19]</sup>

In einem Schlenkrohr wurden 1.00 g elementares, flüssiges Galliummetall (14.34 mmol) mit 1.82 g Iod (0.50 eq, 7.17 mmol) im Argonstrom vermengt und in 25 ml Toluol suspendiert. Das Rohr wurde bei 40°C im Ultraschallbad behandelt, bis sich die tiefviolette Mischung über grau in eine grüne Suspension verfärbte. Standardmäßig wurde die Suspension mittels einer ausreichend starken Edelstahlkanüle durch Argonüberdruck und Druckausgleich am Zielgefäß dosiert in den gekühlten Reaktionskolben überführt und direkt umgesetzt.

7.1.2 Lithium-*tert*-Butylphenylphosphid

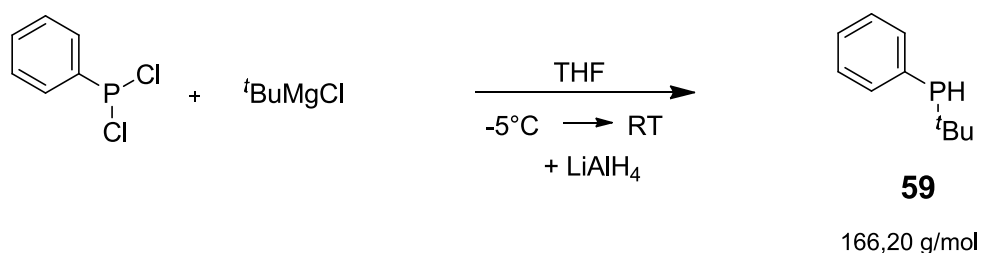
*Tert*-Butylphenylphosphan (2.00 g, 12.00 mmol) wurde in einem Schlenkkolben vorgelegt und ein Äquivalent *n*-BuLi (7.50 mL, 12 mmol, 1.6 M in Hexan) bei -78 °C zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung auf rt erwärmt. Das Produkt **57** wurde zur weiteren Verwendung im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und ohne weitere Aufarbeitung direkt umgesetzt.

### 7.1.3 *tert*-Butyl-Magnesiumchlorid<sup>[135]</sup>



In einem Rundkolben wurden 1.20 g (50.00 mmol) Magnesiumspäne mit 13 mg Iod bei 200 °C mit der Heißluftpistole aktiviert. Anschließend wurden 0.25 g (0.05 eq, 2.70 mmol) *tert*-Butylchlorid in 25 mL Diethylether hinzugegeben. Es wurde 1 Stunde bei 40 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend das restliche *tert*-Butylchlorid (insgesamt 3.50 g, 37.81 mmol) hinzugefügt. Die Reaktion wurde über Nacht vervollständigt, dann von überschüssigen Magnesium abfiltriert und das Filtrat direkt weiter verwendet.

### 7.1.4 *tert*-Butyl-Phenyl-Phosphan<sup>[136]</sup>

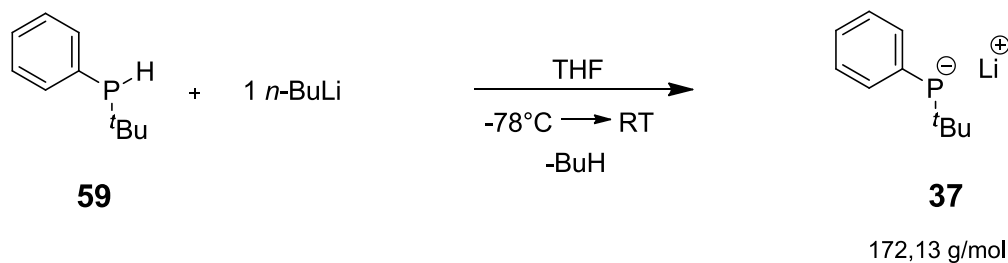


In einem Schlenkkolben wurden 5.02 mL (6.62 g, 37 mmol) Dichlorphenylphosphan in 20 mL THF gelöst und bei -5 °C gerührt. In Ether gelöstes *tert*-Butylmagnesiumchlorid wurde tropfenweise zugegeben, auf rt erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde über eine G4-Fritte filtriert und 1.40 g (1.00 eq, 37 mmol) Lithiumaluminiumhydrid hinzugefügt. Nach weiteren zwei Stunden wurde erneut über eine G4-Fritte filtriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und anschließend 905 mg **59** (5.45 mmol, 15 %) bei 50°C und 10<sup>-1</sup> mbar als klare Flüssigkeit abdestilliert.

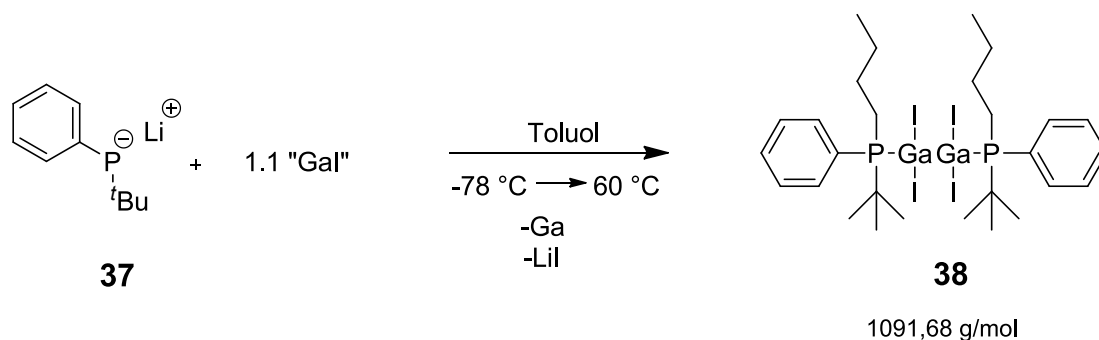
**$^1\text{H}$  NMR (399.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  = 7.61 - 7.48 (m, 2 H, *o*-Ph), 7.10 - 7.02 (m, 2 H, *m*-Ph), 6.92 (s, 1 H, *p*-Ph), 0.92 (d,  $J$  = 13.6 Hz, 9 H).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  = 132.2 (*i*-Ph), 130.3 (*o*-Ph), 129.0 (*m*-Ph), 128.2 (*p*-Ph), 34.15 (d,  $J$  = 30.27 Hz,  $\text{Me}_3\text{C}$ ), 25.06 (d,  $J$  = 17.41 Hz,  $\text{Me}_3\text{C}$ ).

### 7.1.5 Lithium-*tert*-Butyl-Phenyl-Phosphid



Das gemischte Phosphan (2.00 g, 12.00 mmol) wurde in einem Schlenkkolben vorgelegt und ein Äquivalent *n*-BuLi (7.50 mL, 12 mmol, 1.6 M in Hexan) bei -78°C zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Das Produkt **37** wurde zur weiteren Verwendung im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und ohne weitere Aufarbeitung direkt umgesetzt.

7.1.6 Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub>[P(Ph<sup>n</sup>Bu<sup>t</sup>Bu)]<sub>2</sub>

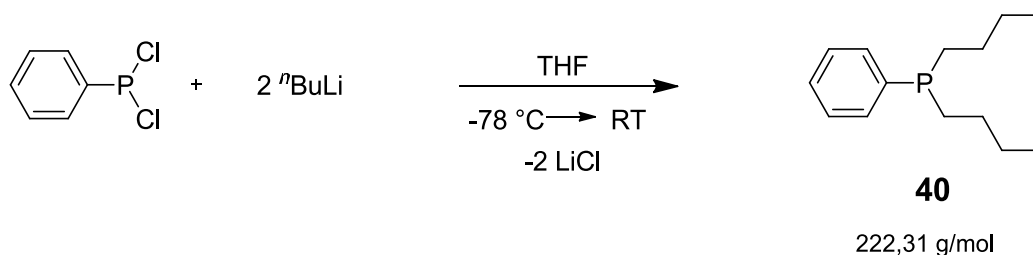
Zu einer in einem Schlenkrohr auf -78 °C gekühlten Suspension von 12 mmol Verbindung **37** wurden 1.10 Äquivalente „Gal“ (13.20 mmol) in Toluol suspendiert getropft. Nach der Zugabe wurde zunächst auf rt erwärmt und anschließend für eine Stunde auf 60 °C erhitzt. Aus der grauen Suspension wurde mit einer Edelstahlkanüle mit Glasmikrofaserfilter eine gelbe Lösung abfiltriert, aus der bei -18 °C farblose Quader von **38** in 67 % Ausbeute (9.58 g, 8.78 mmol) auskristallisierten. Das Auftreten der <sup>n</sup>Butyl-Gruppen wurde bereits in 2.1.1 erklärt.

<sup>1</sup>H NMR (399.89 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 7.89 - 7.71 (m, 4 H, *o*-Ph), 7.13 - 7.00 (m, 6 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 1.71 - 0.78 (m, 36 H, *t*-Butyl, *n*-Butyl).

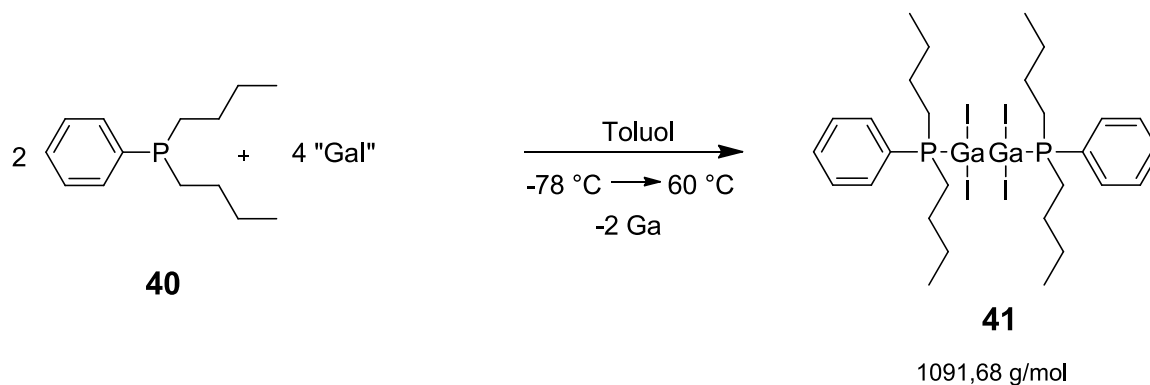
<sup>13</sup>C NMR (100.56 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 132.0 (*i*-Ph), 129.1 (*o*-Ph), 128.2 (*m*-Ph), 127.9 (*p*-Ph), 27.4 (CMe<sub>3</sub>), 27.2 (CMe<sub>3</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 25.3 (CH<sub>2</sub>), 13.7 (CH<sub>2</sub>Me).

<sup>31</sup>P NMR (MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = -24.2.

<sup>71</sup>Ga NMR (121.96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = -179.7.

7.1.7 *di*-*n*Butyl-Phenyl-Phosphan<sup>[137]</sup>

Eine Lösung von 10 mL (13.19 g, 73.69 mmol) Dichlorphenylphosphan in 100 mL THF wurde auf -78 °C gekühlt und langsam mit 92.20 mL (2.00 eq, 147.38 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*BuLi-Lösung versetzt und danach auf rt erwärmt. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol aufgenommen und per Glasmikrofaserfilter vom ausgefallenen Lithiumchlorid getrennt. Das Produkt **40** wurde direkt ohne weitere Reinigung umgesetzt.

7.1.8 Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub>[P(Ph<sup>*n*</sup>Bu<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>

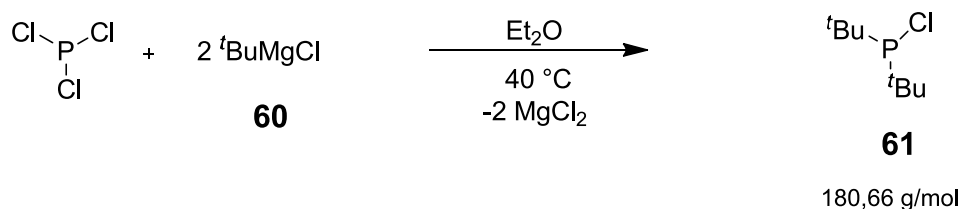
In einem Schlenkrohr wurden 73.69 mmol **40** in 25 mL Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Mit einer Edelstahlkanüle wurde ein Äquivalent (73.69 mmol) „GaI“ in 10 mL Toluol suspendiert hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf rt erwärmt und anschließend für eine Stunde auf 60 °C erhitzt. Beim Filtrieren über eine G4-Fritte bildeten sich eine gelbe Flüssigkeit und ein rötlicher hochviskoser Schleim. Aus der gelben Lösung bildeten sich nach dem Einengen auf das halbe Volumen farblose Quader von **41**.

**$^1\text{H}$  NMR (399.89 MHz,  $\text{D}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  = 7.84 - 7.70 (m, 4 H, *p*-Ph), 7.53 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 2 H, *m*-Ph), 7.15 - 6.96 (m, 4 H, *o*-Ph), 1.75 - 1.08 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 - 0.75 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR (100.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  = 132.8 (*i*-Ph), 128.9 (*o*-Ph), 128.7 (*m*-Ph), 128.6 (*p*-Ph), 33.8 ( $J$  = 4.98 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 28.7 ( $J$  = 13.68 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 24.8 ( $J$  = 11.61,  $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ).

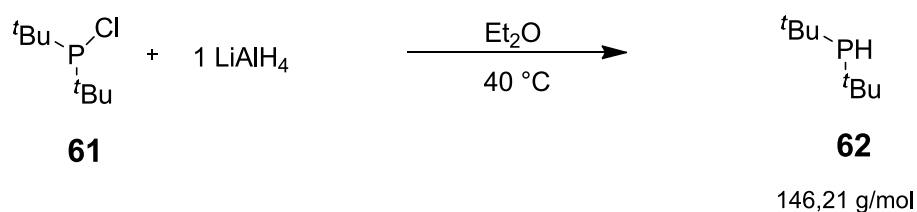
**$^{31}\text{P}$  NMR (161.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  = -25.58.

### 7.1.9 di-tert-Butyl-Phosphorchlorid<sup>[135,138]</sup>



In einem Schlenkrohr wurden 37.59 g (0.32 mol) der in 50 mL Diethylether gelösten Grignard-Verbindung **60** gerührt und bei rt vorsichtig 22.09 g (0.5 eq, 0.16 mol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid zugetropft. Anschließend wurde über Nacht refluxiert, abgekühlt und über eine G4-Fritte filtriert. Unverbrauchtes Phosphortrichlorid wurde bei 90 °C abdestilliert (Sdp. 76.1). Die folgende Destillation unter vermindertem Druck (70 °C/10 mbar) ergab **61** in 21 % Ausbeute (6.07 g, 0.034 mmol).

### 7.1.10 di-tert-Butyl-Phosphan<sup>[135,138]</sup>



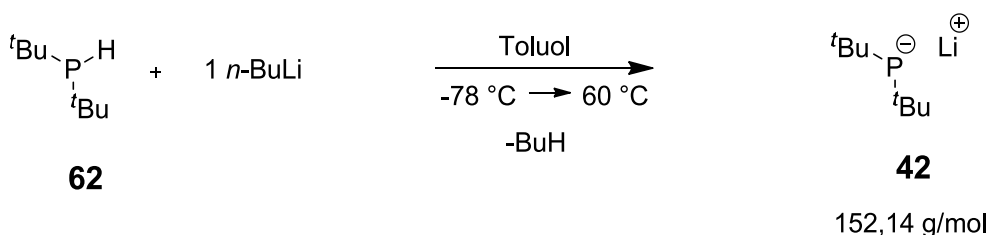
In einem Schlenkkolben wurden 5.10 g (28.20 mmol) des Phosphorchlorids **61** in 10 mL Diethylether vorgelegt. Eine Suspension von Lithiumaluminiumhydrid in 10 mL Diethylether wurde vorsichtig über einen Tropftrichter zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Nacht refluxiert. Quenchen erfolgte bei -20 °C (Eis/Kochsalz) mit trockenem Methanol. Es wurde dreimal mit Diethylether extrahiert, das Lösemittel bei 79 °C abdestilliert, daraufhin mit Trockeneiskühlung und Vakuum das überschüssige Methanol entfernt und schlussendlich das Produkt **62** im Vakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle mit 68 % Ausbeute (2.80 g, 19.18 mmol) überkondensiert.

$^1\text{H}$  NMR (399.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 3.12 (d,  $J$  = 203.0 Hz, 1 H, PH), 1.14 (d,  $J$  = 11.4 Hz, 18 H,  $\text{Me}_3\text{C}$ ).

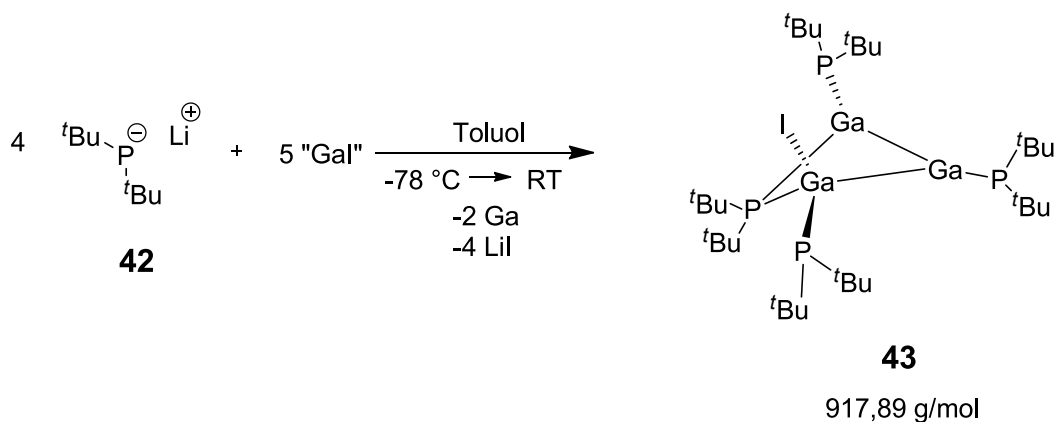
$^{13}\text{C}$  NMR (100:56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 32.1 (d,  $J$  = 12.9 Hz,  $\text{Me}_3\text{C}$ ), 30.2 (d,  $J$  = 15.8 Hz,  $\text{Me}_3\text{C}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR (161.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 19.4.

#### 7.1.11 Lithium-*di-tert*-Butyl-Phosphid<sup>[135]</sup>



In einem Schlenkkolben wurden 1.05 g (7.18 mmol) *di-tert*-Butylphosphan vorgelegt und in 10 mL Toluol gelöst. Bei -78 °C erfolgte die tropfenweise Zugabe von 2.87 mL (1.0 eq, 7.18 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi-Lösung. Die Reaktionsmischung rührte eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und wurde dann auf rt erwärmt. Nach 2 Stunden wurde auf 60 °C erhitzt und für eine weitere Stunde auf dieser Temperatur gerührt. Die weitere Umsetzung von **42** erfolgte ohne weitere Aufarbeitung.

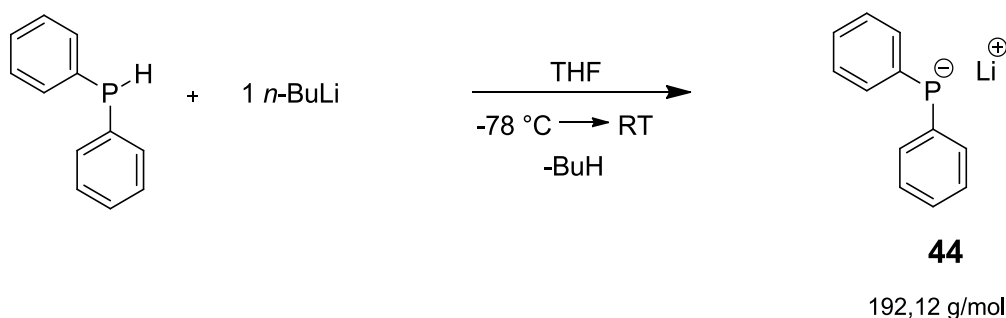
7.1.12 Ga<sub>3</sub>P<sub>4</sub>tBu<sub>8</sub>I

In einem Schlenkrohr wurden 1.09 g **42** (7.18 mmol) als Suspension in 10 mL Toluol auf -78 °C gekühlt und per Spritze eine äquimolare Menge „Gal“ (1.00 eq, 7.18 mmol) hinzuge tropft. Außerdem wurden noch 2 Tropfen THF hinzugefügt. Nach 1 Stunde wurde die Reaktionsmischung auf rt erwärmt und zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und anschließend sukzessive mit Hexan, Toluol und THF extrahiert. Aus dem rotbraunen Toluolextrakt wuchsen bei -30 °C rötliche Plättchen von **43** in 38 % Ausbeute (2.50 g, 2.73 mmol).

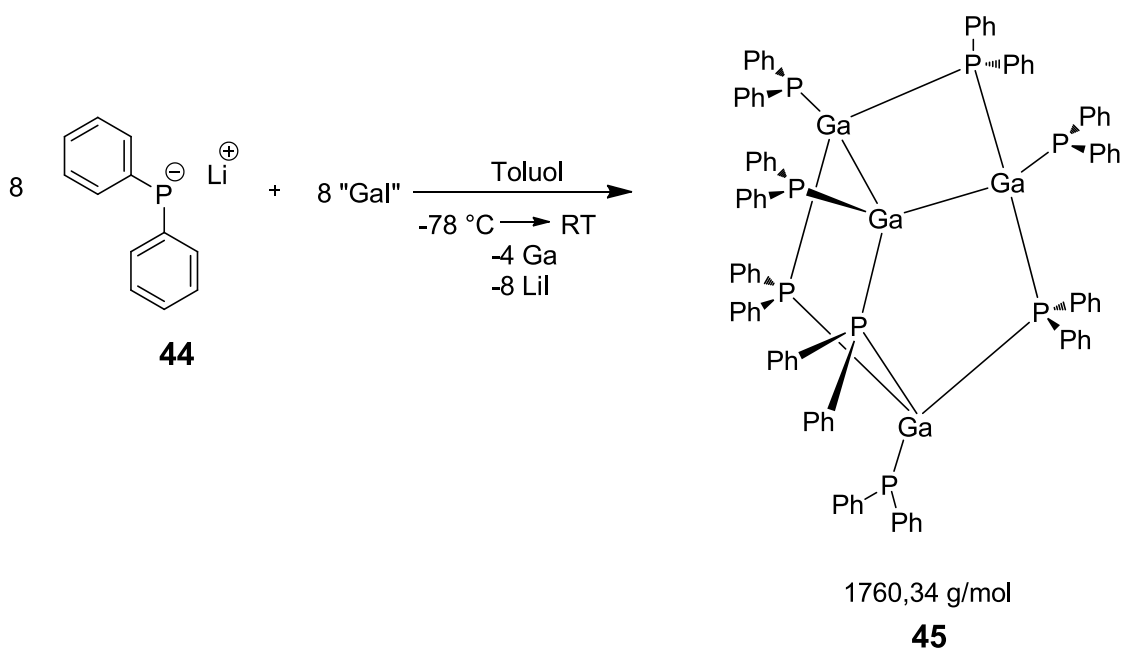
<sup>1</sup>H NMR (399.89 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 1.57 (d, *J* = 11.8 Hz, 27 H), 1.17 (d, *J* = 11.4 Hz, 9 H)

<sup>13</sup>C NMR (100.56 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 35.0 (dt, *J* = 13.2, 2.5 Hz, 9 C), 34.5 (d, *J* = 12.9 Hz, 3 C).

<sup>31</sup>P NMR (161.89 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 59.2 (bs, 1 P), 54.2 (s, 3 P).

7.1.13 Lithium-*di*-Phenyl-Phosphid<sup>[139-141]</sup>

In einem Schlenkkolben wurden 2.94 g (15.77 mmol) Diphenylphosphan in 25 mL THF vorgelegt und mit einem Trockeneis/Isopropanolgemisch auf -78 °C gekühlt. Mit einer Spritze wurden tropfenweise 6.73 g *n*-BuLi (1.00 eq, 15.77 mmol, 15 %ig in Hexan) zugegeben. Über einen Zeitraum von 1 Stunde wurde langsam auf rt erwärmt und zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht gerührt, wobei sich die orangefarbene Lösung tief rot färbte. Vollständiges Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ergab **44** in quantitativer Ausbeute als weißes Pulver, welches ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt wurde.

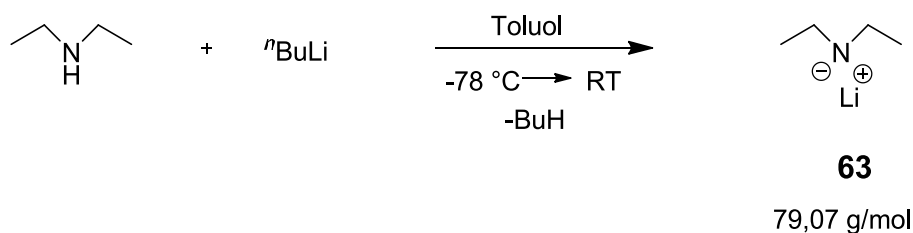
7.1.14 Ga<sub>4</sub>P<sub>8</sub>Ph<sub>16</sub>

In einem Schlenkrohr wurden 3.03 g (15.77 mmol) Lithium-*di*-Phenyl-Phosphan **44** in 40 mL Toluol suspendiert, auf -78 °C gekühlt und zusätzlich mit 5 Tropfen trockenem THF versetzt. Daraufhin wurden 0.90 eq (14.34 mmol) „GaI“ in Toluol suspendiert mit einer Edelstahlkanüle zugetropft. Es wurde auf rt erwärmt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und sukzessive mit Hexan, Toluol und THF extrahiert. Aus dem Toluolextrakt bildeten sich nach mehrmaligem Filtrieren über eine Kanüle mit Glasmikrofaserfilter bei rt wenige schwarze Kristalle von **45**.

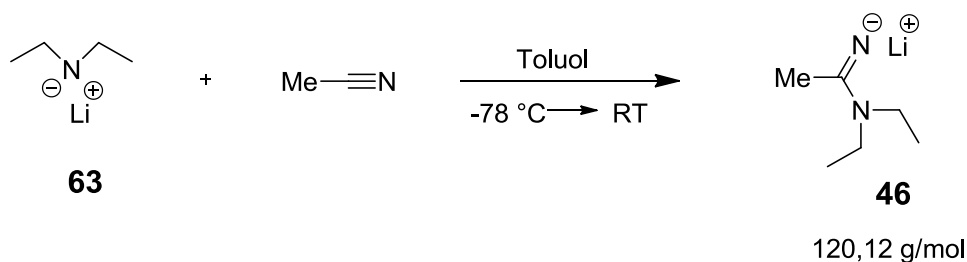
<sup>1</sup>H NMR (399.89 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 7.34 - 7.39 (m, 32H, *o*-Ph), 7.01 – 7.03 (m, 48H, *m*-Ph, *p*-Ph).

<sup>13</sup>C NMR (100.56 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 135.4 (*i*-Ph), 135.3 (*i*-Ph), 134.4 (*o*-Ph), 134.2 (*o*-Ph), 128.9 (*m*-Ph), 128.8 (*m*-Ph), 128.6 (*p*-Ph).

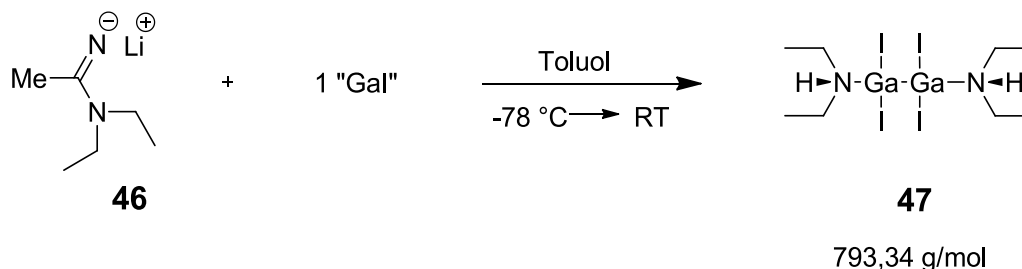
### 7.1.15 Lithium-Diethyl-Amid



In einem Schlenkkolben wurden 3.00 mL (2.11 g, 28.90 mmol) Diethylamin in 10 mL Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Eine äquimolare Menge *n*-BuLi (18.00 mL, 28.90 mmol, 2.5 M in Hexan) wurde hinzugegeben, auf rt erwärmt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das Produkt **63** wurde ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

7.1.16 MeCN(Et<sub>2</sub>)N<sup>+</sup>Li<sup>-</sup>

In einem Schlenkkolben wurden 28.90 mmol Lithiumdiethylamid in Toluol suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Es erfolgte die Zugabe von 1.19 g (1.00 eq, 1.52 mL, 28.90 mmol) Acetonitril. Anschließend wurde auf rt erwärmt und über Nacht gerührt. Das Produkt **46** wurde ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

7.1.17 Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

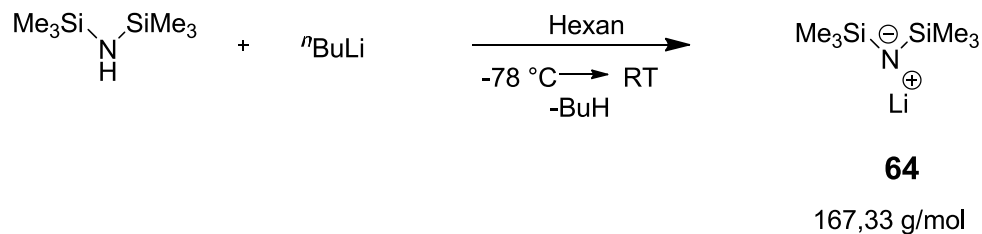
Verbindung **46** (28.90 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Eine äquimolare Menge Galliumiodid als Suspension in Toluol wurde mit einer Edelstahlkanüle hinzugetropft. Es wurde auf rt erwärmt und für 3 Tage gerührt. Aufgrund noch vorhandenem „Gal“ (grüne Farbe) wurde anschließend für zwei Stunden auf 60 °C erhitzt, woraufhin graues Gallium als Niederschlag entstand. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und dann sukzessive mit Toluol und THF extrahiert. Aus dem Toluolextrakt entstanden bei 4 °C 1.60 g (2.02 mmol, 14 %) farblose Quader von **47**, deren Entstehung im 3.1.1 erläutert wurden.

$^1\text{H}$  NMR (399.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 2.58 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 1.09 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 12 H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ).

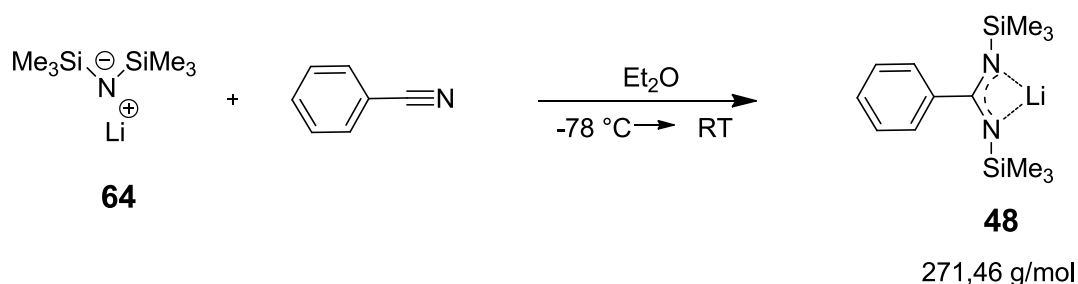
$^{13}\text{C}$  NMR (100.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 43.4 ( $\text{CH}_2$ ), 12.7 ( $\text{Me}$ ).

$^{71}\text{Ga}$  NMR (121.96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = -137.5.

