

Untersuchungen zu Trifluormethansulfonat- und Kronenetherkomplexen von Gallium(I)

INAUGURAL - DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Dominik Scheid
aus
Heidelberg

Untersuchungen zu Trifluormethansulfonat- und Kronenetherkomplexen von Gallium(I)

Gutachter:

Prof. Dr. Gerald Linti

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Dezember 2012

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

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

Heidelberg, den 11. Oktober 2012

Dominik Scheid

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum zwischen September 2009 und Oktober 2012 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerald Linti am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.

Meiner Familie

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Gerald Linti meinen ganz besonderen Dank aussprechen. Bereits 2009 konnte ich meine Diplomarbeit unter seiner Leitung anfertigen. Im direkten Anschluss hat es sich angeboten, aufgrund der interessanten Themenstellung und ihrer Vielseitigkeit, in gleicher Richtung weiter zu forschen und eine Dissertation anzufertigen. Für diese einmalige Gelegenheit und den reibungslosen Verlauf vielen Dank!

Fachspezifische Gespräche und Hilfestellungen, unter anderem auf den Gebieten der Röntgenstrukturanalyse und der quantenchemischen Berechnungen motivierten mich stets aufs Neue und ermöglichten mir die erfolgreiche Fertigstellung der vorliegenden Arbeit.

Nicht zuletzt ist es seiner positiven Art und seinem Umgang mit den Mitarbeitern zu verdanken, dass im AK Linti so ein gutes Betriebsklima herrscht.

Bei Karin Stelzer und Marlies von Schoenebeck-Schilli möchte ich mich, neben dem ausgesprochen freundlichen Umgang, für die Hilfe bei allen Verwaltungsangelegenheiten bedanken.

Beim gesamten Arbeitskreis Linti möchte ich mich zunächst für die vergangenen dreieinhalb Jahre bedanken, an die Zeit mit allen kurz- und längerfristigen Mitgliedern werde ich mich immer gerne zurückerinnern.

Philipp Butzug möchte ich für seine technische und präparative Unterstützung danken. Durch sein Mitwirken ermöglichte er mir ein weitaus effizienteres Arbeiten. Immer wenn es um technische Fragen ging, konnte man sich auf ihn verlassen. Neben Bestellungen von Chemikalien und Destillation der Lösungsmittel, kümmerte er sich um die röntgenographischen Messungen meiner Einkristalle und stand auch auf diesem Gebiet stets mit Rat und Tat zur Seite.

Meinem Laborkollegen Marc Herrmann möchte ich für drei wirklich angenehme Jahre danken. Fachbezogene Diskussionen und gegenseitige Hilfestellungen vereinfachten mir die Arbeit im Labor ungemein. Ich möchte ihm für einen abwechslungsreichen Arbeitsalltag und vor allem für unvergessliche Wintersport-Action danken. Ich hoffe sehr, dass sich unsere Wege nach der Uni nicht trennen werden und wir noch einige Videos oberhalb der Baumgrenze aufnehmen.

Dr. Thomas Zessin möchte ich in erster Linie für das Korrekturlesen meiner Arbeit danken. Darüber hinaus möchte ich ihm für seine immerwährende Hilfsbereitschaft auf allen Gebieten der Chemie danken. Neben Hilfestellungen bei den quantenchemischen Berechnungen, hat er mir sehr beim Lösen der röntgenographisch ermittelten Datensätze geholfen, hatte präparativ hervorragende Ideen und unterstützte mit seiner ausgeprägten wissenschaftlichen Phantasie den gesamten Arbeitskreis.

Julian Anton möchte ich für seine freundliche und humorvolle Art bei der Arbeit danken. Fachliche Gespräche resultierten fast immer in neuen Ideen. Seine stets abrufbare Hilfsbereitschaft machten ihn zu einem wertvollen Arbeitskollegen, mit dem nach Feierabend auch mal die eine oder andere ausgedehnte Diskussion über Sport drin war.

Dem gesamten AK Comba danke ich in erster Linie für den kollegialen Umgang und die netten Gespräche. Grillabende, nette Gesprächsrunden und gemeinsame Ausflüge werden mir genauso im Gedächtnis bleiben wie die gemeinsamen Stunden auf dem Fussballplatz.

Meinen Eltern möchte ich für die Unterstützung danken, die ein normales Maß übersteigt. Sie standen mir stets motivierend zur Seite, halfen mir in allen erdenklichen Belangen und unterstützten mich vor Allem finanziell für die gesamte Zeit meines Studiums.

Vielen Dank auch an alle, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	1
Verbindungsverzeichnis	2
Zusammenfassung	3
Allgemeiner Teil	8
1.1 Einleitung	8
1.2 Gallium	9
1.3 Anfänge der subvalenten Galliumchemie	13
1.4 Folgechemie des „Gal“	16
1.4.1 „Gal“ + Lewis Basen	16
1.4.2 Bildung heterocyclischer Verbindungen mit „Gal“	17
1.4.3 „Gal“ in der Clusterchemie	20
1.5 Weitere subvalente Galliumverbindungen	26
1.6 Zielsetzung	29
β-Diketoiminatstabilisierte Digallane	30
2.1 Einleitung	30
2.2 Synthese von $[\text{IGa}\{\text{N}(\text{Mes})\text{CMe}_2\text{CH}\}]_2$ (1)	34
2.2.1 Kristallstruktur von $[\text{IGa}\{\text{N}(\text{Mes})\text{CMe}_2\text{CH}\}]_2$ (1)	35
2.2.2 Quantenchemische Berechnungen an $[\text{IGa}\{\text{N}(\text{Mes})\text{CMe}_2\text{CH}\}]_2$ (1)	37
2.3 Synthese von $\text{Br}[\text{Ga}\{\text{N}(\text{ipp})\text{CMe}_2\text{CH}\}]_2$ (2)	40
2.3.1 Spektroskopische Charakterisierung von $\text{Br}[\text{Ga}\{\text{N}(\text{ipp})\text{CMe}_2\text{CH}\}]_2$ (2)	41
2.3.2 Kristallstruktur von $\text{Br}[\text{Ga}\{\text{N}(\text{ipp})\text{CMe}_2\text{CH}\}]_2$ (2)	43

2.3.3	Quantenchemische Berechnungen an $\text{Br}[\text{Ga}\{(\text{N}(\text{ipp})\text{CMe})_2\text{CH}\}]_2$ (2).....	47
2.4	Zusammenfassung	52
Donorstabilisierte Mono- und Digallane		54
3.1	Einleitung	54
3.2	Synthese von $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{Pyrazin})_2]$ (3).....	58
3.2.1	Kristallstruktur von $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{Pyrazin})_2]$ (3).....	59
3.2.2	Quantenchemische Berechnungen an $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{Pyrazin})_2]$ (3).....	60
3.3	Synthese von $[(\text{Ga}_2\text{Py}_4)\text{I}(\text{PyH})\text{I}]$ (4).....	63
3.3.1	Kristallstruktur von $[(\text{Ga}_2\text{Py}_4)\text{I}(\text{PyH})\text{I}]$ (4).....	64
3.3.2	Quantenchemische Berechnungen an $[(\text{Ga}_2\text{Py}_4)^+]$ (4).....	65
3.4	Synthese von $\{[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}_2\{\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})\}\text{Ga}_2\text{I}_6$ (5)	68
3.4.1	Kristallstruktur von $\{[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}_2\{\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})\}\text{Ga}_2\text{I}_6$ (5)	69
3.4.2	Quantenchemische Berechnungen an $\{[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}_2\{\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})\}\text{Ga}_2\text{I}_6$ (5)	70
3.5	Zusammenfassung	72
[18]Krone-6 stabilisierte Verbindungen des Galliums in niedrigen Oxidationsstufen ..		73
4.1	Einleitung	73
4.2	Synthese von $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]\text{Ga}_4$ (6)	76
4.2.1	Spektroskopische Charakterisierung von $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]\text{Ga}_4$ (6).....	76
4.2.2	Kristallstruktur von $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]\text{Ga}_4$ (6).....	78
4.3	Synthese von $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Ga}_4$ (7)	80
4.3.1	Kristallstruktur von $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Ga}_4$ (7)	81
4.3.2	Quantenchemische Berechnungen an den Verbindungen $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]\text{Ga}_4$ (6) und $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Ga}_4$ (7)	82
4.4	Synthese von $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2(\text{Ga}_2\text{I}_5\text{O})_2$ (8)	88
4.4.1	Kristallstruktur von $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2(\text{Ga}_2\text{I}_5\text{O})_2$ (8)	89
4.4.2	Quantenchemische Berechnungen an $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2(\text{Ga}_2\text{I}_5\text{O})_2$ (8)	92
4.5	Synthese von $\{[\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]\{[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]\}$ (9)	96
4.5.1	Spektroskopische Charakterisierung von $\{[\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]\{[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]\}$ (9)	96
4.5.2	Kristallstruktur von $\{[\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]\{[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]\}$ (9).....	97
4.5.3	Quantenchemische Berechnungen an $[\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]^+$	99
4.6	Synthese von $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]\{[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]\}$ (10).....	100
4.6.1	Spektroskopische Charakterisierung von $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]\{[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]\}$ (10).....	100
4.6.2	Kristallstruktur von $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]\{[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]\}$ (10)	101
4.6.3	Quantenchemische Berechnungen am Anion $\{[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]\}$ (9), (10)	103
4.7	Zusammenfassung	106

Subvalente Galliumtriflate	107
5.1 Einleitung	107
5.2 Synthese von $[\{\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})\}_2\{\text{Ga}(\text{OTf})_3\}_2]$ (11).....	109
5.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von $[\{\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})\}_2\{\text{Ga}(\text{OTf})_3\}_2]$ (11).....	110
5.2.2 Kristallstruktur von $[\{\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})\}_2\{\text{Ga}(\text{OTf})_3\}_2]$ (11).....	111
5.2.3 Quantenchemische Berechnungen an $[\{\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})\}_2\{\text{Ga}(\text{OTf})_3\}_2]$ (11).....	115
5.3 Zusammenfassung	127
Kubische Lithiumcluster	129
6.1 Einleitung	129
6.2 Synthese von $[(\text{Li}_4\text{I})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)_3]$ (12).....	130
6.2.1 Kristallstruktur von $[(\text{Li}_4\text{I})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)_3]$ (12).....	132
6.2.2 Quantenchemische Berechnungen an $[(\text{Li}_4\text{I})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)_3]$ (12).....	135
Experimenteller Teil	137
7.1 Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden.....	137
7.2 Beschreibung der Versuche.....	138
7.2.1 „Ga ^u “ ^[25]	139
7.2.2 $[\text{H}\{\text{N}(\text{Mes})\text{CMe}_2\text{CH}\}]^{[170]}$	140
7.2.3 $[\text{H}\{\text{N}(\text{ipp})\text{CMe}_2\text{CH}\}]^{[170]}$	141
7.2.4 $[(\text{Ga}_2\text{I}_4)(\text{thf})_2]^{[126]}$	142
7.2.5 $[\text{Ag}(\text{[18]Krone-6})(\text{OTf})]$	143
7.2.6 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	144
7.2.7 $[\text{IGa}\{\text{N}(\text{Mes})\text{CMe}_2\text{CH}\}]_2$ (1).....	145
7.2.8 $\text{Br}[\text{Ga}\{\text{N}(\text{ipp})\text{CMe}_2\text{CH}\}]_2$ (2)	146
7.2.9 $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{Pyrazin})_2]$ (3).....	148
7.2.10 $[(\text{Ga}_2\text{Py}_4)(\text{PyH})(\text{I})_2]$ (4).....	149
7.2.11 $[\text{K}(\text{[18]Krone-6})][\text{K}(\text{[18]Krone-6})(\text{thf})_2](\text{Ga}_2\text{I}_6)$ (5).....	150
7.2.12 $[\{\text{Ga}(\text{[18]Krone-6})(\text{thf})_2\}(\text{GaI}_4)]$ (6)	151
7.2.13 $[\{\text{Ga}(\text{[18]Krone-6})\}(\text{GaI}_4)]$ (7).....	152
7.2.14 $[\{\text{Ga}(\text{[18]Krone-6})\}_2(\text{Ga}_2\text{I}_5\text{O})_2]$ (8)	153
7.2.15 $[\{\text{Ag}(\text{[18]Krone-6})(\text{thf})_2\}\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]$ (9)	154
7.2.16 $[\{\text{Ga}(\text{[18]Krone-6})(\text{thf})_2\}\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]$ (10).....	155
7.2.17 $[\{\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})\}_2\{\text{Ga}(\text{OTf})_3\}_2]$ (11).....	156
7.2.18 $[(\text{Li}_4\text{I})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)_3]$ (12).....	157
7.2.19 $[\text{Ga}(\text{OTf})_3](\text{thf})_3]$ (13)	158
Kristallographische Daten	160
Literaturverzeichnis	173

Abkürzungsverzeichnis

·)))	Ultraschall
[18]Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
ati	Aminotroponiminat
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
dab	Diazabutadien
δ	chemische Verschiebung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dipp	<u>D</u> iisopropylphenyl
dippea	N,N'-Bis-2,6-diisopropylphenylethylenamidinat
dmf	Dimethylformamid
Et	<u>E</u> thyl
hmds	Hexamethyldisilazanid
HOMO	<u>H</u> ighest <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecule <u>O</u> rbital
ipp	Isopropylphenyl
LUMO	<u>L</u> owest <u>U</u> noccupied <u>M</u> olecule <u>O</u> rbital
Me	<u>M</u> ethyl
Mes	<u>M</u> esityl
MO	Molekülorbital
nacnac	β -diiminat aus Acetylaceton
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
OTf	Triflat = Trifluormethansulfonat
Ph	<u>P</u> henyl
p-TsOH	para-Toluolsulfonsäure
Py	Pyridin
R ²	Bestimmtheitsmaß
SEN	2-center <u>S</u> hared <u>E</u> lectron <u>N</u> umber
thf	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
tmp	Tetramethylpiperidinyl
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Toluol

Verbindungsverzeichnis

[IGa{(N(Mes)CMe) ₂ CH}] ₂	(1)
[Ga{(N(ipp)CMe) ₂ CH}] ₂ BrI	(2)
[Ga ₂ I ₄ (Pyrazin) ₂]	(3)
[(Gal ₂ Py ₄)(PyH)(I) ₂]	(4)
[K([18]Krone-6)] ₂ [K([18]Krone-6)(thf) ₂] ₂ (Ga ₂ I ₆)	(5)
{Ga([18]Krone-6)(thf) ₂ }(Gal ₄)	(6)
{Ga([18]Krone-6)}(Gal ₄)	(7)
{Ga([18]Krone-6)} ₂ (Ga ₂ I ₅ O) ₂	(8)
{Ag([18]Krone-6)(thf) ₂ }{Ga(OTf) ₄ (thf) ₂ }	(9)
{Ga([18]Krone-6)(thf) ₂ }{Ga(OTf) ₄ (thf) ₂ }	(10)
{Ga(η ⁶ -Tol)} ₂ {Ga(OTf) ₃ } ₂	(11)
[(Li ₄ I) ₂ (C ₁₀ H ₂₀ O ₆) ₃]	(12)
[Ga(OTf) ₃](thf) ₃	(13)

Zusammenfassung

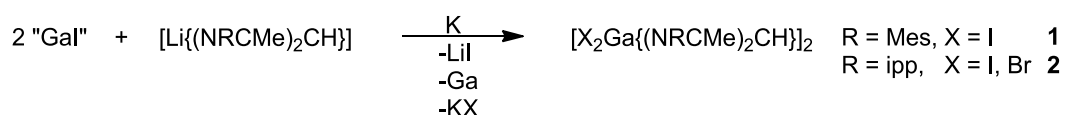
In der vorliegenden Arbeit werden vornehmlich niedervalente Galliumverbindungen behandelt. Es konnten einige neue Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Anhand der Verbindungen $[\{K([18]Krone-6)(thf)_2\}_2\{K([18]Krone-6)I\}(Ga_2I_6)]$, $[\{Ga(\eta^6-Tol)\}_2\{Ga(OTf)_3\}_2]$, $Brl[Ga\{(N(ipp)CMe)_2CH\}_2]$, $[IGa\{(N(Mes)CMe)_2CH\}_2]$ und $[Ga_2I_4(Pyrazin)_2]$ konnte das Dimerisierungsverhalten von zweiwertigen Galliumverbindungen untersucht und diskutiert werden, eine Verifizierung der einzelnen Strukturen erfolgte mittels DFT-Rechnungen. Die Verbindungen $[\{Ga([18]Krone-6)\}_2(Ga_2I_5O)_2]$, $[\{Ga([18]Krone-6)(thf)_2\}\{Ga(OTf)_4(thf)_2\}]$, $[\{Ga([18]Krone-6)(thf)_2\}GaI_4]$ und $[\{Ga([18]Krone-6)\}GaI_4]$ beinhalten exemplarisch ein Galliumatom in der Oxidationsstufe +I in der Lücke eines [18]Krone-6-Ethers. Sowohl die Art der koordinativen Sättigung am subvalenten Galliumatom, als auch die Natur der jeweiligen Gegenionen wurden ausführlich besprochen und anhand von quantenmechanischen Rechnungen verifiziert bzw. eingehender untersucht. Die Verbindung $[\{Ga(\eta^6-Tol)\}_2\{Ga(OTf)_3\}_2]$ gibt dabei einen Ausblick auf weiterführende Experimente, da sie sich als ausgezeichneter Präkursor auf dem Gebiet der Gallium-Clusterchemie erweisen könnte.

Abstract

It was possible to find an easy access to new gallium(I)compounds and to characterise them structurally. $[\{K([18]crown-6)(thf)_2\}_2\{K([18]crown-6)I\}(Ga_2I_6)]$, $[\{Ga(\eta^6-Tol)\}_2\{Ga(OTf)_3\}_2]$, $Brl[Ga\{(N(ipp)CMe)_2CH\}_2]$, $[IGa\{(N(Mes)CMe)_2CH\}_2]$ and $[Ga_2I_4(Pyrazin)_2]$, delivered a better insight into the dimerisation of divalent gallium compounds. $[\{Ga([18]crown-6)\}_2(Ga_2I_5O)_2]$, $[\{Ga([18]crown-6)(thf)_2\}\{Ga(OTf)_4(thf)_2\}]$, $[\{Ga([18]crown-6)(thf)_2\}GaI_4]$ and $[\{Ga([18]crown-6)\}GaI_4]$ have a monovalent gallium in the gap of the [18]crown-6-ring. The discussion of these structures and the associated counter ions and quantum chemical calculations are part of this work. The mixed valent compound $[\{Ga(\eta^6-Tol)\}_2\{Ga(OTf)_3\}_2]$ gives an outlook to further experiments, because it could prove as an excellent precursor in the cluster chemistry of gallium.