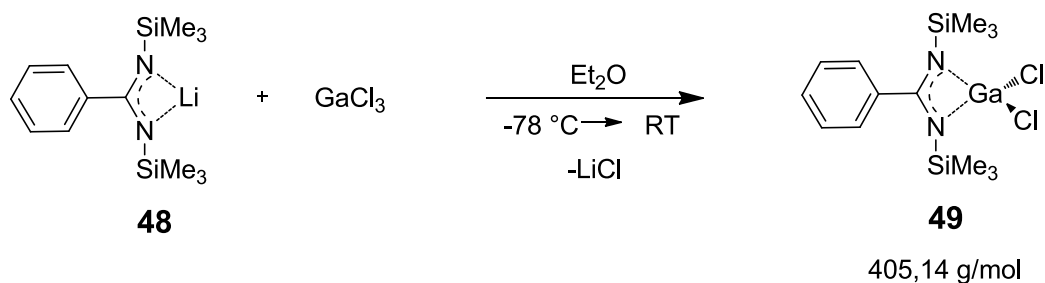
### 7.1.18 Lithium-Hexamethyl-*di*-Silazanid<sup>[142]</sup>



In einem Schlenkkolben wurden 1.62 g (10.05 mmol) Hexamethyldisilazan in 10 mL Hexan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Eine äquimolare Menge *n*-BuLi (4.02 mL, 10.05 mmol, 2.5 M in Hexan) wurde hinzu gegeben, auf rt erwärmt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das Produkt **64** wurde ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

7.1.19  $\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$ <sup>[99,143]</sup>

Verbindung **64** (10.05 mmol) wurde in 10 mL Diethylether aufgenommen und 1.04 g (1.00 eq, 10.05 mmol) Benzonitril wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  addiert. Erwärmen auf rt führte zu Orangefärbung. **48** wurde ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

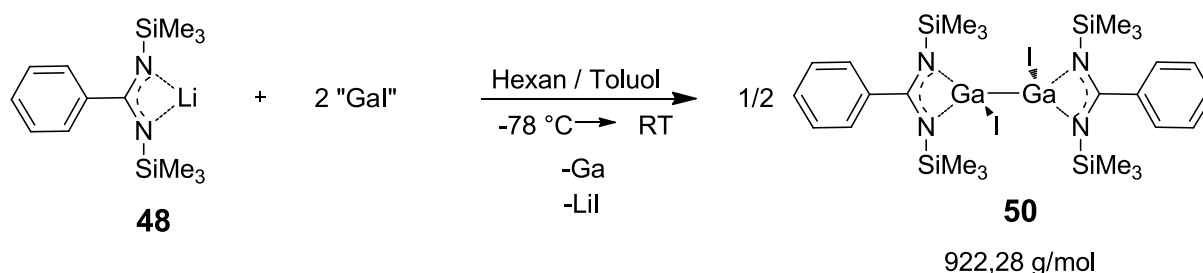
7.1.20  $\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2\text{GaCl}_2$ 

In einem Schlenkrohr wurden 977 mg (5.84 mmol) frisch überkondensiertes  $\text{GaCl}_3$  unter Kühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  in 10 mL Diethylether gelöst und mit einer äquimolaren Menge (5.84 mmol) **48**, das ebenfalls in 10 mL Diethylether gelöst wurde, versetzt. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht bei rt gerührt. Ausgefallenes Lithiumchlorid wurde mittels einer Edelstahlkanüle mit Glasmikrofaserfilter abgetrennt. Aus dem Filtrat bildeten sich bei  $-18^\circ\text{C}$  2.35 g (5.80 mmol, 99 %) farblose Quader von **49**.

$^1\text{H}$  NMR (399.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 7.13 - 6.75 (m, 5 H, Ph), -0.10 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 183.3 ( $\text{PhCN}_2$ ), 135.0 (*i*-Ph), 130.2 (*p*-Ph), 127.4 (*m*-Ph), 126.5 (*o*-Ph), 0.6 ( $\text{SiMe}_3$ ).

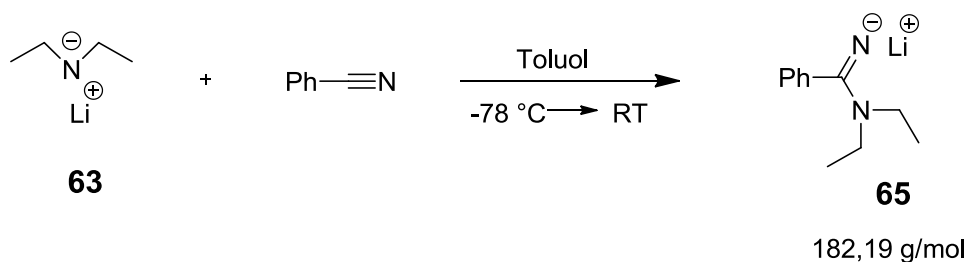
### 7.1.21 $\text{Ga}_2\text{I}_2[\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_2]$



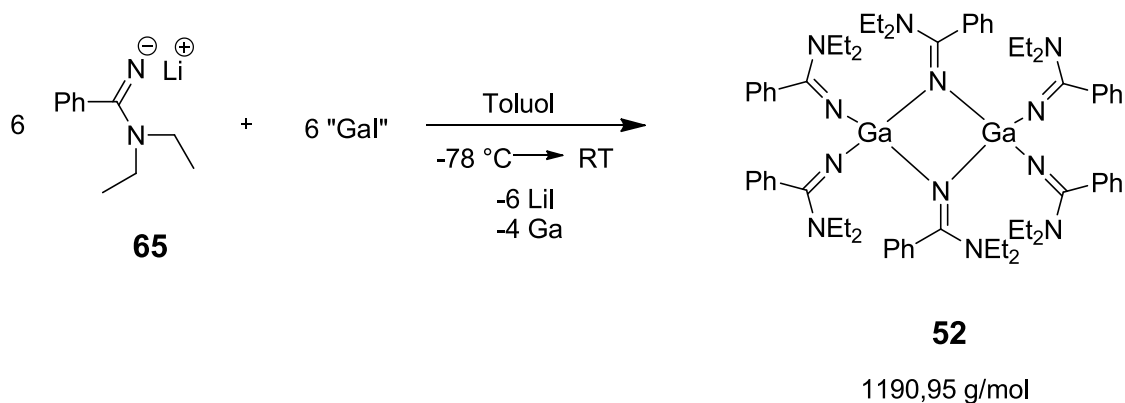
Lithium-*bis*-trimethylsilylbenzylamidinat **48** (5.41 mmol) wurde im Schlenkrohr auf -78 °C gekühlt und eine Suspension „GaI“ (2.00 eq, 10.82 mmol) in Toluol wurde über einen Teflonschlauch zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf rt erwärmt, woraufhin direkt ausgefallenes Gallium als grauer Schleier auftrat. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und sukzessive mit Hexan, Toluol und THF extrahiert. Aus dem Toluolextrakt wuchsen bei 4 °C einige gelbliche Plättchen von **50**.

$^1\text{H}$  NMR (399.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 7.14 - 7.08 (m, 4 H, *o*-Ph), 6.94 (s, 6 H, *m*-Ph/*p*-Ph), 0.13 (s, 36 H,  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 181.3 ( $\text{PhCN}_2$ ), 137.7 (*i*-Ph), 129.7 (*p*-Ph), 128.4 (*m*-Ph), 126.6 (*o*-Ph), 1.3 ( $\text{SiMe}_3$ ).

7.1.22 PhCN(Et<sub>2</sub>)N<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>

In einem Schlenkkolben wurden 24.00 mmol **63**, suspendiert in 10 mL Toluol, auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit 2.47 g (1.00 eq, 24.00 mmol) Benzonitril versetzt. Anschließend wurde auf rt erwärmt und für 3 Tage gerührt. Das Produkt **65** wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt umgesetzt.

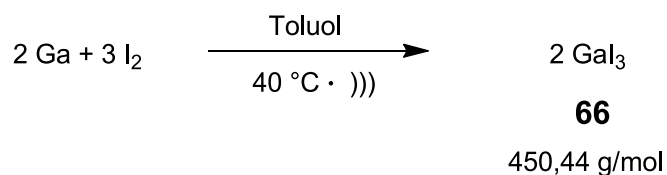
7.1.23 Ga<sub>2</sub>[PhCN<sub>2</sub>(Et)<sub>2</sub>N]<sub>6</sub>

In einem Schlenkrohr wurden 24.00 mmol **65** vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Über einen Teflonschlauch wurde eine äquimolare Menge „Gal“ (24.00 mmol) suspendiert in Toluol zugegeben. Es wurde auf rt erwärmt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Durch sukzessive Extraktion konnten aus dem zweimal gefilterten Toluolextrakt bei 4 °C 3.05 g (2.56 mmol, 64 %) farblose Stäbchen von **52** erhalten werden.

**$^1\text{H}$  NMR (399.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  = 7.15 - 6.99 (m, 30 H, *Ph*), 2.65 - 2.54 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.09 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 36 H, *Me*).

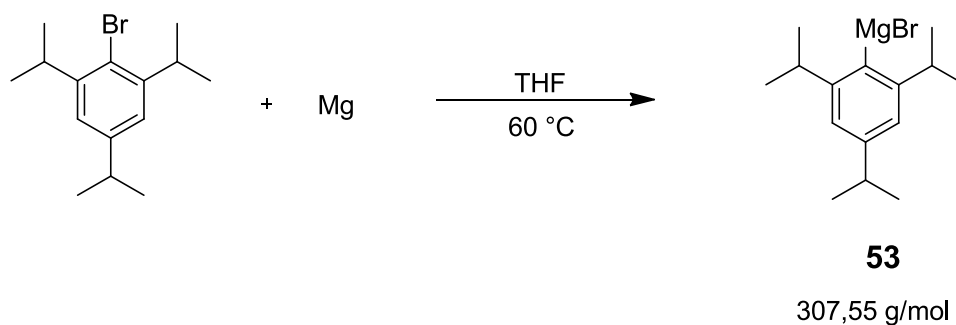
**$^{13}\text{C}$  NMR (100.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**  $\delta$  = 132.1 (*i*-Ph), 129.5 (*p*-Ph), 128.9 (*m*-Ph), 126.7 (*o*-Ph), 43.1 ( $\text{CH}_2$ ), 15.0 (*Me*).

### 7.1.24 $\text{GaI}_3$



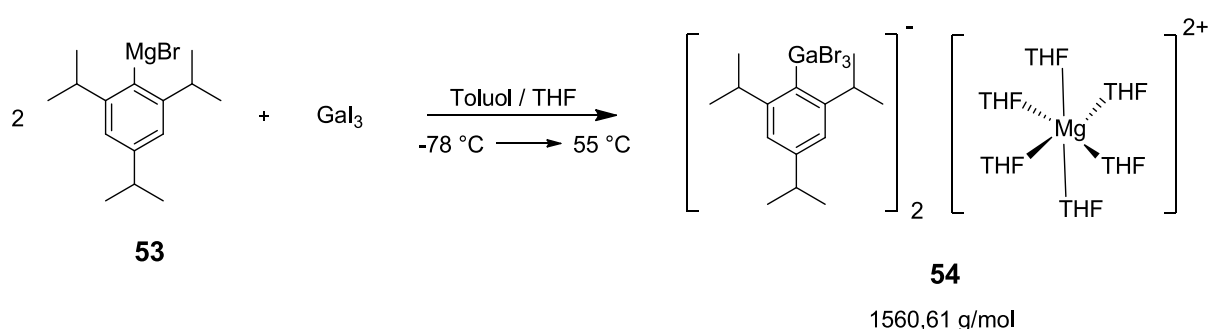
Analog der Darstellung von „GaI“ wurden, jedoch im stöchiometrischen Atomverhältnis 1:3, 676 mg (9.70 mmol) Galliummetall mit 3.69 g (1.50 eq, 14.55 mmol) Iod in 10 mL Toluol suspendiert und für 1 Stunde bei 40 °C im Ultraschallbad behandelt. Das entstandene blassgelbe Galliumtriiodid wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt umgesetzt.

### 7.1.25 Triisopropyl-Phenyl-Magnesium-Bromid<sup>[110]</sup>



In einem Schlenkkolben wurden 5.00 g (17.65 mmol) Triisopropylphenylbromid mit 480 mg (1.10 eq, 19.74 mmol) Magnesiumspänen in 10 mL THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 60 °C refluxiert, nach dem Abkühlen über eine G4-Fritte filtriert, mit THF nachgespült und direkt weiter umgesetzt.

### 7.1.26 (TrippGaBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [Mg(THF)<sub>6</sub>]

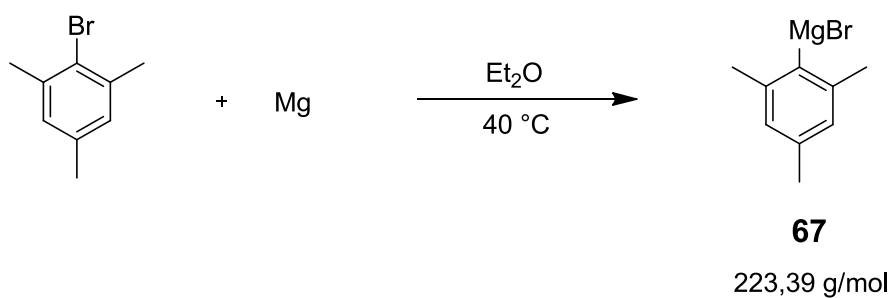


In einem Schlenkrohr wurden 9.70 mmol Galliumtriiodid in Toluol suspendiert, auf -78 °C gekühlt und 5 g (1.82 eq, 17.65 mmol) Triisopropylphenylmagnesiumbromid über eine Edelstahlkanüle zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf rt erwärmt und anschließend zwei Stunden auf 55 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde über eine G4-Fritte von ausgefallenem Magnesiumhalogenid abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Produkt **54** kristallisierte aus dem Toluolextrakt bei rt als ein großer farbloser Quader.

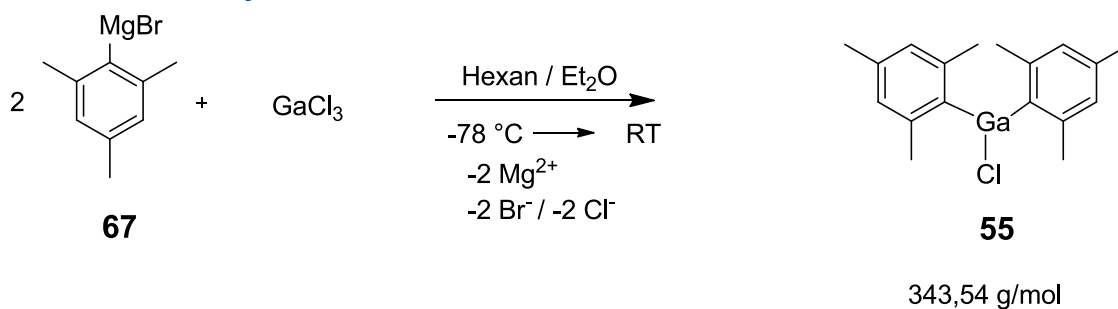
**<sup>1</sup>H NMR (399.89 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**  $\delta$  = 7.06 (s, 4 H, *m*-Ph), 6.67 (m, 15 H, THF), 3.35 (spt,  $J$  = 6.6 Hz, 2 H, *p*-CHMe<sub>2</sub>), 2.84 (spt,  $J$  = 6.7 Hz, 4 H, *o*-CHMe<sub>2</sub>), 1.48 (m, 15 H, THF), 1.32 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 12 H, *p*-CHMe<sub>2</sub>), 1.26 (dd,  $J$  = 5.4, 6.9 Hz, 24 H, *o*-CHMe<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (100.56 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**  $\delta$  = 150.7 (*p*-Ph), 149.1 (*o*-Ph), 144.1 (*i*-Ph), 122.4 (*m*-Ph), 68.6 (THF), 38.4 (*p*-CHMe<sub>2</sub>), 34.8 (*o*-CHMe<sub>2</sub>), 25.7 (THF), 24.5 (*p*-CHMe<sub>2</sub>), 24.3 (*o*-CHMe<sub>2</sub>).

### 7.1.27 Mesityl-Magnesium-Bromid<sup>[144,145]</sup>



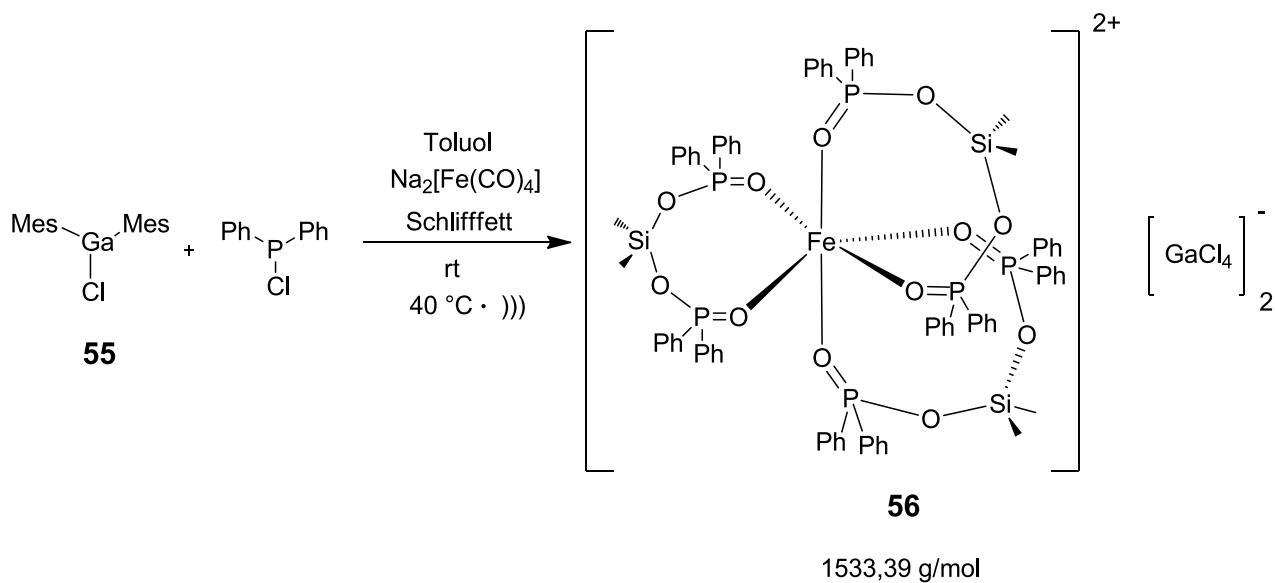
In einem Schlenkkolben wurden 13.89 g (69.77 mmol) Mesitylbromid in 20 mL Diethylether gelöst und 2.63 g (1.55 eq, 108.21 mmol) Magnesiumspäne hinzugegeben. Es wurde über Nacht bei 40 °C refluxiert, vom übrig gebliebenen Magnesium über eine Kanüle mit Glasmikrofaserfilter getrennt und **67** direkt ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

7.1.28 *di*-Mesityl-Gallium-Chlorid

In einem Schlenkrohr wurden 56.75 mmol der Grignard-Verbindung **67** in Hexan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Auf -78 °C gekühlten Diethylether sublimiertes GaCl<sub>3</sub> (0.50 eq, 28.37 mmol) wurde vorsichtig über eine Kanüle hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf rt erwärmt wobei sie exotherm reagierte. Nach einer Stunde wurde über einen Glasfibernmikrofilter filtriert und 7.21 g (20.99 mmol, 74 %) **55** erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (399.89 MHz C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 6.60 (s, 4 H, *m*-Ph), 2.27 (s, 12 H, *o*-Me), 1.97 (s, 6 H, *p*-Me).

<sup>13</sup>C-NMR (100.56 MHz C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 138.0 (*o*-Ph), 136.3 (*p*-Ph), 129.5 (*i*-Ph), 127.4 (*m*-Ph).

7.1.29  $\text{FeO}_6(\text{PPh}_2)_6(\text{O}_2\text{SiMe}_2)_3(\text{GaCl}_4)_2$ 

In einem Schlenkkolben wurden 182.40 mg (0.85 mmol) Collman's Reagenz mit 293 mg (1.00 eq, 0.85 mmol) *di*-Mesitylgalliumchlorid **55** vermischt und in Toluol gelöst. Es wurde 2 Stunden auf 60 °C erhitzt, auf rt abgekühlt und dann 187.54 mg (1.00 eq, 0.85 mmol) Chlor-*di*-phenylphosphan addiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde im Ultraschallbad behandelt und danach im Eisfach gelagert. Bei -18 °C entstanden einige farblose Quader von **56**.

---

## 8. Literaturverzeichnis

---

- 1 <http://www.mineralszone.com/gifs/gallium1.jpg>  
2 A. Einstein, *Glaubensbekenntnis*. 1932.  
3 K. Wade *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1-66.  
4 M.A. Fox; K. Wade *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 1315-1323.  
5 L.d. Boisbaudran *C. r.* **1875**, 493, 1103.  
6 D. Mendelejew *J. Russ. Ges.* **1869**, 76, 10.  
7 L. Meyer *Lieb. Ann. Suppl.* **1870**, VII, 156.  
8 G.N.v. Ingen; J. Kapteijn; J.L. Meijering *Scripta Metallurgica* **1970**, 4, 733-736.  
9 J. Wu; W. Walukiewicz; W. Shan; K.M. Yu; J.W. Ager; E.E. Haller; H. Lu; W.J. Schaff  
10 *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 66,  
11 <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/MSD-perfect-solar-cell-2.html>  
12 A.F. Holleman; E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*,  
13 P. Henke; H. Schnoeckel *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 13391-13398.  
14 J.C. Beamish; R.L.H. Small; I.J. Worrall *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 220-223.  
15 W. Uhl; M. Layh; T. Hildenbrand *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 364, 289-  
16 300.  
17 G. Linti; W. Köstler *Angew. Chem.* **1996**, 108, 593-595.  
18 W. Uhl; W. Hiller; M. Layh; W. Schwarz *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378-1380.  
19 K. Wade; A.J. Banister *Comprehensive Inorg. Chem.* **1973**, 1, 1080.  
20 C. Dohmeier; D. Loos; H. Schnoeckel *Angew. Chem.* **2006**, 108, 141-161.  
21 M.L.H. Green; P. Mountford; G.J. Smout; S.R. Speel *Polyhedron* **1990**, 9, 2763-2765.  
22 J.D. Corbett; R.K. McMullan *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4217.  
23 J.R. Chadwick; A.W. Atkinson; B.G. Huckstepp *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 1021-1026.  
24 G. Gerlach; W. Höhnle; A. Simon *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 86, 7-21.  
25 G. Linti; W. Köstler; M. Kehrwald; A. Rodig; T. Blank; N. Wiberg *Organomet.* **2001**, 20,  
26 860-867.  
27 S.D. Nogai; H. Schmidbaur *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 4770-4774.  
28 A. Schnepf; C. Doriat; E. Möllhausen; H. Schnöckel *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**,  
29 2111-2112.  
30 R.J. Baker; H. Bettentrup; C. Jones *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 13,  
31 2446-2451.  
32 A.-M. Vaele; S. Gomez-Ruiz; P. Lonnecke; I. Silaghi-Dumitrescu; L. Silaghi-Dumitrescu;  
33 E. Hey-Hawkins *New J. Chem.* **2009**, 33, 1771-1779.  
34 M.D. Fryzuk; G.R. Giesbrecht; S.J. Rettig *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6928-6934.  
35 M.D. Fryzuk; G.R. Giesbrecht; S.J. Rettig; G.P.A. Yap, *Synthesis and characterisation of*  
36 *Group 13 hydrides and metal-metal bonded dimers stabilized by the macrocyclic*  
37 *bis(amidophosphine) ligand [P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]*. 1999: *J. Organomet. Chem.* p. 63-70.  
38 B. McMeeking; D. Fletcher, *History, Reviews and Current Research*, **2004**.  
39 P. Henke; M. Huber; J. Steiner; K. Bowen; B. Eichhorn; H. Schnoeckel *J. Am. Chem. Soc.*  
40 **2009**, 131, 5698-5704.  
41 X.-W. Li; P. Wei; B.C. Beck; Y. Xie; H.F. Schaefer III; J. Su; G.H. Robinson *J. Chem. Soc.,*  
42 *Chem. Commun.* **2000**, 453-454.  
43 N. Wiberg *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, 163, 217-252.

- 34 R.J. Baker; H. Bettentrup; C. Jones *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 1289-1291.  
35 J. Hartig; J. Steiner; A. Stöber; H. Schoeckel *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4475-4482.  
36 C.U. Doriati; e. al. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1997**, 36, 1969-1971.  
37 H. Schnöckel; A. Schnepf *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3683-3704.  
38 J. Steiner; G. Stöber; H. Schnoeckel *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, 630, 1879-1882.  
39 J. Steiner; G. Stöber; H. Schnöckel *Angewandte Chemie* **2003**, 115, 2016-2019.  
40 J. Steiner; H. Schnöckel *Chem. Eur. j.* **2006**, 12, 5429-5433.  
41 J. Steiner; G. Stöber; H. Schnöckel *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6712-6715.  
42 J. Steiner; G. Stöber; H. Schnöckel *Angew. Chem.* **2004**, 116, 305-309.  
43 A. Schnepf; B. Jee; H. Schnöckel *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7731-7733.  
44 T. Duan; P. Henke; G. Stöber; Q.-F. Zhang; H. Schnöckel *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1323-1327.  
45 T. Duan; G. Stosser; H. Schnoeckel *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, 44, 2973-2975.  
46 W. Uhl; M. Voss; M. Layha; F. Rogel *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3160-3162.  
47 A. Schnepf; G. Stosser; H. Schnoeckel *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, 41, 1882-1884.  
48 J.R. Hartig; A. Stosser; P. Hauser; H. Schnoeckel *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, 46, 1658-1662.  
49 A. Seifert; G. Linti *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5080-5086.  
50 T. Zessin, *Subvalente Galliumamidinate*, Universität Heidelberg, **2011**.  
51 K.S. Klimek; C. Cui; H.W. Roesky; M. Noltemeyer; H.-G. Schmidt *Organometallics* **2000**, 19, 3085-3090.  
52 F. Heshmatpour; D. Nußhaer; R. Garbe; S. Wocadlo; W. Massa; K. Dehnicke *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1995**, 621, 443-450.  
53 R.J. Baker; R.D. Farley; C. Jones; D.P. Mills; M. Kloth; D.M. Murphy *Chem.-Eur. J.* **2005**, 11, 2972-2982.  
54 T. Duan; H. Schnöckel *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, 630, 2622-2626.  
55 R.W. Small; I.J. Worrall *Acta Crystallographica Section B* **1982**, 38,  
56 C. Jones; R.J. Baker; R.D. Farley; M. Kloth; D.M. Murphy *Dalton Trans.* **2002**, 3844-3850.  
57 H.D. Hausen; F. Gerstner; W. Schwarz *J. Organomet. Chem.* **1978**, 145, 277-284.  
58 Y. Koide; J.A. Francis; S.G. Bott; A.R. Barron *Polyhedron* **1998**, 17, 983-991.  
59 W. Uhl; T. Spies; R. Koch *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry* **1999**, 2385-2391.  
60 S. Dagorne; R.F. Jordan; V.G. Young Jr. *Organometallics* **1999**, 18, 4619-4623.  
61 C. Jones; S. Aldridge; T. Gans-Eichler; A. Stasch *Dalton Trans.* **2006**, 5357-5361.  
62 S. Dagorne; I.A. Guzei; M.P. Coles; R.F. Jordan *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 274-289.  
63 S. Dagorne; I.A. Guzei; M.P. Coles; R.F. Jordan *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 274-289.  
64 A.P. Kenney; G.P.A. Yap; D.S. Richeson; S.T. Barry *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2926-2933.  
65 J. Barker; N.C. Blacker; P.R. Phillips; N.W. Alcock; W. Errington; M.G.H. Wallbridge *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 431-437.  
66 G. Jin; C. Jones; P.C. Junk; A. Stasch; W.D. Woodul *New. J. Chem.* **2008**, 32, 835-842.  
67 A.L. Brazeau; G.A. Dilabio; K.A. Kreisel; W. Monillas; G.P.A. Yap; S.T. Barry *Dalton Trans.* **2007**, 3297-3304.  
68 M.L. Cole; C. Jones; P.C. Junk; M. Kloth; A. Stasch *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4482-4491.  
69 G. Linti; T. Zessin *Dalton transactions* **2011**, 40, 5591-5598.  
70 T. Duan; H. Schnöckel *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, 630, 2622-2626.

- 71 A.Y. Pashkov; e. al. *Russian Chemical Bulletin* **1996**, 45, 1973-1976.
- 72 C.E.F. Rickard; M.J. Taylor; M. Kilner *Acta Crystallographica Section C* **1999**, 55, 1215-1216.
- 73 E.M. Gordon; e. al. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, 257, 247-251.
- 74 S.D. Nogai; H. Schmidbaur *Organometallics* **2004**, 23, 5877-5880.
- 75 B. Beagley; e. al. *Chemical Communications* **1996**, 18, 2179-2180.
- 76 [www.turbomole-gmbh.com](http://www.turbomole-gmbh.com)
- 77 O. Treutler; R. Ahlrichs *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346-354.
- 78 K. Eichkorn; O. Treutler; H. Oehm; M. Haeser; R. Ahlrichs *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652-660.
- 79 R. Heinzmann; R. Ahlrichs *Theoret. Chim. Acta* **1976**, 42, 33-45.
- 80 <http://www.cgl.ucsf.edu/chimera/>
- 81 K. Yurkerwich; D. Buccella; J.G. Melnick; G. Parkin *Chem. Science* **2010**, 1, 210-214.
- 82 A. Seifert, *Niedervalente Galliumverbindungen und deren Reaktionen*, Uni Heidelberg, **2008**.
- 83 N. Wiberg; K. Amelunxen; H.W. Lerner; H. Nöth; W. Ponikwar; H. Schwenk *J. Organomet. Chem.* **1999**, 574, 246.
- 84 G. Linti; A. Seifert *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11398 - 11404.
- 85 G. Linti; A. Seifert *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1312-1320.
- 86 K. Yurkerwich; G. Parkin *J. Cluster Science* **2010**, 21, 225-234.
- 87 [Anmerkung]:, *Es existiert ein komplexes Digallan von Michael D. Fryzuk et al. in dem die Metallatome jeweils von einem [5.5.1]Biszyklus koordiniert werden, der aus Phosphor, Kohlenstoff, Silizium und Stickstoff aufgebaut ist. Die Brücke bildet Gallium über die beiden Stickstoffatome und die beiden Phosphoratome koordinieren als Donor. Jedes Phosphoratom trägt zusätzlich zu seinen Ringbindungen noch ein Phenyl. Schematisch betrachtet ersetzen die Stickstoffe die Halogenliganden und man erhält formal ein  $\text{Ga}_2\text{N}_4(\text{PR}_3)_2$ .*
- 88 K.M. Waggoner; S. Parkin; D.C. Pestana; H. Hope; P.P. Power *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3597-3599.
- 89 A.H. Cowley; P.R. Harris; R.A. Jones; C.M. Nunn *Organometallics* **1991**, 10, 652-656.
- 90 M.B. Power; A.R. Barron *Angewandte Chemie* **1991**, 103, 1403-1404.
- 91 J. Steiner; G. Stößer; H. Schnöckel *Angew. Chem.* **2004**, 116, 305-309.
- 92 G.M. Sheldrick *Acta Crystallographica Section A* **2008**, A64, 112-122.
- 93 E.S. Schmidt; A. Schier; N.W. Mitzel; H. Schmidbaur *Z. Naturforschung* **2001**, 56b, 458-462.
- 94 J.C. Beamish; A. Boardman; R.W.H. Small; I.J. Warrall *Polyhedron* **1985**, 4, 983-987.
- 95 D. Rudolph; E. Kaifer; H.-J. Himmel *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4952-4961.
- 96 C. Jones; P.C. Junk; M. Kloth; K.M. Proctor; A. Stasch *Polyhedron* **2006**, 25, 1592-1600.
- 97 C.U. Doriati; M. Friesen; E. Baum; A. Ecker; H. Schnoeckel *Angew. Chem. Int. Edit.* **1997**, 36, 1969-1971.
- 98 L.J.H. Hoffmann, *Laserspektroskopische Untersuchung von Anisolen und deren 1:1-Aggregaten mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und Ar*, FU Berlin, **2006**.
- 99 R.T. Boéré; R.T. Oakley; R.W. Reed *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 331, 161-167.
- 100 H.W. Roesky; e. al. *Z. Naturforschung B: Chem. Sc.* **1989**, 44, 1369-1372.
- 101 A.R. Sanger *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, 9, 351-354.
- 102 J. Barker; M. Kilner *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, 133, 219-300.
- 103 M.H. Chsholm; D. Navarro-Llobet; J. Gallucci *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6506-6508.
- 104 H.P. Latscha; U. Kzmaier; H.A. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*, **2008**.

- 105 A.L. Spek *Acta Crystallographica Section D* **2009**, 65, 148-155.  
106 F. Weller; K. Dehnicke *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3935-3942.  
107 F. Zettler; H. Hess *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3943-3946.  
108 A. Rodig, *Beiträge zur Chemie der Methyildenamino- und Silylverbindungen des Galliums*, Heidelberg, **1997**.  
109 H.P. Latscha; G. Linti; G.A. Klein, *Analytische Chemie*. Vol. 4, **2004**.  
110 M.A. Petrie; P.P. Power; R.H.V. Dias; K. Ruhlandt-Senge; K.M. Waggoner; R.J. Wehmschulte *Organometallics* **1993**, 12, 1086-1093.  
111 P.C. Andrews; P.C. Junk; I. Nuzhnaya; L. Spiccia; N. Vanderhoek *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3426-3433.  
112 D.W. Stephan; G. Erker *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50-81.  
113 C. Appelt; H. Westenberg; F. Bertini; A.W. Ehlers; J.C. Slootweg; K. Lammertsma; W. Uhl *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4011-4014.  
114 S. Grimme; H. Kruse; L. Goerigk; G. Ecker *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1444-1447.  
115 A. Jaenschke; F. Olbrich; U. Behrens *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, 635, 2550-2557.  
116 O. Michel; C. Meermann; K.W. Tornroos; R. Anwender *Organometallics* **2009**, 28, 4783-4790.  
117 H. Braunschweig; G. D'Andola; T. Welton; A.J.P. White *Chem. Commun.* **2004**, 1738-1739.  
118 R.C. Crittendon; B.C. Beck; J. Su; X.-W. Li; G.H. Robinson *Organometallics* **1999**, 18, 156-160.  
119 F.E. Kühn, *Metallcarbonyle*.  
120 J.P. Collman *Accounts of Chemical Research* **1975**, 8, 341-347.  
121 J.P. Collman; M.P. Coe; J.N. Cawse; R.G. Komoto *Unpublished Results*  
122 J.P. Collman; R.G. Komoto; R. Wahren; P.L. Matlock *Unpublished Results*  
123 K.Y. Monakhov; T. Zessin; G. Linti *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 2010, 3212-3219.  
124 J.P. Collman; R.G. Finke; J.N. Cawse; J.I. Brauman *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99,  
125 R.B. King; F.G.A. Stone *Inorg. Synth.* **1963**, 7, 197.  
126 H.A. Hodali; D.F. Shriver *Inorg. Synth.* **1980**, 20, 222.  
127 J.P. Collman; R.G. Komoto; W.O. Siegl *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2389-2390.  
128 D. Sun; G.-G. Luo; N. Zhang; R.-B. Huang; L.-S. Zheng *Chem. Commun.* **2001**, 47, 1461-1463.  
129 M. Fonin; S. Voss; S. Herr; G.d. Loubens; A.D. Kent; M. Burgert; U. Groth; U. Rudiger *Polyhedron* **2009**, 28, 1977-1981.  
130 K.C.K. Swamy; M. Veith; V. Huch; S. Mathur *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5837-5843.  
131 M.R. Siqueira; T.C. Tonetto; M.R. Rizzatti; E.S. Lang; J. Ellena; R.A. Burrow *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 537-540.  
132 M.J. Begley; D.B. Sowerby; D.M. Wesolek; C. Silvestru; I. Haiduc *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 281-289.  
133 C. Schaefer; R. Gleiter; F. Rominger *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 16, 3051-3059.  
134 Z. Černý; e. al. *Dalton Trans.* **1998**, 9, 1439-1446.  
135 J. Meiners; A. Friedrich; E. Herdtweck; S. Schneider *Organometallics* **2009**, 28, 6331-6338.  
136 G.W. Rabe; S. Kheradmandan; H. Heise; I.A. Guzei; L.M. Liable-Sands; A.L. Rheingold *Main Group Chemistry* **1998**, 2, 221-228.  
137 A. Kermagoret; P. Braunstein *Dalton Trans.* **2007**, 6, 822-831.  
138 H. Hoffmann; P. Schellenbeck *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1134-1142.  
139 R.A. Bartlett; M.M. Olmstead; P.P. Power *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1243-1247.

- 140 I.J. Colquhoun; H.C.E. McFarlane; W. McFarlane *Phosphorous and Sulfur* **1983**, 18, 61-64.  
141 B. Bildstein; F. Sladky *Phosphorous, Sulfur and Silicon* **1990**, 47, 341-347.  
142 K.F. Podraza; R.L. Bassfield *J. Org. Chem.* **1987**, 53, 2644-2647.  
143 V. Volkis; E. Nelkenbaum; A. Lisovskii; e. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2179-2194.  
144 V. Grignard *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **1900**, 130, 1322-1324.  
145 A. Bollmann; K. Blann; J.T. Dixon; e. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14712-14713.

---

## 9. Kristallographischer Anhang

---

**Verbindung: Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub>[P(<sup>n</sup>Bu<sup>t</sup>BuPh)]<sub>2</sub> (Toluol) (38)**

|                                                                     |                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                                        | C <sub>35</sub> H <sub>54</sub> Ga <sub>2</sub> I <sub>4</sub> P <sub>2</sub><br>(MRH21)                        |
| Molare Masse [g/mol]                                                | 1183.76                                                                                                         |
| Kristallsystem                                                      | Kubisch                                                                                                         |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                                    | 0.270 x 0.170 x 0.150                                                                                           |
| Temperatur [K]                                                      | 200                                                                                                             |
| Wellenlänge                                                         | Mo K $\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monochromator)                                                                 |
| Raumgruppe                                                          | <i>Pbca</i>                                                                                                     |
| Zelldimension [pm]                                                  | a = 15.058(3), b = 16.715(3), c = 17.481(4),<br>$\alpha$ = 90.00(0)°, $\beta$ = 90.00(0)°, $\gamma$ = 90.00(0)° |
| V [Å <sup>3</sup> ]                                                 | 4400.0(15)                                                                                                      |
| Z                                                                   | 4                                                                                                               |
| $\rho$ (calcd.)[g/cm <sup>3</sup> ]                                 | 1.787                                                                                                           |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                                           | 4.125                                                                                                           |
| F(000)                                                              | 2272.0                                                                                                          |
| 2 $\Theta_{\max}$ [°]                                               | 61.2                                                                                                            |
| Refl. gemessen                                                      | 30007                                                                                                           |
| Refl. unabhängig                                                    | 3865                                                                                                            |
| Refl. beobachtet                                                    | 2682                                                                                                            |
| Indexbereich <i>h</i>                                               | -17 $\rightarrow$ 17                                                                                            |
| <i>k</i>                                                            | -19 $\rightarrow$ 19                                                                                            |
| <i>l</i>                                                            | -20 $\rightarrow$ 20                                                                                            |
| Daten/Parameter/Restraints                                          | 3865/203/0                                                                                                      |
| GOOF                                                                | 0.875                                                                                                           |
| Final <i>R</i> [ <i>I</i> > 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )]                | 0.0322                                                                                                          |
| Final <i>w R</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )] | 0.0669                                                                                                          |
| Final <i>R</i> [alle Daten]                                         | 0.0551                                                                                                          |
| Final <i>w R</i> <sub>2</sub> [alle Daten]                          | 0.0721                                                                                                          |
| max/min Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]                    | 0.744/-0.531                                                                                                    |

| Atomic parameters |     |       |      |        |            |            |            |                     |
|-------------------|-----|-------|------|--------|------------|------------|------------|---------------------|
| Atom              | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a        | y/b        | z/c        | U [Å <sup>2</sup> ] |
| P1                |     | 8c    | 1    |        | 0.83970(9) | 0.11867(8) | 0.54683(8) |                     |
| Ga1               |     | 8c    | 1    |        | 0.95943(4) | 0.05711(3) | 0.47413(3) |                     |
| I1                |     | 8c    | 1    |        | 0.87707(3) | 0.02066(2) | 0.34970(2) |                     |
| I2                |     | 8c    | 1    |        | 1.05828(3) | 0.18005(2) | 0.44477(3) |                     |
| C1                |     | 8c    | 1    |        | 0.7640(4)  | 0.1709(4)  | 0.4831(3)  |                     |
| H1A               |     | 8c    | 1    |        | 0.73660    | 0.13130    | 0.44830    | 0.0560              |
| H1B               |     | 8c    | 1    |        | 0.71580    | 0.19460    | 0.51420    | 0.0560              |
| C2                |     | 8c    | 1    |        | 0.8053(4)  | 0.2362(4)  | 0.4353(4)  |                     |
| H2A               |     | 8c    | 1    |        | 0.85720    | 0.21450    | 0.40740    | 0.0620              |
| H2B               |     | 8c    | 1    |        | 0.82660    | 0.27960    | 0.46930    | 0.0620              |
| C3                |     | 8c    | 1    |        | 0.7383(5)  | 0.2707(5)  | 0.3776(4)  |                     |
| H3A               |     | 8c    | 1    |        | 0.72070    | 0.22840    | 0.34100    | 0.0930              |
| H3B               |     | 8c    | 1    |        | 0.68440    | 0.28860    | 0.40510    | 0.0930              |
| C4                |     | 8c    | 1    |        | 0.7764(8)  | 0.3378(6)  | 0.3359(5)  |                     |
| H4A               |     | 8c    | 1    |        | 0.73260    | 0.35860    | 0.29950    | 0.1630              |
| H4B               |     | 8c    | 1    |        | 0.82940    | 0.31990    | 0.30820    | 0.1630              |
| H4C               |     | 8c    | 1    |        | 0.79290    | 0.38010    | 0.37210    | 0.1630              |
| C5                |     | 8c    | 1    |        | 0.8823(4)  | 0.1901(3)  | 0.6151(3)  |                     |
| C6                |     | 8c    | 1    |        | 0.9623(4)  | 0.1745(4)  | 0.6510(3)  |                     |
| H6A               |     | 8c    | 1    |        | 0.99530    | 0.12840    | 0.63690    | 0.0570              |
| C7                |     | 8c    | 1    |        | 0.9954(5)  | 0.2250(4)  | 0.7074(4)  |                     |
| H7A               |     | 8c    | 1    |        | 1.05000    | 0.21320    | 0.73220    | 0.0680              |
| C8                |     | 8c    | 1    |        | 0.9479(6)  | 0.2923(4)  | 0.7268(4)  |                     |
| H8A               |     | 8c    | 1    |        | 0.96970    | 0.32740    | 0.76520    | 0.0730              |
| C9                |     | 8c    | 1    |        | 0.8688(5)  | 0.3087(4)  | 0.6904(4)  |                     |
| H9A               |     | 8c    | 1    |        | 0.83650    | 0.35540    | 0.70420    | 0.0710              |
| C10               |     | 8c    | 1    |        | 0.8359(5)  | 0.2593(4)  | 0.6349(3)  |                     |
| H10A              |     | 8c    | 1    |        | 0.78160    | 0.27200    | 0.60990    | 0.0620              |
| C11               |     | 8c    | 1    |        | 0.7714(4)  | 0.0464(4)  | 0.6020(3)  |                     |
| C12               |     | 8c    | 1    |        | 0.8275(5)  | 0.0093(4)  | 0.6652(3)  |                     |
| H12A              |     | 8c    | 1    |        | 0.79150    | -0.02920   | 0.69400    | 0.0790              |
| H12B              |     | 8c    | 1    |        | 0.84860    | 0.05140    | 0.69970    | 0.0790              |
| H12C              |     | 8c    | 1    |        | 0.87860    | -0.01830   | 0.64250    | 0.0790              |
| C13               |     | 8c    | 1    |        | 0.7394(5)  | -0.0195(4) | 0.5467(4)  |                     |
| H13A              |     | 8c    | 1    |        | 0.70310    | -0.05830   | 0.57480    | 0.0880              |
| H13B              |     | 8c    | 1    |        | 0.79090    | -0.04680   | 0.52450    | 0.0880              |
| H13C              |     | 8c    | 1    |        | 0.70390    | 0.00460    | 0.50580    | 0.0880              |
| C14               |     | 8c    | 1    |        | 0.6901(4)  | 0.0890(5)  | 0.6383(4)  |                     |
| H14A              |     | 8c    | 1    |        | 0.65450    | 0.05000    | 0.66670    | 0.0980              |

|      |    |   |     |            |             |            |         |
|------|----|---|-----|------------|-------------|------------|---------|
| H14B | 8c | 1 |     | 0.65380    | 0.11300     | 0.59780    | 0.0980  |
| H14C | 8c | 1 |     | 0.71070    | 0.13100     | 0.67320    | 0.0980  |
| C15  | 8c | 1 |     | 0.4740(8)  | -0.0082(14) | 0.5718(11) |         |
| H1   | 8c | 1 | 0.5 | 0.451(7)   | 0.038(6)    | 0.610(6)   | 0.01(2) |
| C16  | 8c | 1 |     | 0.4800(9)  | 0.0673(9)   | 0.5390(13) |         |
| H16A | 8c | 1 |     | 0.46500    | 0.11350     | 0.56790    | 0.1570  |
| C17  | 8c | 1 |     | 0.5060(9)  | 0.0740(12)  | 0.4696(13) |         |
| H17A | 8c | 1 |     | 0.51140    | 0.12550     | 0.44710    | 0.1690  |
| C18  | 8c | 1 | 0.5 | 0.4478(14) | -0.0214(18) | 0.6354(17) |         |
| H18A | 8c | 1 | 0.5 | 0.45050    | -0.07900    | 0.64550    | 0.1790  |
| H18B | 8c | 1 | 0.5 | 0.38630    | -0.00290    | 0.64030    | 0.1790  |
| H18C | 8c | 1 | 0.5 | 0.48520    | 0.00710     | 0.67240    | 0.1790  |

| Anisotropic displacement parameters, in Å <sup>2</sup> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Atom                                                   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
| P1                                                     | 0.0323(7)       | 0.0370(7)       | 0.0365(7)       | 0.0040(6)       | -0.0017(6)      | -0.0016(6)      |
| Ga1                                                    | 0.0302(3)       | 0.0275(3)       | 0.0331(3)       | -0.0004(2)      | -0.0044(2)      | 0.0002(2)       |
| I1                                                     | 0.0570(2)       | 0.0462(2)       | 0.04165(18)     | -0.00172(19)    | -0.01098(18)    | 0.00010(17)     |
| I2                                                     | 0.0455(2)       | 0.0410(2)       | 0.0700(3)       | -0.00984(18)    | -0.0025(2)      | 0.00064(19)     |
| C1                                                     | 0.040(3)        | 0.054(4)        | 0.047(3)        | 0.020(3)        | -0.006(3)       | -0.001(3)       |
| C2                                                     | 0.057(4)        | 0.048(3)        | 0.050(3)        | 0.018(3)        | -0.010(3)       | 0.003(3)        |
| C3                                                     | 0.079(5)        | 0.099(6)        | 0.055(4)        | 0.049(5)        | 0.015(4)        | 0.023(4)        |
| C4                                                     | 0.145(10)       | 0.108(8)        | 0.073(6)        | 0.064(7)        | 0.009(6)        | 0.022(5)        |
| C5                                                     | 0.043(3)        | 0.037(3)        | 0.035(3)        | 0.003(3)        | 0.002(2)        | -0.001(2)       |
| C6                                                     | 0.048(3)        | 0.044(3)        | 0.049(3)        | 0.001(3)        | -0.004(3)       | -0.009(3)       |
| C7                                                     | 0.059(4)        | 0.060(4)        | 0.051(4)        | -0.005(3)       | -0.010(3)       | -0.011(3)       |
| C8                                                     | 0.089(5)        | 0.047(3)        | 0.046(3)        | -0.008(4)       | -0.003(4)       | -0.012(3)       |
| C9                                                     | 0.090(5)        | 0.037(3)        | 0.050(4)        | 0.015(3)        | 0.003(4)        | -0.013(3)       |
| C10                                                    | 0.065(4)        | 0.047(3)        | 0.044(3)        | 0.013(3)        | 0.003(3)        | -0.002(3)       |
| C11                                                    | 0.043(3)        | 0.054(4)        | 0.047(3)        | -0.006(3)       | 0.002(3)        | 0.002(3)        |
| C12                                                    | 0.059(4)        | 0.055(4)        | 0.044(3)        | -0.009(3)       | 0.003(3)        | 0.006(3)        |
| C13                                                    | 0.053(4)        | 0.062(4)        | 0.060(4)        | -0.018(3)       | -0.003(3)       | -0.001(3)       |
| C14                                                    | 0.040(3)        | 0.095(6)        | 0.060(4)        | 0.001(4)        | 0.017(3)        | -0.001(4)       |
| C15                                                    | 0.060(6)        | 0.174(16)       | 0.157(13)       | 0.012(9)        | -0.014(8)       | -0.004(16)      |
| C16                                                    | 0.077(8)        | 0.105(11)       | 0.210(18)       | 0.004(7)        | -0.059(11)      | 0.003(12)       |
| C17                                                    | 0.066(7)        | 0.155(15)       | 0.201(18)       | 0.011(8)        | -0.038(10)      | -0.028(15)      |
| C18                                                    | 0.060(12)       | 0.16(2)         | 0.14(2)         | -0.002(14)      | -0.026(14)      | 0.062(19)       |

**Verbindung: Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub>[P(<sup>n</sup>Bu)<sub>2</sub>Ph]<sub>2</sub> (41)**

|                                                                     |                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                                        | C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> Ga <sub>2</sub> I <sub>4</sub> P <sub>2</sub><br>(MRH23)                        |
| Molare Masse [g/mol]                                                | 1091.63                                                                                                         |
| Kristallsystem                                                      | Kubisch                                                                                                         |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                                    | 0.215 x 0.204 x 0.103                                                                                           |
| Temperatur [K]                                                      | 200                                                                                                             |
| Wellenlänge                                                         | Mo K $\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monochromator)                                                                 |
| Raumgruppe                                                          | P2 <sub>1</sub> /n                                                                                              |
| Zelldimension [pm]                                                  | a = 9.699(19), b = 15.721(3), c = 12.684(4),<br>$\alpha$ = 90.00(0)°, $\beta$ = 95.42(3)°, $\gamma$ = 90.00(0)° |
| V [Å <sup>3</sup> ]                                                 | 1925.4(7)                                                                                                       |
| Z                                                                   | 2                                                                                                               |
| $\rho$ (calcd.)[g/cm <sup>3</sup> ]                                 | 1.883                                                                                                           |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                                           | 4.705                                                                                                           |
| F(000)                                                              | 1036.0                                                                                                          |
| 2 $\Theta$ <sub>max</sub> [°]                                       | 56.3                                                                                                            |
| Refl. gemessen                                                      | 13636                                                                                                           |
| Refl. unabhängig                                                    | 3373                                                                                                            |
| Refl. beobachtet                                                    | 2189                                                                                                            |
| Indexbereich <i>h</i>                                               | -11 $\rightarrow$ 11                                                                                            |
| <i>k</i>                                                            | -18 $\rightarrow$ 18                                                                                            |
| <i>l</i>                                                            | -15 $\rightarrow$ 15                                                                                            |
| Daten/Parameter/Restraints                                          | 3373/2163/2                                                                                                     |
| GOOF                                                                | 0.890                                                                                                           |
| Final <i>R</i> [ <i>I</i> > 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )]                | 0.0507                                                                                                          |
| Final <i>w R</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )] | 0.1262                                                                                                          |
| Final <i>R</i> [alle Daten]                                         | 0.0764                                                                                                          |
| Final <i>w R</i> <sub>2</sub> [alle Daten]                          | 0.1368                                                                                                          |
| max/min Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]                    | 0.852/-1.483                                                                                                    |

| Atomic parameters |     |       |      |        |             |            |            |                     |
|-------------------|-----|-------|------|--------|-------------|------------|------------|---------------------|
| Atom              | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a         | y/b        | z/c        | U [Å <sup>2</sup> ] |
| P1                |     | 4e    | 1    |        | 0.1806(3)   | 0.8366(2)  | 0.5633(3)  |                     |
| Ga1               |     | 4e    | 1    |        | 0.08239(8)  | 0.95353(5) | 0.46229(7) |                     |
| I1                |     | 4e    | 1    |        | 0.31008(6)  | 1.02556(4) | 0.42424(6) |                     |
| I2                |     | 4e    | 1    |        | -0.01969(8) | 0.88031(6) | 0.29132(7) |                     |
| C1                |     | 4e    | 1    |        | 0.0568(10)  | 0.7661(6)  | 0.6160(9)  |                     |
| C2                |     | 4e    | 1    |        | -0.0817(11) | 0.7708(7)  | 0.5802(11) |                     |
| H2A               |     | 4e    | 1    |        | -0.11190    | 0.81140    | 0.52750    | 0.1020              |
| C3                |     | 4e    | 1    |        | -0.1755(13) | 0.7181(8)  | 0.6191(12) |                     |
| H3A               |     | 4e    | 1    |        | -0.27040    | 0.72180    | 0.59280    | 0.1120              |
| C4                |     | 4e    | 1    |        | -0.1347(15) | 0.6592(8)  | 0.6960(12) |                     |
| H4A               |     | 4e    | 1    |        | -0.20080    | 0.62180    | 0.72170    | 0.1110              |
| C5                |     | 4e    | 1    |        | 0.0029(15)  | 0.6547(7)  | 0.7358(10) |                     |
| H5A               |     | 4e    | 1    |        | 0.03140     | 0.61540    | 0.79040    | 0.1020              |
| C6                |     | 4e    | 1    |        | 0.0987(12)  | 0.7080(6)  | 0.6954(9)  |                     |
| H6A               |     | 4e    | 1    |        | 0.19340     | 0.70490    | 0.72200    | 0.0860              |
| C7                |     | 4e    | 1    |        | 0.328(3)    | 0.7879(11) | 0.527(3)   |                     |
| H7A               |     | 4e    | 1    |        | 0.38250     | 0.82830    | 0.48770    | 0.4880              |
| H7B               |     | 4e    | 1    |        | 0.38710     | 0.76920    | 0.59120    | 0.4880              |
| C8                |     | 4e    | 1    |        | 0.289(2)    | 0.718(2)   | 0.4637(15) |                     |
| H8A               |     | 4e    | 1    |        | 0.23680     | 0.73810    | 0.39780    | 0.2400              |
| H8B               |     | 4e    | 1    |        | 0.22690     | 0.68130    | 0.50140    | 0.2400              |
| C9                |     | 4e    | 1    |        | 0.420(2)    | 0.6605(16) | 0.432(2)   |                     |
| H9A               |     | 4e    | 1    |        | 0.48970     | 0.69640    | 0.40110    | 0.2000              |
| H9B               |     | 4e    | 1    |        | 0.46560     | 0.63110    | 0.49550    | 0.2000              |
| C10               |     | 4e    | 1    |        | 0.368(3)    | 0.6071(14) | 0.365(2)   |                     |
| H10A              |     | 4e    | 1    |        | 0.44060     | 0.57010    | 0.34240    | 0.2380              |
| H10B              |     | 4e    | 1    |        | 0.32270     | 0.63740    | 0.30370    | 0.2380              |
| H10C              |     | 4e    | 1    |        | 0.29880     | 0.57250    | 0.39740    | 0.2380              |
| C11               |     | 4e    | 1    |        | 0.3124(16)  | 0.8682(16) | 0.6652(19) |                     |
| H11A              |     | 4e    | 1    |        | 0.35630     | 0.81740    | 0.70030    | 0.3310              |
| H11B              |     | 4e    | 1    |        | 0.38490     | 0.90190    | 0.63430    | 0.3310              |
| C12               |     | 4e    | 1    |        | 0.2568(16)  | 0.9101(12) | 0.7277(15) |                     |
| H12A              |     | 4e    | 1    |        | 0.16970     | 0.88340    | 0.74600    | 0.1340              |
| H12B              |     | 4e    | 1    |        | 0.23710     | 0.96850    | 0.70110    | 0.1340              |
| C13               |     | 4e    | 1    |        | 0.375(3)    | 0.910(3)   | 0.828(2)   |                     |
| H13A              |     | 4e    | 1    |        | 0.38850     | 0.85020    | 0.85310    | 0.3400              |
| H13B              |     | 4e    | 1    |        | 0.46390     | 0.92850    | 0.80270    | 0.3400              |
| C14               |     | 4e    | 1    |        | 0.349(4)    | 0.960(2)   | 0.9146(18) |                     |
| H14A              |     | 4e    | 1    |        | 0.42650     | 0.95510    | 0.96990    | 0.4260              |

|      |    |   |         |         |         |        |
|------|----|---|---------|---------|---------|--------|
| H14B | 4e | 1 | 0.26360 | 0.94110 | 0.94250 | 0.4260 |
| H14C | 4e | 1 | 0.33940 | 1.01960 | 0.89200 | 0.4260 |

| Anisotropic displacement parameters, in Å <sup>2</sup> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Atom                                                   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
| P1                                                     | 0.0458(13)      | 0.0775(18)      | 0.156(3)        | 0.0165(13)      | 0.0207(17)      | 0.062(2)        |
| Ga1                                                    | 0.0315(4)       | 0.0449(4)       | 0.0439(5)       | 0.0002(3)       | 0.0024(3)       | -0.0041(4)      |
| I1                                                     | 0.0395(3)       | 0.0717(4)       | 0.0827(5)       | -0.0045(3)      | 0.0120(3)       | 0.0046(3)       |
| I2                                                     | 0.0694(5)       | 0.1089(6)       | 0.0798(5)       | -0.0090(4)      | -0.0041(4)      | -0.0462(4)      |
| C1                                                     | 0.067(6)        | 0.051(5)        | 0.084(7)        | 0.007(4)        | 0.032(5)        | 0.016(5)        |
| C2                                                     | 0.068(7)        | 0.073(7)        | 0.118(10)       | 0.004(5)        | 0.028(7)        | 0.036(7)        |
| C3                                                     | 0.066(7)        | 0.096(9)        | 0.122(11)       | -0.007(6)       | 0.027(7)        | 0.013(8)        |
| C4                                                     | 0.106(10)       | 0.065(7)        | 0.114(11)       | -0.016(7)       | 0.056(9)        | 0.006(7)        |
| C5                                                     | 0.117(10)       | 0.065(6)        | 0.080(8)        | 0.009(6)        | 0.044(8)        | 0.023(6)        |
| C6                                                     | 0.078(7)        | 0.056(5)        | 0.085(8)        | 0.014(5)        | 0.025(6)        | 0.005(5)        |
| C7                                                     | 0.44(5)         | 0.119(16)       | 0.75(9)         | 0.17(3)         | 0.48(7)         | 0.19(3)         |
| C8                                                     | 0.143(16)       | 0.36(4)         | 0.107(13)       | -0.12(2)        | 0.096(12)       | -0.143(19)      |
| C9                                                     | 0.133(17)       | 0.16(2)         | 0.20(2)         | -0.006(15)      | 0.017(18)       | 0.095(19)       |
| C10                                                    | 0.16(2)         | 0.140(17)       | 0.17(2)         | 0.016(15)       | 0.018(17)       | -0.028(16)      |
| C11                                                    | 0.052(9)        | 0.39(5)         | 0.37(4)         | -0.005(16)      | -0.022(16)      | 0.32(4)         |
| C12                                                    | 0.077(10)       | 0.122(11)       | 0.135(14)       | 0.009(9)        | 0.008(10)       | -0.027(11)      |
| C13                                                    | 0.20(3)         | 0.49(6)         | 0.16(2)         | 0.19(3)         | 0.05(2)         | 0.16(3)         |
| C14                                                    | 0.37(4)         | 0.33(4)         | 0.116(17)       | -0.24(4)        | -0.14(2)        | 0.09(2)         |

**Verbindung: Ga<sub>3</sub>I[P<sub>4</sub>(<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>] (43)**

|                                                  |                                                                                                                   |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                     | C <sub>32</sub> H <sub>72</sub> Ga <sub>3</sub> IP <sub>4</sub><br>(MRH35)                                        |
| Molare Masse [g/mol]                             | 916.84                                                                                                            |
| Kristallsystem                                   | Monoklin                                                                                                          |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                 | 0.220 x 0.131 x 0.065                                                                                             |
| Temperatur [K]                                   | 200                                                                                                               |
| Wellenlänge                                      | Mo K $\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monochromator)                                                                   |
| Raumgruppe                                       | C2/c                                                                                                              |
| Zelldimension [pm]                               | a = 22.249(4), b = 8.851(18), c = 44.3606(9),<br>$\alpha$ = 90.00(0)°, $\beta$ = 100.10(3)°, $\gamma$ = 90.00(0)° |
| V [Å <sup>3</sup> ]                              | 6801.0(3)                                                                                                         |
| Z                                                | 8                                                                                                                 |
| $\rho$ (calcd.)[g/cm <sup>3</sup> ]              | 1.416                                                                                                             |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                        | 2.751                                                                                                             |
| F(000)                                           | 3760.0                                                                                                            |
| 2 $\Theta_{\max}$ [°]                            | 48.0                                                                                                              |
| Refl. gemessen                                   | 17592                                                                                                             |
| Refl. unabhängig                                 | 5958                                                                                                              |
| Refl. beobachtet                                 | 3197                                                                                                              |
| Indexbereich $h$                                 | -25 $\rightarrow$ 25                                                                                              |
| $k$                                              | -10 $\rightarrow$ 10                                                                                              |
| $l$                                              | -50 $\rightarrow$ 50                                                                                              |
| Daten/Parameter/Restraints                       | 5958/385/0                                                                                                        |
| GOOF                                             | 0.823                                                                                                             |
| Final $R$ [ $I > 2s(I)$ ]                        | 0.0467                                                                                                            |
| Final $w R_2$ [ $I > 2s(I)$ ]                    | 0.0851                                                                                                            |
| Final $R$ [alle Daten]                           | 0.0986                                                                                                            |
| Final $w R_2$ [alle Daten]                       | 0.0937                                                                                                            |
| max/min Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ] | 0.806/-0.636                                                                                                      |

| Atomic parameters |     |       |      |        |             |             |            |                     |
|-------------------|-----|-------|------|--------|-------------|-------------|------------|---------------------|
| Atom              | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a         | y/b         | z/c        | U [Å <sup>2</sup> ] |
| II                |     | 8f    | 1    |        | 0.04642(3)  | 0.09927(8)  | 0.12499(1) |                     |
| Ga1               |     | 8f    | 1    |        | -0.04396(4) | 0.34280(13) | 0.13281(2) |                     |
| Ga2               |     | 8f    | 1    |        | 0.06386(4)  | 0.42892(13) | 0.14418(2) |                     |
| Ga3               |     | 8f    | 1    |        | 0.06559(4)  | 0.36369(12) | 0.09022(2) |                     |
| P1                |     | 8f    | 1    |        | -0.04438(9) | 0.4015(3)   | 0.07807(5) |                     |
| P2                |     | 8f    | 1    |        | -0.13498(9) | 0.2265(3)   | 0.14205(6) |                     |
| P3                |     | 8f    | 1    |        | 0.1412(1)   | 0.5103(3)   | 0.18422(6) |                     |
| P4                |     | 8f    | 1    |        | 0.12655(9)  | 0.3442(3)   | 0.05207(5) |                     |
| C1                |     | 8f    | 1    |        | -0.0966(3)  | 0.2842(11)  | 0.0486(2)  |                     |
| C2                |     | 8f    | 1    |        | -0.0839(4)  | 0.3153(14)  | 0.0164(2)  |                     |
| H2A               |     | 8f    | 1    |        | -0.04010    | 0.30340     | 0.01620    | 0.0630              |
| H2B               |     | 8f    | 1    |        | -0.09640    | 0.41860     | 0.01030    | 0.0630              |
| H2C               |     | 8f    | 1    |        | -0.10700    | 0.24370     | 0.00190    | 0.0630              |
| C3                |     | 8f    | 1    |        | -0.0828(3)  | 0.1228(11)  | 0.0564(2)  |                     |
| H3A               |     | 8f    | 1    |        | -0.10710    | 0.05800     | 0.04100    | 0.0450              |
| H3B               |     | 8f    | 1    |        | -0.09300    | 0.10070     | 0.07660    | 0.0450              |
| H3C               |     | 8f    | 1    |        | -0.03930    | 0.10360     | 0.05680    | 0.0450              |
| C4                |     | 8f    | 1    |        | -0.1648(4)  | 0.3115(13)  | 0.0493(3)  |                     |
| H4A               |     | 8f    | 1    |        | -0.18960    | 0.24430     | 0.03450    | 0.0640              |
| H4B               |     | 8f    | 1    |        | -0.17510    | 0.41680     | 0.04390    | 0.0640              |
| H4C               |     | 8f    | 1    |        | -0.17300    | 0.29060     | 0.06990    | 0.0640              |
| C5                |     | 8f    | 1    |        | -0.0510(3)  | 0.6102(11)  | 0.0687(2)  |                     |
| C6                |     | 8f    | 1    |        | -0.0161(4)  | 0.6492(12)  | 0.0428(2)  |                     |
| H6A               |     | 8f    | 1    |        | -0.03460    | 0.59610     | 0.02410    | 0.0560              |
| H6B               |     | 8f    | 1    |        | 0.02660     | 0.61810     | 0.04860    | 0.0560              |
| H6C               |     | 8f    | 1    |        | -0.01800    | 0.75840     | 0.03910    | 0.0560              |
| C7                |     | 8f    | 1    |        | -0.1172(4)  | 0.6623(12)  | 0.0583(3)  |                     |
| H7A               |     | 8f    | 1    |        | -0.14100    | 0.63920     | 0.07440    | 0.0610              |
| H7B               |     | 8f    | 1    |        | -0.13490    | 0.60940     | 0.03940    | 0.0610              |
| H7C               |     | 8f    | 1    |        | -0.11800    | 0.77140     | 0.05460    | 0.0610              |
| C8                |     | 8f    | 1    |        | -0.0229(4)  | 0.7030(12)  | 0.0971(3)  |                     |
| H8A               |     | 8f    | 1    |        | -0.02620    | 0.81100     | 0.09220    | 0.0620              |
| H8B               |     | 8f    | 1    |        | 0.02020     | 0.67580     | 0.10330    | 0.0620              |
| H8C               |     | 8f    | 1    |        | -0.04490    | 0.68120     | 0.11390    | 0.0620              |
| C9                |     | 8f    | 1    |        | -0.1699(3)  | 0.3996(13)  | 0.1572(2)  |                     |
| C10               |     | 8f    | 1    |        | -0.1696(4)  | 0.5203(12)  | 0.1334(2)  |                     |
| H10A              |     | 8f    | 1    |        | -0.19520    | 0.60510     | 0.13770    | 0.0570              |
| H10B              |     | 8f    | 1    |        | -0.18580    | 0.47900     | 0.11310    | 0.0570              |
| H10C              |     | 8f    | 1    |        | -0.12770    | 0.55570     | 0.13390    | 0.0570              |