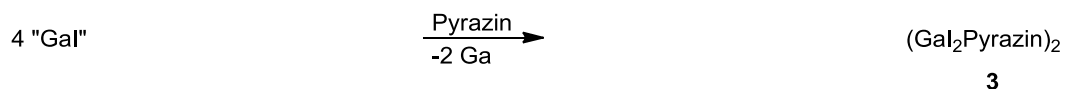
Zusammenfassung

Ausgehend von den entsprechenden Lithiumsalzen der β -Diketiminatoverbindungen und sonochemisch hergestelltem „Gal“ wurden die beiden Digallane **1** und **2** synthetisiert.



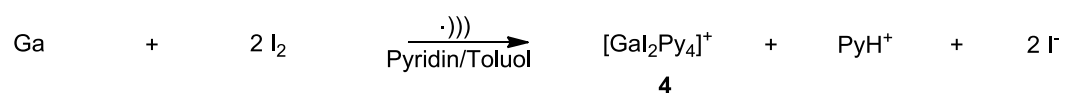
Beide Verbindungen unterscheiden sich grundsätzlich in ihrem strukturellen Aufbau, so findet sich in **1** ein Inversionszentrum, wohingegen Verbindung **2** unabhängig von den unterschiedlichen Halogeniden keinerlei höheren symmetrischen Eigenschaften besitzt, sondern ein Stück weit um die Gallium-Gallium Bindung verdreht ist.

3 konnte durch einfache Zugabe von Pyrazin zu sonochemisch hergestelltem „Gal“ synthetisiert werden.



Dieser Reaktionsweg stellt eine sehr einfache Synthese von donorstabilisierten Digallanen dar, bei der wahlweise der direkte Einsatz des Donorreagens als Lösungsmittel möglich ist. Alternativ ist die Synthese von sonochemisch hergestelltem „Gal“ auf üblichem Wege in Toluol möglich, dem in einem zweiten Reaktionsschritt das Donorreagenz zugefügt wird. Auf diese Weise ist es möglich sowohl Flüssigkeiten, als auch Feststoffe als koordinierende Reaktionspartner einzusetzen.

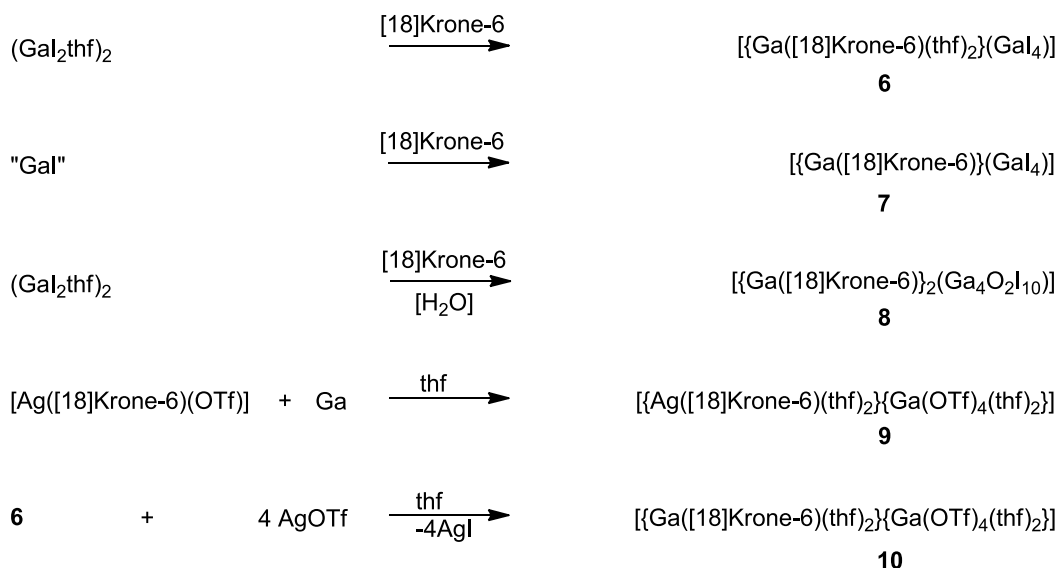
Verbindung **4** wurde auf ähnlichem Weg synthetisiert, hier wurden Iod und Gallium in einem Toluol/Pyridin Gemisch sonochemisch zur Reaktion gebracht.



In diesem Fall bildet sich trotz der Zugabe eines Donorlösungsmittels nicht das entsprechende Digallan, sondern es entsteht das dreiwertige Ga_2Py_4^+ -Kation mit zwei Iodiden und einem Pyridiniumion als Konterpart.

Verbindung **5** wurde aus Verbindung **6** und Lithiumhexamethyldisilazanid hergestellt. Diese Verbindung stellt formal eine Ga_2I_4 -Digallaneinheit dar, an die zwei Iodide als Donoren koordinativ gebunden sind. Das vorliegende Dianion wurde erstmals mit zwei Einheiten $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ als Gegenion charakterisiert.

Verbindungen **6** bis **10** wurden unter Einsatz des cyclischen Polyethers $[\text{18}]\text{Krone-6}$ auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert.

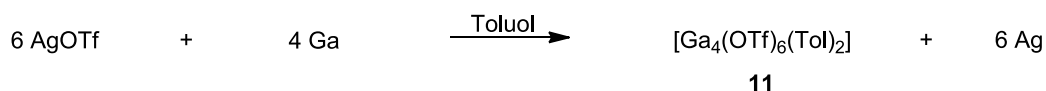


Bei den Verbindungen **6** und **8** war es möglich durch Einsatz des cyclischen Polyethers die beiden zweiwertigen Galliumatome des thf-stabilisierten Digallans in je ein einwertiges und ein bzw. vier dreiwertige Galliumatome zu disproportionieren. Das zur Lagerung von Verbindung **8** verwendete Gefäß, wurde mit einem durchstochenen Septum verschlossen, was das Auftreten der Sauerstoffatome im anionischen Teil erklärt.

Die Reaktion zu Verbindung **9** vermochte zwar das metallische Gallium zu oxidieren, jedoch ist die Einlagerung des Silberkations gegenüber der des Galliumkations in die Lücke des Kronenethers energetisch günstiger. Gibt man jedoch Verbindung **6** mit der vierfachen Menge Silber(I)-triflat zusammen, so ergibt sich unter Austausch der

Iodide durch Triflatreste Verbindung **10**.

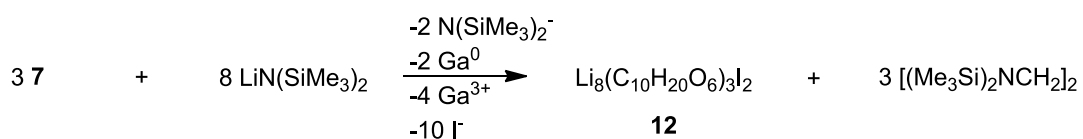
Durch Reaktion von Silber(I)-triflat mit einem Überschuss metallischen Galliums und anschließender sonochemischer Behandlung entsteht Verbindung **11**.



Die Oxidation des Galliums mit einem Silbersalz und der Differenz des Redoxpotentials als einzige Triebkraft stellt einen gänzlich neuen Zugang zu subvalenten Verbindungen des Galliums dar. Mit dieser Reaktion wurde ein sehr einfacher Reaktionsweg zu einer halogenidfreien, subvalenten Galliumverbindung gefunden. Diese ist in gängigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und hat im Gegensatz zum gänzlich unlöslichen „Gal“ eine genau bekannte Stöchiometrie. Wird das Silber(I)triflat hingegen im Überschuss eingesetzt, entsteht erwartungsgemäß $\text{Ga}(\text{OTf})_3(\text{thf})_3$ **13**.

Für die Verbindungen **6**, **9**, **10** und **11** konnten exemplarisch ^{71}Ga -NMR Spektren aufgenommen werden, um deren Strukturen nachhaltig zu verifizieren.

Wird Verbindung **7** mit einer äquimolaren Menge Lithiumhexamethyldisilazanid umgesetzt, so entsteht Verbindung **12**.



Dabei handelt es sich um einen Würfel aus acht Lithiumatomen, der von drei $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ -Fragmenten umgeben ist und dessen Peripherie von zwei weiteren Iodanionen vervollständigt wird. Als zusätzliches Produkt konnte anhand des ^1H -NMR Spektrums Ethylen-1,2-bis(hexamethyldisilazanyl) identifiziert werden.

Alle Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, die Ergebnisse werden durch DFT-Rechnungen mit dem Turbomole Programmpaket auf

BP86/def2-SVP Niveau gestützt.

Es konnten ausgehend von „Gal“ einerseits und metallischem Gallium andererseits neuartige Galliumverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen hergestellt werden. Anhand der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5** und **11** konnte das Dimerisierungsverhalten von zweiwertigen Galliumverbindungen untersucht und diskutiert werden. Darüber hinaus war es möglich die unerwartete Entstehung des monomeren, dreiwertigen **4** zu klären. Bei den Verbindungen **6**, **7**, **8** und **10** handelt es sich um lösliche, kronenetherstabilisierte Gallium(I)-verbindungen mit unterschiedlichen Gegenionen bekannter Stöchiometrie. Die Kenntnis der genauen Zusammensetzung ermöglicht einen stöchiometrischen Einsatz in nachfolgende Reaktionen.

Das gemischtvalente **11** könnte sich als ein gänzlich neuer Zugang zu neuartigen Galliumverbindungen und -clustern erweisen, da dessen chemische Eigenschaften denen des „Gal“ ähneln. Darüber hinaus entsteht es in bekannter Stöchiometrie und zeichnet sich durch seine gute Löslichkeit und Stabilität aus.

Kapitel 1

Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Die Elemente der dritten Hauptgruppe (nach IUPAC Gruppe 13, oder auch Borgruppe), sind Bor (B), Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Thallium (Tl). Sie haben die Elektronenkonfiguration $[X]ns^2np^1$ und kommen in Verbindungen meist in den Oxidationsstufen +III und +I vor. Verbindungen wie Aluminium-(III)-chlorid und Gallium-(III)-chlorid sind Lewisäuren, das heißt, sie erreichen aufgrund ihrer drei Bindungspartner nur ein Elektronensextett und damit nicht die Edelgaskonfiguration mit einer stabileren abgeschlossenen äußeren Schale. Folglich reagieren diese Elektronenmangelverbindungen vornehmlich mit Donormolekülen, bzw. bilden Dimere um den Elektronenmangel auszugleichen (Abbildung 1.1).

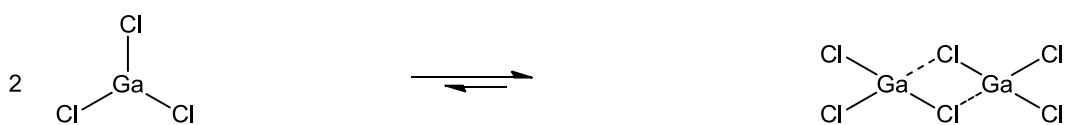


Abbildung 1.1: Dimerisierung zweier GaCl_3 -Moleküle

Innerhalb der Gruppe ist Bor das einzige Nichtmetall, die übrigen Elemente sind Metalle und besitzen folglich auch entsprechende Eigenschaften, wie metallischen Glanz, Duktilität, thermische- und elektrische Leitfähigkeit.

1.2 Gallium

Die Geschichte des Galliums begann in den Jahren 1870 und 1871. *Dmitri Iwanowitsch Mendelejew* arbeitete zu dieser Zeit an einem Zusammenhang zwischen den Atommassen und den chemischen Eigenschaften der bis dato gefundenen chemischen Elemente.^[1] Der damalige Stand der Wissenschaft hinterließ aber Lücken in seiner periodischen Gesetzmäßigkeit der Elemente, unter anderem blieben die Ordnungszahlen 31 und 32 unbesetzt, den heutigen Positionen der Metalle Gallium und Germanium. Diese beiden fehlenden Elemente nannte *Mendelejew* aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem Eka-Aluminium und Eka-Silizium und sagte deren Eigenschaften anhand seiner periodischen Gesetzmäßigkeiten voraus. Schließlich beobachtete der französische Chemiker *Paul Emile Lecoq de Boisbaudran* im Jahre 1875 bei der spektroskopischen Untersuchung einer Zinkblendeprobe zwei ungewöhnliche violette Spektrallinien bei 403.1 und 417.1 nm^{[2],[3]}, deren Herkunft er auf das Element mit der Ordnungszahl 31 zurückführte. Er benannte das neu entdeckte Element zu Ehren Frankreichs mit dem Namen „Gallium“ (von Gallia (Gallien), wie die Römer das heutige Frankreich ab etwa 600 v.Chr. nannten). In den Folgejahren arbeitete er größere Mengen rohes Zinkblendeerz auf, um ausreichend metallisches Gallium für seine Experimente zu erhalten.^{[4],[5],[6]} Unter anderem bestätigten seine Experimente die von *Mendelejew* vorhergesagten Eigenschaften des Metalls mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^1$. Diese Befunde verifizierten das von Mendelejew vorgeschlagene Periodensystem der Elemente nachhaltig und führten in der Folge zur Etablierung des selben.^[1]

1950 gelang es schließlich Gallium in Reinstform herzustellen, worauf in der Folgezeit die technische Bedeutung dieses Elements fortlaufend zunahm.

Gallium ist in kristalliner Form ein silbrig-blau glänzendes Metall, das leicht verformbar ist. Eine besondere Eigenschaft des Galliums ist sein großer Flüssigkeitsbereich, da es bereits bei 29.8°C schmilzt, aber erst bei rund 2204°C siedet.^[7] Diese Eigenschaft ermöglicht den Einsatz als Quecksilberersatz in Thermometern mit großen Temperaturspannen. Des Weiteren dient der Schmelzpunkt als Referenz in der *ITS-90* (International Temperature Scale of 1990), welche die Temperaturen in den Einheiten Kelvin und Celsius definiert.^[8]

In der Natur befindet es sich in geringen Mengen in Aluminiummineralien und wie weiter oben bereits erwähnt, in Zinkblende. Das galliumreichste Mineral ist der Gallit (CuGaS_2) mit 35.4% Galliumanteil.^[9] Natürlich vorkommendes Gallium besteht aus zwei stabilen Isotopen, ^{69}Ga und ^{71}Ga mit je 60.2% und 39.8% Häufigkeit. Beide Kerne sind in Kernresonanzexperimenten detektierbar und dienen somit dem Nachweis des Metalls in chemischen Verbindungen.^[10]

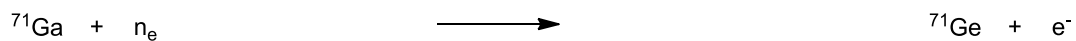
Gallium wird in kleinen Mengen bei der Aluminiumfabrikation gewonnen und schließlich durch Elektrolyse einer alkalischen Hydroxidlösung gesäubert.^[7] Ein Problem hierbei ist, dass die hohen Gewinnungskosten des Metalls eine Verwendung schnell unwirtschaftlich machen. So schwankte der mittlere Jahresendpreis in den Jahren 2007 - 2011 zwischen 530 und 700 USD je Kilogramm.^[11] Bis August 2012 zeichnete sich allerdings eine weitaus positivere Preisentwicklung ab, denn zu diesem Zeitpunkt kostete ein Kilogramm Gallium etwa 260 - 275 USD wie die Zeitschrift *MetalBulletin Research* berichtete.^[11] Allein in den USA stieg der Galliumverbrauch der Galliumverarbeitenden Industrie von 25.1 t im Jahr 2007 auf 57 t im Jahr 2011, obwohl die Vereinigten Staaten selbst keine nennenswerte Galliumproduktion aufweisen können. So werden etwa 99% der benötigten Menge des Metalls aus dem Ausland importiert. Hierbei waren in den Jahren 2007 - 2010 Deutschland (27%), Kanada (20%), Großbritannien (19%) und China (17%) die Länder mit dem höchsten Zulieferungsanteil.^[12]

Im Jahr 2008 belief sich die weltweite Galliumproduktion auf 95 t, 2010 wurden 182 t und im Folgejahr 216 t gewonnen. Hauptgrund für diesen drastischen Anstieg der produzierten Galliummenge ist die erhöhte Nachfrage aufgrund von gestiegenem Interesse an Halbleitertechnologien für die LED-, Solarzellen- und Computerchippproduktion. Vor Allem der gestiegene Bedarf an Galliumarsenid für LEDs und Halbleiterchips, die für moderne Displays und den wachsenden Mobilfunkmarkt benötigt werden, ließ die Produktionsmengen in die Höhe schnellen.^[12,13]

Eine Studie des Fraunhofer-Instituts geht für das Jahr 2030 bereits von einem Bedarf von 603 t aus.^[14]

In Verbindung mit Elementen der fünften Hauptgruppe bildet Gallium 1:1-Verbindungen, sogenannte III-V-Halbleiter, die ähnliche Eigenschaften aufweisen wie Silizium oder Germanium, da sie isoelektrisch zueinander sind. In Form dieser III-V-

Verbindungen findet Gallium in vielen technologisch wichtigen Bauteilen Anwendung. Galliumnitrid (GaN) und Galliumphosphid (GaP) zum Beispiel werden zur Herstellung von weißen und blauen Leuchtdioden verwendet, die in vielen multimedialen Geräten zunehmend ihren Einsatz finden. Galliumarsenid (GaAs) findet sich mittlerweile als unverzichtbare Verbindung in der Herstellung von elektronischen Hochfrequenzbauteilen wieder. Darüber hinaus wird Galliumarsenid in Solarzellen eingesetzt, mit denen ein Wirkungsgrad von über 20 % erzielt werden kann. In der Raumfahrt wird die Halbleiterverbindung Galliumarsenid in Konzentratorzellen verwendet, die zur Stromversorgung von Satelliten dienen.^[7] In der Nuklearmedizin werden Komplexe des radioaktiven ⁶⁸Ga-Isotopes zur Diagnostik für Positronen-Emissionen-Tomographie verwendet.^[7] Konzentrierte GaCl₃-Lösung in HCl kommt in Neutrinodetektoren zum Einsatz, in denen das Gallium als Target für eine neutrino-induzierte Kernreaktion dient (Gleichung 1.2).^[15]



Gleichung 1.2: Neutrinoinduzierte Kernreaktion

Für diesen Vorgang ist eine Energie von 233 keV nötig, wodurch alle Neutrinos mit höherer Energie eine solche Umwandlung induzieren und damit in Form von radioaktivem ⁷¹Germanium detektierbar werden. Hierbei handelt es sich um eine relativ niedrige Schwellenenergie, weshalb Gallium als Neutrinofänger eingesetzt wurde. Beim *GALLEX*-Experiment wurden für diese Art von Neutrinonachweis 30.3 t Gallium benötigt.^[15]

In Verbindung mit anderen Elementen hat Gallium meist die stabile Oxidationsstufe +III. Andere bekannte Oxidationsstufen des Galliums sind +/-0, +I und +II. Für die Existenz der meist sehr instabilen Oxidationsstufe +I werden Einflüsse des *inert pair effect* verantwortlich gemacht, der die geringe Neigung eines s-Elektronenpaares zur Abspaltung bzw. zur Beteiligung an einer Bindungsbildung beschreibt.^[7]

Dies ist mitunter der Grund für die noch sehr junge Chemie subvalenter Galliumverbindungen, da in früheren Zeiten nicht die technischen Möglichkeiten zur Darstellung und Lagerung solcher Verbindungen vorhanden waren.

Allgemeiner Teil

Ordnungszahl	31
stabile Isotope	^{69}Ga (60.108 %) ^{70}Ga (39.892 %)
relative atomare Masse [g/mol]	69.723
typische Oxidationszahlen	+/-0, +1, +2, +3
Ionisierungsenergien [kJ/mol]	1. 579 ($\text{Ga} \rightarrow \text{Ga}^+$) 2. 1979 ($\text{Ga}^+ \rightarrow \text{Ga}^{2+}$) 3. 2963 ($\text{Ga}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$) 4. 6175 ($\text{Ga}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{4+}$)
NMR aktive Kerne (Spin)	$[^{69}\text{Ga} (3/2)]$ $^{70}\text{Ga} (3/2)$
Elektronegativität nach Pauling	1.81
Atomradius empirisch [pm]	130
Kovalenter Radius [pm]	122
Van-der-Waals Radius [pm]	187
Ionenradius [pm]	62 (Ga^{3+}) 113 (Ga^+)
Normalpotentiale [V]	-0.55 ($\text{Ga}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Ga}$) -0.32 ($\text{Ga}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ga}$) -0.66 ($\text{Ga}^{3+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ga}^+$)
Schmelzpunkt [K (°C)]	302.9 (29.76)
Siedepunkt [K (°C)]	2477 (2204)

Tabelle 1.3: Zusammenstellung ausgewählter Eigenschaften des Galliums^[16]

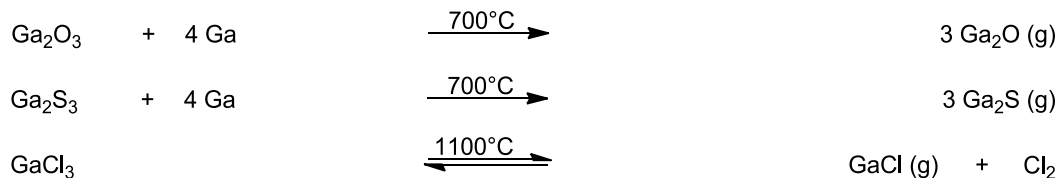
1.3 Anfänge der subvalenten Galliumchemie

Mit steigender Ordnungszahl eines Elements wird eine Zunahme der Ionisierungsenergien beobachtet. Die Ursache hierfür liegt an der immer schnelleren Bewegung der Elektronen der inneren s-Orbitale, die bei schwereren Elementen nahezu Lichtgeschwindigkeit erreichen und somit der mittlere Abstand zum Atomkern infolge der relativistischen Massezunahme abnimmt. Alle s-Orbitale auf höheren Energieniveaus nähern sich so ebenfalls dem Atomkern weiter an und bewirken den oben genannten Anstieg der Ionisierungsenergie und damit ein vermindertes Bestreben an Bindungsbildungen teilzunehmen.^[7]

Im Fall der Borgruppe hat das einen Anstieg der Stabilität der Oxidationsstufe +I hin zu den schwereren Elementen zur Folge, von Thallium sind beispielsweise mehr als dreiwertige Verbindungen bekannt.

Somit lässt sich erklären, dass Gallium zwar in Verbindungen mit der Oxidationsstufe +I existieren kann, diese aber durch verschiedene Maßnahmen stabilisiert werden muss.

Ein Beispiel ist die Synthese von Gallium(I)-Verbindungen in der Gasphase, bei drastischen Temperaturen (Gleichung 1.4).



Gleichung 1.4: Herstellung von Gallium(I)-Verbindungen in der Gasphase

In diesem Fall gelang es sogar Ga_2O in reiner Form zu isolieren. Bei Ga_2S handelt es sich um eine nichtstöchiometrische Verbindung.^[17]

Bei einer weiteren Synthese von *Schnöckel et al.* werden metallisches Gallium und Halogenwasserstoff in einer speziellen Apparatur bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck zur Reaktion gebracht. Dabei entsteht das entsprechende Gallium(I)-Halogenid. In einem weiteren Schritt wird das Produkt in eine gekühlte Mischung aus Toluol und einem Donorlösungsmittel einkondensiert, hierbei

entstehen metastabile Lösungen der Subhalogenide, die für homogene Reaktionsführungen geeignet sind (Gleichung 1.5).^{[18],[19]}



Gleichung 1.5: Herstellung von Donorlösungsmittel-stabilisierten Gallium(I)-verbindungen in der Gasphase

Aus diesen metastabilen Lösungen konnten neben $\text{Ga}[\text{GaCl}_2(\text{OEt}_2)]_3[\text{GaCl}(\text{OEt}_2)_2]$ ^[20] auch die ersten Kristalle von Gallium(I)halogeniden isoliert werden. Dabei handelte es sich um die oktamere Verbindung der Form $[(\text{Ga}_8\text{I}_8)(\text{PEt}_3)_6]$ ^[21] (Abbildung 1.6).

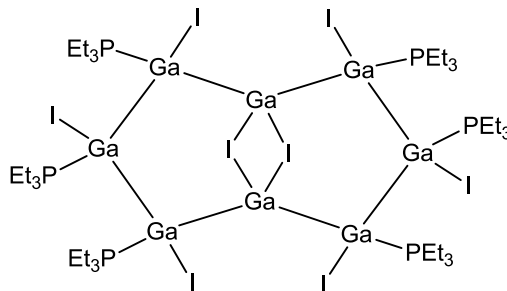


Abbildung 1.6: $[(\text{Ga}_8\text{I}_8)(\text{PEt}_3)_6]$ die erste kristallin isolierte Monohalogenid-Verbindung des Galliums

Weitaus milder lassen sich die „Dihalogenide“ (GaX_2) herstellen, die die salzartige Struktur $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_4]$ besitzen (Gleichung 1.7).^[22]



Gleichung 1.7: Herstellung von Galliumdihalogeniden

1955 gelang *Corbett* und *McMullan* die Synthese einer Verbindung, die sie selbst als monovalentes Galliumiodid (GaI) bezeichneten.^[23] Hierzu erhitzen sie die jeweiligen Elemente unter Vakuum für drei Tage auf $350\text{-}500^\circ\text{C}$, anschließend wurde das Produkt mit Benzol gewaschen und eine Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Ga}_{1,05}$ erhalten. 1982 fanden *Gerlach et al.* heraus, dass das von *Corbett* und

McMullan erhaltene Muster der Pulverdiffraktometrie identisch mit dem des Ga_2I_3 ist und dass es sich darüber hinaus noch um ein gemischt valentes Salz der Form $\text{Ga}^{\text{I}}_2[\text{Ga}^{\text{II}}_2\text{I}_6]$ handelt.^[24] In den Folgejahren entwickelten sich die Synthesen rund um das monovalente Galliumiodid immer weiter, bis schließlich *Green et al.* im Jahr 1990 einen einfachen Zugang zu einem subvalenten Galliumiodid fand.^[25] Hierzu gab er metallisches Gallium und ein halbes Äquivalent Iod in Toluol und behandelte die Reaktionsmischung mit Ultraschall bei 30°C (Gleichung 1.8).



Gleichung 1.8: sonochemische Synthese von Galliumiodid

Dieser Syntheseweg war ein stark vereinfachter Zugang zu Gallium(I)verbindungen, der ohne größeren technischen Aufwand möglich war.

„Gal“ unterscheidet sich in seinen Eigenschaften grundlegend von anderen subvalenten Gallium(I)verbindungen. Es ist eine grüne, nicht daltonische Verbindung und unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Zudem ist es thermisch stabil, sehr oxidationsempfindlich und disproportioniert sofort bei Kontakt mit koordinierenden Lösungsmitteln zu metallischem Gallium, Gallium(II)- und Gallium(III)verbindungen. Es lässt sich innerhalb weniger Stunden im Grammmaßstab in handelsüblichen Ultraschallbädern herstellen und anschließend wochenlang als Suspension in Toluol aufbewahren.

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie konnte gezeigt werden, dass in „Gal“, Gallium hauptsächlich in der mittleren Oxidationsstufe +1.5 vorliegt und neben anderen subvalenten Galliumiodiden der größte Anteil die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Ga}^{\text{I}}_2[\text{Ga}^{\text{II}}_2\text{I}_6]$ hat.^[26,27] Es wird seit dem vermutet, dass sowohl das Ga^{I} als auch das Ga^{II} für die Reaktivität des subvalenten Galliumiodids verantwortlich sind.

Der sehr einfache Zugang zu diesem Reagenz sollte die Chemie des Galliums in den darauffolgenden Jahren nachhaltig prägen.

1.4 Folgechemie des „Gal“

Mit der Entdeckung des einfach herzustellenden *Green'schen* Galliumiodids im Jahre 1990 war es nun vielen Wissenschaftlern möglich auf einfachste Weise ihre Forschung mit dieser Verbindung zu betreiben. So konnten damit bis heute eine Vielzahl neuer ein-, zwei- und dreiwertiger Galliumverbindungen hergestellt werden.^[28]

1.4.1 „Gal“ + Lewis Basen

Die Umsetzung mit Lewis Basen führt zu Disproportionierungsreaktionen und der Bildung von metallischem Gallium, Ga(II)-, Ga(III)- und gemischt valenten Verbindungen. Auf diese Weise entstand eine sehr vielseitige Chemie rund um das Galliumiodid (Abbildung 1.9).

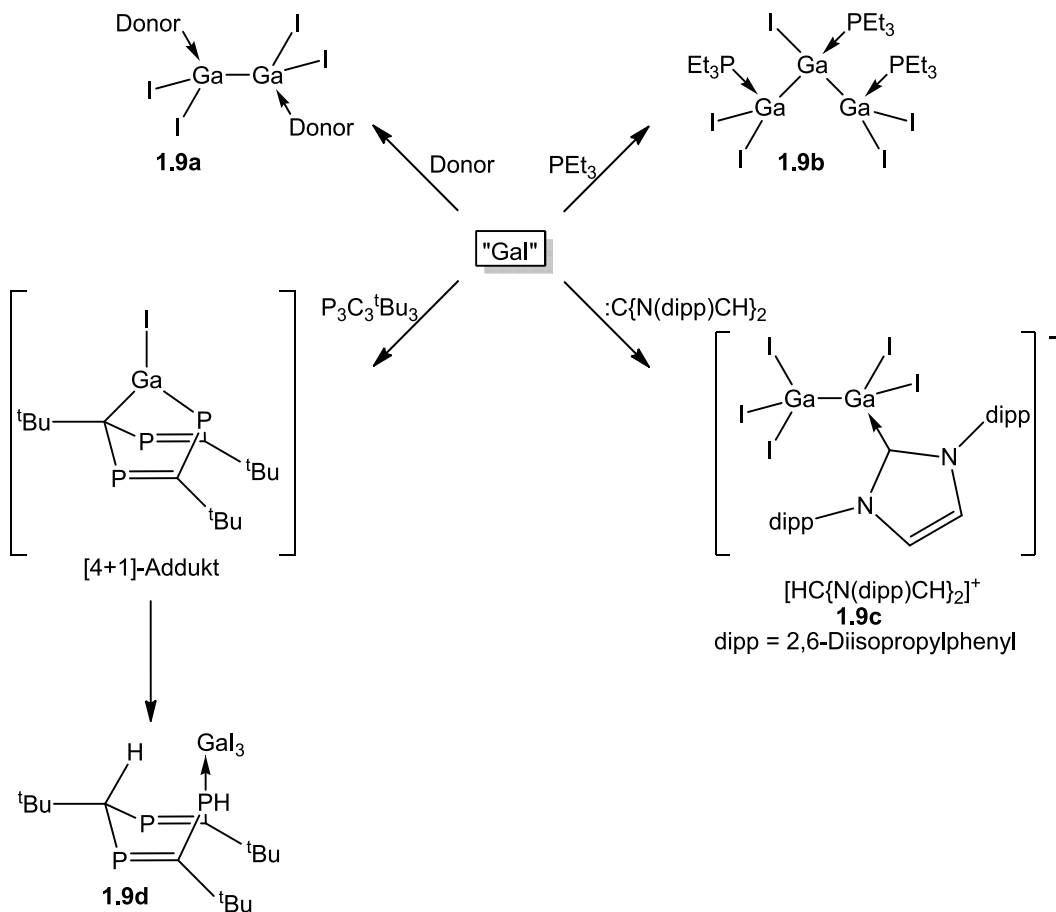


Abbildung 1.9: Ausgewählte Reaktionen von subvalentem Galliumiodid mit Lewis basischen Donorreaktentien^[28]

Die Reaktion mit Donormolekülen erbrachte eine sehr breitbandige Redoxchemie, da sich hierzu sehr viele Amin-, Phosphan- und Etherverbindungen eignen. Dabei spielt es keine Rolle, ob es Heteroalkyl- oder -cyclische Reste sind, mit allen Spezies wurden Reaktionen beobachtet.^{[25],[29],[30]} In diesen Fällen entstehen aber nicht immer die entsprechenden Ga(II)-Dimere **1.9a**, so wurden beispielsweise bei den Reaktionen mit Triphenylphosphan (PPh₃) und Triethylphosphan (PEt₃) die dreiwertige Verbindung [Ga^{III}I₃(PPh₃)]^[25] und die gemischtvalente Verbindung **1.9b** [Ga^IGa^{II}₂I₅(PEt₃)]^[29] (Abbildung 1.9) isoliert.

Bei der Umsetzung des subvalenten Galliumiodids mit dem N-heterocyclischen Carben :C{N(dipp)CH}₂ entsteht das Salz **1.9c** [Ga₂I₅(:C{N(dipp)CH}₂)] [HC{N(dipp)CH}₂]^[30]. Das Proton im kationischen Teil stammt vermutlich von Toluol, das als Lösungsmittel für diese Reaktion eingesetzt wurde. Der anionische Teil hingegen ähnelt dem Ga₂I₆²⁻-Anion der Hauptkomponente des Galliumiodids (vgl. Kapitel 1.3).

Die Reaktion mit 2,4,6-tri-tert-butyl-1,3,5-triphospha-benzol (P₃C₃^tBu₃) ergab den dreiwertigen 1,3,5-triphosphacyclohexa-1,4-dien Komplex^[31] **1.9d** (Abbildung 1.9). Es wird vermutet, dass dem Komplex eine [4+1]-cyclische Addition des Galliumiodids vorausgeht. Dieses [4+1]-Addukt abstrahiert in einem weiteren Schritt ein Proton von einem als Lösungsmittel verwendeten Toluolmolekül und reagiert mit weiteren „Gal“-Einheiten zur dreiwertigen Spezies ab.

1.4.2 Bildung heterocyclischer Verbindungen mit „Gal“

Eine ähnlich weitreichende Chemie ergab sich im Laufe der Jahre auf dem Gebiet der Gallium-Heterocyclischen Verbindungen, in denen das Gallium alle gängigen Oxidationsstufen von +I bis +III annehmen kann (Abbildung 1.10).