|      |    |   |            |             |           |        |
|------|----|---|------------|-------------|-----------|--------|
| C11  | 8f | 1 | -0.1388(4) | 0.4580(15)  | 0.1883(3) |        |
| H11A | 8f | 1 | -0.09590   | 0.48050     | 0.18770   | 0.0800 |
| H11B | 8f | 1 | -0.14110   | 0.38110     | 0.20400   | 0.0800 |
| H11C | 8f | 1 | -0.15930   | 0.55020     | 0.19340   | 0.0800 |
| C12  | 8f | 1 | -0.2378(4) | 0.3626(15)  | 0.1593(3) |        |
| H12A | 8f | 1 | -0.26060   | 0.45700     | 0.16000   | 0.0870 |
| H12B | 8f | 1 | -0.23910   | 0.30400     | 0.17790   | 0.0870 |
| H12C | 8f | 1 | -0.25630   | 0.30380     | 0.14140   | 0.0870 |
| C13  | 8f | 1 | -0.1108(4) | 0.0849(13)  | 0.1736(2) |        |
| C14  | 8f | 1 | -0.0531(4) | 0.1218(15)  | 0.1971(2) |        |
| H14A | 8f | 1 | -0.04860   | 0.04820     | 0.21390   | 0.0720 |
| H14B | 8f | 1 | -0.05670   | 0.22360     | 0.20530   | 0.0720 |
| H14C | 8f | 1 | -0.01720   | 0.11720     | 0.18710   | 0.0720 |
| C15  | 8f | 1 | -0.0999(4) | -0.0621(12) | 0.1569(3) |        |
| H15A | 8f | 1 | -0.06710   | -0.04660    | 0.14510   | 0.0730 |
| H15B | 8f | 1 | -0.13750   | -0.09080    | 0.14310   | 0.0730 |
| H15C | 8f | 1 | -0.08830   | -0.14270    | 0.17200   | 0.0730 |
| C16  | 8f | 1 | -0.1632(4) | 0.0538(14)  | 0.1915(3) |        |
| H16A | 8f | 1 | -0.20070   | 0.03080     | 0.17700   | 0.0800 |
| H16B | 8f | 1 | -0.16980   | 0.14320     | 0.20350   | 0.0800 |
| H16C | 8f | 1 | -0.15240   | -0.03240    | 0.20520   | 0.0800 |
| C17  | 8f | 1 | 0.0968(4)  | 0.6496(14)  | 0.2039(2) |        |
| C18  | 8f | 1 | 0.1415(5)  | 0.7424(15)  | 0.2267(3) |        |
| H18A | 8f | 1 | 0.17350    | 0.78350     | 0.21650   | 0.1060 |
| H18B | 8f | 1 | 0.15990    | 0.67770     | 0.24380   | 0.1060 |
| H18C | 8f | 1 | 0.11960    | 0.82570     | 0.23460   | 0.1060 |
| C19  | 8f | 1 | 0.0473(5)  | 0.5897(16)  | 0.2203(3) |        |
| H19A | 8f | 1 | 0.06610    | 0.54730     | 0.24010   | 0.1110 |
| H19B | 8f | 1 | 0.02410    | 0.51080     | 0.20780   | 0.1110 |
| H19C | 8f | 1 | 0.01980    | 0.67230     | 0.22350   | 0.1110 |
| C20  | 8f | 1 | 0.0669(5)  | 0.7565(14)  | 0.1775(3) |        |
| H20A | 8f | 1 | 0.05180    | 0.84760     | 0.18620   | 0.0830 |
| H20B | 8f | 1 | 0.03290    | 0.70420     | 0.16470   | 0.0830 |
| H20C | 8f | 1 | 0.09740    | 0.78470     | 0.16500   | 0.0830 |
| C21  | 8f | 1 | 0.1638(4)  | 0.3394(13)  | 0.2088(2) |        |
| C22  | 8f | 1 | 0.2001(4)  | 0.2396(14)  | 0.1904(3) |        |
| H22A | 8f | 1 | 0.22780    | 0.30250     | 0.18090   | 0.0790 |
| H22B | 8f | 1 | 0.17190    | 0.18610     | 0.17450   | 0.0790 |
| H22C | 8f | 1 | 0.22390    | 0.16600     | 0.20410   | 0.0790 |
| C23  | 8f | 1 | 0.1127(4)  | 0.2403(14)  | 0.2179(3) |        |
| H23A | 8f | 1 | 0.13100    | 0.15390     | 0.23000   | 0.0820 |

|      |    |   |           |            |           |        |
|------|----|---|-----------|------------|-----------|--------|
| H23B | 8f | 1 | 0.08600   | 0.20370    | 0.19950   | 0.0820 |
| H23C | 8f | 1 | 0.08880   | 0.30030    | 0.23020   | 0.0820 |
| C24  | 8f | 1 | 0.2070(4) | 0.3866(15) | 0.2380(2) |        |
| H24A | 8f | 1 | 0.22350   | 0.29630    | 0.24930   | 0.0730 |
| H24B | 8f | 1 | 0.18460   | 0.44740    | 0.25080   | 0.0730 |
| H24C | 8f | 1 | 0.24070   | 0.44650    | 0.23260   | 0.0730 |
| C25  | 8f | 1 | 0.1973(4) | 0.4466(12) | 0.0731(3) |        |
| C26  | 8f | 1 | 0.2480(4) | 0.4356(13) | 0.0542(3) |        |
| H26A | 8f | 1 | 0.28250   | 0.49880    | 0.06350   | 0.0860 |
| H26B | 8f | 1 | 0.23280   | 0.47060    | 0.03330   | 0.0860 |
| H26C | 8f | 1 | 0.26140   | 0.33040    | 0.05370   | 0.0860 |
| C27  | 8f | 1 | 0.1765(4) | 0.6092(13) | 0.0735(3) |        |
| H27A | 8f | 1 | 0.21070   | 0.67240    | 0.08310   | 0.0690 |
| H27B | 8f | 1 | 0.14310   | 0.61680    | 0.08520   | 0.0690 |
| H27C | 8f | 1 | 0.16230   | 0.64390    | 0.05250   | 0.0690 |
| C28  | 8f | 1 | 0.2217(4) | 0.3991(15) | 0.1063(2) |        |
| H28A | 8f | 1 | 0.23910   | 0.29730    | 0.10650   | 0.0710 |
| H28B | 8f | 1 | 0.18820   | 0.39950    | 0.11800   | 0.0710 |
| H28C | 8f | 1 | 0.25340   | 0.47030    | 0.11560   | 0.0710 |
| C29  | 8f | 1 | 0.1441(4) | 0.1389(11) | 0.0466(2) |        |
| C30  | 8f | 1 | 0.1824(4) | 0.0593(13) | 0.0736(3) |        |
| H30A | 8f | 1 | 0.16370   | 0.07250    | 0.09180   | 0.0710 |
| H30B | 8f | 1 | 0.22360   | 0.10260    | 0.07740   | 0.0710 |
| H30C | 8f | 1 | 0.18480   | -0.04860   | 0.06900   | 0.0710 |
| C31  | 8f | 1 | 0.1766(4) | 0.1237(14) | 0.0191(2) |        |
| H31A | 8f | 1 | 0.21600   | 0.17580    | 0.02350   | 0.0680 |
| H31B | 8f | 1 | 0.15130   | 0.16890    | 0.00110   | 0.0680 |
| H31C | 8f | 1 | 0.18320   | 0.01650    | 0.01520   | 0.0680 |
| C32  | 8f | 1 | 0.0821(4) | 0.0593(13) | 0.0379(2) |        |
| H32A | 8f | 1 | 0.08820   | -0.04090   | 0.02950   | 0.0710 |
| H32B | 8f | 1 | 0.05550   | 0.11940    | 0.02240   | 0.0710 |
| H32C | 8f | 1 | 0.06310   | 0.04860    | 0.05610   | 0.0710 |

Anisotropic displacement parameters, in Å<sup>2</sup>

| Atom | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| II   | 0.0353(3)       | 0.0263(4)       | 0.0342(4)       | 0.0015(3)       | 0.0055(3)       | 0.0042(4)       |
| Ga1  | 0.0192(5)       | 0.0290(7)       | 0.0252(5)       | -0.0005(4)      | 0.0041(4)       | 0.0018(5)       |
| Ga2  | 0.0227(5)       | 0.0310(7)       | 0.0222(5)       | -0.0009(4)      | 0.0000(4)       | -0.0001(6)      |
| Ga3  | 0.0182(4)       | 0.0296(7)       | 0.0247(5)       | -0.0008(4)      | 0.0028(4)       | 0.0000(6)       |
| P1   | 0.0208(10)      | 0.0228(15)      | 0.0214(12)      | -0.0016(10)     | 0.0007(9)       | 0.0008(13)      |

|     |            |            |            |             |            |            |
|-----|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| P2  | 0.0196(12) | 0.0335(18) | 0.0274(15) | -0.0016(10) | 0.0025(10) | 0.0007(13) |
| P3  | 0.0213(12) | 0.0427(19) | 0.0253(13) | -0.0059(11) | -0.002(1)  | 0.0037(14) |
| P4  | 0.0203(11) | 0.0323(17) | 0.0271(13) | 0.0034(10)  | 0.0043(9)  | 0.0029(14) |
| C1  | 0.021(4)   | 0.033(7)   | 0.020(5)   | -0.009(4)   | -0.002(4)  | -0.008(5)  |
| C2  | 0.050(6)   | 0.038(8)   | 0.032(6)   | -0.003(5)   | -0.009(5)  | -0.004(6)  |
| C3  | 0.027(4)   | 0.026(7)   | 0.035(6)   | -0.006(4)   | -0.004(4)  | -0.008(6)  |
| C4  | 0.025(5)   | 0.049(8)   | 0.048(7)   | -0.008(5)   | -0.005(4)  | -0.003(7)  |
| C5  | 0.018(4)   | 0.029(6)   | 0.029(5)   | 0.002(4)    | -0.002(3)  | 0.006(5)   |
| C6  | 0.047(6)   | 0.029(7)   | 0.036(6)   | 0.003(5)    | 0.006(4)   | 0.002(6)   |
| C7  | 0.035(5)   | 0.025(6)   | 0.059(8)   | 0.008(4)    | 0.001(5)   | 0.007(7)   |
| C8  | 0.052(6)   | 0.028(7)   | 0.040(7)   | -0.012(5)   | -0.003(5)  | 0.001(6)   |
| C9  | 0.014(4)   | 0.050(8)   | 0.043(6)   | 0.005(4)    | 0.002(4)   | -0.014(7)  |
| C10 | 0.039(5)   | 0.029(7)   | 0.044(7)   | 0.021(4)    | 0.003(5)   | 0.001(6)   |
| C11 | 0.040(6)   | 0.064(10)  | 0.054(8)   | 0.005(5)    | 0.004(5)   | -0.020(7)  |
| C12 | 0.034(6)   | 0.071(10)  | 0.072(9)   | 0.005(6)    | 0.018(5)   | -0.006(8)  |
| C13 | 0.027(5)   | 0.043(8)   | 0.037(6)   | 0.001(5)    | 0.005(4)   | 0.006(6)   |
| C14 | 0.032(5)   | 0.072(10)  | 0.037(6)   | -0.009(5)   | -0.004(4)  | 0.016(7)   |
| C15 | 0.037(6)   | 0.031(8)   | 0.081(9)   | -0.003(5)   | 0.016(5)   | 0.009(7)   |
| C16 | 0.037(6)   | 0.065(10)  | 0.059(8)   | -0.003(5)   | 0.015(5)   | 0.024(8)   |
| C17 | 0.039(5)   | 0.051(8)   | 0.029(6)   | -0.004(5)   | -0.002(4)  | -0.010(7)  |
| C18 | 0.080(9)   | 0.053(10)  | 0.065(10)  | 0.006(7)    | -0.027(7)  | -0.037(8)  |
| C19 | 0.067(7)   | 0.091(12)  | 0.073(10)  | 0.005(8)    | 0.037(7)   | -0.044(10) |
| C20 | 0.060(7)   | 0.049(9)   | 0.054(9)   | 0.015(6)    | 0.001(6)   | 0.000(7)   |
| C21 | 0.021(4)   | 0.051(8)   | 0.034(6)   | -0.005(4)   | -0.001(4)  | 0.003(6)   |
| C22 | 0.038(6)   | 0.054(9)   | 0.060(9)   | 0.009(5)    | -0.009(5)  | -0.011(7)  |
| C23 | 0.037(6)   | 0.07(1)    | 0.054(9)   | -0.003(6)   | 0.001(5)   | 0.021(8)   |
| C24 | 0.051(6)   | 0.063(10)  | 0.029(6)   | 0.009(6)    | -0.004(4)  | 0.000(7)   |
| C25 | 0.016(4)   | 0.033(7)   | 0.057(7)   | -0.004(4)   | 0.010(4)   | 0.006(6)   |
| C26 | 0.042(6)   | 0.045(9)   | 0.093(10)  | -0.019(5)   | 0.034(6)   | -0.017(8)  |
| C27 | 0.042(5)   | 0.032(7)   | 0.061(7)   | 0.001(5)    | 0.003(5)   | 0.007(7)   |
| C28 | 0.026(5)   | 0.052(8)   | 0.056(7)   | -0.003(5)   | -0.015(4)  | 0.006(7)   |
| C29 | 0.033(5)   | 0.023(6)   | 0.031(5)   | -0.004(4)   | 0.009(4)   | -0.001(6)  |
| C30 | 0.044(6)   | 0.032(8)   | 0.067(8)   | 0.016(5)    | 0.018(5)   | -0.001(7)  |
| C31 | 0.046(6)   | 0.056(9)   | 0.040(6)   | -0.008(5)   | 0.022(5)   | -0.013(7)  |
| C32 | 0.038(5)   | 0.052(9)   | 0.051(7)   | -0.012(5)   | 0.006(5)   | -0.033(7)  |

**Verbindung: Ga<sub>4</sub>P<sub>8</sub>Ph<sub>16</sub> (THF) (45)**

|                                                  |                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                     | C <sub>100</sub> H <sub>88</sub> OP <sub>8</sub> Ga <sub>4</sub><br>(MRH02)                                     |
| Molare Masse [g/mol]                             | 1832.45                                                                                                         |
| Kristallsystem                                   | Monoklin                                                                                                        |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                 | 0.225 x 0.174 x 0.165                                                                                           |
| Temperatur [K]                                   | 200                                                                                                             |
| Wellenlänge                                      | Mo K $\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monochromator)                                                                 |
| Raumgruppe                                       | P 2(1)/c                                                                                                        |
| Zelldimension [pm]                               | a = 13.334(3), b = 14.721(3), c = 44.788(9),<br>$\alpha$ = 90.00(0)°, $\beta$ = 92.28(3)°, $\gamma$ = 90.00(0)° |
| V [Å <sup>3</sup> ]                              | 8784.8(3)                                                                                                       |
| Z                                                | 4                                                                                                               |
| $\rho$ (calcd.)[g/cm <sup>3</sup> ]              | 1.385                                                                                                           |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                        | 1.408                                                                                                           |
| F(000)                                           | 3760.0                                                                                                          |
| 2 $\Theta_{\max}$ [°]                            | 44.7                                                                                                            |
| Refl. gemessen                                   | 16624                                                                                                           |
| Refl. unabhängig                                 | 6278                                                                                                            |
| Refl. beobachtet                                 | 2365                                                                                                            |
| Indexbereich $h$                                 | -14 $\rightarrow$ 14                                                                                            |
| $k$                                              | -14 $\rightarrow$ 14                                                                                            |
| $l$                                              | -44 $\rightarrow$ 43                                                                                            |
| Daten/Parameter/Restraints                       | 6728/1018/1                                                                                                     |
| GOOF                                             | 0.825                                                                                                           |
| Final $R$ [ $I > 2s(I)$ ]                        | 0.0740                                                                                                          |
| Final $w R_2$ [ $I > 2s(I)$ ]                    | 0.1077                                                                                                          |
| Final $R$ [alle Daten]                           | 0.1901                                                                                                          |
| Final $w R_2$ [alle Daten]                       | 0.1311                                                                                                          |
| max/min Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ] | 0.468/-0.440                                                                                                    |

| Atomic parameters |     |       |      |        |             |             |             |                     |
|-------------------|-----|-------|------|--------|-------------|-------------|-------------|---------------------|
| Atom              | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a         | y/b         | z/c         | U [Å <sup>2</sup> ] |
| O1                |     | 4e    | 1    |        | 0.473(3)    | 0.711(7)    | 0.151(2)    |                     |
| Ga1               |     | 4e    | 1    |        | 0.81790(13) | 0.08625(17) | 0.09585(7)  |                     |
| Ga2               |     | 4e    | 1    |        | 0.75362(13) | 0.12371(17) | 0.14616(7)  |                     |
| Ga3               |     | 4e    | 1    |        | 0.64815(13) | 0.24639(17) | 0.12058(7)  |                     |
| Ga4               |     | 4e    | 1    |        | 0.93258(13) | 0.31681(16) | 0.13089(7)  |                     |
| P1                |     | 4e    | 1    |        | 0.8830(4)   | -0.0413(5)  | 0.0702(2)   |                     |
| P2                |     | 4e    | 1    |        | 0.6681(4)   | 0.0114(5)   | 0.17344(18) |                     |
| P3                |     | 4e    | 1    |        | 0.4706(3)   | 0.2712(4)   | 0.11830(18) |                     |
| P4                |     | 4e    | 1    |        | 0.6740(3)   | 0.1663(4)   | 0.07348(18) |                     |
| P5                |     | 4e    | 1    |        | 0.8853(3)   | 0.2188(4)   | 0.17128(16) |                     |
| P6                |     | 4e    | 1    |        | 1.0878(3)   | 0.3985(5)   | 0.13478(18) |                     |
| P7                |     | 4e    | 1    |        | 0.7661(3)   | 0.3781(4)   | 0.12022(16) |                     |
| P8                |     | 4e    | 1    |        | 0.9551(3)   | 0.1964(4)   | 0.09582(17) |                     |
| C1                |     | 4e    | 1    |        | 0.8104(18)  | -0.054(2)   | 0.0352(9)   |                     |
| C2                |     | 4e    | 1    |        | 0.746(3)    | -0.127(4)   | 0.0333(10)  |                     |
| H2A               |     | 4e    | 1    |        | 0.74290     | -0.16400    | 0.05070     | 0.2180              |
| C3                |     | 4e    | 1    |        | 0.694(3)    | -0.149(3)   | 0.0126(18)  |                     |
| H3A               |     | 4e    | 1    |        | 0.64880     | -0.19820    | 0.01380     | 0.3550              |
| C4                |     | 4e    | 1    |        | 0.7028(19)  | -0.099(3)   | -0.0147(10) |                     |
| H4A               |     | 4e    | 1    |        | 0.67110     | -0.11520    | -0.03320    | 0.1510              |
| C5                |     | 4e    | 1    |        | 0.759(3)    | -0.028(3)   | -0.0107(11) |                     |
| H5A               |     | 4e    | 1    |        | 0.75050     | 0.01380     | -0.02680    | 0.2260              |
| C6                |     | 4e    | 1    |        | 0.821(2)    | -0.0005(19) | 0.0088(13)  |                     |
| H6A               |     | 4e    | 1    |        | 0.86750     | 0.04760     | 0.00650     | 0.1370              |
| C7                |     | 4e    | 1    |        | 0.837(2)    | -0.118(3)   | 0.0923(10)  |                     |
| C8                |     | 4e    | 1    |        | 0.909(5)    | -0.180(4)   | 0.1043(12)  |                     |
| H8A               |     | 4e    | 1    |        | 0.97690     | -0.17240    | 0.09950     | 0.3110              |
| C9                |     | 4e    | 1    |        | 0.886(2)    | -0.245(3)   | 0.1211(12)  |                     |
| H9A               |     | 4e    | 1    |        | 0.93720     | -0.28840    | 0.12450     | 0.3930              |
| C10               |     | 4e    | 1    |        | 0.806(6)    | -0.261(3)   | 0.1341(18)  |                     |
| H10A              |     | 4e    | 1    |        | 0.80210     | -0.30850    | 0.14850     | 0.4080              |
| C11               |     | 4e    | 1    |        | 0.717(4)    | -0.204(4)   | 0.1261(12)  |                     |
| H11A              |     | 4e    | 1    |        | 0.65150     | -0.21470    | 0.13310     | 0.3040              |
| C12               |     | 4e    | 1    |        | 0.7413(17)  | -0.1310(19) | 0.1062(6)   |                     |
| H12A              |     | 4e    | 1    |        | 0.69030     | -0.08740    | 0.10190     | 0.0920              |
| C13               |     | 4e    | 1    |        | 0.7544(17)  | -0.0691(16) | 0.1927(7)   |                     |
| C14               |     | 4e    | 1    |        | 0.8485(16)  | -0.0888(17) | 0.1818(7)   |                     |

|      |    |   |            |            |            |        |
|------|----|---|------------|------------|------------|--------|
| H14A | 4e | 1 | 0.87220    | -0.05310   | 0.16590    | 0.0990 |
| C15  | 4e | 1 | 0.911(2)   | -0.160(2)  | 0.1936(7)  |        |
| H15A | 4e | 1 | 0.97350    | -0.17510   | 0.18560    | 0.0740 |
| C16  | 4e | 1 | 0.873(3)   | -0.205(2)  | 0.2170(8)  |        |
| H16A | 4e | 1 | 0.91110    | -0.25390   | 0.22550    | 0.1070 |
| C17  | 4e | 1 | 0.786(2)   | -0.184(2)  | 0.2288(8)  |        |
| H17A | 4e | 1 | 0.76530    | -0.21440   | 0.24630    | 0.1070 |
| C18  | 4e | 1 | 0.7254(18) | -0.119(2)  | 0.2156(8)  |        |
| H18A | 4e | 1 | 0.66060    | -0.10910   | 0.22310    | 0.0850 |
| C19  | 4e | 1 | 0.6109(14) | 0.0643(14) | 0.2047(7)  |        |
| C20  | 4e | 1 | 0.6655(17) | 0.100(2)   | 0.2316(9)  |        |
| H20A | 4e | 1 | 0.73670    | 0.09690    | 0.23320    | 0.0980 |
| C21  | 4e | 1 | 0.614(3)   | 0.1365(16) | 0.2539(7)  |        |
| H21A | 4e | 1 | 0.65050    | 0.16300    | 0.27030    | 0.0780 |
| C22  | 4e | 1 | 0.517(2)   | 0.137(2)   | 0.2538(7)  |        |
| H22A | 4e | 1 | 0.48360    | 0.15960    | 0.27050    | 0.1240 |
| C23  | 4e | 1 | 0.4629(16) | 0.104(3)   | 0.2287(11) |        |
| H23A | 4e | 1 | 0.39160    | 0.10560    | 0.22750    | 0.1560 |
| C24  | 4e | 1 | 0.5125(16) | 0.0731(19) | 0.2079(7)  |        |
| H24A | 4e | 1 | 0.47260    | 0.05160    | 0.19140    | 0.1130 |
| C25  | 4e | 1 | 0.4333(12) | 0.3348(18) | 0.1490(7)  |        |
| C26  | 4e | 1 | 0.4483(13) | 0.2981(17) | 0.1767(8)  |        |
| H26A | 4e | 1 | 0.48230    | 0.24160    | 0.17870    | 0.0540 |
| C27  | 4e | 1 | 0.4135(19) | 0.343(2)   | 0.2029(7)  |        |
| H27A | 4e | 1 | 0.42270    | 0.31450    | 0.22190    | 0.0720 |
| C28  | 4e | 1 | 0.3690(18) | 0.423(3)   | 0.2010(8)  |        |
| H28A | 4e | 1 | 0.34860    | 0.45380    | 0.21840    | 0.0860 |
| C29  | 4e | 1 | 0.3536(18) | 0.459(2)   | 0.1744(10) |        |
| H29A | 4e | 1 | 0.31930    | 0.51580    | 0.17270    | 0.0820 |
| C30  | 4e | 1 | 0.3877(17) | 0.415(2)   | 0.1475(8)  |        |
| H30A | 4e | 1 | 0.37730    | 0.44410    | 0.12870    | 0.0910 |
| C31  | 4e | 1 | 0.4457(13) | 0.3455(17) | 0.0873(6)  |        |
| C32  | 4e | 1 | 0.4951(13) | 0.4226(17) | 0.0787(8)  |        |
| H32A | 4e | 1 | 0.54790    | 0.44370    | 0.09180    | 0.0730 |
| C33  | 4e | 1 | 0.4758(15) | 0.473(2)   | 0.0526(8)  |        |
| H33A | 4e | 1 | 0.51170    | 0.52750    | 0.04870    | 0.0930 |
| C34  | 4e | 1 | 0.402(2)   | 0.441(2)   | 0.0328(7)  |        |
| H34A | 4e | 1 | 0.38870    | 0.46990    | 0.01420    | 0.1130 |
| C35  | 4e | 1 | 0.3471(19) | 0.365(3)   | 0.0404(7)  |        |
| H35A | 4e | 1 | 0.29080    | 0.34950    | 0.02790    | 0.1010 |

|      |    |   |            |             |            |        |
|------|----|---|------------|-------------|------------|--------|
| C36  | 4e | 1 | 0.3676(14) | 0.3135(17)  | 0.0640(7)  |        |
| H36A | 4e | 1 | 0.33400    | 0.25720     | 0.06630    | 0.0730 |
| C37  | 4e | 1 | 0.6672(17) | 0.2100(16)  | 0.0365(6)  |        |
| C38  | 4e | 1 | 0.581(3)   | 0.249(2)    | 0.0247(8)  |        |
| H38A | 4e | 1 | 0.52290    | 0.25010     | 0.03620    | 0.0950 |
| C39  | 4e | 1 | 0.5774(19) | 0.283(2)    | -0.0006(9) |        |
| H39A | 4e | 1 | 0.51590    | 0.31020     | -0.00710   | 0.1050 |
| C40  | 4e | 1 | 0.658(2)   | 0.2844(18)  | -0.0209(8) |        |
| H40A | 4e | 1 | 0.65120    | 0.30870     | -0.04050   | 0.1420 |
| C41  | 4e | 1 | 0.742(2)   | 0.249(2)    | -0.0100(7) |        |
| H41A | 4e | 1 | 0.79820    | 0.24550     | -0.02240   | 0.1030 |
| C42  | 4e | 1 | 0.7529(16) | 0.2174(17)  | 0.0191(8)  |        |
| H42A | 4e | 1 | 0.81710    | 0.20060     | 0.02720    | 0.0740 |
| C43  | 4e | 1 | 0.5827(13) | 0.0728(17)  | 0.0740(7)  |        |
| C44  | 4e | 1 | 0.5383(14) | 0.0463(17)  | 0.0981(8)  |        |
| H44A | 4e | 1 | 0.54740    | 0.07920     | 0.11630    | 0.0930 |
| C45  | 4e | 1 | 0.4746(15) | -0.0348(17) | 0.0966(8)  |        |
| H45A | 4e | 1 | 0.45160    | -0.06070    | 0.11450    | 0.0740 |
| C46  | 4e | 1 | 0.4490(19) | -0.072(3)   | 0.0707(8)  |        |
| H46A | 4e | 1 | 0.39590    | -0.11510    | 0.06960    | 0.1150 |
| C47  | 4e | 1 | 0.495(2)   | -0.051(2)   | 0.0466(8)  |        |
| H47A | 4e | 1 | 0.48500    | -0.08660    | 0.02910    | 0.0980 |
| C48  | 4e | 1 | 0.5618(14) | 0.028(2)    | 0.0463(8)  |        |
| H48A | 4e | 1 | 0.59010    | 0.04850     | 0.02830    | 0.0880 |
| C49  | 4e | 1 | 0.8337(15) | 0.2727(13)  | 0.2016(6)  |        |
| C50  | 4e | 1 | 0.7319(13) | 0.2979(15)  | 0.2032(6)  |        |
| H50A | 4e | 1 | 0.68760    | 0.28510     | 0.18660    | 0.0520 |
| C51  | 4e | 1 | 0.6930(15) | 0.3411(18)  | 0.2281(7)  |        |
| H51A | 4e | 1 | 0.62320    | 0.35440     | 0.22780    | 0.0650 |
| C52  | 4e | 1 | 0.7507(18) | 0.3652(17)  | 0.2531(7)  |        |
| H52A | 4e | 1 | 0.72430    | 0.39480     | 0.27000    | 0.1010 |
| C53  | 4e | 1 | 0.8521(15) | 0.3416(17)  | 0.2512(7)  |        |
| H53A | 4e | 1 | 0.89610    | 0.35380     | 0.26800    | 0.0890 |
| C54  | 4e | 1 | 0.8919(16) | 0.3015(16)  | 0.2264(6)  |        |
| H54A | 4e | 1 | 0.96250    | 0.29320     | 0.22620    | 0.0470 |
| C55  | 4e | 1 | 0.9980(12) | 0.161(2)    | 0.1886(7)  |        |
| C56  | 4e | 1 | 1.0926(12) | 0.1992(14)  | 0.1807(5)  |        |
| H56A | 4e | 1 | 1.10140    | 0.24880     | 0.16750    | 0.0410 |
| C57  | 4e | 1 | 1.1725(17) | 0.149(2)    | 0.1964(8)  |        |
| H57A | 4e | 1 | 1.23880    | 0.16180     | 0.19070    | 0.0770 |