Die Reaktionen mit Diazabutadienen (dab) führen im Allgemeinen zu radikalischen, fünfgliedrigen Ringen, in denen das Galliumatom die Oxidationsstufe +III hat.^{[32],[33]} Handelt es sich bei den Substituenten an den Stickstoffatomen um tert-Butylreste, entsteht sogar eine zweiwertige, dimere Verbindung mit einer Gallium-Gallium Bindung (**1.10b**), mit der eine breitbandige Folgechemie möglich war.^{[34],[35]} Sterisch anspruchsvollere Reste führen zu monomeren, fünfgliedrigen Diiodoverbindungen (**1.10a**). Mit 2,6-Diisopropylphenyl- (dipp) und tert-Butylresten (^tBu) konnten die dreiwertigen Spezies sogar durch kaliumvermittelte Reduktion in die monomeren,

anionischen Gallium(I)verbindungen (**1.10c**) überführt werden (Abbildung 1.10).^{[34],[36],[37]} Die Umsetzung mit den silylierten Phosphanaminen $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiNPPPh}_3$ führt zu **1.10d** mit einem viergliedrigen Ga_2N_2 -Ring mit jeweils gleich langen Ga-N Abständen als zentralem Strukturmerkmal (Abbildung 1.10).^[38]

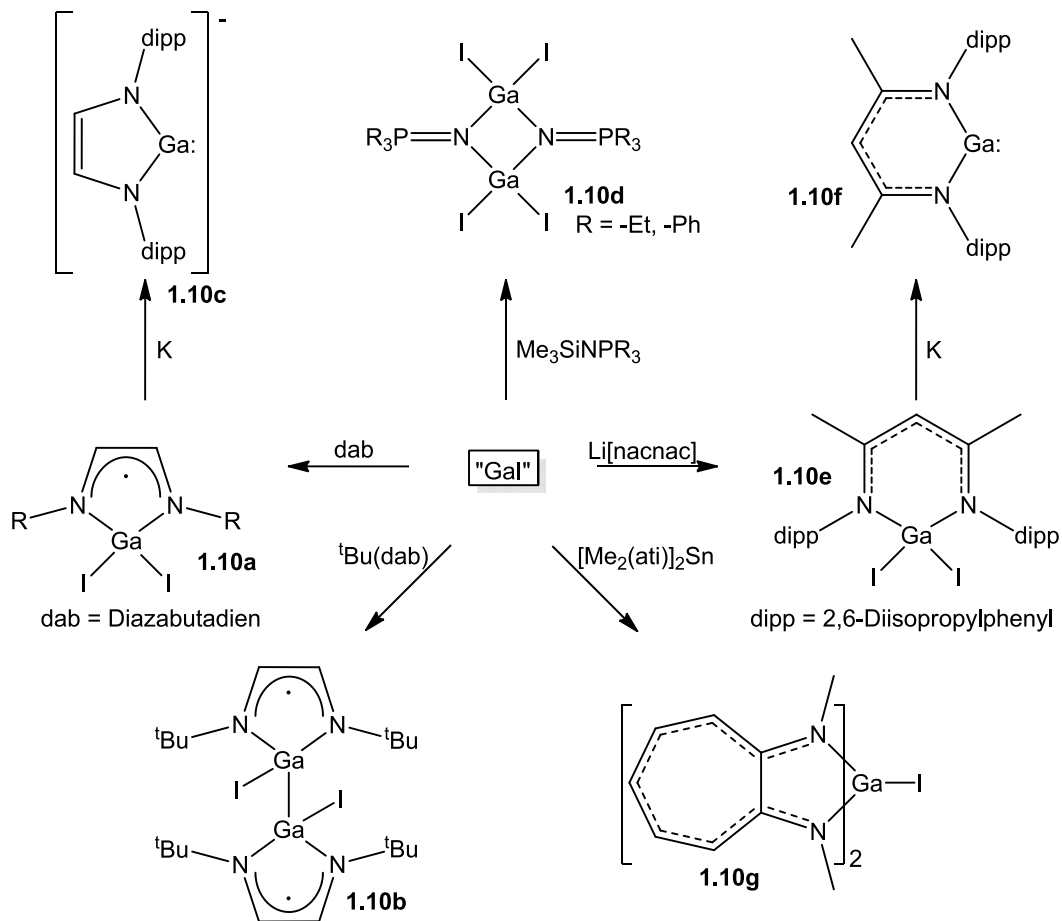


Abbildung 1.10: Bildung von heterocyclischen Verbindungen aus „Gal“^[28]

Bei der Umsetzung von Lithiumdiketiminaten mit „Gal“ entstehen sechsgliedrige GaN_2C_3 -Heterocyclen. Die N-gebundenen Reste lassen sich variieren und im Fall von Diisopropylphenylresten entsteht die dreiwertige Diodogalliumverbindung **1.10e**.^[39] Anschließende Reduktion durch Kalium liefert Verbindung **1.10f**.^[40] Die Entdeckung dieser Verbindung ermöglichte eine weitreichende Folgechemie, da das einwertige Galliumatom durch den sterischen Anspruch der umliegenden Diisopropylphenylreste (*dipp*) ausreichend stabilisiert wird (vgl. Kapitel 2).^[41,42]

1.10g ist ein Beispiel für eine Verbindung in der der sterische Anspruch nicht für die Stabilisierung einer monomeren Spezies ausreicht. Hier wurde erfolgreich der Syntheseweg über den Aminotroponiminat-Zinnkomplex $[\text{Me}_2(\text{ati})]_2\text{Sn}$ gewählt. In einer Redoxreaktion bildeten sich **1.10g** mit einem dreiwertigen Galliumatom und elementares Zinn.^[43]

Sonochemisch hergestelltes „Gal“ findet in unseren Laboren zur Synthese von amidinatstabilisierten Mono-, Di-, Tri-, und Tetragallanen Anwendung (Abbildung 1.11).^[44,45]

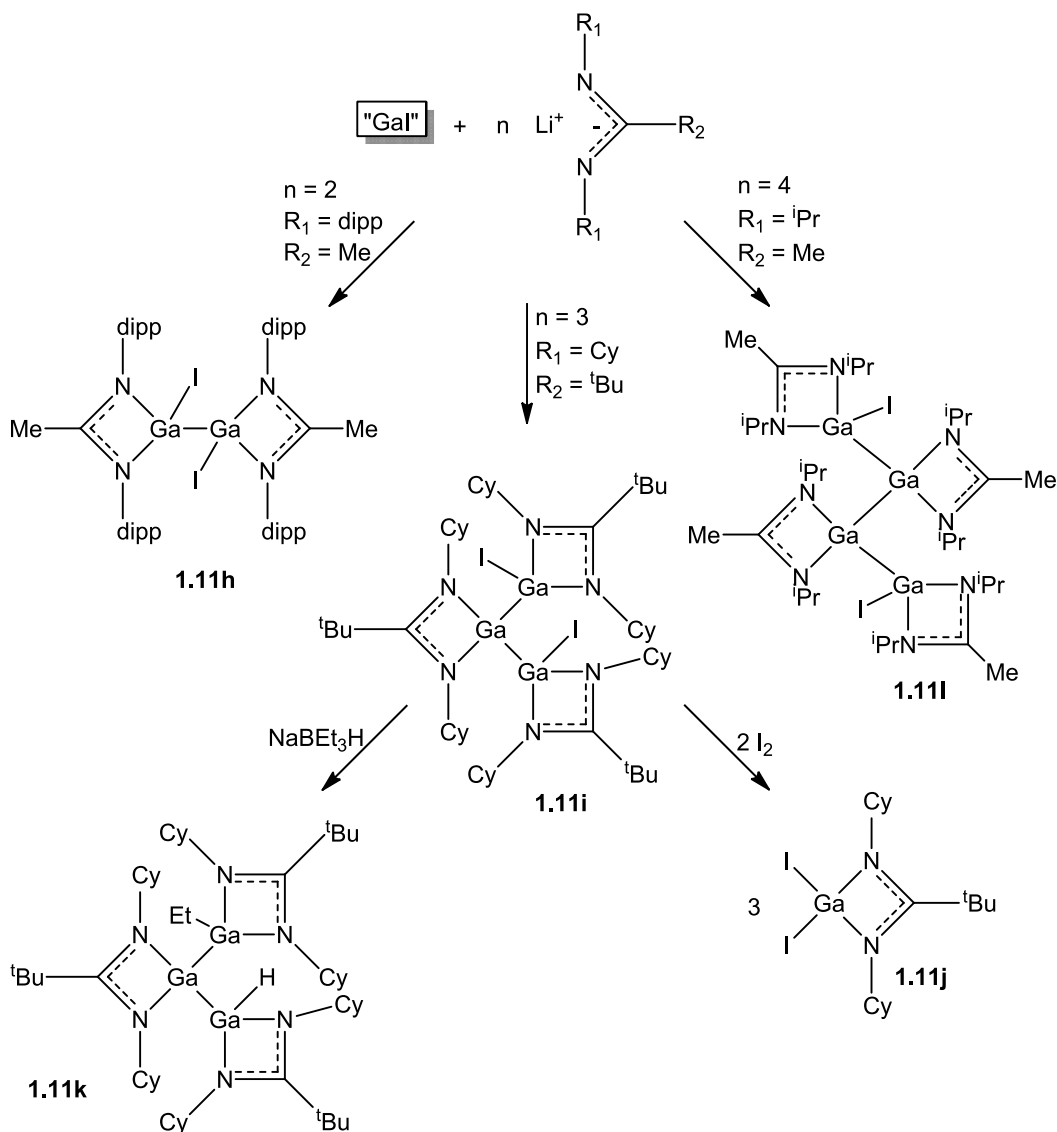


Abbildung 1.11: Amidinatstabilisierte Galliumverbindungen

Bei Verwendung der Diisopropylphenylgruppen (dipp) als Stickstoffsubstituenten bildet sich das Digallan **1.11h**, wird dagegen der sterische Anspruch durch Einsatz von Cyclohexyl- (Cy) und iso-Propylsubstituenten (ⁱPr) verringert, bilden sich jeweils die gemischtvalenten Tri- bzw. Tetragallane **1.11i** und **1.11l** in guten Ausbeuten. Die Oxidation dieses Trigallans mit weiterem Iod ergibt das Monogallan **1.11j**.^[44] Aus **1.11i** und Natriumsuperhydrid (Natriumtriethylborhydrid) wurde das erste Gallium(II)hydrid **1.11k** hergestellt.^[44] Die Tatsache, dass *Jones et al.*^[46] im Jahr 2006 über die Synthese der beiden Digallane diiodo-bis(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidoformamido)-di-gallium(II) und diiodo-bis(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)neopentylamidinato)-di-gallium(II) aus den entsprechenden Lithiumsalzen berichtete, zeigt dass die Alkylgruppe zwischen den beiden Stickstoffatomen nur wenig Einfluss auf die resultierende Struktur des Amidinats hat.

1.4.3 „Gal“ in der Clusterchemie

„Gal“ besteht hauptsächlich aus der gemischt valenten Verbindung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Ga}^{\text{I}}_2(\text{Ga}^{\text{II}}_4\text{I}_6)$.^[26] Diese Tatsache ist die Grundlage für eine weitere interessante Anwendung des subvalenten Galliumiodids, da es mit der durchschnittlichen Oxidationszahl 1.5 in der Lage ist Redoxreaktionen einzugehen. Bei der Umsetzung mit sterisch anspruchsvollen Nukleophilen wie z.B. $\text{Li}(\text{thf})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ist es möglich eine ganze Reihe ligandenstabilisierter Galliumcluster herzustellen. In Abbildung 1.12 sind einige Beispiele zu solchen Strukturtypen dargestellt.^[27,47-55]

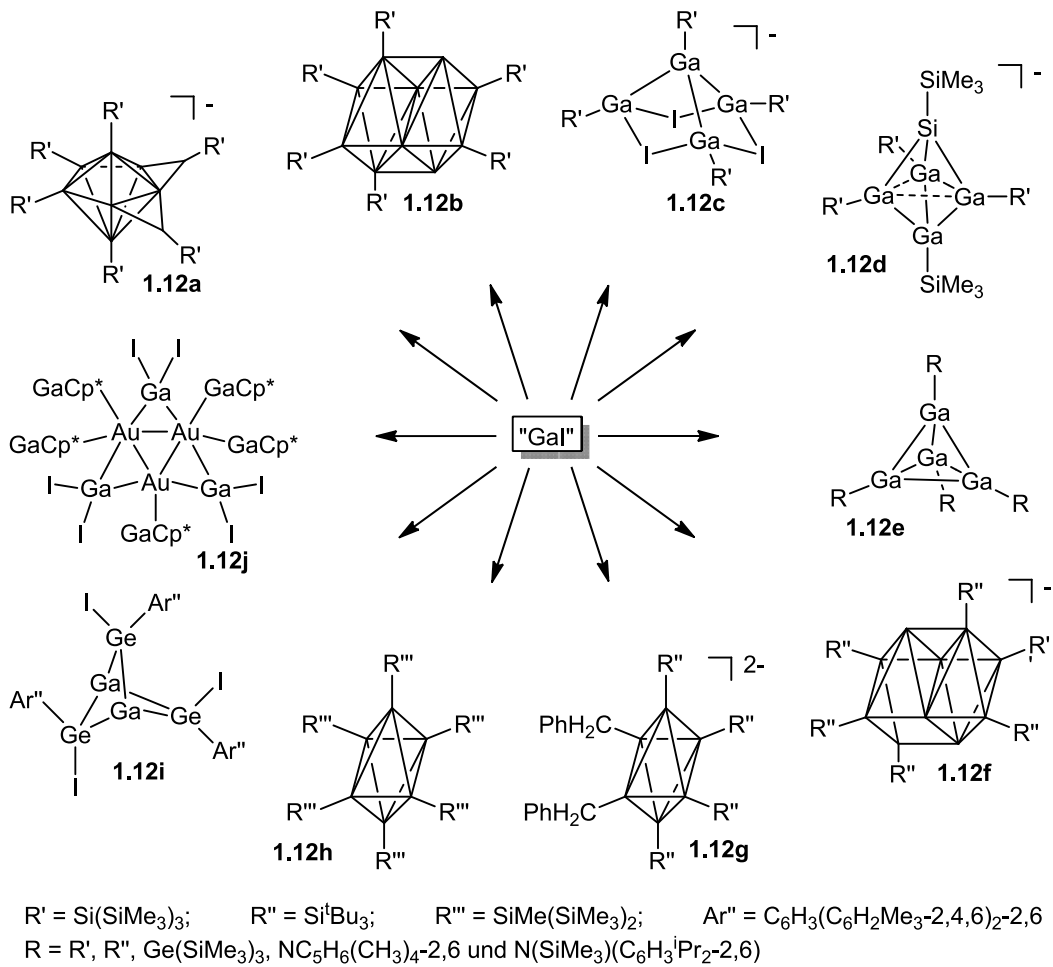


Abbildung 1.12: Synthese verschiedener galliumhaltiger Cluster aus „Gal“

Meist spielen hier verschiedene Redoxvorgänge eine Rolle, in denen sich die Galliumatome in verschiedenen Oxidationsstufen ligandenstabilisiert in Form eines Clusters zusammenlagern. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen zwei Typen von Clustern: die borananalogen, mit gleich vielen Liganden wie Metallatome (z.B. **1.12e**^[52,55] und **1.12h**^[51]) und die metalloiden Cluster, deren Anzahl Metallatome die Anzahl Liganden übersteigt (z.B. **1.12b**^[27] und $[\text{Ga}_{26}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_8]^{2-}$).

In unseren Laboren wurde das erste lineare, anionische Trigallan $[(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{Ga}_3(\text{GePh}_3)_3]^-$ neben weiteren Produkten aus der Reaktion von $\text{Li}(\text{thf})_3\text{GePh}_3$ mit „Gal“ isoliert.^[56] Wie Abbildung 1.12 zeigt, existiert eine große Vielfalt an Clusterverbindungen, die den Reaktionen von sonochemisch hergestelltem Galliumiodid mit diversen Liganden entstammen. Der bisher größte Galliumcluster, der aus „Gal“ hergestellt wurde, ist das dianionische

$[\text{Ga}_{26}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_8]^{2-}$, dessen zentrales Strukturmerkmal ein Galliumatom ist, das von acht weiteren Galliumatomen verzerrt kubisch umgeben wird (Abbildung 1.13).^[57]

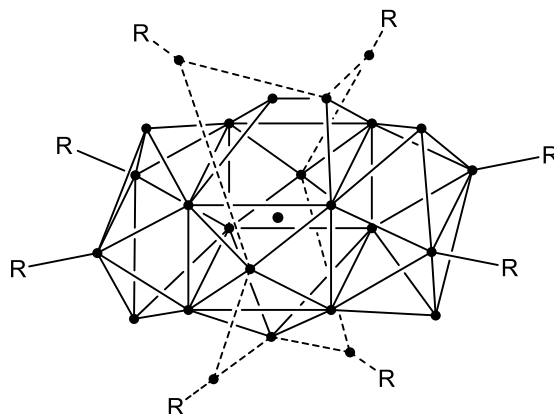


Abbildung 1.13: metalloider $\text{Ga}_{26}\text{R}_8^{2-}$ -Cluster.

Die bis heute große Zahl an synthetisierten metalloiden Galliumclustern^[58], war der Anlass eine geeignete Methode zur Kategorisierung zu entwickeln. Der Anfang hierfür wurde 1971 von *Williams*^[59] für die Verbindungsklasse der Borane entwickelt. *Williams* erkannte, dass allen Borangerüsten dreiecksflächige Polyeder zugrunde liegen. In den Folgejahren konnten *Wade*^[60,61], *Rudolph*, *Pretzer*^[62,63] und *Mingos*^[64,65] eine Beziehung zwischen den von *Williams* kategorisierten Gerüstarchitekturen (closo, nido und arachno) und der Anzahl vorhandener Gerüstelektronen herstellen und diese in einer Art „Abzählregel“, der sogenannten *Wade-Mingos Regel* festhalten (Tabelle 1.14).

Gerüstelektronen	Struktur
$2n + 2$ (B_nH_{n+2})	closo (geschlossen)
$2n + 4$ (B_nH_{n+4})	nido (Nest)
$2n + 6$ (B_nH_{n+6})	arachno (Spinnennetz)

Tabelle 1.14: Zusammenhang zwischen Anzahl Gerüstelektronen und Struktur von Clusterverbindungen

Borananaloge Cluster lassen sich mit diesen Regeln treffsicher voraussagen. Anders verhält sich das bei den metalloiden Clustern, deren Strukturen sich durch die sogenannten „nackten“ Galliumatome (Galliumatome die an keinen Liganden,

sondern nur an weitere Galliumatome gebunden sind) nur unzuverlässig vorhersagen lassen. Diese Fälle können für gewöhnlich mit den von *Jemmis*^[66,67] aufgestellten Regeln für *conjuncto*-Cluster (lat. *conjunctus* = verbunden) behandelt werden. Demnach lässt sich für $n + m$ Skelettelektronenpaare ein kombiniertes Deltaeder mit n Ecken voraussagen, das aus m verbundenen Einzeldeltaedern besteht. Für den Ga_{26} -Cluster würde man mit diesen Regeln allerdings statt der gefundenen Struktur, einen mehrfach überkappten Polyeder erwarten. Im Jahr 2003 postulierte Schleyer^[68] eine alternative Zählweise für größere metalloide Cluster, die $(6m + 2n)$ -Regel, hierbei ist m die Anzahl an überkappten Flächen und n die Anzahl der Dreiecksflächen im Polyeder. Jüngst erlaubte diese Regel eine korrekte Interpretation der Strukturen des Ga_{26} - und des ebenfalls metalloiden $[\text{Ga}_{19}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_6]^-$ -Clusters.^[69]

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass es mit Verbindung **1.12e** ($\text{R} = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidinyl = tmp) möglich ist, eine vielseitige Folgechemie zu betreiben. So ist es gelungen $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ mit diversen Übergangsmetallverbindungen umzusetzen und die resultierenden Komplexe mit Ga-Cr, Ga-Ni und Ga-Co Bindungen zu isolieren.^[70] Analog hierzu sind Reaktionen bekannt, in denen das subvalente Galliumiodid oxidativ in Metall-Halogenid und Metall-Metall Bindungen inseriert wird.^[25,71-73]

1.4.4 „Gal“ in der organischen Synthese

In jüngster Zeit wird vermehrt die Eignung des subvalenten Galliumiodids in organischen Synthesen untersucht. Als Vorbild dient der Gruppennachbar Indium, der seine Stellung als reduzierendes Reagenz in organischen Reaktionen wie der *Barbier*- und der *Reformatsky*-Reaktion bereits festigen konnte.^[74,75] So wurde kürzlich von einigen Reaktionen berichtet, in denen Galliumiodid als Reduktionsmittel zur C-C-Bindungsknüpfung Einsatz fand (Abbildung 1.15).^[32,76,77]

Die Umsetzung des 1,3-Diins, $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ mit „Gal“ ergibt die beiden isomeren Verbindungen **1.15a** und **1.15b**^[76]. Dabei konnten anhand der Kristallstrukturen der Komplexe π -Wechselwirkungen zwischen dem Galliumatom und den Dreifachbindungen des organischen Restes nachgewiesen werden. Der vorgeschlagene Mechanismus sieht zunächst eine Reduktion des Diins durch das Galliumiodid vor, gefolgt von einer C-C-Bindungsbildung und

Disproportionierungsreaktionen. Es sei noch erwähnt, dass ein entsprechendes Indium(I)salz nicht in der Lage ist, eine ähnliche Reaktion zu initiieren, was dem „Gal“ eine stärkere reduzierende Wirkung zuspricht. Dies ist wiederum auf den *inert pair effect* zurückzuführen, der dem Indiumsals die stabilere Oxidationsstufe +I beschert.