|      |    |   |            |            |            |        |
|------|----|---|------------|------------|------------|--------|
| C58  | 4e | 1 | 1.1645(17) | 0.090(2)   | 0.2166(7)  |        |
| H58A | 4e | 1 | 1.22320    | 0.06800    | 0.22680    | 0.0740 |
| C59  | 4e | 1 | 1.0711(15) | 0.0574(15) | 0.2242(6)  |        |
| H59A | 4e | 1 | 1.06400    | 0.01040    | 0.23850    | 0.0630 |
| C60  | 4e | 1 | 0.9871(14) | 0.0988(19) | 0.2092(7)  |        |
| H60A | 4e | 1 | 0.92140    | 0.08120    | 0.21430    | 0.0750 |
| C61  | 4e | 1 | 1.0849(10) | 0.476(2)   | 0.1680(8)  |        |
| C62  | 4e | 1 | 1.0878(15) | 0.434(2)   | 0.1946(8)  |        |
| H62A | 4e | 1 | 1.08320    | 0.37050    | 0.19710    | 0.0670 |
| C63  | 4e | 1 | 1.0980(16) | 0.494(3)   | 0.2177(10) |        |
| H63A | 4e | 1 | 1.09930    | 0.46740    | 0.23700    | 0.0990 |
| C64  | 4e | 1 | 1.1071(13) | 0.591(2)   | 0.2177(8)  |        |
| H64A | 4e | 1 | 1.11410    | 0.62710    | 0.23510    | 0.0580 |
| C65  | 4e | 1 | 1.1043(14) | 0.623(2)   | 0.1894(9)  |        |
| H65A | 4e | 1 | 1.11010    | 0.68690    | 0.18720    | 0.0820 |
| C66  | 4e | 1 | 1.0943(14) | 0.575(2)   | 0.1642(7)  |        |
| H66A | 4e | 1 | 1.09320    | 0.60230    | 0.14500    | 0.0550 |
| C67  | 4e | 1 | 1.0843(14) | 0.4709(15) | 0.1034(5)  |        |
| C68  | 4e | 1 | 1.0046(15) | 0.5329(19) | 0.0971(8)  |        |
| H68A | 4e | 1 | 0.94980    | 0.53710    | 0.11000    | 0.0870 |
| C69  | 4e | 1 | 1.0088(18) | 0.588(2)   | 0.0713(7)  |        |
| H69A | 4e | 1 | 0.95330    | 0.62540    | 0.06540    | 0.0810 |
| C70  | 4e | 1 | 1.0910(19) | 0.5878(19) | 0.0554(6)  |        |
| H70A | 4e | 1 | 1.09450    | 0.63010    | 0.03940    | 0.0900 |
| C71  | 4e | 1 | 1.1710(18) | 0.531(2)   | 0.0604(7)  |        |
| H71A | 4e | 1 | 1.22560    | 0.53020    | 0.04750    | 0.0790 |
| C72  | 4e | 1 | 1.1699(13) | 0.473(2)   | 0.0850(7)  |        |
| H72A | 4e | 1 | 1.22600    | 0.43520    | 0.08970    | 0.0860 |
| C73  | 4e | 1 | 0.7437(11) | 0.4517(12) | 0.1517(5)  |        |
| C74  | 4e | 1 | 0.8218(15) | 0.4869(18) | 0.1668(7)  |        |
| H74A | 4e | 1 | 0.88840    | 0.47330    | 0.16140    | 0.0640 |
| C75  | 4e | 1 | 0.8031(14) | 0.5463(19) | 0.1915(6)  |        |
| H75A | 4e | 1 | 0.85840    | 0.56970    | 0.20310    | 0.0610 |
| C76  | 4e | 1 | 0.7065(15) | 0.5705(16) | 0.1988(6)  |        |
| H76A | 4e | 1 | 0.69540    | 0.61140    | 0.21470    | 0.0650 |
| C77  | 4e | 1 | 0.6283(14) | 0.5341(17) | 0.1825(6)  |        |
| H77A | 4e | 1 | 0.56150    | 0.54980    | 0.18710    | 0.0410 |
| C78  | 4e | 1 | 0.6453(13) | 0.4741(16) | 0.1592(6)  |        |
| H78A | 4e | 1 | 0.58990    | 0.44800    | 0.14830    | 0.0510 |
| C79  | 4e | 1 | 0.7584(12) | 0.456(2)   | 0.0888(9)  |        |

|      |    |   |            |             |            |        |
|------|----|---|------------|-------------|------------|--------|
| C80  | 4e | 1 | 0.7706(15) | 0.417(2)    | 0.0606(10) |        |
| H80A | 4e | 1 | 0.78190    | 0.35410     | 0.05810    | 0.0650 |
| C81  | 4e | 1 | 0.7646(14) | 0.481(3)    | 0.0355(8)  |        |
| H81A | 4e | 1 | 0.77180    | 0.45720     | 0.01600    | 0.0660 |
| C82  | 4e | 1 | 0.749(2)   | 0.573(4)    | 0.0387(9)  |        |
| H82A | 4e | 1 | 0.74970    | 0.61330     | 0.02210    | 0.1090 |
| C83  | 4e | 1 | 0.7341(13) | 0.601(2)    | 0.0649(10) |        |
| H83A | 4e | 1 | 0.71790    | 0.66370     | 0.06740    | 0.0610 |
| C84  | 4e | 1 | 0.7403(13) | 0.543(3)    | 0.0921(7)  |        |
| H84A | 4e | 1 | 0.73120    | 0.56750     | 0.11130    | 0.0660 |
| C85  | 4e | 1 | 1.0617(12) | 0.1276(17)  | 0.1114(6)  |        |
| C86  | 4e | 1 | 1.0515(13) | 0.0469(17)  | 0.1252(7)  |        |
| H86A | 4e | 1 | 0.98560    | 0.02310     | 0.12660    | 0.0760 |
| C87  | 4e | 1 | 1.1320(12) | -0.0046(15) | 0.1378(5)  |        |
| H87A | 4e | 1 | 1.11980    | -0.05680    | 0.14960    | 0.0680 |
| C88  | 4e | 1 | 1.2300(16) | 0.0228(19)  | 0.1325(8)  |        |
| H88A | 4e | 1 | 1.28640    | -0.01360    | 0.13820    | 0.1140 |
| C89  | 4e | 1 | 1.2396(14) | 0.0995(18)  | 0.1195(7)  |        |
| H89A | 4e | 1 | 1.30650    | 0.12160     | 0.11910    | 0.0750 |
| C90  | 4e | 1 | 1.1622(14) | 0.159(2)    | 0.1050(6)  |        |
| H90A | 4e | 1 | 1.17630    | 0.21100     | 0.09320    | 0.1000 |
| C91  | 4e | 1 | 0.9972(13) | 0.236(2)    | 0.0592(7)  |        |
| C92  | 4e | 1 | 1.0333(16) | 0.166(2)    | 0.0397(8)  |        |
| H92A | 4e | 1 | 1.04100    | 0.10450     | 0.04590    | 0.1290 |
| C93  | 4e | 1 | 1.0563(18) | 0.195(3)    | 0.0105(9)  |        |
| H93A | 4e | 1 | 1.07220    | 0.15210     | -0.00430   | 0.1140 |
| C94  | 4e | 1 | 1.056(2)   | 0.286(3)    | 0.0037(11) |        |
| H94A | 4e | 1 | 1.08100    | 0.30510     | -0.01480   | 0.1220 |
| C95  | 4e | 1 | 1.022(2)   | 0.347(3)    | 0.0217(9)  |        |
| H95A | 4e | 1 | 1.01450    | 0.40810     | 0.01510    | 0.1040 |
| C96  | 4e | 1 | 0.9964(13) | 0.3237(18)  | 0.0503(8)  |        |
| H96A | 4e | 1 | 0.97810    | 0.36990     | 0.06380    | 0.0410 |
| C97  | 4e | 1 | 0.396(5)   | 0.676(4)    | 0.1242(15) |        |
| H97A | 4e | 1 | 0.38870    | 0.60900     | 0.12590    | 0.3090 |
| H97B | 4e | 1 | 0.42580    | 0.68850     | 0.10470    | 0.3090 |
| C98  | 4e | 1 | 0.282(4)   | 0.722(5)    | 0.1238(15) |        |
| H98A | 4e | 1 | 0.22850    | 0.67740     | 0.12770    | 0.3390 |
| H98B | 4e | 1 | 0.26580    | 0.75740     | 0.10560    | 0.3390 |
| C99  | 4e | 1 | 0.314(4)   | 0.789(2)    | 0.1545(12) |        |
| H99A | 4e | 1 | 0.30690    | 0.85370     | 0.14950    | 0.1930 |

|      |    |   |          |          |            |        |
|------|----|---|----------|----------|------------|--------|
| H99B | 4e | 1 | 0.27100  | 0.77440  | 0.17130    | 0.1930 |
| C100 | 4e | 1 | 0.411(3) | 0.769(5) | 0.1619(15) |        |
| H10B | 4e | 1 | 0.44640  | 0.82790  | 0.16070    | 0.3010 |
| H10C | 4e | 1 | 0.41120  | 0.75370  | 0.18340    | 0.3010 |

| Anisotropic displacement parameters, in Å <sup>2</sup> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Atom                                                   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
| O1                                                     | 0.14(3)         | 0.81(13)        | 1.06(17)        | 0.01(5)         | 0.02(5)         | 0.85(14)        |
| Ga1                                                    | 0.0290(11)      | 0.0443(19)      | 0.049(3)        | -0.0005(10)     | -0.0015(12)     | -0.0057(19)     |
| Ga2                                                    | 0.0341(12)      | 0.0426(19)      | 0.038(3)        | -0.0047(11)     | -0.0063(12)     | 0.0021(19)      |
| Ga3                                                    | 0.0273(11)      | 0.0425(18)      | 0.040(3)        | -0.0024(11)     | -0.0060(11)     | -0.0030(19)     |
| Ga4                                                    | 0.0315(11)      | 0.0435(18)      | 0.036(3)        | -0.0037(11)     | -0.0073(11)     | 0.003(2)        |
| P1                                                     | 0.045(4)        | 0.071(6)        | 0.063(9)        | -0.007(3)       | 0.004(4)        | -0.019(6)       |
| P2                                                     | 0.046(3)        | 0.060(5)        | 0.041(8)        | -0.010(3)       | -0.005(3)       | 0.009(5)        |
| P3                                                     | 0.034(3)        | 0.048(5)        | 0.051(7)        | 0.004(3)        | -0.009(3)       | -0.005(6)       |
| P4                                                     | 0.036(3)        | 0.045(5)        | 0.034(7)        | -0.008(3)       | -0.010(3)       | -0.001(5)       |
| P5                                                     | 0.033(3)        | 0.035(5)        | 0.042(8)        | 0.004(2)        | -0.010(3)       | 0.006(5)        |
| P6                                                     | 0.031(3)        | 0.051(5)        | 0.042(7)        | -0.010(3)       | -0.007(3)       | -0.002(6)       |
| P7                                                     | 0.033(3)        | 0.040(5)        | 0.025(6)        | -0.002(3)       | -0.016(3)       | -0.005(5)       |
| P8                                                     | 0.031(3)        | 0.044(5)        | 0.051(8)        | -0.007(3)       | 0.002(3)        | -0.004(5)       |
| C1                                                     | 0.045(16)       | 0.09(3)         | 0.11(4)         | -0.017(15)      | -0.01(2)        | -0.04(3)        |
| C2                                                     | 0.14(4)         | 0.36(9)         | 0.03(4)         | 0.19(5)         | -0.07(3)        | -0.16(5)        |
| C3                                                     | 0.15(4)         | 0.24(6)         | 0.51(13)        | 0.05(3)         | 0.17(6)         | 0.33(8)         |
| C4                                                     | 0.041(17)       | 0.12(3)         | 0.21(6)         | 0.030(16)       | -0.05(2)        | -0.16(4)        |
| C5                                                     | 0.09(3)         | 0.17(5)         | 0.29(8)         | 0.06(3)         | -0.13(4)        | -0.10(5)        |
| C6                                                     | 0.10(3)         | 0.03(2)         | 0.22(6)         | 0.002(17)       | 0.10(3)         | 0.05(3)         |
| C7                                                     | 0.06(2)         | 0.17(4)         | 0.12(5)         | 0.04(2)         | -0.06(2)        | -0.13(4)        |
| C8                                                     | 0.50(13)        | 0.23(6)         | 0.04(5)         | -0.28(7)        | -0.07(6)        | 0.00(5)         |
| C9                                                     | 0.048(19)       | 0.32(8)         | 0.61(13)        | 0.06(3)         | -0.04(4)        | -0.39(9)        |
| C10                                                    | 0.58(12)        | 0.10(4)         | 0.31(11)        | -0.03(6)        | -0.36(10)       | 0.09(6)         |
| C11                                                    | 0.27(5)         | 0.32(7)         | 0.18(6)         | -0.26(5)        | 0.18(5)         | -0.23(5)        |
| C12                                                    | 0.043(14)       | 0.11(3)         | 0.08(3)         | -0.045(14)      | 0.041(15)       | -0.08(2)        |
| C13                                                    | 0.072(18)       | 0.010(17)       | 0.03(3)         | -0.012(12)      | -0.018(15)      | -0.011(19)      |
| C14                                                    | 0.046(14)       | 0.05(2)         | 0.15(4)         | 0.017(13)       | -0.022(17)      | -0.03(2)        |
| C15                                                    | 0.09(2)         | 0.09(3)         | 0.00(3)         | 0.015(18)       | -0.008(17)      | -0.07(2)        |
| C16                                                    | 0.16(3)         | 0.10(3)         | 0.01(4)         | -0.02(3)        | -0.04(2)        | -0.02(3)        |
| C17                                                    | 0.09(2)         | 0.06(2)         | 0.12(4)         | -0.007(17)      | -0.01(2)        | 0.05(2)         |
| C18                                                    | 0.065(17)       | 0.08(3)         | 0.07(4)         | -0.028(18)      | -0.019(18)      | 0.03(3)         |
| C19                                                    | 0.032(13)       | 0.021(16)       | 0.07(3)         | 0.01(1)         | 0.022(14)       | 0.026(18)       |

|     |           |           |         |            |            |            |
|-----|-----------|-----------|---------|------------|------------|------------|
| C20 | 0.036(15) | 0.14(3)   | 0.07(4) | -0.023(17) | -0.016(17) | 0.07(3)    |
| C21 | 0.12(3)   | 0.04(2)   | 0.04(3) | -0.021(17) | 0.03(2)    | -0.03(2)   |
| C22 | 0.06(2)   | 0.20(4)   | 0.05(4) | 0.02(2)    | -0.006(19) | -0.03(3)   |
| C23 | 0.010(14) | 0.19(4)   | 0.19(5) | 0.049(19)  | 0.05(2)    | 0.11(4)    |
| C24 | 0.012(13) | 0.16(3)   | 0.11(4) | 0.012(14)  | 0.026(16)  | 0.05(3)    |
| C25 | 0.005(10) | 0.05(2)   | 0.07(3) | 0.035(11)  | -0.016(13) | 0.03(2)    |
| C26 | 0.029(12) | 0.06(2)   | 0.05(3) | 0.024(11)  | -0.009(15) | -0.01(3)   |
| C27 | 0.069(17) | 0.06(3)   | 0.05(3) | 0.014(14)  | 0.002(18)  | -0.01(2)   |
| C28 | 0.043(16) | 0.13(4)   | 0.04(4) | -0.036(18) | 0.011(17)  | 0.03(3)    |
| C29 | 0.076(19) | 0.07(3)   | 0.06(4) | -0.022(16) | -0.02(2)   | -0.05(3)   |
| C30 | 0.036(15) | 0.10(3)   | 0.09(4) | -0.046(16) | -0.035(17) | 0.00(3)    |
| C31 | 0.022(12) | 0.06(2)   | 0.10(3) | -0.002(11) | -0.008(14) | 0.05(2)    |
| C32 | 0.031(12) | 0.030(19) | 0.12(4) | -0.004(12) | -0.010(15) | 0.02(2)    |
| C33 | 0.033(14) | 0.10(3)   | 0.10(4) | -0.002(14) | -0.010(16) | 0.08(3)    |
| C34 | 0.058(19) | 0.11(3)   | 0.11(4) | 0.008(17)  | -0.03(2)   | 0.03(3)    |
| C35 | 0.053(18) | 0.14(4)   | 0.05(3) | 0.04(2)    | -0.046(18) | -0.03(3)   |
| C36 | 0.025(13) | 0.07(2)   | 0.09(4) | 0.006(12)  | -0.009(14) | 0.04(2)    |
| C37 | 0.042(14) | 0.06(2)   | 0.04(3) | -0.006(12) | -0.049(15) | 0.01(2)    |
| C38 | 0.15(3)   | 0.07(3)   | 0.02(4) | -0.04(2)   | -0.01(2)   | 0.01(3)    |
| C39 | 0.035(14) | 0.10(3)   | 0.13(5) | -0.002(15) | 0.03(2)    | -0.06(3)   |
| C40 | 0.10(2)   | 0.08(3)   | 0.16(5) | -0.002(18) | -0.10(3)   | 0.00(3)    |
| C41 | 0.13(3)   | 0.12(3)   | 0.00(3) | -0.05(2)   | -0.010(19) | 0.02(3)    |
| C42 | 0.039(15) | 0.06(2)   | 0.08(4) | -0.001(11) | -0.040(17) | -0.02(2)   |
| C43 | 0.010(12) | 0.07(2)   | 0.05(3) | 0.020(12)  | -0.015(13) | -0.05(2)   |
| C44 | 0.009(11) | 0.09(2)   | 0.14(4) | -0.023(12) | 0.027(15)  | -0.06(2)   |
| C45 | 0.043(15) | 0.05(2)   | 0.10(4) | 0.020(13)  | 0.007(17)  | 0.02(2)    |
| C46 | 0.050(17) | 0.21(4)   | 0.02(3) | -0.044(19) | -0.010(18) | -0.02(3)   |
| C47 | 0.11(3)   | 0.07(3)   | 0.06(4) | 0.02(2)    | 0.01(2)    | -0.03(3)   |
| C48 | 0.022(12) | 0.09(3)   | 0.11(4) | -0.015(12) | 0.015(15)  | 0.02(3)    |
| C49 | 0.078(16) | 0.001(15) | 0.00(3) | 0.005(10)  | -0.031(14) | -0.013(16) |
| C50 | 0.016(11) | 0.06(2)   | 0.06(3) | -0.006(10) | 0.005(12)  | -0.005(19) |
| C51 | 0.030(13) | 0.10(3)   | 0.03(3) | 0.018(13)  | 0.016(14)  | 0.02(2)    |
| C52 | 0.067(18) | 0.09(2)   | 0.10(4) | 0.004(15)  | -0.028(17) | -0.03(2)   |
| C53 | 0.038(15) | 0.09(2)   | 0.09(4) | -0.007(12) | -0.014(15) | -0.06(2)   |
| C54 | 0.053(14) | 0.06(2)   | 0.01(3) | 0.008(12)  | 0.008(14)  | -0.02(2)   |
| C55 | 0.00(1)   | 0.12(3)   | 0.06(3) | -0.011(12) | -0.003(12) | 0.01(2)    |
| C56 | 0.055(13) | 0.039(18) | 0.01(2) | 0.005(11)  | -0.019(11) | 0.026(16)  |
| C57 | 0.075(17) | 0.08(3)   | 0.04(4) | 0.022(16)  | -0.030(18) | -0.02(2)   |
| C58 | 0.081(19) | 0.10(3)   | 0.00(3) | 0.002(17)  | -0.019(15) | 0.04(2)    |
| C59 | 0.053(14) | 0.06(2)   | 0.05(3) | -0.022(13) | 0.015(14)  | 0.025(19)  |

|     |           |           |         |            |            |            |
|-----|-----------|-----------|---------|------------|------------|------------|
| C60 | 0.021(13) | 0.08(2)   | 0.09(4) | 0.003(13)  | 0.008(15)  | 0.01(2)    |
| C61 | 0.000(9)  | 0.04(2)   | 0.07(3) | 0.007(10)  | -0.036(12) | -0.03(2)   |
| C62 | 0.052(14) | 0.06(3)   | 0.05(4) | 0.003(15)  | -0.029(16) | 0.04(3)    |
| C63 | 0.063(16) | 0.07(3)   | 0.11(5) | 0.016(17)  | -0.009(19) | 0.06(3)    |
| C64 | 0.042(12) | 0.07(3)   | 0.03(3) | 0.004(12)  | -0.010(15) | -0.01(3)   |
| C65 | 0.047(13) | 0.11(3)   | 0.05(3) | -0.012(14) | -0.038(18) | -0.05(3)   |
| C66 | 0.084(16) | 0.05(3)   | 0.00(3) | 0.003(13)  | -0.024(15) | 0.01(2)    |
| C67 | 0.029(12) | 0.057(19) | 0.02(2) | -0.014(11) | -0.022(11) | 0.045(18)  |
| C68 | 0.045(15) | 0.07(2)   | 0.10(4) | -0.012(15) | -0.026(17) | -0.05(2)   |
| C69 | 0.050(17) | 0.10(3)   | 0.05(3) | 0.020(15)  | -0.032(16) | 0.01(2)    |
| C70 | 0.052(15) | 0.09(3)   | 0.08(3) | -0.007(16) | 0.001(17)  | 0.00(2)    |
| C71 | 0.07(2)   | 0.09(3)   | 0.04(3) | -0.017(16) | 0.018(17)  | 0.03(2)    |
| C72 | 0.015(12) | 0.12(3)   | 0.08(3) | -0.010(13) | -0.003(15) | -0.03(2)   |
| C73 | 0.001(9)  | 0.029(15) | 0.06(3) | 0.010(8)   | 0.01(1)    | -0.055(16) |
| C74 | 0.045(15) | 0.06(2)   | 0.06(3) | -0.020(13) | 0.017(16)  | 0.02(2)    |
| C75 | 0.032(14) | 0.10(3)   | 0.02(3) | -0.006(13) | -0.022(13) | 0.05(2)    |
| C76 | 0.058(15) | 0.07(2)   | 0.04(3) | -0.013(13) | -0.013(14) | 0.006(19)  |
| C77 | 0.051(14) | 0.042(19) | 0.01(3) | -0.012(12) | 0.004(13)  | 0.015(18)  |
| C78 | 0.038(13) | 0.05(2)   | 0.04(3) | -0.032(11) | -0.011(12) | -0.012(19) |
| C79 | 0.014(10) | 0.004(18) | 0.09(4) | -0.001(10) | -0.018(13) | 0.04(2)    |
| C80 | 0.059(15) | 0.05(3)   | 0.05(3) | -0.016(13) | -0.026(17) | -0.03(3)   |
| C81 | 0.065(15) | 0.09(3)   | 0.01(3) | 0.005(16)  | -0.026(14) | -0.04(3)   |
| C82 | 0.10(2)   | 0.17(5)   | 0.00(3) | -0.05(2)   | -0.031(19) | -0.07(4)   |
| C83 | 0.057(14) | 0.04(2)   | 0.05(3) | -0.011(12) | -0.039(17) | 0.01(3)    |
| C84 | 0.051(14) | 0.09(3)   | 0.02(3) | 0.017(14)  | -0.014(12) | 0.03(3)    |
| C85 | 0.025(11) | 0.026(17) | 0.05(3) | -0.01(1)   | 0.003(11)  | -0.017(19) |
| C86 | 0.026(12) | 0.05(2)   | 0.11(4) | -0.030(13) | 0.014(14)  | -0.07(2)   |
| C87 | 0.015(11) | 0.062(19) | 0.09(3) | 0.028(11)  | -0.021(12) | 0.016(18)  |
| C88 | 0.061(18) | 0.04(2)   | 0.18(5) | 0.036(15)  | -0.038(17) | -0.01(3)   |
| C89 | 0.027(11) | 0.05(2)   | 0.11(3) | 0.029(14)  | -0.029(14) | -0.06(2)   |
| C90 | 0.057(15) | 0.18(3)   | 0.01(3) | -0.044(17) | -0.007(13) | -0.03(2)   |
| C91 | 0.026(12) | 0.06(2)   | 0.06(3) | -0.008(12) | -0.025(13) | 0.04(2)    |
| C92 | 0.064(16) | 0.20(4)   | 0.06(4) | 0.10(2)    | 0.014(18)  | -0.03(3)   |
| C93 | 0.10(2)   | 0.17(4)   | 0.01(3) | -0.01(3)   | 0.019(18)  | -0.09(4)   |
| C94 | 0.049(19) | 0.11(4)   | 0.15(6) | -0.01(2)   | 0.00(2)    | 0.03(4)    |
| C95 | 0.057(19) | 0.14(4)   | 0.06(4) | -0.014(19) | -0.001(19) | 0.10(4)    |
| C96 | 0.065(14) | 0.012(19) | 0.02(3) | -0.011(11) | -0.014(14) | -0.01(2)   |
| C97 | 0.43(11)  | 0.22(7)   | 0.14(8) | 0.14(8)    | 0.18(8)    | 0.13(6)    |
| C98 | 0.36(8)   | 0.30(9)   | 0.18(8) | -0.25(7)   | -0.09(6)   | 0.20(7)    |
| C99 | 0.19(4)   | 0.05(3)   | 0.24(7) | 0.00(3)    | 0.09(4)    | 0.09(4)    |

|      |         |          |         |         |         |         |
|------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|
| C100 | 0.10(3) | 0.39(10) | 0.26(9) | 0.00(4) | 0.01(4) | 0.38(8) |
|------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|

**Verbindung: Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub>[HN(Et)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (47)**

|                                                  |                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                     | C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> Ga <sub>2</sub> I <sub>4</sub> N <sub>2</sub><br>(MRH38)                         |
| Molare Masse [g/mol]                             | 793.32                                                                                                          |
| Kristallsystem                                   | Kubisch                                                                                                         |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                 | 0.493 x 0.417 x 0.285                                                                                           |
| Temperatur [K]                                   | 200                                                                                                             |
| Wellenlänge                                      | Mo K $\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monochromator)                                                                 |
| Raumgruppe                                       | P $\bar{1}$                                                                                                     |
| Zelldimension [pm]                               | a = 8.172(16), b = 10.433(2), c = 12.042(2),<br>$\alpha$ = 86.79(3)°, $\beta$ = 83.22(3)°, $\gamma$ = 75.97(3)° |
| V [Å <sup>3</sup> ]                              | 988.6(3)                                                                                                        |
| Z                                                | 2                                                                                                               |
| $\rho$ (calcd.)[g/cm <sup>3</sup> ]              | 2.665                                                                                                           |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                        | 8.995                                                                                                           |
| F(000)                                           | 716.0                                                                                                           |
| 2 $\Theta_{\max}$ . [°]                          | 61.1                                                                                                            |
| Refl. gemessen                                   | 6436                                                                                                            |
| Refl. unabhängig                                 | 2930                                                                                                            |
| Refl. beobachtet                                 | 2300                                                                                                            |
| Indexbereich $h$                                 | -9 $\rightarrow$ 8                                                                                              |
| $k$                                              | -11 $\rightarrow$ 11                                                                                            |
| $l$                                              | -13 $\rightarrow$ 13                                                                                            |
| Daten/Parameter/Restraints                       | 3930/154/0                                                                                                      |
| GOOF                                             | 1.003                                                                                                           |
| Final $R$ [ $I > 2s(I)$ ]                        | 0.0794                                                                                                          |
| Final $w R_2$ [ $I > 2s(I)$ ]                    | 0.1895                                                                                                          |
| Final $R$ [alle Daten]                           | 0.0870                                                                                                          |
| Final $w R_2$ [alle Daten]                       | 0.1927                                                                                                          |
| max/min Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ] | 2.743/-4.038                                                                                                    |

| Atomic parameters |     |       |      |        |             |             |             |                     |
|-------------------|-----|-------|------|--------|-------------|-------------|-------------|---------------------|
| Atom              | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a         | y/b         | z/c         | U [Å <sup>2</sup> ] |
| I1                |     | 2i    | 1    |        | 0.40178(14) | 0.93293(10) | 0.81148(8)  |                     |
| I2                |     | 2i    | 1    |        | 0.84192(17) | 1.06044(10) | 0.80891(9)  |                     |
| I3                |     | 2i    | 1    |        | 0.82868(16) | 0.45229(9)  | 0.71838(8)  |                     |
| I4                |     | 2i    | 1    |        | 1.19231(15) | 0.65611(12) | 0.63188(8)  |                     |
| Ga1               |     | 2i    | 1    |        | 0.7277(2)   | 0.85331(14) | 0.81029(11) |                     |
| Ga2               |     | 2i    | 1    |        | 0.8707(2)   | 0.68729(14) | 0.67336(11) |                     |
| N1                |     | 2i    | 1    |        | 0.7304(18)  | 0.7902(13)  | 0.9728(10)  |                     |
| N2                |     | 2i    | 1    |        | 0.7937(18)  | 0.7157(13)  | 0.5165(11)  |                     |
| C1                |     | 2i    | 1    |        | 0.668(3)    | 0.6659(17)  | 0.9900(13)  |                     |
| H1A               |     | 2i    | 1    |        | 0.75590     | 0.59200     | 0.95590     | 0.0540              |
| H1B               |     | 2i    | 1    |        | 0.56570     | 0.67660     | 0.95010     | 0.0540              |
| C2                |     | 2i    | 1    |        | 0.623(3)    | 0.630(2)    | 1.1118(13)  |                     |
| H2A               |     | 2i    | 1    |        | 0.58270     | 0.54820     | 1.11630     | 0.0950              |
| H2B               |     | 2i    | 1    |        | 0.53410     | 0.70120     | 1.14610     | 0.0950              |
| H2C               |     | 2i    | 1    |        | 0.72420     | 0.61570     | 1.15160     | 0.0950              |
| C3                |     | 2i    | 1    |        | 0.890(3)    | 0.7807(16)  | 1.0234(13)  |                     |
| H3A               |     | 2i    | 1    |        | 0.87720     | 0.74360     | 1.10060     | 0.0530              |
| H3B               |     | 2i    | 1    |        | 0.90670     | 0.87090     | 1.02850     | 0.0530              |
| C4                |     | 2i    | 1    |        | 1.044(3)    | 0.6977(17)  | 0.9606(13)  |                     |
| H4A               |     | 2i    | 1    |        | 1.14360     | 0.69710     | 0.99850     | 0.0730              |
| H4B               |     | 2i    | 1    |        | 1.05830     | 0.73430     | 0.88440     | 0.0730              |
| H4C               |     | 2i    | 1    |        | 1.03020     | 0.60720     | 0.95770     | 0.0730              |
| C5                |     | 2i    | 1    |        | 0.615(2)    | 0.7249(16)  | 0.5179(11)  |                     |
| H5A               |     | 2i    | 1    |        | 0.55280     | 0.80390     | 0.56030     | 0.0450              |
| H5B               |     | 2i    | 1    |        | 0.58870     | 0.64670     | 0.55980     | 0.0450              |
| C6                |     | 2i    | 1    |        | 0.546(3)    | 0.7338(18)  | 0.4046(13)  |                     |
| H6A               |     | 2i    | 1    |        | 0.42360     | 0.73910     | 0.41610     | 0.0700              |
| H6B               |     | 2i    | 1    |        | 0.60330     | 0.65510     | 0.36210     | 0.0700              |
| H6C               |     | 2i    | 1    |        | 0.56610     | 0.81290     | 0.36290     | 0.0700              |
| C7                |     | 2i    | 1    |        | 0.860(3)    | 0.8249(17)  | 0.4472(11)  |                     |
| H7A               |     | 2i    | 1    |        | 0.98490     | 0.80710     | 0.44680     | 0.0530              |
| H7B               |     | 2i    | 1    |        | 0.83440     | 0.82470     | 0.36890     | 0.0530              |
| C8                |     | 2i    | 1    |        | 0.781(3)    | 0.9546(15)  | 0.4945(14)  |                     |
| H8A               |     | 2i    | 1    |        | 0.82460     | 1.02290     | 0.44950     | 0.0700              |
| H8B               |     | 2i    | 1    |        | 0.80830     | 0.95510     | 0.57150     | 0.0700              |
| H8C               |     | 2i    | 1    |        | 0.65790     | 0.97250     | 0.49390     | 0.0700              |
| H21               |     | 2i    | 1    |        | 0.835(19)   | 0.675(13)   | 0.483(11)   | 0.00(4)             |
| H22               |     | 2i    | 1    |        | 0.707(17)   | 0.847(13)   | 1.01(1)     | 0.00(3)             |

| Anisotropic displacement parameters, in Å <sup>2</sup> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Atom                                                   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
| I1                                                     | 0.0326(7)       | 0.0451(6)       | 0.0288(6)       | -0.0001(4)      | -0.0046(4)      | -0.0011(4)      |
| I2                                                     | 0.0579(9)       | 0.0361(6)       | 0.0417(6)       | -0.0181(5)      | -0.0105(5)      | 0.0020(4)       |
| I3                                                     | 0.0701(9)       | 0.0276(6)       | 0.0275(6)       | -0.0120(5)      | -0.0055(5)      | 0.0039(4)       |
| I4                                                     | 0.0310(8)       | 0.0583(7)       | 0.0362(6)       | -0.0030(5)      | -0.0022(4)      | 0.0043(5)       |
| Ga1                                                    | 0.0336(11)      | 0.0260(8)       | 0.0170(7)       | -0.0024(6)      | -0.0046(6)      | 0.0024(5)       |
| Ga2                                                    | 0.0330(11)      | 0.0255(8)       | 0.0174(7)       | -0.0004(6)      | -0.0036(6)      | 0.0024(5)       |
| N1                                                     | 0.045(9)        | 0.030(6)        | 0.022(6)        | 0.005(6)        | -0.004(5)       | -0.010(5)       |
| N2                                                     | 0.034(9)        | 0.022(6)        | 0.017(6)        | 0.001(5)        | 0.005(5)        | 0.001(5)        |
| C1                                                     | 0.057(13)       | 0.044(9)        | 0.031(8)        | -0.013(8)       | 0.007(7)        | 0.005(7)        |
| C2                                                     | 0.090(18)       | 0.062(12)       | 0.022(8)        | -0.002(11)      | 0.015(9)        | 0.015(7)        |
| C3                                                     | 0.064(13)       | 0.040(9)        | 0.026(8)        | 0.000(8)        | -0.020(8)       | 0.002(6)        |
| C4                                                     | 0.056(13)       | 0.05(1)         | 0.034(9)        | 0.000(9)        | -0.018(8)       | 0.011(7)        |
| C5                                                     | 0.052(13)       | 0.046(9)        | 0.013(6)        | -0.007(8)       | -0.009(6)       | 0.007(6)        |
| C6                                                     | 0.055(13)       | 0.052(10)       | 0.034(9)        | -0.007(9)       | -0.022(8)       | 0.007(7)        |
| C7                                                     | 0.062(13)       | 0.054(10)       | 0.013(7)        | -0.008(9)       | -0.006(7)       | 0.011(6)        |
| C8                                                     | 0.065(14)       | 0.029(8)        | 0.045(9)        | -0.015(8)       | -0.004(8)       | 0.008(7)        |