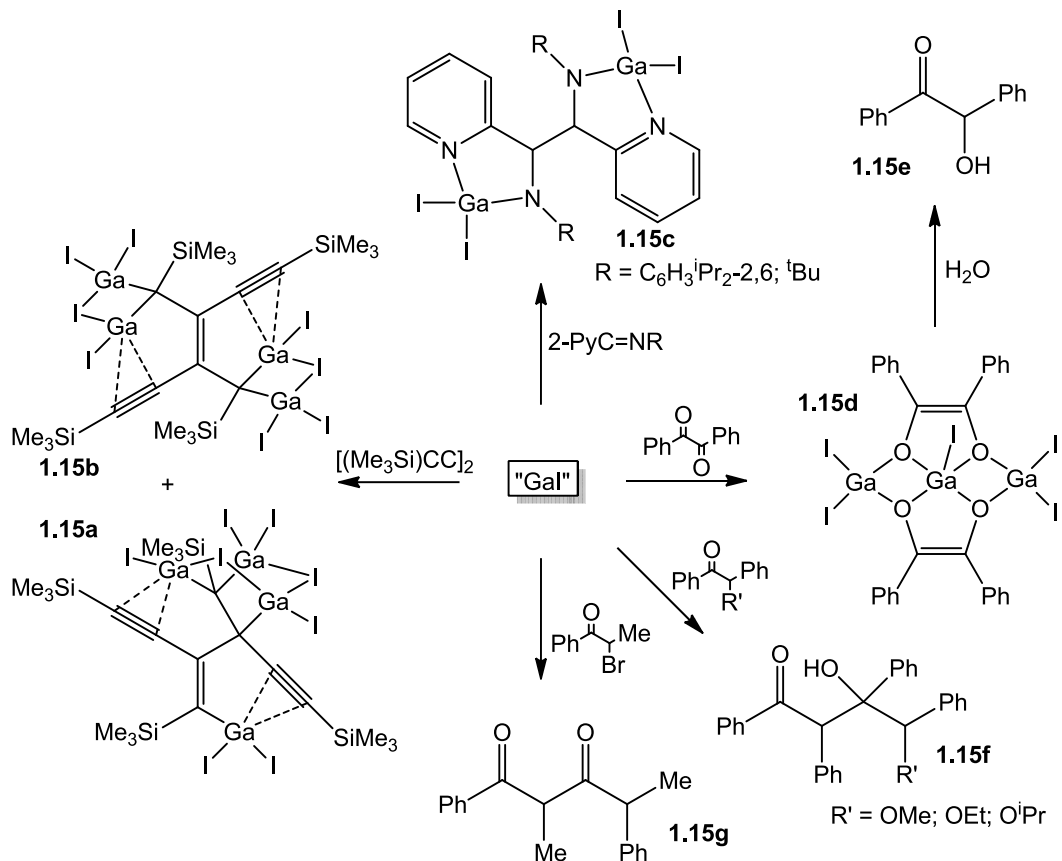


Abbildung 1.15: Galliumiodid in der organischen Synthese

Das α -Iminopyridin 2-PyC=NR (Py = Pyridyl; R = $\text{C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_{2-2,6}$ oder ^tBu) entspricht formal einem Diazabutadien (dab), dessen Reaktionen mit „Gal“ in Kapitel 1.4.2 (Abbildung 1.10) behandelt wurden. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Reaktionen entsteht mit dem α -Iminopyridin zwar ebenfalls zunächst ein radikalischer, fünfgliedriger Ring, allerdings findet in einem angelagerten Schritt eine C-C-Bindungsknüpfung zu **1.15c** statt.^[32]

Verbindungen **1.15d** bis **1.15g** entstehen diastereoselektiv bei der Umsetzung von „Gal“ mit den entsprechenden α -Halogen-, α -Alkoxy- oder Diketoverbindungen und

anschließender wässriger Aufarbeitung.^[77] **1.15d** beinhaltet drei Metallkerne und stellt den ersten charakterisierten Gallium-bis-endiolat Komplex dar, aus dem sich nach wässriger Aufarbeitung Benzoin (**1.15e**) in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten lässt.

1.5 Weitere subvalente Galliumverbindungen

Neben der vielfältigen Chemie der subvalenten Galliumhalogenide sind in der Vergangenheit vereinzelt auch alternative subvalente, bzw. einwertige Galliumverbindungen in den Fokus der Galliumchemiker gerückt.

An dieser Stelle soll noch einmal **1.12e** (R = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin = tmp) aufgegriffen werden. In $^1\text{H-NMR}$ Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass diese Verbindung im Kristall als tetrameres $\text{Ga}_4(\text{tmp})_4$ vorliegt, in Lösung hingegen monomerisiert sie mit einer Energiebarriere von nur 20 kJ/mol (Abbildung 1.16).^[55] Nun sind die reaktiven Grenzorbitale des monomeren $\text{Ga}(\text{tmp})$ in Sachen Energie, Besetzung und Gestalt denen des Kohlenstoffmonoxidmoleküls sehr ähnlich, d.h. die beiden Fragmente sind isolobal^[78] und sollten nahezu ähnliche Reaktionen aufweisen. Diese Tatsache war die Grundlage für CO-Austauschreaktionen in Übergangsmetallcarbonylkomplexen.^[70]

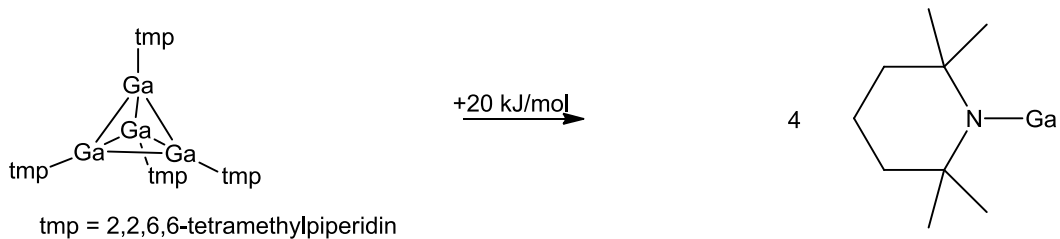


Abbildung 1.16: Monomerisierung von $\text{Ga}_4(\text{tmp})_4$ in Lösung

Eine weitere interessante, einwertige Galliumverbindung, mit der eine umfangreiche Folgechemie^[79-81] betrieben werden konnte, ist das Pentamethylcyclopentadienyl-Gallium (GaCp^*).^[82] Die Synthese erfolgt über „Gal“ und KCp^* , als Nebenprodukt fällt Benzyl- Cp^* an, das aber durch Destillation entfernt werden kann. Die Herkunft des Nebenprodukts wird auf Benzyljodid zurückgeführt, das bei der sonochemischen Herstellung des „Gal“ entsteht. Alternativ berichteten jüngst *Schnepf* und *Schnöckel* von einem einfachen Zugang zum analogen Cyclopentadienyl-Gallium, das in einer analogen Reaktion gewonnen wird, allerdings entfällt hier die aufreinigende Destillation und das Produkt kann direkt in nachfolgenden Schritten eingesetzt werden.^[83]

Bei der Umsetzung des GaCp^* mit Trifluormethansulfonsäure konnten weitere subvalente Galliumverbindung mit neuartigen Strukturelementen isoliert werden (Abbildung 1.17).^[84]

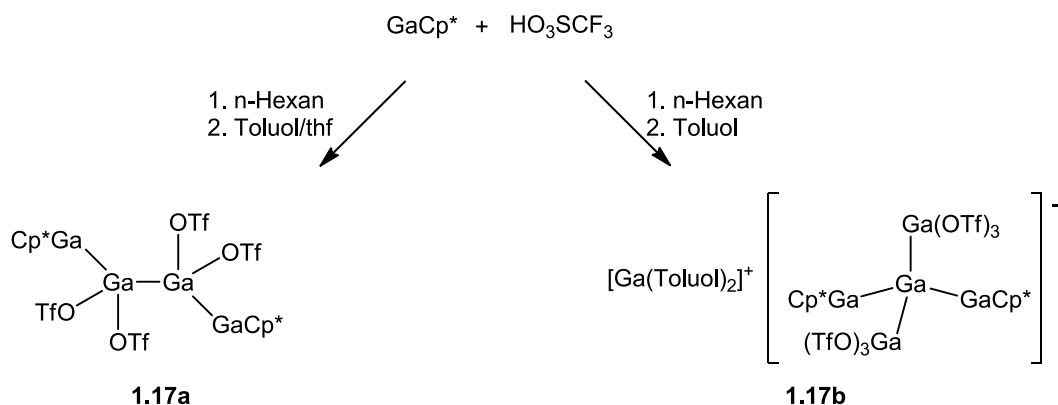


Abbildung 1.17: Herstellung eines subvalenten Galliumtriflats aus GaCp^* und HOTf

Je nachdem mit welchem Lösungsmittel die Reaktionsmischung aufgearbeitet wird, entstehen unterschiedliche gemischt valente Galliumtriflate (**1.17a** und **1.17b** neben weiteren Produkten). Diese interessante Verbindungsklasse und ihre Folgechemie werden in Kapitel 5 eingehend behandelt.

Alle subvalenten Galliumverbindungen sind sogenannte intramolekulare frustrierte Lewis Paare, sie können also einerseits als σ -Donor (Lewis Base), andererseits als π -Akzeptor (Lewis Säure) reagieren (Abbildung 1.18).^[85]

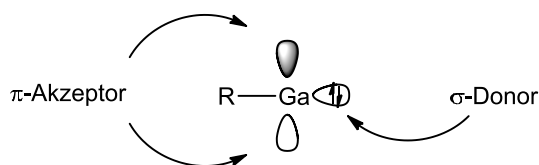


Abbildung 1.18: RGa^{I} als intramolekulares frustriertes Lewis Paar

Es finden sich am Galliumatom sowohl ein freies Elektronenpaar in einem nichtbindenden Orbital, als auch ein unbesetztes Orbital mit π -Symmetrie. Somit können Gallium(I)-verbindungen als metallzentrierte frustrierte Lewis Paare beschrieben werden. Diese Eigenschaft erklärt auch die gute Eignung des GaCp^*

und des Ga(tmp) als Übergangsmetallkomplexliganden, da sie genau wie das isolobale Kohlenstoffmonoxid gute σ -Hin- und π -Rückbindungen eingehen können.^[7,86]

1.6 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer Gallium(I)-verbindungen. Diese Komplexe in niedrigen Oxidationsstufen sollen eine Alternative zu „Gal“ sein und daher einen möglichst einfachen Zugang zu neuartigen Galliumverbindungen liefern. Dabei steht im Vordergrund, dass die Synthese möglichst einfach und in möglichst wenigen Schritten durchführbar ist. Idealerweise sind etwaig hergestellte, subvalente Galliumverbindungen in situ für Folgeschritte einsetzbar, da diese prinzipiell oxidations- und hydrolyseempfindlich sind.

Bindungssituationen und Verbund im Kristallgitter werden anhand von Molekülstrukturen behandelt, die aus röntgenographisch vermessenen Einkristallen erhalten wurden. Quantenchemische Rechnungen sollen die Ergebnisse nachhaltig stützen und Aufschluss über Ladungsverteilungen sowie Bindungsverhältnisse geben. Nicht zuletzt wird die Eignung der vorgestellten subvalenten Galliumverbindungen als Ausgangsstoffe für neue Galliumverbindungen und -cluster beurteilt.

Kapitel 2

β -Diketoiminatstabilisierte Digallane

2.1 Einleitung

Der β -Diketoiminatligand findet in vielen Reaktionen und auf einem breiten chemischen Anwendungsgebiet Einsatz. Er zeichnet sich aus durch leichte Löslichkeit in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel, ein sehr gutes Kristallisationsverhalten und leichte Zugänglichkeit durch eine simple Kondensationsreaktion von Acetylaceton mit einem Anilinderivat^[87] - meist aber Diisopropylanilin, aufgrund seiner sterischen Eigenschaften. So konnten im Laufe der Jahre viele metallorganische Komplexe mit unterschiedlichen Metallen isoliert werden. Allen voran seien hier die entsprechenden Zink-^[88] Nickel-^[89] und Kupferkomplexe^[90] genannt. Über das breite Spektrum der synthetisierten Metall- β -Diketoiminatkomplexe und deren vielseitige Folgechemie wurde bereits berichtet.^[91] Auch wurde im Zusammenhang mit dieser Verbindungsklasse das Öffnen von Katalyse- und Polymerisationsreaktionen berichtet.^[92-96]

Die sterische Abschirmung des zentralen Metallatoms und damit dessen Stabilisierung durch die Diisopropylreste führte unweigerlich zum Versuch, den Liganden auch mit Metallen in weniger stabilen Oxidationsstufen zu synthetisieren. Da hier die Metalle der dritten Hauptgruppe eine besondere Stellung einnehmen, entwickelte sich die Chemie um β -Diketoiminatstabilisierte Tiele zügig. So wurden von allen Elementen der III. Hauptgruppe β -Diketoiminatstabilisierte Verbindungen

synthetisiert, von den schwereren Elementen Aluminium bis Thallium konnten sogar monomere, einwertige Spezies isoliert werden.^[40,97-99] Im Falle des Galliums ist es möglich durch eine Salzeliminierung aus Lithium-β-Diketoiminat und subvalentem Galliumiodid mit anschließender Reduktion mit Kalium das einwertige Galliumderivat zu synthetisieren.^[40] Aufgrund der Abschirmung der Diisopropylphenylreste ist die Verbindung trotz des reaktiven Ga(I)-Zentrums ausreichend stabilisiert und kann unter Schutzgas mehrere Monate lang gelagert werden (Abbildung 2.1).

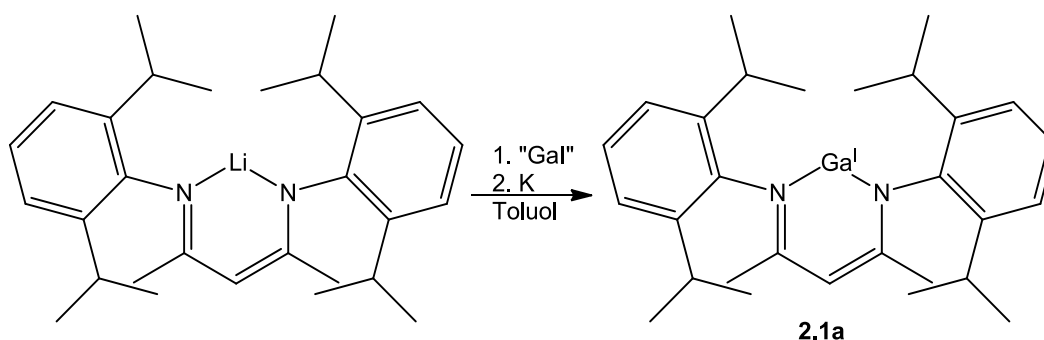


Abbildung 2.1: Synthese des monomeren, einwertigen Ga-β-Diketoiminats

Das Galliumatom ist hier bidental zwischen zwei Stickstoffatome gebunden und bildet mit der N_2C_3 -Ebene ein cyclisch konjugiertes System. **2.1a** ist neutral und weist aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften Analogien zu carbenoiden Verbindungen auf. Quantenchemische Berechnungen an der analogen Indium-heterocyclischen Verbindung wiesen den einwertigen Verbindungen aufgrund des am Metall lokalisierten freien Elektronenpaares ausgeprägte Donoreigenschaften zu.^[99] Dabei stellt das freie Elektronenpaar das reaktive HOMO mit größtenteils sp -Symmetrie dar und fungiert in Komplexbildungsreaktionen als σ -Donor. Das LUMO der Ga(I)-Heterocyclischen Verbindung hat annähernd die Form eines unbesetzten p -Orbitals und kann folglich als π -Akzeptor dienen. Da sich Symmetrie, Gestalt und Besetzung dieser Grenzorbitale denen der N-heterocyclischen Carbene (NHC) stark ähneln, kann man davon ausgehen, dass sie aufgrund der Isolobalität eine ähnliche Reaktivität aufweisen. Die N-heterocyclischen Carbene haben in der Vergangenheit ihre Eignung in Komplexbildungsreaktionen mit Übergangsmetallen unter Beweis gestellt, indem sie z.B. anstelle der Tricyclohexylphosphin-Liganden in Grubbs-

Katalysatoren der zweiten Generation zur Stabilisierung und Aktivierung ihren Einsatz fanden.^[100,101] Die Vermutungen wurden bestätigt und es konnten einige Vertreter der Gallium-Übergangsmetall Verbindungsklasse isoliert werden.^[102] Als Beispiele seien an dieser Stelle die bereits synthetisierten Übergangsmetallkomplexe $[\text{Ga}\{(\text{N}(\text{dipp})\text{CMe})_2\text{CH}\}\text{Fe}(\text{CO})_4]^{[103]}$ und $[\{\text{Ga}(\text{N}(\text{dipp})\text{CMe})_2\text{CH}\}_2\text{Co}(\text{CO})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ erwähnt. Letzterer konnte jüngst in unseren Laboren aus **2.1a** und Dicobalt-Octacarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ synthetisiert werden.^[104]