**Verbindung: PhCN<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GaCl<sub>2</sub> (49)**

|                                                  |                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                     | C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> GaN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub><br>(MRH36)                     |
| Molare Masse [g/mol]                             | 404.13                                                                                                          |
| Kristallsystem                                   | Triklin                                                                                                         |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                 | 0.271 x 0.231 x 0.231                                                                                           |
| Temperatur [K]                                   | 200                                                                                                             |
| Wellenlänge                                      | Mo K $\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monochromator)                                                                 |
| Raumgruppe                                       | P $\bar{1}$                                                                                                     |
| Zelldimension [pm]                               | a = 9.509(19), b = 9.529(19), c = 12.930(3),<br>$\alpha$ = 69.88(3)°, $\beta$ = 69.78(3)°, $\gamma$ = 71.42(3)° |
| V [Å <sup>3</sup> ]                              | 1005.3(3)                                                                                                       |
| Z                                                | 2                                                                                                               |
| $\rho$ (calcd.)[g/cm <sup>3</sup> ]              | 1.335                                                                                                           |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                        | 1.747                                                                                                           |
| F(000)                                           | 416.0                                                                                                           |
| 2 $\Theta_{\text{max}}$ [°]                      | 61.1                                                                                                            |
| Refl. gemessen                                   | 17280                                                                                                           |
| Refl. unabhängig                                 | 3335                                                                                                            |
| Refl. beobachtet                                 | 2424                                                                                                            |
| Indexbereich $h$                                 | -11 $\rightarrow$ 10                                                                                            |
| $k$                                              | -11 $\rightarrow$ 11                                                                                            |
| $l$                                              | -15 $\rightarrow$ 15                                                                                            |
| Daten/Parameter/Restraints                       | 3335/181/0                                                                                                      |
| GOOF                                             | 0.888                                                                                                           |
| Final $R$ [ $I > 2s(I)$ ]                        | 0.0392                                                                                                          |
| Final $w R_2$ [ $I > 2s(I)$ ]                    | 0.0911                                                                                                          |
| Final $R$ [alle Daten]                           | 0.0558                                                                                                          |
| Final $w R_2$ [alle Daten]                       | 0.0951                                                                                                          |
| max/min Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ] | 0.443/-0.694                                                                                                    |

| Atomic parameters |     |       |      |        |             |             |             |                     |
|-------------------|-----|-------|------|--------|-------------|-------------|-------------|---------------------|
| Atom              | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a         | y/b         | z/c         | U [Å <sup>2</sup> ] |
| Ga1               |     | 2i    | 1    |        | 0.67508(5)  | 0.82494(5)  | 0.24996(4)  |                     |
| N1                |     | 2i    | 1    |        | 0.4556(4)   | 0.8926(3)   | 0.3128(3)   |                     |
| N2                |     | 2i    | 1    |        | 0.6070(4)   | 1.0450(4)   | 0.1869(3)   |                     |
| Cl1               |     | 2i    | 1    |        | 0.75169(16) | 0.68401(14) | 0.13395(11) |                     |
| Cl2               |     | 2i    | 1    |        | 0.81608(15) | 0.74860(14) | 0.36605(11) |                     |
| Si4               |     | 2i    | 1    |        | 0.30545(17) | 0.80829(19) | 0.41002(10) |                     |
| Si5               |     | 2i    | 1    |        | 0.69108(19) | 1.19492(16) | 0.09005(10) |                     |
| C1                |     | 2i    | 1    |        | 0.0842(8)   | 1.4164(7)   | 0.2497(6)   |                     |
| H1A               |     | 2i    | 1    |        | -0.00080    | 1.50240     | 0.24950     | 0.1100              |
| C2                |     | 2i    | 1    |        | 0.8907(8)   | 1.1342(12)  | 0.1064(5)   |                     |
| H2A               |     | 2i    | 1    |        | 0.94210     | 1.03660     | 0.08630     | 0.1970              |
| H2B               |     | 2i    | 1    |        | 0.88690     | 1.12150     | 0.18570     | 0.1970              |
| H2C               |     | 2i    | 1    |        | 0.94800     | 1.21270     | 0.05560     | 0.1970              |
| C3                |     | 2i    | 1    |        | 0.5882(12)  | 1.3810(6)   | 0.1259(5)   |                     |
| H3A               |     | 2i    | 1    |        | 0.48410     | 1.41030     | 0.11590     | 0.1800              |
| H3B               |     | 2i    | 1    |        | 0.64430     | 1.46030     | 0.07530     | 0.1800              |
| H3C               |     | 2i    | 1    |        | 0.58180     | 1.37040     | 0.20540     | 0.1800              |
| C4                |     | 2i    | 1    |        | 0.3660(12)  | 0.6095(8)   | 0.3938(5)   |                     |
| H4A               |     | 2i    | 1    |        | 0.46390     | 0.55820     | 0.41380     | 0.1900              |
| H4B               |     | 2i    | 1    |        | 0.37880     | 0.61300     | 0.31450     | 0.1900              |
| H4C               |     | 2i    | 1    |        | 0.28730     | 0.55250     | 0.44470     | 0.1900              |
| C5                |     | 2i    | 1    |        | 0.1186(7)   | 0.9109(12)  | 0.3746(5)   |                     |
| H5A               |     | 2i    | 1    |        | 0.08950     | 1.01480     | 0.38430     | 0.1850              |
| H5B               |     | 2i    | 1    |        | 0.03900     | 0.85510     | 0.42570     | 0.1850              |
| H5C               |     | 2i    | 1    |        | 0.12900     | 0.91670     | 0.29520     | 0.1850              |
| C6                |     | 2i    | 1    |        | 0.2976(7)   | 0.8101(8)   | 0.5550(4)   |                     |
| H6A               |     | 2i    | 1    |        | 0.39640     | 0.75340     | 0.57200     | 0.1160              |
| H6B               |     | 2i    | 1    |        | 0.21550     | 0.76140     | 0.61140     | 0.1160              |
| H6C               |     | 2i    | 1    |        | 0.27670     | 0.91630     | 0.55810     | 0.1160              |
| C7                |     | 2i    | 1    |        | 0.4654(4)   | 1.0348(4)   | 0.2500(3)   |                     |
| C8                |     | 2i    | 1    |        | 0.3324(5)   | 1.1679(5)   | 0.2497(4)   |                     |
| C9                |     | 2i    | 1    |        | 0.2724(6)   | 1.2332(6)   | 0.3407(4)   |                     |
| H9A               |     | 2i    | 1    |        | 0.31600     | 1.19210     | 0.40390     | 0.0690              |
| C10               |     | 2i    | 1    |        | 0.2658(6)   | 1.2278(5)   | 0.1594(4)   |                     |
| H10A              |     | 2i    | 1    |        | 0.30630     | 1.18370     | 0.09650     | 0.0700              |
| C11               |     | 2i    | 1    |        | 0.1489(7)   | 1.3584(7)   | 0.3398(5)   |                     |
| H11A              |     | 2i    | 1    |        | 0.10880     | 1.40440     | 0.40180     | 0.0940              |
| C12               |     | 2i    | 1    |        | 0.1409(7)   | 1.3513(6)   | 0.1601(5)   |                     |

|      |    |   |           |           |            |        |
|------|----|---|-----------|-----------|------------|--------|
| H12A | 2i | 1 | 0.09460   | 1.39100   | 0.09850    | 0.0940 |
| C13  | 2i | 1 | 0.6916(8) | 1.2019(7) | -0.0554(4) |        |
| H13A | 2i | 1 | 0.58570   | 1.23610   | -0.06240   | 0.1140 |
| H13B | 2i | 1 | 0.73650   | 1.09940   | -0.06830   | 0.1140 |
| H13C | 2i | 1 | 0.75270   | 1.27390   | -0.11240   | 0.1140 |

| Anisotropic displacement parameters, in Å <sup>2</sup> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Atom                                                   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
| Ga1                                                    | 0.0334(2)       | 0.0348(2)       | 0.0365(2)       | 0.00511(17)     | -0.01662(19)    | -0.01467(17)    |
| N1                                                     | 0.0369(19)      | 0.0342(17)      | 0.0359(17)      | -0.0073(15)     | -0.0106(15)     | -0.0062(14)     |
| N2                                                     | 0.0326(19)      | 0.0380(17)      | 0.0346(16)      | -0.0064(15)     | -0.0082(15)     | -0.0080(14)     |
| Cl1                                                    | 0.0679(8)       | 0.0713(7)       | 0.0686(7)       | 0.0178(6)       | -0.0367(7)      | -0.0478(6)      |
| Cl2                                                    | 0.0703(8)       | 0.0696(7)       | 0.0703(8)       | 0.0177(6)       | -0.0504(7)      | -0.0356(6)      |
| Si4                                                    | 0.0694(10)      | 0.0995(11)      | 0.0322(6)       | -0.0581(9)      | -0.0037(6)      | -0.0100(6)      |
| Si5                                                    | 0.0987(12)      | 0.0699(9)       | 0.0318(6)       | -0.0581(9)      | -0.0122(7)      | -0.0010(6)      |
| C1                                                     | 0.085(4)        | 0.091(4)        | 0.108(5)        | 0.059(3)        | -0.067(4)       | -0.068(4)       |
| C2                                                     | 0.106(6)        | 0.270(11)       | 0.060(4)        | -0.141(7)       | 0.004(3)        | -0.030(5)       |
| C3                                                     | 0.272(11)       | 0.059(3)        | 0.056(3)        | -0.090(5)       | -0.044(5)       | 0.001(3)        |
| C4                                                     | 0.263(11)       | 0.097(5)        | 0.060(4)        | -0.132(7)       | -0.033(5)       | 0.007(3)        |
| C5                                                     | 0.061(4)        | 0.277(11)       | 0.057(4)        | -0.096(6)       | 0.000(3)        | -0.035(5)       |
| C6                                                     | 0.085(4)        | 0.122(5)        | 0.037(3)        | -0.058(4)       | -0.007(3)       | -0.012(3)       |
| C7                                                     | 0.032(2)        | 0.0346(19)      | 0.0286(17)      | -0.0019(16)     | -0.0121(17)     | -0.0117(16)     |
| C8                                                     | 0.041(2)        | 0.040(2)        | 0.044(2)        | 0.0087(17)      | -0.0211(19)     | -0.0187(17)     |
| C9                                                     | 0.056(3)        | 0.065(3)        | 0.055(3)        | 0.022(2)        | -0.033(3)       | -0.035(2)       |
| C10                                                    | 0.060(3)        | 0.059(3)        | 0.057(3)        | 0.021(2)        | -0.035(3)       | -0.031(2)       |
| C11                                                    | 0.071(4)        | 0.084(4)        | 0.085(4)        | 0.044(3)        | -0.043(3)       | -0.061(3)       |
| C12                                                    | 0.082(4)        | 0.074(3)        | 0.084(4)        | 0.042(3)        | -0.061(4)       | -0.041(3)       |
| C13                                                    | 0.119(5)        | 0.082(4)        | 0.039(3)        | -0.053(4)       | -0.017(3)       | -0.005(2)       |

**Verbindung: Ga<sub>2</sub>I<sub>2</sub>[PhCN<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (50)**

|                                                  |                                                                                                                   |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                     | C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> Ga <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>4</sub><br>(MRH39)          |
| Molare Masse [g/mol]                             | 920.27                                                                                                            |
| Kristallsystem                                   | Triklin                                                                                                           |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                 | 0.377 x 0.960 x 0.091                                                                                             |
| Temperatur [K]                                   | 200                                                                                                               |
| Wellenlänge                                      | Mo K $\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monochromator)                                                                   |
| Raumgruppe                                       | P $\bar{1}$                                                                                                       |
| Zelldimension [pm]                               | a = 9.677(19), b = 12.722(3), c = 18.152(4),<br>$\alpha$ = 94.97(3)°, $\beta$ = 105.39(3)°, $\gamma$ = 112.08(3)° |
| V [Å <sup>3</sup> ]                              | 1952.6(7)                                                                                                         |
| Z                                                | 2                                                                                                                 |
| $\rho$ (calcd.)[g/cm <sup>3</sup> ]              | 1.565                                                                                                             |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                        | 3.104                                                                                                             |
| F(000)                                           | 908.0                                                                                                             |
| 2 $\Theta_{\max}$ . [°]                          | 60.9                                                                                                              |
| Refl. gemessen                                   | 14201                                                                                                             |
| Refl. unabhängig                                 | 6475                                                                                                              |
| Refl. beobachtet                                 | 1546                                                                                                              |
| Indexbereich $h$                                 | -11 $\rightarrow$ 11                                                                                              |
| $k$                                              | -15 $\rightarrow$ 15                                                                                              |
| $l$                                              | -21 $\rightarrow$ 21                                                                                              |
| Daten/Parameter/Restraints                       | 6475/343/0                                                                                                        |
| GOOF                                             | 0.888                                                                                                             |
| Final $R$ [ $I > 2s(I)$ ]                        | 0.0334                                                                                                            |
| Final $w R_2$ [ $I > 2s(I)$ ]                    | 0.0770                                                                                                            |
| Final $R$ [alle Daten]                           | 0.0519                                                                                                            |
| Final $w R_2$ [alle Daten]                       | 0.0803                                                                                                            |
| max/min Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ] | 1.243/-0.781                                                                                                      |

| Atomic parameters |     |       |      |        |             |             |            |                     |
|-------------------|-----|-------|------|--------|-------------|-------------|------------|---------------------|
| Atom              | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a         | y/b         | z/c        | U [Å <sup>2</sup> ] |
| I1                |     | 2i    | 1    |        | 0.38799(4)  | 0.66000(3)  | 0.39080(2) |                     |
| I2                |     | 2i    | 1    |        | 0.33739(4)  | 0.84007(3)  | 0.10924(2) |                     |
| Ga1               |     | 2i    | 1    |        | 0.48927(6)  | 0.66087(4)  | 0.27389(3) |                     |
| Ga2               |     | 2i    | 1    |        | 0.55451(6)  | 0.83914(5)  | 0.22610(3) |                     |
| Si2               |     | 2i    | 1    |        | 0.22139(15) | 0.44095(12) | 0.11319(7) |                     |
| Si4               |     | 2i    | 1    |        | 0.66721(16) | 1.05906(12) | 0.38685(7) |                     |
| Si1               |     | 2i    | 1    |        | 0.79986(17) | 0.58870(14) | 0.35412(9) |                     |
| Si3               |     | 2i    | 1    |        | 0.85711(18) | 0.91169(14) | 0.14586(9) |                     |
| N1                |     | 2i    | 1    |        | 0.6209(4)   | 0.5718(4)   | 0.2880(2)  |                     |
| N2                |     | 2i    | 1    |        | 0.3812(4)   | 0.5072(3)   | 0.1998(2)  |                     |
| N3                |     | 2i    | 1    |        | 0.7611(4)   | 0.9276(4)   | 0.2125(2)  |                     |
| N4                |     | 2i    | 1    |        | 0.6736(4)   | 0.9926(3)   | 0.2999(2)  |                     |
| C1                |     | 2i    | 1    |        | 0.5289(5)   | 0.3852(4)   | 0.1968(3)  |                     |
| C2                |     | 2i    | 1    |        | 0.4780(6)   | 0.2840(5)   | 0.2245(3)  |                     |
| H2A               |     | 2i    | 1    |        | 0.43240     | 0.28070     | 0.26510    | 0.0390              |
| C3                |     | 2i    | 1    |        | 0.4937(6)   | 0.1879(5)   | 0.1929(3)  |                     |
| H3A               |     | 2i    | 1    |        | 0.46000     | 0.11860     | 0.21210    | 0.0450              |
| C4                |     | 2i    | 1    |        | 0.5577(6)   | 0.1927(5)   | 0.1341(3)  |                     |
| H4A               |     | 2i    | 1    |        | 0.56820     | 0.12640     | 0.11270    | 0.0440              |
| C5                |     | 2i    | 1    |        | 0.6070(7)   | 0.2917(5)   | 0.1055(3)  |                     |
| H5A               |     | 2i    | 1    |        | 0.65060     | 0.29370     | 0.06430    | 0.0510              |
| C6                |     | 2i    | 1    |        | 0.5932(6)   | 0.3875(5)   | 0.1367(3)  |                     |
| H6A               |     | 2i    | 1    |        | 0.62790     | 0.45640     | 0.11710    | 0.0430              |
| C7                |     | 2i    | 1    |        | 0.5104(5)   | 0.4882(4)   | 0.2288(2)  |                     |
| C8                |     | 2i    | 1    |        | 0.9036(7)   | 0.5182(7)   | 0.3115(4)  |                     |
| H8A               |     | 2i    | 1    |        | 0.84000     | 0.43420     | 0.29640    | 0.0990              |
| H8B               |     | 2i    | 1    |        | 1.00550     | 0.53440     | 0.35010    | 0.0990              |
| H8C               |     | 2i    | 1    |        | 0.92070     | 0.54830     | 0.26530    | 0.0990              |
| C9                |     | 2i    | 1    |        | 0.7579(9)   | 0.5264(7)   | 0.4384(4)  |                     |
| H9A               |     | 2i    | 1    |        | 0.69800     | 0.44210     | 0.42160    | 0.1000              |
| H9B               |     | 2i    | 1    |        | 0.69630     | 0.56020     | 0.45880    | 0.1000              |
| H9C               |     | 2i    | 1    |        | 0.85740     | 0.54380     | 0.47950    | 0.1000              |
| C10               |     | 2i    | 1    |        | 0.9132(8)   | 0.7474(7)   | 0.3839(5)  |                     |
| H10A              |     | 2i    | 1    |        | 0.93390     | 0.77890     | 0.33860    | 0.1180              |
| H10B              |     | 2i    | 1    |        | 1.01340     | 0.76550     | 0.42450    | 0.1180              |
| H10C              |     | 2i    | 1    |        | 0.85260     | 0.78210     | 0.40440    | 0.1180              |
| C11               |     | 2i    | 1    |        | 0.1413(7)   | 0.2808(5)   | 0.0932(3)  |                     |
| H11A              |     | 2i    | 1    |        | 0.10640     | 0.25240     | 0.13650    | 0.0680              |

|      |    |   |            |           |           |        |
|------|----|---|------------|-----------|-----------|--------|
| H11B | 2i | 1 | 0.22340    | 0.25620   | 0.08780   | 0.0680 |
| H11C | 2i | 1 | 0.05170    | 0.24890   | 0.04460   | 0.0680 |
| C12  | 2i | 1 | 0.2885(7)  | 0.4974(5) | 0.0323(3) |        |
| H12A | 2i | 1 | 0.33060    | 0.58230   | 0.04390   | 0.0580 |
| H12B | 2i | 1 | 0.19950    | 0.46630   | -0.01640  | 0.0580 |
| H12C | 2i | 1 | 0.37100    | 0.47350   | 0.02670   | 0.0580 |
| C13  | 2i | 1 | 0.0698(7)  | 0.4881(6) | 0.1262(4) |        |
| H13A | 2i | 1 | 0.03500    | 0.45780   | 0.16910   | 0.0770 |
| H13B | 2i | 1 | -0.02030   | 0.45860   | 0.07790   | 0.0770 |
| H13C | 2i | 1 | 0.11390    | 0.57300   | 0.13860   | 0.0770 |
| C14  | 2i | 1 | 0.9461(5)  | 1.1149(4) | 0.3033(3) |        |
| C15  | 2i | 1 | 1.0685(6)  | 1.1125(5) | 0.3636(3) |        |
| H15A | 2i | 1 | 1.05430    | 1.04390   | 0.38360   | 0.0430 |
| C16  | 2i | 1 | 1.2102(6)  | 1.2089(5) | 0.3946(3) |        |
| H16A | 2i | 1 | 1.29250    | 1.20640   | 0.43580   | 0.0500 |
| C17  | 2i | 1 | 1.2326(6)  | 1.3084(5) | 0.3659(3) |        |
| H17A | 2i | 1 | 1.33070    | 1.37410   | 0.38670   | 0.0430 |
| C18  | 2i | 1 | 1.1136(6)  | 1.3125(5) | 0.3075(3) |        |
| H18A | 2i | 1 | 1.12870    | 1.38180   | 0.28840   | 0.0470 |
| C19  | 2i | 1 | 0.9707(6)  | 1.2162(4) | 0.2758(3) |        |
| H19A | 2i | 1 | 0.88910    | 1.22000   | 0.23480   | 0.0400 |
| C20  | 2i | 1 | 0.7921(5)  | 1.0113(4) | 0.2712(3) |        |
| C21  | 2i | 1 | 1.0729(7)  | 0.9801(7) | 0.1882(4) |        |
| H21A | 2i | 1 | 1.10880    | 1.06420   | 0.20350   | 0.1030 |
| H21B | 2i | 1 | 1.11950    | 0.96310   | 0.14940   | 0.1030 |
| H21C | 2i | 1 | 1.10550    | 0.94940   | 0.23430   | 0.1030 |
| C22  | 2i | 1 | 0.7938(8)  | 0.9720(7) | 0.0608(4) |        |
| H22A | 2i | 1 | 0.83320    | 1.05630   | 0.07700   | 0.1010 |
| H22B | 2i | 1 | 0.67850    | 0.93770   | 0.03990   | 0.1010 |
| H22C | 2i | 1 | 0.83630    | 0.95410   | 0.02040   | 0.1010 |
| C23  | 2i | 1 | 0.7829(10) | 0.7516(7) | 0.1157(5) |        |
| H23A | 2i | 1 | 0.81680    | 0.71990   | 0.16100   | 0.1180 |
| H23B | 2i | 1 | 0.82540    | 0.73350   | 0.07530   | 0.1180 |
| H23C | 2i | 1 | 0.66760    | 0.71710   | 0.09480   | 0.1180 |
| C24  | 2i | 1 | 0.7666(8)  | 1.2185(5) | 0.4065(3) |        |
| H24A | 2i | 1 | 0.71690    | 1.24700   | 0.36320   | 0.0680 |
| H24B | 2i | 1 | 0.87810    | 1.24230   | 0.41160   | 0.0680 |
| H24C | 2i | 1 | 0.75760    | 1.25100   | 0.45510   | 0.0680 |
| C25  | 2i | 1 | 0.7589(7)  | 1.0025(5) | 0.4680(3) |        |
| H25A | 2i | 1 | 0.87130    | 1.02820   | 0.47470   | 0.0600 |

|      |    |   |           |           |           |        |
|------|----|---|-----------|-----------|-----------|--------|
| H25B | 2i | 1 | 0.70750   | 0.91760   | 0.45580   | 0.0600 |
| H25C | 2i | 1 | 0.74620   | 1.03190   | 0.51640   | 0.0600 |
| C26  | 2i | 1 | 0.4550(7) | 1.0111(6) | 0.3732(3) |        |
| H26A | 2i | 1 | 0.40760   | 1.04140   | 0.33030   | 0.0730 |
| H26B | 2i | 1 | 0.44160   | 1.04030   | 0.42140   | 0.0730 |
| H26C | 2i | 1 | 0.40330   | 0.92610   | 0.36070   | 0.0730 |

|     |          |          |          |          |          |           |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| C19 | 0.036(3) | 0.020(3) | 0.035(3) | 0.008(2) | 0.006(2) | 0.006(2)  |
| C20 | 0.029(3) | 0.021(3) | 0.023(2) | 0.012(2) | 0.006(2) | 0.007(2)  |
| C21 | 0.046(4) | 0.088(6) | 0.074(5) | 0.028(4) | 0.029(3) | -0.007(4) |
| C22 | 0.071(5) | 0.079(6) | 0.036(3) | 0.010(4) | 0.021(3) | 0.015(4)  |
| C23 | 0.104(6) | 0.048(5) | 0.088(5) | 0.024(5) | 0.058(5) | -0.011(4) |
| C24 | 0.072(4) | 0.032(4) | 0.034(3) | 0.024(3) | 0.017(3) | 0.001(3)  |
| C25 | 0.051(3) | 0.039(4) | 0.029(3) | 0.018(3) | 0.010(2) | 0.012(3)  |
| C26 | 0.047(3) | 0.065(5) | 0.049(3) | 0.032(3) | 0.027(3) | 0.010(3)  |

| Anisotropic displacement parameters, in Å <sup>2</sup> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Atom                                                   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
| I1                                                     | 0.0435(2)       | 0.0343(2)       | 0.03811(19)     | 0.00672(17)     | 0.02032(16)     | 0.00339(16)     |
| I2                                                     | 0.0407(2)       | 0.0342(2)       | 0.03869(19)     | 0.01989(17)     | -0.00359(15)    | 0.00339(16)     |
| Ga1                                                    | 0.0232(3)       | 0.0183(3)       | 0.0250(3)       | 0.0077(2)       | 0.0045(2)       | 0.0031(2)       |
| Ga2                                                    | 0.0232(3)       | 0.0182(3)       | 0.0246(3)       | 0.0072(2)       | 0.0057(2)       | 0.0028(2)       |
| Si2                                                    | 0.0221(7)       | 0.0245(9)       | 0.0245(6)       | 0.0055(6)       | -0.0012(5)      | 0.0023(6)       |
| Si4                                                    | 0.0337(7)       | 0.0258(9)       | 0.0246(6)       | 0.0145(6)       | 0.0101(6)       | 0.0037(6)       |
| Si1                                                    | 0.0294(8)       | 0.0345(10)      | 0.0382(8)       | 0.0160(7)       | -0.0083(6)      | -0.0038(7)      |
| Si3                                                    | 0.0384(8)       | 0.0329(10)      | 0.0375(8)       | 0.0073(7)       | 0.0195(7)       | -0.0036(7)      |
| N1                                                     | 0.022(2)        | 0.023(3)        | 0.029(2)        | 0.0086(18)      | -0.0025(16)     | -0.0014(19)     |
| N2                                                     | 0.024(2)        | 0.019(2)        | 0.0246(19)      | 0.0086(18)      | 0.0054(16)      | 0.0032(18)      |
| N3                                                     | 0.028(2)        | 0.025(3)        | 0.027(2)        | 0.0093(19)      | 0.0083(17)      | 0.0037(19)      |
| N4                                                     | 0.024(2)        | 0.021(2)        | 0.0256(19)      | 0.0092(18)      | 0.0087(16)      | 0.0073(18)      |
| C1                                                     | 0.023(2)        | 0.021(3)        | 0.023(2)        | 0.009(2)        | 0.0038(18)      | 0.004(2)        |
| C2                                                     | 0.040(3)        | 0.023(3)        | 0.035(3)        | 0.013(3)        | 0.013(2)        | 0.006(2)        |
| C3                                                     | 0.045(3)        | 0.025(3)        | 0.044(3)        | 0.017(3)        | 0.011(3)        | 0.012(3)        |
| C4                                                     | 0.043(3)        | 0.025(3)        | 0.038(3)        | 0.017(3)        | 0.005(2)        | -0.004(2)       |
| C5                                                     | 0.051(3)        | 0.042(4)        | 0.038(3)        | 0.022(3)        | 0.018(3)        | 0.002(3)        |
| C6                                                     | 0.045(3)        | 0.031(4)        | 0.038(3)        | 0.017(3)        | 0.020(2)        | 0.009(3)        |
| C7                                                     | 0.023(2)        | 0.020(3)        | 0.022(2)        | 0.006(2)        | 0.0073(19)      | 0.007(2)        |
| C8                                                     | 0.037(3)        | 0.078(6)        | 0.072(4)        | 0.029(4)        | -0.001(3)       | -0.005(4)       |
| C9                                                     | 0.089(5)        | 0.076(6)        | 0.039(3)        | 0.053(5)        | 0.001(3)        | 0.011(4)        |
| C10                                                    | 0.047(4)        | 0.045(5)        | 0.094(6)        | 0.001(3)        | -0.022(4)       | -0.003(4)       |
| C11                                                    | 0.042(3)        | 0.026(4)        | 0.039(3)        | -0.003(3)       | -0.006(2)       | 0.000(3)        |
| C12                                                    | 0.050(3)        | 0.036(4)        | 0.027(3)        | 0.019(3)        | 0.006(2)        | 0.007(3)        |
| C13                                                    | 0.033(3)        | 0.075(5)        | 0.049(3)        | 0.029(3)        | 0.007(3)        | 0.015(3)        |
| C14                                                    | 0.028(3)        | 0.022(3)        | 0.023(2)        | 0.010(2)        | 0.0059(19)      | 0.002(2)        |
| C15                                                    | 0.032(3)        | 0.030(3)        | 0.039(3)        | 0.013(3)        | 0.002(2)        | 0.010(3)        |
| C16                                                    | 0.029(3)        | 0.042(4)        | 0.038(3)        | 0.007(3)        | -0.005(2)       | 0.002(3)        |
| C17                                                    | 0.027(3)        | 0.029(3)        | 0.040(3)        | 0.003(2)        | 0.007(2)        | -0.001(3)       |
| C18                                                    | 0.042(3)        | 0.024(3)        | 0.049(3)        | 0.009(3)        | 0.016(3)        | 0.012(3)        |