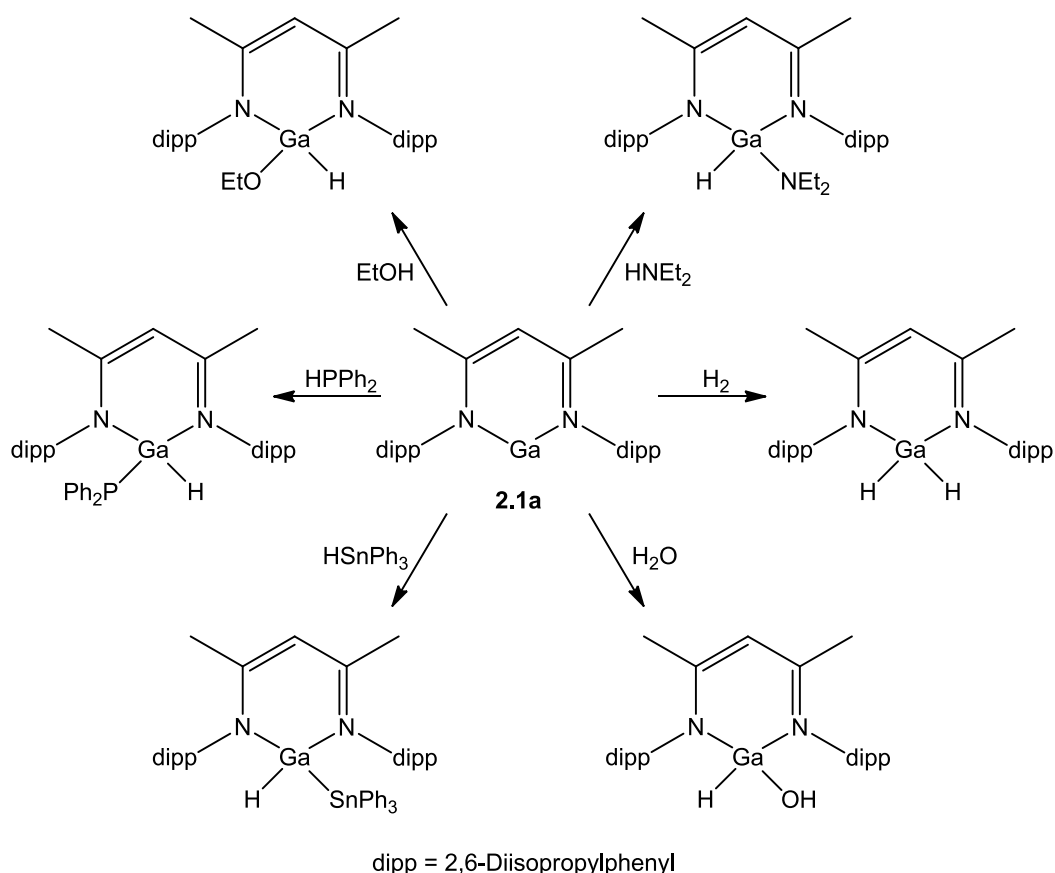


Abbildung 2.2: Oxidative Additionen von Element-Wasserstoff Verbindungen an **2.1a**^[42]

Ein weiteres Merkmal der N-heterocyclischen Carbene ist die Neigung, oxidative Additionsreaktionen einzugehen. Auf diesem Gebiet wurden in der Vergangenheit Fortschritte mit der Aktivierung von kleinen Molekülen wie Wasserstoff oder Ammoniak gemacht.^[105,106] Analog hierzu berichteten *Power et al.* im Jahr 2009 von der geglückten Aktivierung von Wasserstoff und Ammoniak an anderen subvalenten Gruppe 13 Verbindungen.^[107]

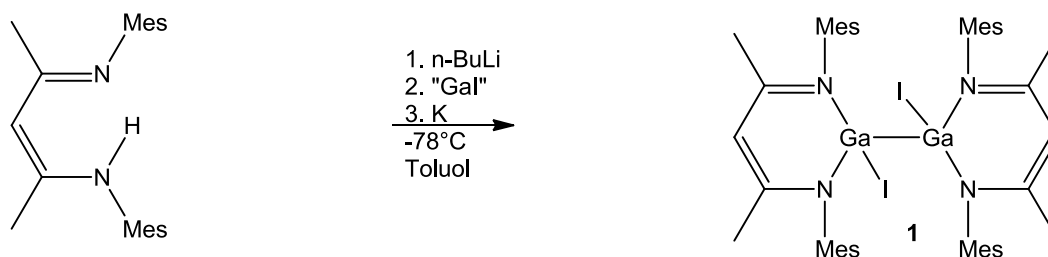
Von diesen Ergebnissen inspiriert ist es unserem Arbeitskreis gelungen, mehrere Heteroatom-Wasserstoff Verbindungen oxidativ an **2.1a** zu addieren (Abbildung 2.2).^[42] Die Reaktionen liefen unter Normalbedingungen, also Raumtemperatur und Atmosphärendruck ab und es fanden stets quantitative Umsetzungen, ohne Disproportionierungsreaktionen und sich abscheidendes Gallium statt. Einschränkungen erfährt dieser Syntheseweg aufgrund der sterisch anspruchsvollen Diisopropylphenylreste, da sich ebenfalls sterisch anspruchsvolle Element-Wasserstoff Verbindungen dem einwertigen Gallium schlichtweg nicht genug nähern können um zu reagieren.

Aus diesem Grund wurde im Zuge dieser Arbeit versucht, die Diisopropylphenylreste gegen sterisch weniger anspruchsvolle N-gebundene Substituenten auszutauschen, um die Reaktionsvielfalt dieser oxidativen Addition zu steigern.

Es sollte also der Raumanspruch des Liganden Stück für Stück reduziert werden, um so auf gleichem Wege β-Diketoiminatstabilisierte Galliumverbindungen zu erhalten. Es konnten jedoch keine weiteren monomeren, subvalenten Verbindungen isoliert werden, sondern stets Dimere mit Galliumatomen in der Oxidationsstufe +II, welche bis dato noch unbekannt waren und folglich einen neuen Zugang zu dimeren Galliumverbindungen darstellen.

2.2 Synthese von $[\text{IGa}\{(\text{N}(\text{Mes})\text{CMe})_2\text{CH}\}]_2$ (**1**)

Die Synthese von Verbindung **1** erfolgte, wie in Gleichung 2.3 dargestellt, in typischer Weise ausgehend von dem mesitylsubstituierten β-Diketimmin, das zunächst durch leicht überschüssige Zugabe von n-Butyllithium und anschließendem zwölfstündigen Rühren in sein entsprechendes Lithiumsalz überführt wird.



Gleichung 2.3: Darstellung von $[\text{IGa}\{(\text{N}(\text{Mes})\text{CMe})_2\text{CH}\}]_2$ **1**

Nun wurde ohne weitere Aufarbeitung die äquimolare Menge an „Gal“ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugefügt und die Reaktionsmischung weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Eine Braunfärbung der Lösung und ausfallendes Galliummetall deuten auf eine durch Disproportionierungsreaktionen geglückte Reaktion hin. Dieser Reaktionsmischung wurde nun in Analogie zur Synthese von $[\text{Ga}\{(\text{N}(\text{dipp})\text{CMe})_2\text{CH}\}]^{[40]}$ **2.1a** in einem weiteren Schritt bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ die zweifache molare Menge an Kalium zugegeben und nach Erwärmen auf Raumtemperatur weitere zwölf Stunden gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag nach Beendigung der Reaktion abgesetzt hatte, wurde die Lösung filtriert und der Rückstand noch zweimal mit 10ml Toluol gewaschen. Die filtrierte Lösung wurde stark eingeeengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, dabei kristallisierte **1** in gelblichen, quaderförmigen Kristallen aus. Leider bildete sich nur eine sehr geringe Menge des Produkts, so dass eine Kristallstrukturanalyse zwar möglich war, auf weitere Analysemethoden jedoch verzichtet werden musste. Etwaige Versuche das Produkt erneut herzustellen, erbrachten nicht den gewünschten Erfolg.

2.2.1 Kristallstruktur von $[\text{IGa}\{\text{N}(\text{Mes})\text{CMe}_2\text{CH}\}]_2$ (1)

Abbildung 2.4 zeigt die Struktur der Verbindung **1**, sie kristallisiert im monoklinen System in der Raumgruppe $P2_1/c$ bei -30 °C aus Toluol.

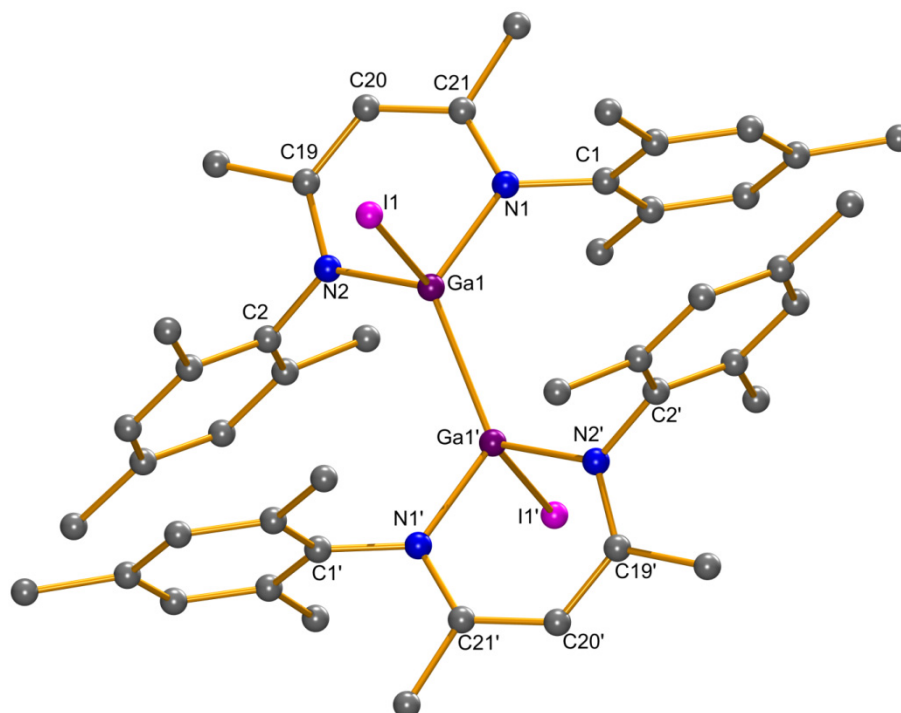


Abbildung 2.4: Molekülstruktur von **1**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]:

I1-Ga1 262.49(9), Ga1-N2 196.0(5), Ga1-N1 197.3(5), Ga1-Ga1' 246.11(12), N2-C2 145.3(7), N1-C1 145.5(7), N2-C19 1.348(8), N1-C21 1.341(7);
 N2-Ga1-N1 95.02(19), N2-Ga1-Ga1' 120.62(13), N1-Ga1-Ga1' 123.57(14), N2-Ga1-I1 102.75(15), N1-Ga1-I1 100.86(15), Ga1'-Ga1-I1 110.52(4), C2-N2-Ga1 126.8(4), C1-N1-Ga1 125.3(4).

Das Galliumatom wird von zwei Stickstoff-, einem Iod- und einem weiteren Galliumatom verzerrt tetraedrisch umgeben. Die beiden Abstände Ga(1)-N(1) und Ga(1)-N(2) (197.3(5) und 196.0(5) pm) liegen in einem für diese Verbindungsklasse typischen Bereich und deuten zusammen mit den beiden N(1)-C(21)- und N(2)-C(19)-Bindungen aufgrund ihrer identischen Länge auf ein weitestgehend delokalisiertes System im Diketiminatgrundgerüst hin.

Die Werte der Gallium-Iod Abstände in **1** ($d_{\text{Ga-I}} = 262.49(9)$ pm) unterscheiden sich jedoch signifikant von denen einschlägiger Verbindungen. So ist die Bindung 10 pm länger als im Digallan $[\text{IGa}(\text{dippea})_2]^{[44]}$ **1.11h** ($d_{\text{Ga-I}} = 253.3(1)$ pm). Dies lässt sich

mit der Regel von Bent^{[108],[109]} erklären. Diese besagt, dass ein Zentralatom mehr s-Charakter in die Bindungen zu elektropositiven Atomen konzentriert und somit der p-Charakter in den Bindungen zu elektronegativeren Bindungspartnern steigt.

Da Ga(1') der elektropositivste Bindungspartner für Ga(1) ist, besitzt die Gallium-Gallium Bindung hohen s-Charakter, folglich steigt der p-Anteil zwischen Gallium und Stickstoff aber auch zwischen Gallium und Iod. Der größere Gallium-Iod Abstand in **1** lässt auf einen höheren p-Anteil als in **1.11h**^[44] schließen. Das stimmt mit dem beobachteten Bisswinkel des Liganden in **1** überein, der mit 95.02° um 28.5° größer ist als der in der oben referenzierten Verbindung. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass in den Ga-N Bindungen von **1** ein geringerer p-Anteil lokalisiert ist.

Der Abstand Ga(1)-Ga(1') liegt mit einem Wert von 246.11(12) pm in einem typischen Bereich (vgl. [(IGa(dippea))₂]^[44] **1.11h** (d_{Ga-I} = 243.0(1) pm) und ref.^[110]).

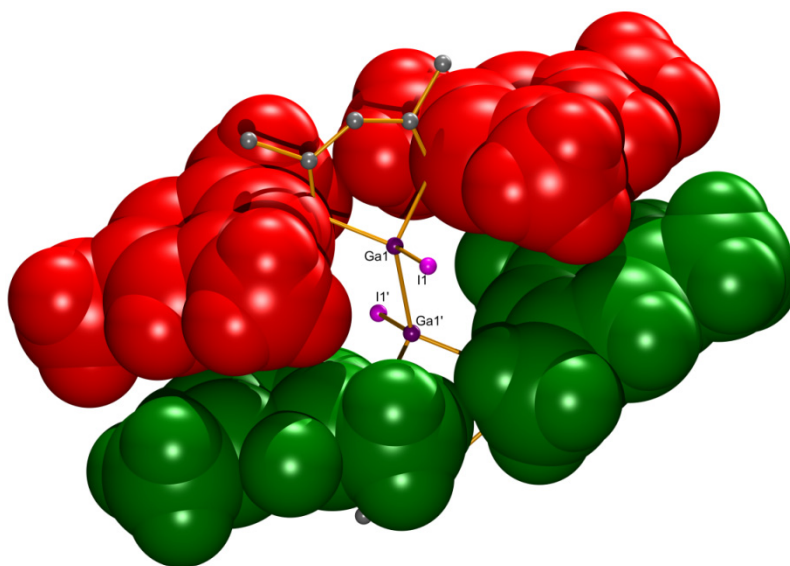


Abbildung 2.5: Kalottenmodell der Mesitylreste in **1**

Aus Abbildung 2.5 wird ersichtlich, dass sich die Mesitylreste in einer butterflyartigen Struktur anordnen. Dies wird einerseits durch das dazwischen liegende Iodatom bedingt, andererseits wird durch ein gegenseitiges Anwinkeln genügend Platz für eine Dimerisierung geschaffen. Die Mesitylgruppen sind jeweils um 80.7° und 85.96° zu der N₂C₃-Ebene verdreht, im Vergleich hierzu stehen die beiden aromatischen Ringe der dipp-Reste im subvalenten β-Diketiminat [Ga{(N(dipp)CMe)₂CH}]^[40] **2.1a**

mit 88.1° und 89.3° nahezu senkrecht auf derselben, da sie keine sterische Hinderung durch Substituenten am Gallium erfahren.

Das Iodatome ragt mit einem C(20)-Ga(1)-I(1)-Winkel von 87.9° etwas über den N₂C₃-Ring (analog in **1.11h**^[44] 113.0°). Der Winkel Ga(1)'-Ga(1)-I(1) ist mit 110.5° etwa 10° größer als der in [(IGa(dippea))₂]^[44] **1.11h** (120.7°).

Durch die unterschiedlichen Substituenten am Galliumatom und den sterischen Anspruch der Liganden ist der N₂C₃Ga-Ring nicht planar. Dies lässt sich durch den Abstand ($d_{\text{Ga-N}_2\text{C}_3} = 70.59(6)$ pm) des Galliums von der N₂C₃-Ebene erfassen, der 13.8 pm größer ausfällt als beispielsweise in [I₂Ga{(N(dipp)CMe)₂CH}]^[39]. Somit ergibt sich ein Winkel von 148.6° zwischen den Ebenen N₂C₃ und N₂Ga.

2.2.2 Quantenchemische Berechnungen an [IGa{(N(Mes)CMe)₂CH}]₂ (**1**)

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **1** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

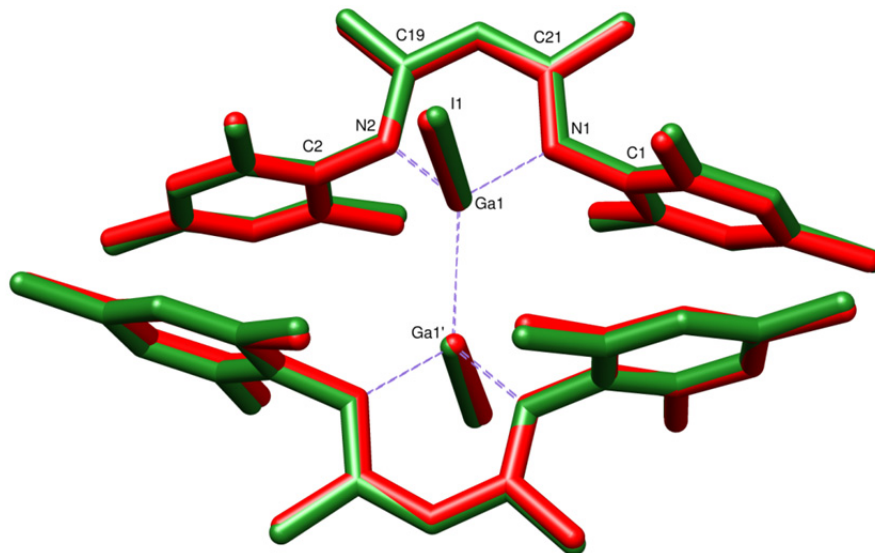


Abbildung 2.6: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün). Die Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden nicht verfeinert, sondern generiert, aus diesem Grund konnten sie in der vorliegenden Superposition vernachlässigt werden. RMSD 0.119 Å

Im direkten Vergleich der berechneten und der gemessenen Struktur finden sich verlängerte Bindungsabstände speziell zwischen den schwereren Elementen. So

werden Bindungslängen prognostiziert, die im Schnitt 4.3-6.3 pm länger sind als die experimentell bestimmten (vgl. Tabelle 2.7). Dies beruht unter anderem auf der Tatsache, dass intermolekulare Wechselwirkungen in DFT-Rechnungen keine Rolle spielen, da sie im Allgemeinen in der Gasphase und nicht im Kristallgitter simuliert werden.

Da die Bindungen zwischen den schwereren Elementen das Grundgerüst dieses Moleküls bilden, gewinnen durch deren Verlängerung auch die Mesitylreste mehr an Abstand zueinander.

Tabelle 2.8 zeigt übersichtlich, dass sich die gemessenen mit den berechneten Winkelwerten decken und damit die kristallographisch ermittelte Struktur nachhaltig bestätigt wird.