**Verbindung: Ga<sub>2</sub>[PhCN<sub>2</sub>(Et)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> (52)**

|                                                  |                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                     | C <sub>66</sub> H <sub>90</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>12</sub><br>(MRH48)                                      |
| Molare Masse [g/mol]                             | 1190.94                                                                                                         |
| Kristallsystem                                   | Triklin                                                                                                         |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                 | 0.228 x 0.194 x 0.157                                                                                           |
| Temperatur [K]                                   | 200                                                                                                             |
| Wellenlänge                                      | Mo K $\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monochromator)                                                                 |
| Raumgruppe                                       | P1                                                                                                              |
| Zelldimension [pm]                               | a = 11.797(2), b = 12.001(2), c = 14.072(3),<br>$\alpha$ = 69.39(3)°, $\beta$ = 83.94(3)°, $\gamma$ = 76.54(3)° |
| V [Å <sup>3</sup> ]                              | 1812.9(6)                                                                                                       |
| Z                                                | 1                                                                                                               |
| $\rho$ (calcd.)[g/cm <sup>3</sup> ]              | 1.091                                                                                                           |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                        | 0.786                                                                                                           |
| F(000)                                           | 632.0                                                                                                           |
| 2 $\Theta_{\text{max}}$ [°]                      | 56.3                                                                                                            |
| Refl. gemessen                                   | 14638                                                                                                           |
| Refl. unabhängig                                 | 12108                                                                                                           |
| Refl. beobachtet                                 | 5833                                                                                                            |
| Indexbereich $h$                                 | -14 $\rightarrow$ 14                                                                                            |
| $k$                                              | -14 $\rightarrow$ 13                                                                                            |
| $l$                                              | -17 $\rightarrow$ 17                                                                                            |
| Daten/Parameter/Restraints                       | 12108/722/5                                                                                                     |
| GOOF                                             | 0.746                                                                                                           |
| Final $R$ [ $I > 2s(I)$ ]                        | 0.0536                                                                                                          |
| Final $w R_2$ [ $I > 2s(I)$ ]                    | 0.1102                                                                                                          |
| Final $R$ [alle Daten]                           | 0.1112                                                                                                          |
| Final $w R_2$ [alle Daten]                       | 0.1243                                                                                                          |
| max/min Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ] | 0.564/-0.633                                                                                                    |

| Atomic parameters |     |       |      |        |            |             |             |                     |
|-------------------|-----|-------|------|--------|------------|-------------|-------------|---------------------|
| Atom              | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a        | y/b         | z/c         | U [Å <sup>2</sup> ] |
| Ga1               |     | 1a    | 1    |        | 0.87693(9) | 0.91778(11) | 0.13748(8)  |                     |
| Ga2               |     | 1a    | 1    |        | 0.97514(9) | 0.78785(11) | 0.33962(7)  |                     |
| N10               |     | 1a    | 1    |        | 1.0170(9)  | 0.7951(12)  | 0.1935(7)   |                     |
| N9                |     | 1a    | 1    |        | 0.8431(12) | 0.9065(15)  | 0.2684(10)  |                     |
| N8                |     | 1a    | 1    |        | 1.0731(10) | 0.8635(13)  | 0.3826(8)   |                     |
| N7                |     | 1a    | 1    |        | 0.7723(12) | 0.8494(13)  | 0.0955(10)  |                     |
| N11               |     | 1a    | 1    |        | 0.8777(10) | 1.0824(11)  | 0.0684(8)   |                     |
| N6                |     | 1a    | 1    |        | 1.2059(12) | 0.8830(13)  | 0.4784(10)  |                     |
| N5                |     | 1a    | 1    |        | 0.6363(12) | 0.8243(17)  | -0.0063(9)  |                     |
| N12               |     | 1a    | 1    |        | 0.9724(11) | 0.6299(13)  | 0.4050(9)   |                     |
| N4                |     | 1a    | 1    |        | 0.9228(14) | 0.4403(16)  | 0.4982(12)  |                     |
| N3                |     | 1a    | 1    |        | 1.1973(9)  | 0.6559(14)  | 0.1994(10)  |                     |
| N2                |     | 1a    | 1    |        | 0.9236(13) | 1.2730(15)  | -0.0247(9)  |                     |
| N1                |     | 1a    | 1    |        | 0.6656(13) | 1.0442(16)  | 0.2827(10)  |                     |
| C1                |     | 1a    | 1    |        | 0.5966(15) | 0.632(2)    | 0.5565(11)  |                     |
| H1A               |     | 1a    | 1    |        | 0.55970    | 0.61260     | 0.62190     | 0.0520              |
| C2                |     | 1a    | 1    |        | 1.2753(17) | 1.061(2)    | -0.0686(18) |                     |
| H2A               |     | 1a    | 1    |        | 1.31990    | 1.07580     | -0.13040    | 0.0980              |
| C3                |     | 1a    | 1    |        | 1.2129(18) | 0.899(2)    | 0.5768(15)  |                     |
| H3A               |     | 1a    | 1    |        | 1.17300    | 0.83980     | 0.62880     | 0.0940              |
| H3B               |     | 1a    | 1    |        | 1.16750    | 0.98140     | 0.57190     | 0.0940              |
| C4                |     | 1a    | 1    |        | 0.8032(18) | 1.325(2)    | -0.0325(16) |                     |
| H4A               |     | 1a    | 1    |        | 0.77480    | 1.34780     | 0.02850     | 0.0640              |
| H4B               |     | 1a    | 1    |        | 0.76010    | 1.26520     | -0.03560    | 0.0640              |
| C5                |     | 1a    | 1    |        | 0.785(2)   | 0.960(2)    | 0.6231(12)  |                     |
| H5A               |     | 1a    | 1    |        | 0.78370    | 0.96110     | 0.69040     | 0.1090              |
| C6                |     | 1a    | 1    |        | 1.0541(14) | 0.7418(18)  | -0.1473(11) |                     |
| H6A               |     | 1a    | 1    |        | 1.04190    | 0.74330     | -0.21350    | 0.0580              |
| C7                |     | 1a    | 1    |        | 0.677(2)   | 0.602(3)    | 0.111(2)    |                     |
| H7A               |     | 1a    | 1    |        | 0.64560    | 0.54940     | 0.17320     | 0.1700              |
| H7B               |     | 1a    | 1    |        | 0.75670    | 0.60530     | 0.12160     | 0.1700              |
| H7C               |     | 1a    | 1    |        | 0.67720    | 0.57030     | 0.05560     | 0.1700              |
| C8                |     | 1a    | 1    |        | 1.231(2)   | 0.435(2)    | 0.2436(18)  |                     |
| H8A               |     | 1a    | 1    |        | 1.27320    | 0.36550     | 0.22410     | 0.1390              |
| H8B               |     | 1a    | 1    |        | 1.14660    | 0.43890     | 0.24440     | 0.1390              |
| H8C               |     | 1a    | 1    |        | 1.25370    | 0.42530     | 0.31150     | 0.1390              |
| C9                |     | 1a    | 1    |        | 0.854(2)   | 0.367(2)    | 0.4750(14)  |                     |
| H9A               |     | 1a    | 1    |        | 0.77040    | 0.39930     | 0.48430     | 0.0650              |

|      |    |   |            |            |             |        |
|------|----|---|------------|------------|-------------|--------|
| H9B  | 1a | 1 | 0.87430    | 0.28210    | 0.52210     | 0.0650 |
| C10  | 1a | 1 | 1.2586(18) | 0.551(2)   | 0.1680(16)  |        |
| H10A | 1a | 1 | 1.34380    | 0.54620    | 0.16480     | 0.0700 |
| H10B | 1a | 1 | 1.23370    | 0.56240    | 0.09970     | 0.0700 |
| C11  | 1a | 1 | 1.1372(16) | 0.801(2)   | -0.1279(14) |        |
| H11A | 1a | 1 | 1.18670    | 0.84150    | -0.17950    | 0.0680 |
| C12  | 1a | 1 | 0.9932(19) | 1.349(2)   | -0.0002(18) |        |
| H12A | 1a | 1 | 1.07630    | 1.32010    | -0.01620    | 0.0740 |
| H12B | 1a | 1 | 0.96930    | 1.43380    | -0.04640    | 0.0740 |
| C13  | 1a | 1 | 0.998(2)   | 0.687(2)   | -0.0695(19) |        |
| H13A | 1a | 1 | 0.95000    | 0.64080    | -0.08220    | 0.0940 |
| C14  | 1a | 1 | 0.6047(16) | 1.149(2)   | 0.3097(15)  |        |
| H14A | 1a | 1 | 0.62830    | 1.13660    | 0.37860     | 0.0670 |
| H14B | 1a | 1 | 0.52020    | 1.14950    | 0.31360     | 0.0670 |
| C15  | 1a | 1 | 0.714(2)   | 0.907(3)   | 0.6028(16)  |        |
| H15A | 1a | 1 | 0.67210    | 0.85960    | 0.65780     | 0.0870 |
| C16  | 1a | 1 | 1.1395(15) | 0.793(2)   | -0.0291(13) |        |
| H16A | 1a | 1 | 1.19450    | 0.83050    | -0.01400    | 0.0490 |
| C17  | 1a | 1 | 0.8702(15) | 1.0213(15) | 0.5487(11)  |        |
| H17A | 1a | 1 | 0.92970    | 1.05210    | 0.56540     | 0.0430 |
| C18  | 1a | 1 | 1.2325(11) | 0.6593(18) | 0.2903(12)  |        |
| H18A | 1a | 1 | 1.19880    | 0.59930    | 0.34750     | 0.0580 |
| H18B | 1a | 1 | 1.19820    | 0.74090    | 0.29470     | 0.0580 |
| C19  | 1a | 1 | 0.8800(19) | 0.370(2)   | 0.3634(17)  |        |
| H19A | 1a | 1 | 0.82820    | 0.32650    | 0.34660     | 0.1110 |
| H19B | 1a | 1 | 0.96130    | 0.32960    | 0.35620     | 0.1110 |
| H19C | 1a | 1 | 0.86650    | 0.45420    | 0.31730     | 0.1110 |
| C20  | 1a | 1 | 0.4945(16) | 1.077(3)   | 0.1740(13)  |        |
| H20A | 1a | 1 | 0.47250    | 1.07770    | 0.10840     | 0.1170 |
| H20B | 1a | 1 | 0.46640    | 1.15780    | 0.17950     | 0.1170 |
| H20C | 1a | 1 | 0.45950    | 1.01720    | 0.22900     | 0.1170 |
| C21  | 1a | 1 | 1.3303(17) | 0.994(2)   | 0.0125(17)  |        |
| H21A | 1a | 1 | 1.41130    | 0.96030    | 0.00950     | 0.0610 |
| C22  | 1a | 1 | 1.245(2)   | 0.978(3)   | 0.3873(17)  |        |
| H22A | 1a | 1 | 1.32530    | 0.98120    | 0.39910     | 0.0700 |
| H22B | 1a | 1 | 1.24960    | 0.94960    | 0.32840     | 0.0700 |
| C23  | 1a | 1 | 0.5958(18) | 0.730(2)   | 0.3783(15)  |        |
| H23A | 1a | 1 | 0.55310    | 0.77970    | 0.31910     | 0.0680 |
| C24  | 1a | 1 | 0.6262(14) | 1.0419(18) | 0.1816(11)  |        |
| H24A | 1a | 1 | 0.66150    | 1.09930    | 0.12360     | 0.0700 |

|      |    |   |            |            |             |        |
|------|----|---|------------|------------|-------------|--------|
| H24B | 1a | 1 | 0.65420    | 0.95920    | 0.17760     | 0.0700 |
| C25  | 1a | 1 | 0.5249(18) | 0.834(3)   | -0.1367(16) |        |
| H25A | 1a | 1 | 0.52620    | 0.82810    | -0.20450    | 0.1330 |
| H25B | 1a | 1 | 0.49050    | 0.91790    | -0.14000    | 0.1330 |
| H25C | 1a | 1 | 0.47810    | 0.77900    | -0.09000    | 0.1330 |
| C26  | 1a | 1 | 0.5373(18) | 0.708(2)   | 0.4690(17)  |        |
| H26A | 1a | 1 | 0.45710    | 0.74450    | 0.47280     | 0.0740 |
| C27  | 1a | 1 | 0.5980(17) | 0.735(2)   | 0.0815(14)  |        |
| H27A | 1a | 1 | 0.51800    | 0.73100    | 0.07010     | 0.0560 |
| H27B | 1a | 1 | 0.59380    | 0.76380    | 0.14010     | 0.0560 |
| C28  | 1a | 1 | 0.9929(15) | 0.6835(19) | 0.0304(13)  |        |
| H28A | 1a | 1 | 0.93990    | 0.64660    | 0.08060     | 0.0490 |
| C29  | 1a | 1 | 0.7071(17) | 0.6871(16) | 0.3668(14)  |        |
| H29A | 1a | 1 | 0.74280    | 0.70580    | 0.30100     | 0.0670 |
| C30  | 1a | 1 | 1.146(1)   | 1.0215(15) | 0.1083(9)   |        |
| H30A | 1a | 1 | 1.10280    | 1.00470    | 0.17080     | 0.0470 |
| C31  | 1a | 1 | 0.8501(18) | 1.027(2)   | 0.4524(14)  |        |
| H31A | 1a | 1 | 0.89400    | 1.07200    | 0.39830     | 0.0640 |
| C32  | 1a | 1 | 1.2688(13) | 0.971(2)   | 0.1060(17)  |        |
| H32A | 1a | 1 | 1.30800    | 0.92160    | 0.16720     | 0.0650 |
| C33  | 1a | 1 | 1.0942(11) | 0.7272(15) | 0.1492(10)  |        |
| C34  | 1a | 1 | 0.7712(15) | 0.972(2)   | 0.4264(14)  |        |
| C35  | 1a | 1 | 1.1493(18) | 1.119(2)   | -0.0764(13) |        |
| H35A | 1a | 1 | 1.11100    | 1.16660    | -0.13830    | 0.0690 |
| C36  | 1a | 1 | 1.0533(18) | 0.388(2)   | 0.5114(18)  |        |
| H36A | 1a | 1 | 1.08640    | 0.37210    | 0.44870     | 0.0710 |
| H36B | 1a | 1 | 1.09020    | 0.45070    | 0.51880     | 0.0710 |
| C37  | 1a | 1 | 1.0742(15) | 0.7393(19) | 0.0482(10)  |        |
| C38  | 1a | 1 | 1.0932(16) | 1.092(2)   | 0.0220(15)  |        |
| C39  | 1a | 1 | 0.7735(14) | 0.6130(18) | 0.4530(12)  |        |
| C40  | 1a | 1 | 0.9561(12) | 1.1516(17) | 0.0251(11)  |        |
| C41  | 1a | 1 | 1.1245(14) | 0.8294(19) | 0.4701(11)  |        |
| C43  | 1a | 1 | 0.7283(14) | 0.8832(17) | 0.0137(12)  |        |
| C45  | 1a | 1 | 1.337(2)   | 0.885(3)   | 0.6181(19)  |        |
| H45A | 1a | 1 | 1.32800    | 0.90040    | 0.68260     | 0.1500 |
| H45B | 1a | 1 | 1.37870    | 0.94330    | 0.56840     | 0.1500 |
| H45C | 1a | 1 | 1.38240    | 0.80190    | 0.62870     | 0.1500 |
| C46  | 1a | 1 | 1.1069(14) | 0.7205(16) | 0.5564(11)  |        |
| C47  | 1a | 1 | 0.7483(10) | 0.9911(12) | -0.0796(7)  |        |
| C48  | 1a | 1 | 0.6388(13) | 0.8014(16) | -0.102(1)   |        |

|      |    |   |            |            |             |        |
|------|----|---|------------|------------|-------------|--------|
| H48A | 1a | 1 | 0.68890    | 0.85000    | -0.15290    | 0.0490 |
| H48B | 1a | 1 | 0.67110    | 0.71420    | -0.09140    | 0.0490 |
| C49  | 1a | 1 | 0.7713(15) | 0.9662(16) | 0.3128(11)  |        |
| C50  | 1a | 1 | 0.6938(16) | 0.914(2)   | 0.5059(14)  |        |
| H50A | 1a | 1 | 0.63290    | 0.88220    | 0.49210     | 0.0600 |
| C51  | 1a | 1 | 0.7796(15) | 1.4375(15) | -0.1263(11) |        |
| H51A | 1a | 1 | 0.69530    | 1.46960    | -0.13240    | 0.0670 |
| H51B | 1a | 1 | 0.81070    | 1.41610    | -0.18640    | 0.0670 |
| H51C | 1a | 1 | 0.81750    | 1.49950    | -0.12090    | 0.0670 |
| C52  | 1a | 1 | 1.165(2)   | 0.518(3)   | 0.674(2)    |        |
| H52A | 1a | 1 | 1.22440    | 0.44600    | 0.69320     | 0.1050 |
| C53  | 1a | 1 | 0.668(2)   | 1.185(2)   | -0.2031(15) |        |
| H53A | 1a | 1 | 0.59990    | 1.24000    | -0.23520    | 0.0690 |
| C54  | 1a | 1 | 1.086(2)   | 0.272(3)   | 0.601(2)    |        |
| H54A | 1a | 1 | 1.17060    | 0.24180    | 0.59910     | 0.1760 |
| H54B | 1a | 1 | 1.04620    | 0.21120    | 0.59680     | 0.1760 |
| H54C | 1a | 1 | 1.06290    | 0.28940    | 0.66400     | 0.1760 |
| C55  | 1a | 1 | 0.6552(17) | 1.088(2)   | -0.1219(16) |        |
| H55A | 1a | 1 | 0.57980    | 1.08470    | -0.09130    | 0.0720 |
| C56  | 1a | 1 | 0.776(2)   | 1.207(3)   | -0.2419(18) |        |
| H56A | 1a | 1 | 0.78450    | 1.28110    | -0.29320    | 0.1000 |
| C57  | 1a | 1 | 1.0584(18) | 0.516(2)   | 0.7122(15)  |        |
| H57A | 1a | 1 | 1.04240    | 0.44880    | 0.76860     | 0.0550 |
| C58  | 1a | 1 | 1.1945(17) | 0.631(2)   | 0.6020(12)  |        |
| H58A | 1a | 1 | 1.27310    | 0.64060    | 0.58870     | 0.0720 |
| C59  | 1a | 1 | 0.9783(17) | 0.606(2)   | 0.6713(13)  |        |
| H59A | 1a | 1 | 0.90130    | 0.60530    | 0.69900     | 0.0800 |
| C60  | 1a | 1 | 0.8814(16) | 1.1032(19) | -0.1970(9)  |        |
| H60A | 1a | 1 | 0.95840    | 1.11170    | -0.22070    | 0.0630 |
| C61  | 1a | 1 | 0.9955(16) | 0.7019(16) | 0.5911(11)  |        |
| H61A | 1a | 1 | 0.92990    | 0.75920    | 0.55680     | 0.0540 |
| C62  | 1a | 1 | 0.8614(13) | 0.995(2)   | -0.1196(12) |        |
| H62A | 1a | 1 | 0.92360    | 0.92680    | -0.09560    | 0.0560 |
| C65  | 1a | 1 | 0.7129(12) | 0.5853(19) | 0.5412(13)  |        |
| H65A | 1a | 1 | 0.75410    | 0.52810    | 0.59900     | 0.0600 |
| C66  | 1a | 1 | 0.8997(16) | 0.5705(17) | 0.4439(12)  |        |
| C67  | 1a | 1 | 1.3624(14) | 0.633(2)   | 0.3048(16)  |        |
| H67A | 1a | 1 | 1.37670    | 0.64200    | 0.36900     | 0.1150 |
| H67B | 1a | 1 | 1.39760    | 0.69120    | 0.24850     | 0.1150 |
| H67C | 1a | 1 | 1.39710    | 0.55020    | 0.30640     | 0.1150 |

|      |    |   |            |          |            |        |
|------|----|---|------------|----------|------------|--------|
| C68  | 1a | 1 | 0.985(2)   | 1.350(2) | 0.1041(16) |        |
| H68A | 1a | 1 | 1.02760    | 1.40900  | 0.10840    | 0.1240 |
| H68B | 1a | 1 | 1.01850    | 1.26880  | 0.15030    | 0.1240 |
| H68C | 1a | 1 | 0.90270    | 1.37340  | 0.12320    | 0.1240 |
| C69  | 1a | 1 | 0.623(2)   | 1.277(2) | 0.2379(11) |        |
| H69A | 1a | 1 | 0.58490    | 1.33840  | 0.26840    | 0.1050 |
| H69B | 1a | 1 | 0.58900    | 1.29620  | 0.17200    | 0.1050 |
| H69C | 1a | 1 | 0.70670    | 1.27620  | 0.22850    | 0.1050 |
| C70  | 1a | 1 | 1.1782(18) | 1.095(2) | 0.3601(12) |        |
| H70A | 1a | 1 | 1.21560    | 1.14890  | 0.30200    | 0.0920 |
| H70B | 1a | 1 | 1.17140    | 1.12500  | 0.41760    | 0.0920 |
| H70C | 1a | 1 | 1.10030    | 1.09570  | 0.34160    | 0.0920 |

| Anisotropic displacement parameters, in Å <sup>2</sup> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Atom                                                   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
| Ga1                                                    | 0.0387(10)      | 0.0410(15)      | 0.0293(9)       | -0.0153(9)      | 0.0021(7)       | -0.0119(9)      |
| Ga2                                                    | 0.040(1)        | 0.0425(15)      | 0.0279(9)       | -0.0169(10)     | -0.0002(7)      | -0.0092(9)      |
| N10                                                    | 0.024(4)        | 0.034(6)        | 0.004(3)        | -0.002(4)       | 0.008(3)        | -0.021(3)       |
| N9                                                     | 0.042(6)        | 0.040(8)        | 0.070(8)        | -0.027(5)       | 0.012(5)        | -0.014(6)       |
| N8                                                     | 0.032(5)        | 0.056(9)        | 0.020(5)        | 0.008(5)        | -0.015(4)       | -0.018(5)       |
| N7                                                     | 0.056(7)        | 0.042(9)        | 0.039(7)        | -0.036(6)       | 0.027(5)        | -0.014(6)       |
| N11                                                    | 0.050(6)        | 0.034(7)        | 0.042(6)        | -0.040(5)       | 0.021(4)        | -0.028(5)       |
| N6                                                     | 0.045(6)        | 0.029(8)        | 0.047(7)        | -0.020(5)       | -0.001(5)       | -0.013(5)       |
| N5                                                     | 0.040(6)        | 0.110(12)       | 0.019(5)        | -0.039(7)       | -0.005(4)       | -0.025(6)       |
| N12                                                    | 0.042(7)        | 0.065(10)       | 0.028(6)        | 0.010(5)        | -0.013(4)       | 0.017(5)        |
| N4                                                     | 0.051(8)        | 0.024(10)       | 0.086(10)       | -0.023(7)       | 0.007(7)        | -0.020(7)       |
| N3                                                     | 0.013(4)        | 0.044(8)        | 0.037(6)        | 0.016(4)        | -0.014(4)       | -0.016(5)       |
| N2                                                     | 0.042(7)        | 0.035(10)       | 0.025(5)        | -0.009(6)       | -0.002(5)       | 0.003(5)        |
| N1                                                     | 0.08(1)         | 0.062(11)       | 0.038(7)        | -0.036(8)       | 0.025(6)        | -0.030(7)       |
| C1                                                     | 0.038(7)        | 0.054(10)       | 0.034(5)        | -0.005(6)       | 0.006(5)        | -0.016(5)       |
| C2                                                     | 0.045(9)        | 0.093(18)       | 0.114(16)       | -0.042(10)      | 0.032(10)       | -0.036(13)      |
| C3                                                     | 0.066(12)       | 0.108(19)       | 0.088(13)       | -0.064(12)      | 0.018(9)        | -0.042(12)      |
| C4                                                     | 0.053(10)       | 0.044(13)       | 0.057(11)       | -0.019(9)       | -0.006(8)       | -0.002(9)       |
| C5                                                     | 0.123(17)       | 0.090(18)       | 0.032(8)        | -0.009(13)      | 0.035(9)        | -0.007(9)       |
| C6                                                     | 0.053(7)        | 0.074(13)       | 0.048(8)        | -0.018(7)       | -0.014(6)       | -0.049(9)       |
| C7                                                     | 0.074(14)       | 0.080(19)       | 0.15(2)         | 0.001(11)       | -0.009(13)      | -0.010(15)      |
| C8                                                     | 0.091(16)       | 0.056(17)       | 0.141(17)       | -0.037(13)      | 0.015(12)       | -0.037(13)      |
| C9                                                     | 0.079(12)       | 0.036(12)       | 0.045(8)        | -0.018(9)       | 0.005(8)        | -0.007(7)       |
| C10                                                    | 0.065(10)       | 0.054(14)       | 0.053(10)       | 0.011(8)        | 0.006(7)        | -0.033(9)       |

|     |           |           |           |            |            |            |
|-----|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| C11 | 0.048(9)  | 0.092(19) | 0.044(9)  | -0.034(10) | -0.005(7)  | -0.026(10) |
| C12 | 0.054(10) | 0.040(13) | 0.102(14) | -0.020(9)  | -0.008(9)  | -0.028(10) |
| C13 | 0.083(12) | 0.098(17) | 0.093(13) | -0.048(11) | -0.01(1)   | -0.059(12) |
| C14 | 0.038(7)  | 0.071(16) | 0.046(9)  | -0.012(8)  | -0.008(6)  | -0.002(9)  |
| C15 | 0.104(16) | 0.07(2)   | 0.044(10) | -0.032(13) | 0.035(10)  | -0.025(11) |
| C16 | 0.035(6)  | 0.066(11) | 0.036(7)  | -0.019(6)  | 0.000(5)   | -0.030(7)  |
| C17 | 0.050(7)  | 0.034(8)  | 0.031(6)  | -0.010(6)  | -0.011(5)  | -0.015(5)  |
| C18 | 0.013(5)  | 0.078(13) | 0.052(8)  | 0.015(6)   | -0.002(5)  | -0.037(8)  |
| C19 | 0.082(11) | 0.072(14) | 0.098(13) | -0.022(10) | 0.005(9)   | -0.064(11) |
| C20 | 0.064(11) | 0.15(2)   | 0.043(8)  | -0.042(12) | 0.001(7)   | -0.047(11) |
| C21 | 0.031(7)  | 0.077(14) | 0.064(10) | -0.030(8)  | 0.008(6)   | -0.037(10) |
| C22 | 0.066(12) | 0.060(17) | 0.054(10) | -0.034(11) | -0.006(8)  | -0.009(9)  |
| C23 | 0.075(12) | 0.068(13) | 0.041(7)  | -0.04(1)   | -0.008(7)  | -0.017(7)  |
| C24 | 0.068(10) | 0.083(13) | 0.028(7)  | -0.048(9)  | -0.010(6)  | -0.001(7)  |
| C25 | 0.06(1)   | 0.18(2)   | 0.052(8)  | -0.017(12) | -0.014(7)  | -0.067(12) |
| C26 | 0.044(9)  | 0.069(14) | 0.058(10) | -0.011(8)  | 0.000(7)   | -0.006(9)  |
| C27 | 0.040(8)  | 0.064(14) | 0.036(7)  | -0.021(8)  | -0.006(6)  | -0.008(7)  |
| C28 | 0.037(7)  | 0.053(12) | 0.047(8)  | -0.011(7)  | -0.008(6)  | -0.034(8)  |
| C29 | 0.080(12) | 0.017(10) | 0.083(12) | -0.032(8)  | 0.005(9)   | -0.021(8)  |
| C30 | 0.016(6)  | 0.076(12) | 0.019(5)  | -0.016(6)  | 0.001(4)   | -0.005(6)  |
| C31 | 0.073(11) | 0.043(12) | 0.039(8)  | -0.025(9)  | 0.012(7)   | -0.004(7)  |
| C32 | 0.012(5)  | 0.075(13) | 0.075(11) | -0.012(6)  | -0.010(6)  | -0.018(9)  |
| C33 | 0.016(4)  | 0.031(7)  | 0.021(4)  | 0.002(4)   | 0.011(3)   | -0.020(4)  |
| C34 | 0.032(8)  | 0.036(12) | 0.059(10) | -0.008(7)  | 0.011(7)   | -0.023(8)  |
| C35 | 0.101(13) | 0.053(12) | 0.027(6)  | -0.05(1)   | 0.023(6)   | -0.011(6)  |
| C36 | 0.043(10) | 0.048(14) | 0.074(13) | -0.005(9)  | 0.018(8)   | -0.013(10) |
| C37 | 0.042(8)  | 0.053(12) | 0.014(6)  | -0.016(7)  | 0.000(5)   | -0.014(6)  |
| C38 | 0.038(7)  | 0.066(13) | 0.051(9)  | -0.026(8)  | 0.014(6)   | -0.030(8)  |
| C39 | 0.034(7)  | 0.038(10) | 0.030(7)  | -0.024(6)  | 0.004(5)   | -0.002(6)  |
| C40 | 0.033(6)  | 0.041(10) | 0.037(7)  | -0.033(6)  | 0.008(5)   | -0.013(6)  |
| C41 | 0.041(7)  | 0.056(12) | 0.023(6)  | -0.021(7)  | -0.010(5)  | -0.018(7)  |
| C43 | 0.047(8)  | 0.027(9)  | 0.034(8)  | -0.015(7)  | 0.024(6)   | -0.009(7)  |
| C45 | 0.069(11) | 0.17(2)   | 0.100(14) | -0.078(14) | -0.007(9)  | -0.064(14) |
| C46 | 0.071(10) | 0.058(12) | 0.068(9)  | -0.039(9)  | -0.027(7)  | -0.036(8)  |
| C47 | 0.028(6)  | 0.044(9)  | 0.009(4)  | 0.008(5)   | 0.012(4)   | 0.010(4)   |
| C48 | 0.043(8)  | 0.059(12) | 0.028(6)  | -0.006(7)  | -0.011(5)  | -0.025(7)  |
| C49 | 0.070(11) | 0.038(10) | 0.039(8)  | -0.044(9)  | -0.019(7)  | 0.005(6)   |
| C50 | 0.046(7)  | 0.05(1)   | 0.049(8)  | -0.024(7)  | 0.015(6)   | -0.007(7)  |
| C51 | 0.046(7)  | 0.026(9)  | 0.050(7)  | -0.010(6)  | -0.009(5)  | 0.005(6)   |
| C52 | 0.098(16) | 0.068(16) | 0.074(12) | -0.013(11) | -0.032(10) | 0.009(11)  |

|     |           |           |           |            |            |            |
|-----|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| C53 | 0.065(9)  | 0.048(12) | 0.044(8)  | -0.004(7)  | -0.015(6)  | 0.001(7)   |
| C54 | 0.074(13) | 0.11(2)   | 0.131(17) | -0.029(13) | -0.008(12) | 0.008(15)  |
| C55 | 0.052(10) | 0.037(11) | 0.080(12) | 0.012(7)   | -0.026(8)  | -0.015(9)  |
| C56 | 0.120(18) | 0.078(18) | 0.050(9)  | -0.043(14) | 0.00(1)    | -0.006(9)  |
| C57 | 0.063(8)  | 0.024(8)  | 0.037(7)  | -0.009(6)  | -0.005(6)  | 0.007(5)   |
| C58 | 0.067(11) | 0.079(15) | 0.032(7)  | -0.036(10) | 0.001(7)   | -0.002(8)  |
| C59 | 0.065(10) | 0.062(15) | 0.071(10) | -0.034(10) | -0.025(8)  | -0.002(10) |
| C60 | 0.084(11) | 0.066(14) | 0.014(5)  | -0.044(10) | 0.028(6)   | -0.012(7)  |
| C61 | 0.081(11) | 0.019(8)  | 0.030(7)  | -0.012(7)  | -0.011(7)  | 0.001(5)   |
| C62 | 0.037(7)  | 0.085(14) | 0.032(7)  | -0.033(7)  | 0.015(5)   | -0.029(8)  |
| C65 | 0.020(5)  | 0.072(12) | 0.056(9)  | -0.008(6)  | -0.007(5)  | -0.017(8)  |
| C66 | 0.080(11) | 0.022(8)  | 0.024(6)  | 0.009(7)   | -0.019(6)  | -0.001(5)  |
| C67 | 0.022(7)  | 0.084(16) | 0.106(13) | -0.007(8)  | 0.001(7)   | -0.014(11) |
| C68 | 0.118(14) | 0.079(13) | 0.056(8)  | -0.060(11) | -0.025(8)  | 0.001(7)   |
| C69 | 0.094(14) | 0.073(16) | 0.036(6)  | -0.006(11) | -0.004(7)  | -0.018(8)  |
| C70 | 0.086(13) | 0.058(14) | 0.051(7)  | -0.056(11) | -0.003(7)  | -0.007(8)  |