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
I(1)-Ga(1)	262.5(1)	266.8	+4.3
Ga(1)-Ga(1')	246.1(1)	251.8	+5.7
Ga(1)-N(1)	197.3(5)	202.4	+5.1
Ga(1)-N(2)	196.0(5)	202.3	+6.3
N(1)-C(1)	145.5(7)	144.5	-1.0
N(1)-C(21)	134.1(7)	135.1	+1.0
N(2)-C(2)	145.3(7)	144.5	-0.8
N(2)-C(19)	134.8(8)	135.1	+0.3

Tabelle 2.7: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **1**

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
I(1)-Ga(1)-Ga(1')	110.5(1)	111.1	+0.6
I(1)-Ga(1)-N(1)	100.9(2)	102.0	+1.1
I(1)-Ga(1)-N(2)	102.8(2)	102.6	-0.2
Ga(1)-Ga(1')-N(1)	123.6(1)	122.3	-1.3
Ga(1)-Ga(1')-N(2)	120.6(1)	121.4	+0.8
N(1)-Ga(1)-N(2)	95.0(2)	94.1	-0.9
Ga(1)-N(1)-C(1)	125.3(4)	126.0	0.7
Ga(1)-N(2)-C(2)	126.8(4)	125.8	-1.0

Tabelle 2.8: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **1**

Ein SEN-Wert von 1.35 zwischen den beiden Galliumatomen weist auf einen überwiegend kovalent ausgeprägten Charakter der Bindung hin. Die SEN der Gallium-Stickstoff Bindungen betragen durchschnittlich 0.92, die der N-C und der C-C Bindungen liegen zwischen 1.30 und 1.64 bzw. 1.38 und 1.78, damit sprechen alle Werte für eine Delokalisierung der Elektronen im heterocyclischen GaN₂C₃-Ring.

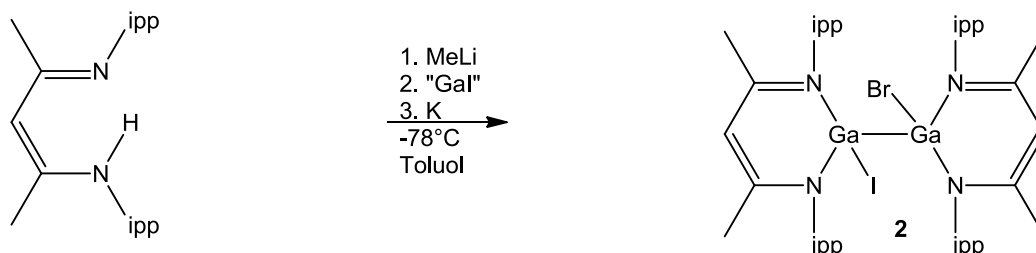
Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
I	-0.26	I-Ga	0.87
Ga	-0.01	Ga-Ga	1.35
N	-0.05	Ga-N	0.92
		N-C	1.30 ... 1.64
		C-C	1.38 ... 1.78

Tabelle 2.9: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers in **1**

2.3 Synthese von $\text{Br}[\text{Ga}\{(\text{N}(\text{ipp})\text{CMe})_2\text{CH}\}]_2$ (**2**)

Die Synthese von Verbindung **2** erfolgte, wie in Gleichung 2.10 dargestellt, in typischer Weise ausgehend von dem isopropylphenylsubstituierten β-Diketimin, das zunächst durch leicht überschüssige Zugabe von Methyllithium und anschließendem 12-stündigen Rühren in sein entsprechendes Lithiumsalz überführt wurde.



Gleichung 2.10: Darstellung von $\text{Br}[\text{Ga}\{(\text{N}(\text{ipp})\text{CMe})_2\text{CH}\}]_2$ **2**

Nun wurde ohne weiteres Aufarbeiten die äquimolare Menge an „Gal“ bei -78°C hinzugefügt und die Reaktionsmischung weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Eine Braunfärbung der Lösung und ausfallendes Galliummetall deuten auf eine durch Disproportionierung geglückte Reaktion hin. Dieser Reaktionsmischung wurde nun in einem weiteren Schritt bei -78°C die zweifache molare Menge an Kalium zugegeben und nach Erwärmen auf Raumtemperatur weitere zwölf Stunden gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag nach Beendigung der Reaktion abgesetzt hatte, wurde die Lösung filtriert und der Rückstand zweimal mit 10 ml Toluol gewaschen. Die filtrierte Lösung wurde stark eingengt und bei -30°C gelagert, dabei kristallisierte **2** in gelblichen, quaderförmigen Kristallen aus. Die Ausbeute lag bei 0.61 g und betrug damit 12 %.

Anhand der stark voneinander abweichenden Streufaktoren der Halogenide in der röntgenographisch ermittelten Struktur konnte nachgewiesen werden, dass an das Ga(2)-Atom ein Bromatom und nicht wie erwartet ein Iodatombunden ist. Dieses Ergebnis ist auf die Verwendung von Methyllithium zurückzuführen, das produktionsbedingt Bromid enthält, da es aus Methylbromid und Lithium hergestellt wird und sich aus dem entstehenden Methyllithium und dem Lithiumbromid eine Komplexverbindung bildet.

2.3.1 Spektroskopische Charakterisierung von

BrI[Ga{(N(ipp)CMe)₂CH}]₂ (2)

Von Verbindung **2** wurden zur Strukturbestätigung ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektren aufgenommen.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt mehrere charakteristische Peaks, so finden sich im Bereich von δ = 7.15 - 6.95 die Signale der 16 aromatischen Wasserstoffatome in Form eines Multipletts. Ein scharfes Singulett bei δ = 4.77 zeigt die beiden γ-ständigen Methin-Wasserstoffatome, die aufgrund ihrer Entfernung zu den Halogenatomen nicht in zwei Signale aufspalten. Bei δ = 3.21 spalten die vier an die tertiären Kohlenstoffkerne gebundenen Wasserstoffatome ein Multiplett auf und befinden sich damit in einem typischen Bereich für die Isopropylgruppen dieser Verbindungsklasse.^[42] Hier würde man durch die Kopplung mit den sechs Methylprotonen ein symmetrisches Septett erwarten, allerdings befinden sich die Gruppen durch die unterschiedlichen Halogenide auf beiden Seiten in verschiedenen Umgebungen, so dass die beiden Septetts unterschiedlich tieffeldverschoben sind und zu einem Multiplett verschwimmen. Ein scharfes Singulett mit einer relativen Intensität von 12.0 zeigt bei δ = 1.87 die vier Methylgruppen, die in β-Stellung an den GaN₂C₃-Ring gebunden sind. Vier für diese Verbindungsklasse charakteristische Signale bei δ = 1.17, 1.12, 1.08 und 1.03 weisen auf die insgesamt acht Methylgruppen der Isopropylreste hin.

Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich durch die halogenidbedingten unterschiedlichen Umgebungen aller Kohlenstoffatome zahlreiche Signale, aber dennoch befinden sich alle in charakteristischen Bereichen des Spektrums.^[42] So weisen die Signale bei δ = 170.2, 170.1, 169.7 und 169.6 ppm auf die vier N-gebundenen Isopropylphenyl-Kohlenstoffatome hin. Die Signale der stickstoffgebundenen, quartären Kohlenstoffatome der GaN₂C₃-Ebene finden sich bei δ = 152.6 und 149.9. Die orthoständigen ipp-Kohlenstoffatome zeigen acht verschiedene Signale bei δ = 146.0, 145.4, 144.8, 144.6 und bei 143.5, 141.4, 139.6, 137.8, wobei die vier weiter tieffeldverschobenen Signale von den unsubstituierten, orthoständigen Kohlenstoffkernen kommen. Bei δ = 93.8 findet sich das Signal der beiden Methingruppen des heterocyclischen Rings, die aufgrund ihrer nahezu identischen Umgebung keine separaten Signale ergeben. Weiterhin finden sich bei δ = 28.1,

28.0, 27.8 und 27.6 vier Peaks, die durch die tertiären ipp-Kohlenstoffatome verursacht werden. Acht Signale von $\delta = 24.8$ bis 23.8 zeigen die entsprechenden ipp-CH₃-Gruppen. Nicht zuletzt deuten zwei Signale bei $\delta = 23.6$ und 23.5 auf die im GaN₂C₃-Ring β -ständigen Methylgruppen hin. Insgesamt sei zu bemerken, dass die große Anzahl Peaks im ¹³C-NMR-Spektrum von **2** durch die unterschiedlichen, halogenidinduzierten Umgebungen zustande kommen. Dabei ist zu erwarten, dass die Signale in der Nähe des voluminöseren Iodids etwas weiter tieffeldverschoben sind.

2.3.2 Kristallstruktur von $\text{Br}[\text{Ga}\{(\text{N}(\text{ipp})\text{CMe})_2\text{CH}\}]_2$ (**2**)

Abbildung 2.11 zeigt die Struktur der Verbindung **2**, sie kristallisiert im triklinen System in der Raumgruppe $P\bar{1}$ bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Toluol.

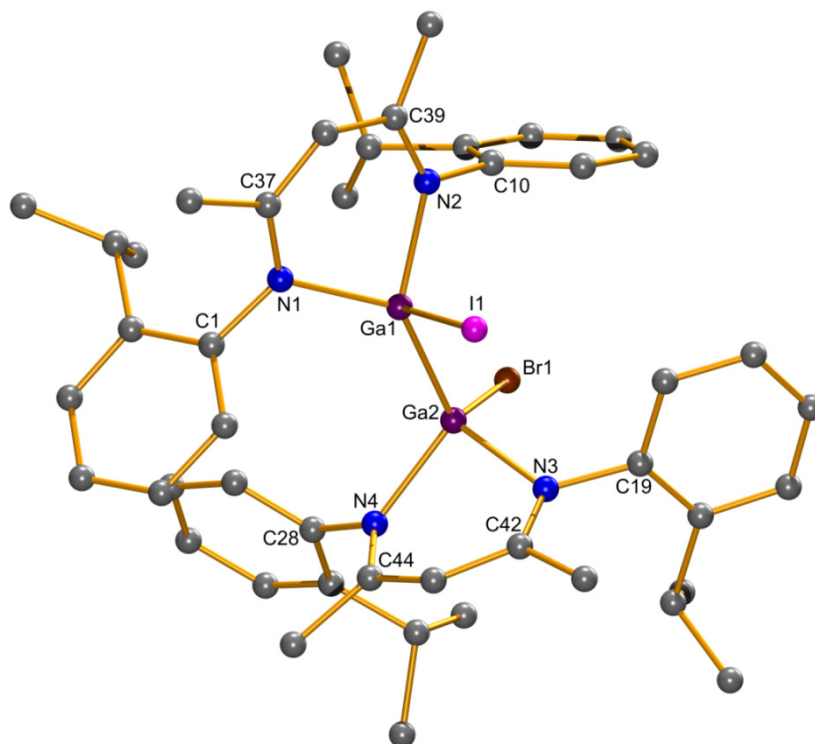


Abbildung 2.11: Molekülstruktur von **2**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]:

Br1-Ga2 250.2(2), I1-Ga1 266.49(18), Ga1-N1 194.4(9), Ga1-N2 196.6(10), Ga1-Ga2 246.61(17), Ga2-N3 195.9(9), Ga2-N4 196.5(10), N1-C37 134.6(14), N1-C1 143.5(13), N2-C39 132.0(14), N2-C10 144.4(15), N3-C42 132.4(15), N3-C19 147.6(12), N4-C44 131.9(16), N4-C28 143.4(14);

N1-Ga1-N2 92.7(4), N1-Ga1-Ga2 131.1(3), N2-Ga1-Ga2 118.4(3), N1-Ga1-I1 97.6(3), N2-Ga1-I1 101.5(3), Ga2-Ga1-I1 110.52(6), N3-Ga2-N4 92.7(4), N3-Ga2-Ga1 107.4(3), N4-Ga2-Ga1 113.8(3), N3-Ga2-Br1 108.9(3), N4-Ga2-Br1 108.2(3), Ga1-Ga2-Br1 121.81(7), C37-N1-Ga1 118.6(7), C1-N1-Ga1 120.2(7), C39-N2-Ga1 121.4(8), C10-N2-Ga1 117.7(7), C42-N3-Ga2 117.3(7), C19-N3-Ga2 120.4(8), C44-N4-Ga2 117.2(7), C28-N4-Ga2 120.2(9).

Die beiden Galliumatome liegen in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre vor. Der Gallium-Gallium Abstand liegt mit 246.61(17) pm im typischen Bereich für diese Verbindungsklasse. Die vier Gallium-Stickstoff Abstände sind zwischen 194.4(9) pm und 196.6(10) pm lang, liegen also ebenfalls im zu erwartenden Bereich^[44] (vgl. auch Kristallstruktur von **1**).

Im Gegensatz hierzu sind die Abstände der Galliumatome zu den beiden Halogeniden ($d_{\text{Ga-Br}} = 250.2(2)$ und $d_{\text{Ga-I}} = 266.49(18)$ pm) signifikant länger als in einschlägiger Literatur berichtet^{[44],[33],[112]}. Der Abstand zwischen Gallium und Iod ist 13.2 pm länger als der in vergleichbarer Bindung im Digallan $[(\text{IGa}(\text{dippea}))_2]$ ^[44] ($d_{\text{Ga-I}} = 253.3(1)$ pm). Der Abstand zwischen dem Gallium- und dem Bromatom liegt mit 250.2(2) pm um durchschnittlich 14.8 pm über dem Mittelwert aus den vergleichbaren Verbindungen ($[\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{Donor}]$ (Donor = thf, NHEt_2 , 4-^tBu-Pyridin, NEt_3)^[33] und $[\{(\text{dipp-dab})\text{GaBr}\}_2]$ ^[112]).

Auch diese Beobachtung lässt sich anhand der Regel von Bent erklären (vgl. Kapitel 2.2.1)^{[108],[109]}. So findet sich auch hier ausgeprägter s-Charakter in Richtung des elektropositivsten Bindungspartners, in diesem Fall das jeweils benachbarte Galliumatom. Der p-Charakter verteilt sich also vermehrt auf die Bindungen zwischen den Galliumatomen und den elektronegativeren Bindungspartnern, in diesem Fall die vier Stickstoffatome und die beiden Halogenide. Sowohl die Elongation eines Abstands, als auch die Verkleinerung eines Winkels in der direkten Umgebung eines Zentralatoms deuten auf einen erhöhten p-Anteil in den jeweils beteiligten Bindungen hin. Da die N-Ga-N-Winkel in **2** mit jeweils 92.7° signifikant größer sind als in $[(\text{IGa}(\text{dippea}))_2]$ **1.11h**^[44] (66.5°), kann man darauf schließen, dass sich in **2** vergleichsweise mehr p-Anteil in die Gallium-Halogen Bindungen konzentriert und diese damit länger sind.

Es ist zu erwarten, dass die Position des Bromids zu einem kleinen Teil von Iodid besetzt wird und somit durch Mischung beider Bindungslängen die etwas überdurchschnittlich lange Ga-Br Bindung zustande kommt. Versuche, diese Position zu verschiedenen Teilen mit beiden Halogeniden zu besetzen, ergaben zumindest keine Verschlechterung der Ergebnisse, besserten sie aber auch nicht wesentlich. Dabei wurden die besten Ergebnisse bei einem prozentualen Verhältnis von Br : I = 80 : 20 erzielt.

Die vier Mesitylreste in **1** sind annähernd parallel zueinander ausgerichtet. Ebenso beschreiben die beiden N_2C_3 -Ringe annähernd parallel zueinander ausgerichtete Ebenen. In **2** ist diese parallele Ausrichtung der Liganden aufgrund der Isopropylphenylreste nicht möglich. Das Kalottenmodell von **2** in Abbildung 2.12 veranschaulicht den hohen Platzbedarf der Isopropylreste. Die vier in rotem bzw. grünem Kalottenmodell dargestellten ipp-Gruppen müssen dem Iod bzw. dem Brom

weichen, indem die Ringe sich von selbigen wegspreizen. Dadurch entsteht eine butterflyartige Struktur (vgl. **1**, Abbildung 2.5), in der die Isopropylreste auf der dem Halogenid gegenüberliegenden Seite des N₂C₃-Ringes liegen.

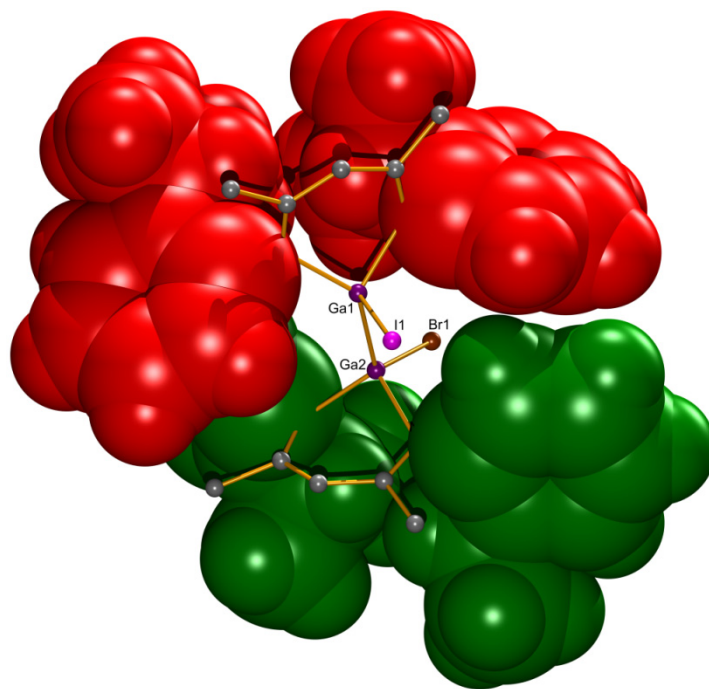


Abbildung 2.12: Kalottenmodell von **2**.

Das Auffälligste an dieser Struktur ist allerdings, dass sich die beiden N₂C₃-Ebenen nicht wie in anderen Digallanen symmetrisch ausrichten^[30,33,44,110,112] (vgl. auch **1**, Kapitel 2.2.1), sondern in einem Winkel von 82.2(5)° zueinander stehen (Abbildung 2.12). Dieser Umstand ergibt eine ungewöhnliche Verdrillung des gesamten Moleküls und damit einen Torsionswinkel von -131.7(1)° für I(1)-Ga(1)-Ga(2)-Br(1). Nur selten sind Fälle von Digallanen bekannt, die aufgrund ihrer Substituenten zu einer solchen Verdrillung neigen, so berichtete *Linti et al.* erst kürzlich von der oben bereits erwähnten Verbindung [(IGa(dippea))₂]^[44], die aus Toluol in einer symmetrischen Struktur kristallisiert, aus thf allerdings zur Ausbildung eines Torsionswinkels von -169.5(1)° neigt.