**Verbindung: (TrippGaBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> [Mg(THF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (Benzol-d<sub>6</sub>) (54)**

|                                                                     |                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                                        | C <sub>90</sub> H <sub>116</sub> D <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> MgO <sub>6</sub><br>(MRH31) |
| Molare Masse [g/mol]                                                | 1560.61                                                                                                     |
| Kristallsystem                                                      | Kubisch                                                                                                     |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                                    | 0.228 x 0.194 x 0.157                                                                                       |
| Temperatur [K]                                                      | 200                                                                                                         |
| Wellenlänge                                                         | Mo Kα 0.71073 Å (Graphit Monochromator)                                                                     |
| Raumgruppe                                                          | P $\bar{1}$                                                                                                 |
| Zelldimension [pm]                                                  | a = 10.524(2), b = 12.201(2), c = 13.597(3),<br>α = 89.58(3)°, β = 84.21(3)°, γ = 77.30(3)°                 |
| V [Å <sup>3</sup> ]                                                 | 1694.3(6)                                                                                                   |
| Z                                                                   | 1                                                                                                           |
| ρ(calcd.)[g/cm <sup>3</sup> ]                                       | 1.530                                                                                                       |
| μ[mm <sup>-1</sup> ]                                                | 4.386                                                                                                       |
| F(000)                                                              | 792.0                                                                                                       |
| 2Θ <sub>max</sub> . [°]                                             | 61.2                                                                                                        |
| Refl. gemessen                                                      | 15907                                                                                                       |
| Refl. unabhängig                                                    | 7249                                                                                                        |
| Refl. beobachtet                                                    | 3312                                                                                                        |
| Indexbereich <i>h</i>                                               | -12 → 13                                                                                                    |
| <i>k</i>                                                            | -15 → 15                                                                                                    |
| <i>l</i>                                                            | -17 → 17                                                                                                    |
| Daten/Parameter/Restraints                                          | 7249/346/0                                                                                                  |
| GOOF                                                                | 0.784                                                                                                       |
| Final <i>R</i> [ <i>I</i> > 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )]                | 0.0479                                                                                                      |
| Final <i>w R</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2 <i>s</i> ( <i>I</i> )] | 0.1004                                                                                                      |
| Final <i>R</i> [alle Daten]                                         | 0.1143                                                                                                      |
| Final <i>w R</i> <sub>2</sub> [alle Daten]                          | 0.1208                                                                                                      |
| max/min Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]                    | 0.854/-0.834                                                                                                |

| Atomic parameters |     |       |      |        |            |            |            |        |
|-------------------|-----|-------|------|--------|------------|------------|------------|--------|
| Atom              | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a        | y/b        | z/c        | U [Å²] |
| Mg1               |     | 1e    | -1   |        | 1/2        | 1/2        | 0          |        |
| Ga1               |     | 2i    | 1    |        | 1.00893(7) | 0.22898(5) | 0.26607(5) |        |
| Br1               |     | 2i    | 1    |        | 1.22401(7) | 0.17001(8) | 0.31688(6) |        |
| Br2               |     | 2i    | 1    |        | 1.00197(8) | 0.41605(6) | 0.20594(6) |        |
| Br3               |     | 2i    | 1    |        | 1.00318(9) | 0.14141(6) | 0.10897(5) |        |
| O1                |     | 2i    | 1    |        | 0.6665(4)  | 0.3796(3)  | -0.0541(3) |        |
| O2                |     | 2i    | 1    |        | 0.4977(4)  | 0.4172(3)  | 0.1368(3)  |        |
| O3                |     | 2i    | 1    |        | 0.6181(4)  | 0.5995(3)  | 0.0515(3)  |        |
| C1                |     | 2i    | 1    |        | 0.8752(5)  | 0.2028(4)  | 0.3710(4)  |        |
| C2                |     | 2i    | 1    |        | 0.8413(6)  | 0.0971(5)  | 0.3763(4)  |        |
| C3                |     | 2i    | 1    |        | 0.7398(6)  | 0.0808(6)  | 0.4418(5)  |        |
| H3A               |     | 2i    | 1    |        | 0.71920    | 0.00880    | 0.44450    | 0.0600 |
| C4                |     | 2i    | 1    |        | 0.6669(7)  | 0.1643(6)  | 0.5036(5)  |        |
| C5                |     | 2i    | 1    |        | 0.7053(7)  | 0.2663(6)  | 0.5025(4)  |        |
| H5A               |     | 2i    | 1    |        | 0.65790    | 0.32440    | 0.54670    | 0.0620 |
| C6                |     | 2i    | 1    |        | 0.8093(6)  | 0.2870(5)  | 0.4402(4)  |        |
| C7                |     | 2i    | 1    |        | 0.9173(7)  | -0.0055(5) | 0.3159(5)  |        |
| H7A               |     | 2i    | 1    |        | 0.99060    | 0.01770    | 0.27430    | 0.0570 |
| C8                |     | 2i    | 1    |        | 0.9784(9)  | -0.0994(6) | 0.3837(6)  |        |
| H8A               |     | 2i    | 1    |        | 1.04030    | -0.07310   | 0.42190    | 0.1150 |
| H8B               |     | 2i    | 1    |        | 1.02470    | -0.16510   | 0.34340    | 0.1150 |
| H8C               |     | 2i    | 1    |        | 0.90930    | -0.12010   | 0.42890    | 0.1150 |
| C9                |     | 2i    | 1    |        | 0.8325(9)  | -0.0466(7) | 0.2466(6)  |        |
| H9A               |     | 2i    | 1    |        | 0.79520    | 0.01500    | 0.20430    | 0.1060 |
| H9B               |     | 2i    | 1    |        | 0.76170    | -0.07280   | 0.28550    | 0.1060 |
| H9C               |     | 2i    | 1    |        | 0.88610    | -0.10870   | 0.20530    | 0.1060 |
| C10               |     | 2i    | 1    |        | 0.5554(7)  | 0.1434(7)  | 0.5734(5)  |        |
| H10A              |     | 2i    | 1    |        | 0.55740    | 0.06220    | 0.56160    | 0.0810 |
| C11               |     | 2i    | 1    |        | 0.5773(10) | 0.1474(9)  | 0.6755(6)  |        |
| H11A              |     | 2i    | 1    |        | 0.51440    | 0.11280    | 0.71550    | 0.1590 |
| H11B              |     | 2i    | 1    |        | 0.56610    | 0.22590    | 0.69670    | 0.1590 |
| H11C              |     | 2i    | 1    |        | 0.66660    | 0.10640    | 0.68410    | 0.1590 |
| C12               |     | 2i    | 1    |        | 0.4261(7)  | 0.2013(7)  | 0.5434(6)  |        |
| H12A              |     | 2i    | 1    |        | 0.35640    | 0.18580    | 0.59140    | 0.1180 |
| H12B              |     | 2i    | 1    |        | 0.41550    | 0.17390    | 0.47780    | 0.1180 |
| H12C              |     | 2i    | 1    |        | 0.42090    | 0.28250    | 0.54130    | 0.1180 |
| C13               |     | 2i    | 1    |        | 0.8519(7)  | 0.3961(5)  | 0.4517(5)  |        |
| H13A              |     | 2i    | 1    |        | 0.93490    | 0.39170    | 0.40760    | 0.0640 |

|      |    |   |           |           |            |        |
|------|----|---|-----------|-----------|------------|--------|
| C14  | 2i | 1 | 0.8812(9) | 0.4141(6) | 0.5579(6)  |        |
| H14A | 2i | 1 | 0.95740   | 0.35680   | 0.57320    | 0.1130 |
| H14B | 2i | 1 | 0.80520   | 0.40830   | 0.60390    | 0.1130 |
| H14C | 2i | 1 | 0.89970   | 0.48890   | 0.56440    | 0.1130 |
| C15  | 2i | 1 | 0.7503(8) | 0.4977(6) | 0.4193(6)  |        |
| H15A | 2i | 1 | 0.73640   | 0.48730   | 0.35010    | 0.1130 |
| H15B | 2i | 1 | 0.78250   | 0.56640   | 0.42620    | 0.1130 |
| H15C | 2i | 1 | 0.66730   | 0.50380   | 0.46090    | 0.1130 |
| C16  | 2i | 1 | 0.6647(6) | 0.2721(5) | -0.1006(5) |        |
| H16A | 2i | 1 | 0.62330   | 0.28460   | -0.16320   | 0.0600 |
| H16B | 2i | 1 | 0.61490   | 0.22840   | -0.05600   | 0.0600 |
| C17  | 2i | 1 | 0.8025(7) | 0.2115(6) | -0.1199(7) |        |
| H17A | 2i | 1 | 0.81650   | 0.16690   | -0.18210   | 0.0860 |
| H17B | 2i | 1 | 0.82860   | 0.16050   | -0.06500   | 0.0860 |
| C18  | 2i | 1 | 0.8794(7) | 0.3029(5) | -0.1280(5) |        |
| H18A | 2i | 1 | 0.97010   | 0.27470   | -0.11120   | 0.0690 |
| H18B | 2i | 1 | 0.88170   | 0.33480   | -0.19520   | 0.0690 |
| C19  | 2i | 1 | 0.8020(6) | 0.3873(5) | -0.0529(5) |        |
| H19A | 2i | 1 | 0.83130   | 0.36980   | 0.01340    | 0.0530 |
| H19B | 2i | 1 | 0.81260   | 0.46390   | -0.07060   | 0.0530 |
| C20  | 2i | 1 | 0.4034(7) | 0.4512(5) | 0.2221(4)  |        |
| H20A | 2i | 1 | 0.31840   | 0.43350   | 0.21150    | 0.0570 |
| H20B | 2i | 1 | 0.38960   | 0.53300   | 0.23490    | 0.0570 |
| C21  | 2i | 1 | 0.4605(8) | 0.3864(6) | 0.3067(5)  |        |
| H21A | 2i | 1 | 0.39080   | 0.37010   | 0.35540    | 0.0780 |
| H21B | 2i | 1 | 0.51480   | 0.42820   | 0.34030    | 0.0780 |
| C22  | 2i | 1 | 0.5425(8) | 0.2803(6) | 0.2593(5)  |        |
| H22A | 2i | 1 | 0.61560   | 0.24780   | 0.29860    | 0.0810 |
| H22B | 2i | 1 | 0.48920   | 0.22390   | 0.25190    | 0.0810 |
| C23  | 2i | 1 | 0.5918(7) | 0.3170(5) | 0.1619(5)  |        |
| H23A | 2i | 1 | 0.67900   | 0.33420   | 0.16500    | 0.0640 |
| H23B | 2i | 1 | 0.59990   | 0.25710   | 0.11150    | 0.0640 |
| C24  | 2i | 1 | 0.6660(7) | 0.5902(5) | 0.1496(5)  |        |
| H24A | 2i | 1 | 0.72570   | 0.51620   | 0.15660    | 0.0570 |
| H24B | 2i | 1 | 0.59190   | 0.59860   | 0.20200    | 0.0570 |
| C25  | 2i | 1 | 0.7377(8) | 0.6834(6) | 0.1574(5)  |        |
| H25A | 2i | 1 | 0.67810   | 0.75270   | 0.18590    | 0.0750 |
| H25B | 2i | 1 | 0.81150   | 0.66110   | 0.19830    | 0.0750 |
| C26  | 2i | 1 | 0.7848(8) | 0.6993(6) | 0.0540(6)  |        |
| H26A | 2i | 1 | 0.86530   | 0.64230   | 0.03270    | 0.0800 |

|      |    |   |           |            |            |        |
|------|----|---|-----------|------------|------------|--------|
| H26B | 2i | 1 | 0.80270   | 0.77520    | 0.04430    | 0.0800 |
| C27  | 2i | 1 | 0.6714(6) | 0.6847(5)  | -0.0023(5) |        |
| H27A | 2i | 1 | 0.60480   | 0.75590    | -0.00300   | 0.0560 |
| H27B | 2i | 1 | 0.70270   | 0.65970    | -0.07140   | 0.0560 |
| C28  | 2i | 1 | 0.5214(9) | 0.0187(5)  | 0.0957(5)  |        |
| H28A | 2i | 1 | 0.53570   | 0.03220    | 0.16200    | 0.0750 |
| C29  | 2i | 1 | 0.3980(9) | 0.0152(5)  | 0.0731(5)  |        |
| H29A | 2i | 1 | 0.32740   | 0.02530    | 0.12390    | 0.0750 |
| C30  | 2i | 1 | 0.3764(8) | -0.0027(5) | -0.0230(6) |        |
|      |    |   |           |            |            |        |
| H30A | 2i | 1 | 0.29080   | -0.00400   | -0.03880   | 0.0750 |

|     |          |          |          |           |           |           |
|-----|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| C18 | 0.042(4) | 0.055(4) | 0.071(5) | -0.007(3) | 0.001(3)  | -0.009(3) |
| C19 | 0.029(3) | 0.049(3) | 0.055(4) | -0.011(3) | -0.009(3) | 0.001(3)  |
| C20 | 0.055(4) | 0.049(3) | 0.035(3) | -0.005(3) | 0.002(3)  | 0.008(3)  |
| C21 | 0.079(6) | 0.069(5) | 0.042(4) | -0.004(4) | -0.006(4) | 0.003(3)  |
| C22 | 0.072(5) | 0.072(5) | 0.047(4) | 0.009(4)  | -0.004(4) | 0.023(3)  |
| C23 | 0.055(4) | 0.038(3) | 0.060(4) | 0.004(3)  | -0.008(3) | 0.017(3)  |
| C24 | 0.050(4) | 0.054(4) | 0.049(4) | -0.027(3) | -0.017(3) | 0.005(3)  |
| C25 | 0.065(5) | 0.067(4) | 0.067(5) | -0.033(4) | -0.018(4) | 0.000(4)  |
| C26 | 0.063(5) | 0.069(4) | 0.083(5) | -0.045(4) | -0.009(4) | 0.008(4)  |
| C27 | 0.048(4) | 0.041(3) | 0.057(4) | -0.023(3) | -0.007(3) | 0.011(3)  |
| C28 | 0.099(7) | 0.044(4) | 0.049(4) | -0.021(4) | -0.015(4) | 0.006(3)  |
| C29 | 0.082(6) | 0.049(4) | 0.052(4) | -0.014(4) | 0.011(4)  | 0.008(3)  |
| C30 | 0.074(5) | 0.049(4) | 0.067(5) | -0.021(4) | -0.004(4) | 0.012(3)  |

| Anisotropic displacement parameters, in Å <sup>2</sup> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Atom                                                   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
| Mg1                                                    | 0.0298(14)      | 0.0307(12)      | 0.0353(13)      | -0.0099(11)     | -0.0055(11)     | 0.0049(10)      |
| Ga1                                                    | 0.0356(4)       | 0.0431(4)       | 0.0422(4)       | -0.0092(3)      | -0.0030(3)      | 0.0033(3)       |
| Br1                                                    | 0.0327(4)       | 0.1167(7)       | 0.0728(5)       | -0.0068(4)      | -0.0110(3)      | 0.0040(5)       |
| Br2                                                    | 0.0779(5)       | 0.0464(4)       | 0.0691(5)       | -0.0170(4)      | 0.0179(4)       | 0.0097(3)       |
| Br3                                                    | 0.0863(6)       | 0.0690(4)       | 0.0406(4)       | -0.0293(4)      | -0.0044(3)      | 0.0043(3)       |
| O1                                                     | 0.032(2)        | 0.0325(19)      | 0.046(2)        | -0.0094(16)     | -0.0049(17)     | -0.0025(16)     |
| O2                                                     | 0.037(2)        | 0.0342(19)      | 0.040(2)        | -0.0081(17)     | -0.0026(17)     | 0.0088(16)      |
| O3                                                     | 0.040(2)        | 0.0369(19)      | 0.043(2)        | -0.0181(17)     | -0.0090(18)     | 0.0066(16)      |
| C1                                                     | 0.032(3)        | 0.040(3)        | 0.040(3)        | -0.006(2)       | -0.004(2)       | 0.009(2)        |
| C2                                                     | 0.042(3)        | 0.044(3)        | 0.041(3)        | -0.014(3)       | -0.013(3)       | 0.012(2)        |
| C3                                                     | 0.046(4)        | 0.060(4)        | 0.046(4)        | -0.015(3)       | -0.012(3)       | 0.014(3)        |
| C4                                                     | 0.045(4)        | 0.066(4)        | 0.046(4)        | -0.017(3)       | -0.010(3)       | 0.021(3)        |
| C5                                                     | 0.047(4)        | 0.064(4)        | 0.036(3)        | 0.005(3)        | -0.002(3)       | -0.001(3)       |
| C6                                                     | 0.046(4)        | 0.044(3)        | 0.034(3)        | -0.002(3)       | -0.002(3)       | -0.001(2)       |
| C7                                                     | 0.055(4)        | 0.041(3)        | 0.049(4)        | -0.015(3)       | -0.012(3)       | 0.006(3)        |
| C8                                                     | 0.101(7)        | 0.048(4)        | 0.069(5)        | 0.007(4)        | -0.006(5)       | 0.009(4)        |
| C9                                                     | 0.079(6)        | 0.073(5)        | 0.066(5)        | -0.031(4)       | -0.008(4)       | -0.012(4)       |
| C10                                                    | 0.050(4)        | 0.105(6)        | 0.050(4)        | -0.021(4)       | -0.003(3)       | 0.020(4)        |
| C11                                                    | 0.097(7)        | 0.169(10)       | 0.043(4)        | -0.020(7)       | 0.015(5)        | 0.023(5)        |
| C12                                                    | 0.049(5)        | 0.093(6)        | 0.089(6)        | -0.010(4)       | 0.004(4)        | 0.033(5)        |
| C13                                                    | 0.061(4)        | 0.043(3)        | 0.052(4)        | -0.007(3)       | 0.000(3)        | 0.000(3)        |
| C14                                                    | 0.104(7)        | 0.059(4)        | 0.071(5)        | -0.034(4)       | -0.015(5)       | -0.005(4)       |
| C15                                                    | 0.080(6)        | 0.052(4)        | 0.086(6)        | -0.002(4)       | 0.003(5)        | 0.002(4)        |
| C16                                                    | 0.043(4)        | 0.039(3)        | 0.067(4)        | -0.008(3)       | -0.003(3)       | -0.012(3)       |
| C17                                                    | 0.045(4)        | 0.059(4)        | 0.111(7)        | -0.012(4)       | -0.004(4)       | -0.034(4)       |

**Verbindung:  $[\text{FeO}_6(\text{PPh}_2)_6(\text{O}_2\text{SiMe}_2)_3]^{2+}[\text{GaCl}_4]^-_2$  (56)**

|                                                   |                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                      | $\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{FeSi}_3\text{O}_{12}\text{P}_6\text{Ga}_2\text{Cl}_8$<br>(MRH46)                                           |
| Molare Masse [g/mol]                              | 1956.38                                                                                                                                     |
| Kristallsystem                                    | Trigonal                                                                                                                                    |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                  | 0.486 x 0.432 x 0.413                                                                                                                       |
| Temperatur [K]                                    | 200                                                                                                                                         |
| Wellenlänge                                       | Mo K $\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monochromator)                                                                                             |
| Raumgruppe                                        | $R3c$                                                                                                                                       |
| Zelldimension [pm]                                | $a = 16.202(2)$ , $b = 16.202(2)$ , $c = 65.512(13)$ ,<br>$\alpha = 90.00(0)^\circ$ , $\beta = 90.90(0)^\circ$ , $\gamma = 120.00(0)^\circ$ |
| $V$ [Å <sup>3</sup> ]                             | 1956.5(7)                                                                                                                                   |
| $Z$                                               | 6                                                                                                                                           |
| $\rho(\text{calcd.})[\text{g}/\text{cm}^3]$       | 1.309                                                                                                                                       |
| $\mu[\text{mm}^{-1}]$                             | 1.081                                                                                                                                       |
| $F(000)$                                          | 5988.0                                                                                                                                      |
| $2\Theta_{\text{max.}}[^\circ]$                   | 61.1                                                                                                                                        |
| Refl. gemessen                                    | 34179                                                                                                                                       |
| Refl. unabhängig                                  | 5844                                                                                                                                        |
| Refl. beobachtet                                  | 5110                                                                                                                                        |
| Indexbereich $h$                                  | $-19 \rightarrow 19$                                                                                                                        |
| $k$                                               | $-19 \rightarrow 19$                                                                                                                        |
| $l$                                               | $-77 \rightarrow 77$                                                                                                                        |
| Daten/Parameter/Restraints                        | 5844/331/1                                                                                                                                  |
| GOOF                                              | 1.029                                                                                                                                       |
| Final $R$ [ $I > 2s(I)$ ]                         | 0.0489                                                                                                                                      |
| Final $w R_2$ [ $I > 2s(I)$ ]                     | 0.1270                                                                                                                                      |
| Final $R$ [alle Daten]                            | 0.0546                                                                                                                                      |
| Final $w R_2$ [alle Daten]                        | 0.1296                                                                                                                                      |
| max/min Restelektronendichte [ $e/\text{\AA}^3$ ] | 1.751/-0.617                                                                                                                                |

| Atomic parameters |     |       |      |        |             |             |             |                     |
|-------------------|-----|-------|------|--------|-------------|-------------|-------------|---------------------|
| Atom              | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a         | y/b         | z/c         | U [Å <sup>2</sup> ] |
| Si1               |     | 1?    |      |        | 0.36108(14) | 0.04286(13) | 0.96626(3)  |                     |
| Fe1               |     | 3?    |      |        | 0.66670     | 0.33330     | 0.95675(3)  |                     |
| Cl1               |     | 1?    | 0.5  |        | 0.6578(3)   | 0.2027(3)   | 0.84675(6)  | 0.0378(8)           |
| Cl2               |     | 3?    |      |        | 0.66670     | 0.33330     | 0.80390(18) |                     |
| Cl3               |     | 1?    |      |        | 0.46610(18) | 0.6824(2)   | 0.95440(7)  |                     |
| Cl4               |     | 3?    |      |        | 0.33330     | 0.66670     | 0.91154(10) |                     |
| Ga1               |     | 3?    |      |        | 0.66670     | 0.33330     | 0.83678(4)  |                     |
| Ga2               |     | 3?    |      |        | 0.33330     | 0.66670     | 0.94385(2)  |                     |
| P1                |     | 1?    |      |        | 0.52409(13) | 0.10970(12) | 0.93578(3)  |                     |
| P2                |     | 1?    |      |        | 0.45093(12) | 0.24377(12) | 0.98406(3)  |                     |
| O1                |     | 1?    |      |        | 0.5741(4)   | 0.2144(3)   | 0.93840(8)  |                     |
| O2                |     | 1?    |      |        | 0.4532(3)   | 0.0517(3)   | 0.95346(8)  |                     |
| O3                |     | 1?    |      |        | 0.3865(3)   | 0.1522(4)   | 0.97095(8)  |                     |
| O4                |     | 1?    |      |        | 0.5465(3)   | 0.3059(3)   | 0.97542(8)  |                     |
| C1                |     | 1?    |      |        | 0.6020(5)   | 0.0622(5)   | 0.93402(11) |                     |
| C2                |     | 1?    |      |        | 0.6955(6)   | 0.1241(6)   | 0.92698(15) |                     |
| H14A              |     | 1?    |      |        | 0.71760     | 0.18980     | 0.92470     | 0.0510              |
| C3                |     | 1?    |      |        | 0.7532(7)   | 0.0860(8)   | 0.92362(18) |                     |
| H3A               |     | 1?    |      |        | 0.81570     | 0.12660     | 0.91850     | 0.0670              |
| C4                |     | 1?    |      |        | 0.7257(7)   | -0.0060(8)  | 0.92717(17) |                     |
| H9A               |     | 1?    |      |        | 0.76790     | -0.02970    | 0.92460     | 0.0630              |
| C5                |     | 1?    |      |        | 0.6325(7)   | -0.0671(7)  | 0.93475(15) |                     |
| H17A              |     | 1?    |      |        | 0.61190     | -0.13210    | 0.93760     | 0.0590              |
| C6                |     | 1?    |      |        | 0.5732(6)   | -0.0320(6)  | 0.93797(13) |                     |
| H11A              |     | 1?    |      |        | 0.51070     | -0.07300    | 0.94300     | 0.0410              |
| C7                |     | 1?    |      |        | 0.4521(5)   | 0.0741(5)   | 0.91321(12) |                     |
| C8                |     | 1?    |      |        | 0.4736(6)   | 0.1395(6)   | 0.89743(14) |                     |
| H33A              |     | 1?    |      |        | 0.52450     | 0.20310     | 0.89900     | 0.0490              |
| C9                |     | 1?    |      |        | 0.4221(8)   | 0.1131(9)   | 0.87960(16) |                     |
| H32A              |     | 1?    |      |        | 0.43860     | 0.15760     | 0.86880     | 0.0700              |
| C10               |     | 1?    |      |        | 0.3461(7)   | 0.0213(8)   | 0.87752(15) |                     |
| H30A              |     | 1?    |      |        | 0.30710     | 0.00360     | 0.86570     | 0.0660              |
| C11               |     | 1?    |      |        | 0.3271(7)   | -0.0452(7)  | 0.89303(17) |                     |
| H31A              |     | 1?    |      |        | 0.27700     | -0.10910    | 0.89140     | 0.0660              |
| C12               |     | 1?    |      |        | 0.3795(6)   | -0.0194(7)  | 0.91045(15) |                     |
| H34A              |     | 1?    |      |        | 0.36650     | -0.06540    | 0.92080     | 0.0510              |
| C13               |     | 1?    |      |        | 0.3806(5)   | 0.3002(5)   | 0.98585(11) |                     |
| C14               |     | 1?    |      |        | 0.4277(6)   | 0.3984(6)   | 0.98952(13) |                     |

|      |    |           |            |             |        |
|------|----|-----------|------------|-------------|--------|
| H12A | 1? | 0.49510   | 0.43350    | 0.99070     | 0.0420 |
| C15  | 1? | 0.3760(7) | 0.4433(7)  | 0.99140(14) |        |
| H8A  | 1? | 0.40760   | 0.51030    | 0.99340     | 0.0550 |
| C16  | 1? | 0.2768(6) | 0.3910(7)  | 0.99044(13) |        |
| H13A | 1? | 0.24070   | 0.42200    | 0.99240     | 0.0500 |
| C17  | 1? | 0.2321(6) | 0.2967(7)  | 0.98678(15) |        |
| H16A | 1? | 0.16460   | 0.26150    | 0.98580     | 0.0560 |
| C18  | 1? | 0.2840(5) | 0.2508(6)  | 0.98451(13) |        |
| H7A  | 1? | 0.25180   | 0.18410    | 0.98200     | 0.0440 |
| C19  | 1? | 0.4582(5) | 0.2009(5)  | 1.00926(12) |        |
| C20  | 1? | 0.5405(6) | 0.2053(6)  | 1.01459(13) |        |
| H10A | 1? | 0.59210   | 0.22990    | 1.00520     | 0.0460 |
| C21  | 1? | 0.5510(7) | 0.1740(6)  | 1.03384(14) |        |
| H6A  | 1? | 0.60950   | 0.17860    | 1.03780     | 0.0530 |
| C22  | 1? | 0.4712(8) | 0.1353(8)  | 1.04718(16) |        |
| H2A  | 1? | 0.47540   | 0.11260    | 1.06030     | 0.0690 |
| C23  | 1? | 0.3883(7) | 0.1308(7)  | 1.04114(14) |        |
| H4A  | 1? | 0.33480   | 0.10400    | 1.05000     | 0.0550 |
| C24  | 1? | 0.3814(6) | 0.1644(6)  | 1.02244(12) |        |
| H5A  | 1? | 0.32410   | 0.16260    | 1.01850     | 0.0440 |
| C25  | 1? | 0.2517(6) | -0.0095(6) | 0.95072(16) |        |
| H1A  | 1? | 0.26280   | 0.02890    | 0.93840     | 0.0680 |
| H1B  | 1? | 0.19980   | -0.01070   | 0.95870     | 0.0680 |
| H1C  | 1? | 0.23420   | -0.07470   | 0.94680     | 0.0680 |
| C26  | 1? | 0.3480(6) | -0.0237(5) | 0.99009(14) |        |
| H15A | 1? | 0.40830   | 0.00740    | 0.99770     | 0.0570 |
| H15B | 1? | 0.33140   | -0.08920   | 0.98680     | 0.0570 |
| H15C | 1? | 0.29750   | -0.02460   | 0.99850     | 0.0570 |

| Anisotropic displacement parameters, in Å <sup>2</sup> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Atom                                                   | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
| Si1                                                    | 0.0227(9)       | 0.0217(9)       | 0.0352(12)      | 0.0067(8)       | 0.0009(8)       | -0.0015(8)      |
| Fe1                                                    | 0.0183(5)       | 0.0183(5)       | 0.0223(9)       | 0.0092(2)       | 0.00000         | 0.00000         |
| Cl2                                                    | 0.282(13)       | 0.282(13)       | 0.087(7)        | 0.141(6)        | 0.00000         | 0.00000         |
| Cl3                                                    | 0.0406(13)      | 0.0532(15)      | 0.159(3)        | 0.0263(12)      | -0.0311(17)     | -0.0187(17)     |
| Cl4                                                    | 0.221(7)        | 0.221(7)        | 0.033(3)        | 0.110(4)        | 0.00000         | 0.00000         |
| Ga1                                                    | 0.0399(6)       | 0.0399(6)       | 0.0981(16)      | 0.0200(3)       | 0.00000         | 0.00000         |
| Ga2                                                    | 0.0318(5)       | 0.0318(5)       | 0.0441(9)       | 0.0159(2)       | 0.00000         | 0.00000         |
| P1                                                     | 0.0270(9)       | 0.0216(8)       | 0.0269(10)      | 0.0119(7)       | -0.0006(7)      | -0.0026(7)      |

|     |           |           |           |           |           |           |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P2  | 0.0212(8) | 0.0236(8) | 0.0275(9) | 0.0118(7) | 0.0015(7) | 0.0001(7) |
| O1  | 0.028(3)  | 0.020(2)  | 0.032(3)  | 0.007(2)  | 0.000(2)  | -0.002(2) |
| O2  | 0.027(3)  | 0.026(2)  | 0.041(3)  | 0.015(2)  | 0.005(2)  | 0.004(2)  |
| O3  | 0.027(3)  | 0.030(3)  | 0.034(3)  | 0.015(2)  | -0.002(2) | -0.004(2) |
| O4  | 0.025(2)  | 0.029(3)  | 0.027(3)  | 0.012(2)  | 0.004(2)  | -0.002(2) |
| C1  | 0.030(4)  | 0.031(4)  | 0.020(4)  | 0.016(3)  | 0.000(3)  | -0.001(3) |
| C2  | 0.032(4)  | 0.031(4)  | 0.061(6)  | 0.013(3)  | 0.010(4)  | -0.003(4) |
| C3  | 0.034(5)  | 0.063(6)  | 0.071(7)  | 0.025(4)  | 0.011(4)  | -0.005(5) |
| C4  | 0.040(5)  | 0.066(6)  | 0.071(7)  | 0.041(5)  | -0.005(4) | -0.017(5) |
| C5  | 0.066(6)  | 0.060(6)  | 0.040(5)  | 0.047(5)  | -0.008(4) | -0.013(4) |
| C6  | 0.032(4)  | 0.034(4)  | 0.037(4)  | 0.017(3)  | 0.001(3)  | -0.001(3) |
| C7  | 0.027(4)  | 0.029(4)  | 0.037(4)  | 0.016(3)  | 0.000(3)  | -0.008(3) |
| C8  | 0.042(5)  | 0.041(5)  | 0.044(5)  | 0.023(4)  | -0.011(4) | -0.011(4) |
| C9  | 0.064(7)  | 0.085(8)  | 0.040(5)  | 0.048(6)  | -0.001(5) | 0.003(5)  |
| C10 | 0.058(6)  | 0.079(8)  | 0.033(5)  | 0.038(6)  | -0.018(4) | -0.028(5) |
| C11 | 0.041(5)  | 0.045(5)  | 0.068(7)  | 0.014(4)  | -0.015(5) | -0.031(5) |
| C12 | 0.032(4)  | 0.046(5)  | 0.047(5)  | 0.017(4)  | 0.004(4)  | -0.011(4) |
| C13 | 0.028(4)  | 0.029(4)  | 0.029(4)  | 0.018(3)  | 0.003(3)  | 0.002(3)  |
| C14 | 0.032(4)  | 0.032(4)  | 0.047(5)  | 0.019(3)  | 0.006(3)  | 0.003(3)  |
| C15 | 0.069(6)  | 0.044(5)  | 0.043(5)  | 0.041(5)  | 0.013(4)  | 0.013(4)  |
| C16 | 0.050(5)  | 0.052(5)  | 0.044(5)  | 0.041(4)  | -0.003(4) | 0.009(4)  |
| C17 | 0.029(4)  | 0.058(6)  | 0.058(6)  | 0.025(4)  | -0.003(4) | 0.005(4)  |
| C18 | 0.024(4)  | 0.036(4)  | 0.049(5)  | 0.014(3)  | 0.000(3)  | 0.001(4)  |
| C19 | 0.029(4)  | 0.020(3)  | 0.036(4)  | 0.012(3)  | -0.002(3) | -0.005(3) |
| C20 | 0.043(5)  | 0.049(5)  | 0.031(4)  | 0.029(4)  | 0.007(3)  | 0.008(4)  |
| C21 | 0.051(5)  | 0.049(5)  | 0.042(5)  | 0.032(4)  | 0.001(4)  | 0.011(4)  |
| C22 | 0.061(6)  | 0.084(7)  | 0.037(5)  | 0.043(6)  | 0.014(4)  | 0.022(5)  |
| C23 | 0.052(5)  | 0.051(5)  | 0.039(5)  | 0.028(4)  | 0.012(4)  | 0.013(4)  |
| C24 | 0.041(4)  | 0.036(4)  | 0.032(4)  | 0.019(4)  | 0.010(3)  | 0.004(3)  |
| C25 | 0.027(4)  | 0.038(4)  | 0.058(6)  | 0.006(3)  | -0.006(4) | -0.010(4) |
| C26 | 0.035(4)  | 0.026(4)  | 0.052(5)  | 0.014(3)  | 0.011(4)  | 0.008(3)  |