Die *ipp*-Gruppen in **2** nähern sich aufgrund ihres räumlichen Anspruchs bis auf die Summe ihrer Van-der-Waals-Radien.^[113] Dies zeigt, dass für die Synthesen weiterer Digallane dieses Typs eine geschickte Wahl der Reste Voraussetzung sein wird.

Wie auch in anderen Gallium-β-Diketiminaten^{[39],[110],[42]} erfahren hier die beiden N₂C₃Ga-Ebenen eine Krümmung. So schließen die N₂C₃-Ebenen mit den N₂Ga-Ebenen unterschiedlich große Winkel von 33.2(5)° [N(1)Ga(1)N(2)-N₂C₃] und 38.9(4)° [N(3)Ga(2)N(4)-N₂C₃] ein. Wie zu erwarten unterscheiden sich dadurch auch die Abstände der Galliumatome von den jeweiligen N₂C₃-Ebenen ($d_{\text{Ga}(1)\text{-N}_2\text{C}_3} = 74.5(1) \text{ pm}$ und $d_{\text{Ga}(2)\text{-N}_2\text{C}_3} = -86.1(1) \text{ pm}$).

Eine weitere Auffälligkeit dieser Struktur ist die unterschiedliche räumliche Orientierung der beiden Halogenide in Bezug auf die N₂C₃Ga-Ringe. Aus Abbildung 2.12 wird ersichtlich, dass die beiden ip- Reste aufgrund der strukturellen Anordnung des Moleküls kaum Bewegungsfreiheit haben und damit in ihrer Rotation gehindert sind. Somit steht das Iodatome in einer Art *endo*-Stellung in Bezug auf den N₂C₃Ga(1)-Ring, das Brom hingegen nimmt eine Art *exo*-Stellung zum N₂C₃Ga(2)-Ring ein.

2.3.3 Quantenchemische Berechnungen an

$\text{Br}[\text{Ga}\{\text{N}(\text{ipp})\text{CMe}_2\text{CH}\}]_2$ (2)

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **2** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

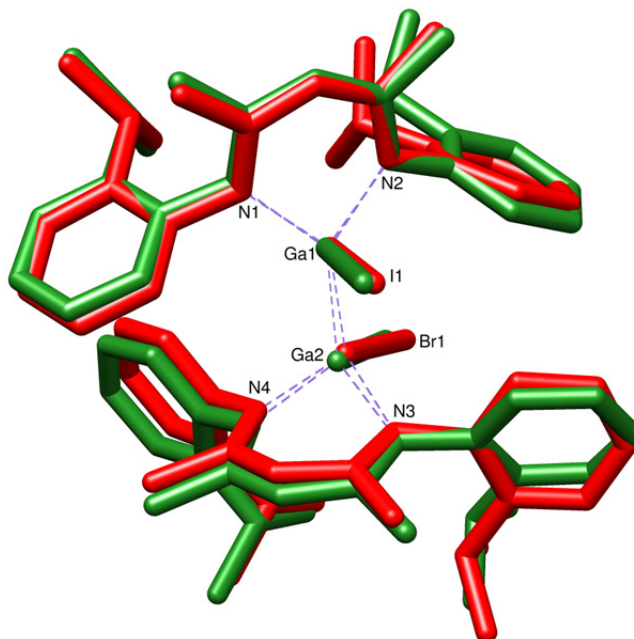


Abbildung 2.13: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün). Die Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden nicht verfeinert, sondern generiert, aus diesem Grund konnten sie in der vorliegenden Superposition vernachlässigt werden. RMSD 0.444 Å

Die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen an **2** prognostizieren im Allgemeinen längere Bindungen zwischen allen Elementen dieses Moleküls, was der Tatsache geschuldet ist, dass die Rechnungen in der Gasphase simuliert und daher Wechselwirkungen eines Kristallgitters nicht berücksichtigt werden. Der berechnete Gallium-Brom Abstand ist um 12.3 pm kürzer als der experimentell bestimmte. Die SEN-Werte aus Tabelle 2.16 bestätigen dies, indem sie der Ga-Br Bindung einen etwas höheren kovalenten Anteil zusprechen. Die aus den Kovalenzradien^[114] der beiden Elemente berechnete Bindungslänge beträgt 242 pm und liegt damit zwischen den beiden in Theorie und Praxis bestimmten Werten. Die Ursache hierfür

ist wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, die Besetzung der Bromidposition zu etwa 20% mit Iodid und der damit verbundenen Vermischung beider Abstände.

Die berechneten Winkel bestätigen weitestgehend die experimentell bestimmten und verifizieren damit die ermittelte Kristallstruktur. In Abbildung 2.13 ist ersichtlich, dass die beiden β-Diketiminato Liganden der berechneten Struktur etwas weiter nach außen ragen, als die der gemessenen, dies wird durch eine Verkürzung der beiden Ga-Ga-Halogen Winkel bestätigt.

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
I(1)-Ga(1)	266.5(2)	268.8	+2.3
Br(1)-Ga(2)	250.2(2)	237.9	-12.3
Ga(1)-Ga(2)	246.6(2)	251.0	+4.4
Ga(1)-N(1)	194.4(9)	201.2	+6.8
Ga(1)-N(2)	196.6(10)	200.9	+4.3
Ga(2)-N(3)	195.9(9)	201.5	+5.6
Ga(2)-N(4)	196.5(10)	200.2	+3.7

Tabelle 2.14: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **2**

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
I(1)-Ga(1)-Ga(2)	110.5(1)	109.2	-1.3
Br(1)-Ga(2)-Ga(1)	121.8(1)	115.5	-6.3
I(1)-Ga(1)-N(1)	97.6(3)	98.4	+0.8
I(1)-Ga(1)-N(2)	101.5(3)	103.7	+2.2
Br(1)-Ga(2)-N(3)	108.9(3)	109.5	+0.6
Br(1)-Ga(2)-N(4)	108.2(3)	107.2	-1.0
N(1)-Ga(1)-N(2)	92.7(4)	92.3	-0.4
N(3)-Ga(2)-N(4)	92.7(4)	93.5	+0.8

Tabelle 2.15: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **2**

Die berechneten SEN-Werte der Ga-N-, N-C- und C-C-Bindungen in Tabelle 2.16 sprechen für delokalisierte Systeme in den beiden GaN₂C₃-Heterocyclen. Die Gallium-Gallium Bindung hat mit einer SEN von 1.31 überwiegend kovalenten Charakter.

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
I	-0.27	I-Ga	0.88
Br	-0.22	Br-Ga	0.93
Ga (IGa)	-0.02	Ga-Ga	1.31
Ga (BrGa)	+0.06	Ga-N	0.88 ... 0.91
N	-0.07 ... -0.04	N-C	1.31 ... 1.65
		C-C	1.36 ... 1.79

Tabelle 2.16: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers.

Angesichts seiner nicht symmetrischen Struktur nimmt **2** auf dem Gebiet der weitestgehend symmetrisch substituierten Digallane eine Sonderstellung ein. Es stellt sich also die Frage, ob identische, ip-substituierte Strukturen mit symmetrischer Architektur existieren können und wenn ja, in welcher energetischen Relation sie zur kristallographisch erfassten Struktur stehen.

In Abbildung 2.17 sind beispielhaft berechnete Strukturen und deren relative Energien im Vergleich zur experimentell bestimmten Struktur aufgeführt. Die energetisch günstigste Konformation ist auch in den quantenchemischen Berechnungen die kristallographisch ermittelte Struktur, in der die beiden Halogene mit einem Winkel von -131.7° teilweise verdeckt zueinander stehen. In den drei übrigen Strukturen wurden die beiden Halogen-Gallium Bindungen gestaffelt zueinander ausgerichtet, um eine symmetrische Architektur der Gerüste gewährleisten zu können. In Abbildung 2.17 liegen die Isopropylreste der berechneten Strukturen nacheinander mit den Halogenatomen auf der gleichen Seite des GaN_2C_3 -Rings (+22.95 kJ/mol), auf der gegenüberliegenden Seite (+32.80 kJ/mol) und auf beiden Seiten des heterocyclischen Rings (+56.98 kJ/mol).

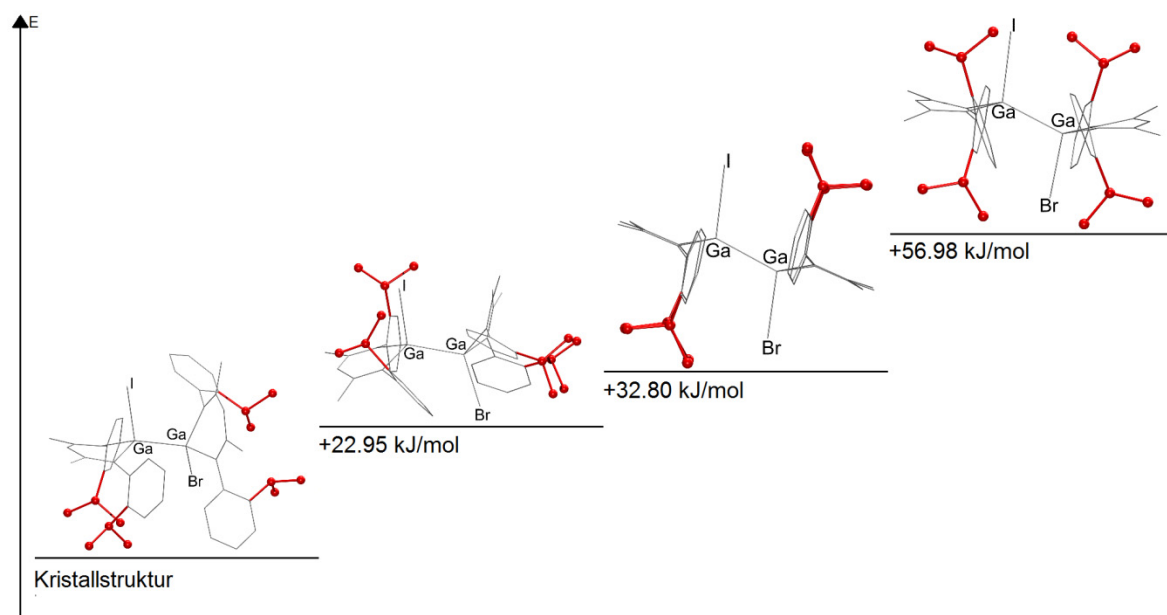


Abbildung 2.17: Relative Energien der gemessenen und der symmetrisierten Strukturen. Unterschiedlich ausgerichtete Isopropylreste sind rot dargestellt. Von links: gemessene Struktur (0 kJ/mol), Isopropyl-Reste auf Seiten der Halogenatome (+22.95 kJ/mol), Isopropyl-Reste auf der gegenüberliegenden Seite der Halogenatome (+32.80 kJ/mol), Isopropyl-Reste ober- und unterhalb der GaN_2C_3 -Ebenen (+56.98 kJ/mol)

Aus den berechneten Energien der symmetrischen Strukturen wird klar, dass die größten sterischen Hinderungen zwischen den Isopropylresten zu finden sind, die Halogenatome aber nur eine untergeordnete Rolle spielen. So haben die *ipp*-Reste in den beiden energetisch günstigeren Strukturen die Möglichkeit einander auszuweichen, wohingegen in den anderen beiden Verbindungen kein solches Arrangement möglich ist und in Folge dessen deren relative Energien etwas höher liegen.

2.4 Zusammenfassung

Es ist gelungen, zwei neue β-Diketiminatstabilisierte Galliumverbindungen zu synthetisieren. Unter Einbezug der charakterisierenden Analytik und quantenchemischer Rechnungen konnten deren Bindungssituation und molekulare, wie auch elektronische Eigenschaften beurteilt werden. Durch Verwendung der sterisch weniger anspruchsvollen Reste in **1** und **2** konnte bei der Zugabe von Kalium nicht die vollständige Reduktion zur Gallium(I)-verbindung beobachtet werden, wie dies bei dem N-dipp substituierten Analogon (**2.1a**) der Fall ist^[40]. Stattdessen bildeten sich die hier isolierten dimeren Verbindungen **1** und **2**.

Sind die aromatischen Reste in **1** noch parallel zueinander ausgerichtet, so weichen die *ipp*-Reste in **2** einander aus und verursachen so ein seltenes, unsymmetrisch aufgebautes Digallan.

Weiterführende Versuche werden zeigen, in wie fern die β-ständigen Reste Einfluss auf das Reduktionsverhalten haben und ob sich auf diese Weise monomere Ga(I)-β-Diketimate mit kleineren, N-gebundene Substituenten synthetisieren lassen.

Aus aktuellstem Anlass wird darauf hingewiesen, dass *Jones et al.* im Frühjahr 2012 erste Erfolge in diese Richtung erzielen konnten. So ist es gelungen, das monomere $[Ga^I\{(N(Mes)C^tBu)_2CH\}]$ (**2.18a**) zu synthetisieren (Abbildung 2.18).^[115]

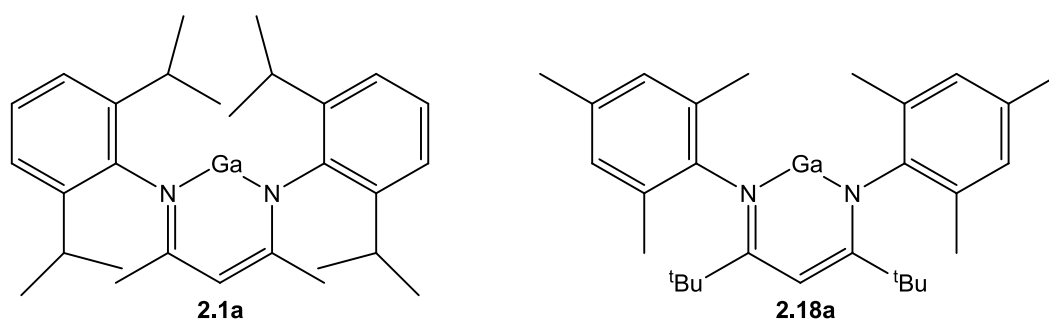


Abbildung 2.18: Struktur von $[Ga^I\{(N(Mes)C^tBu)_2CH\}]$

Offensichtlich haben die Substituenten in β-Stellung des GaN_2C_3 -Ringes erheblichen Einfluss auf die Stellung der Mesitylreste und damit auf die chemische Umgebung des Galliumzentrums. Zusätzlich versorgen die tert-Butylgruppen den heterocyclischen Ring durch ihren stärkeren +I-Effekt mit etwas mehr

Elektronendichte und sorgen so zusätzlich für eine Stabilisierung des einwertigen Galliumatoms zwischen den Stickstoffatomen. Somit bleibt die Chemie rund um die β -Diketoiminatstabilisierten Galliumverbindungen interessant und es wird sich zeigen, in wie weit sich die Bindungssituationen und damit die Oxidationsstufen der Galliumzentren anhand varrierender Substituenten steuern lässt. Des Weiteren ist es denkbar, mit Hilfe von Salzeliminierungsreaktionen die Halogenide gegen Alkylreste - eventuell sogar mit funktionellen Gruppen auszutauschen und so ein weiteres umfangreiches Gebiet der Galliumchemie zu erschließen.

Kapitel 3

Donorstabilisierte Mono- und Digallane

3.1 Einleitung

Das Gebiet der Digallane kann in vier verschiedenen substituierte Verbindungsklassen unterteilt werden. Diese haben die folgenden allgemeinen Strukturen: Ga_2R_4 , $\text{Ga}_2\text{X}_2\text{R}_2$, $\text{Ga}_2\text{X}_4\text{D}_2$ und $\text{M}_2[\text{Ga}_2\text{X}_6]$ (Tabelle 3.2). Dabei bilden die heteroleptischen Verbindungen RXGa-GaXR (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}, (\text{}^t\text{Bu})_3\text{Si}$) tetramere $(\text{RXGa})_4$, die über vier Halogenide verbrückt sind (Abbildung 3.1).

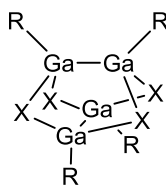


Abbildung 3.1: D_{2d} symmetrische, tetramere $(\text{RGaX})_4$

In Tabelle 3.2 sind ausgewählte Digallane aufgeführt und nach Stöchiometrie geordnet.

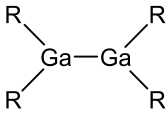
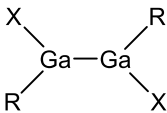
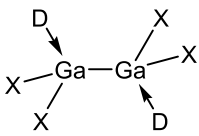
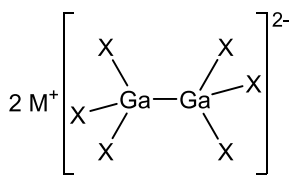
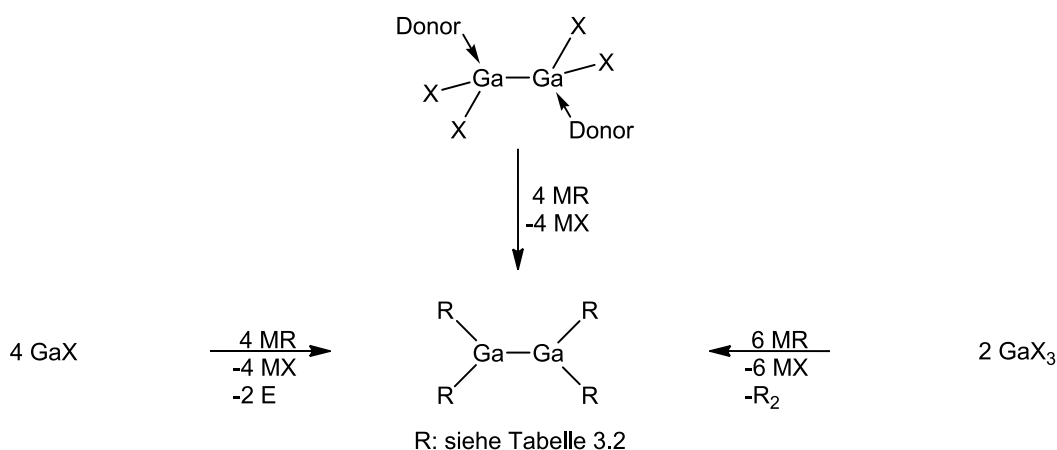
Allgemeine Formel	D / R / M	X	Referenz
$R_2Ga-GaR_2$ 	$CH(Me_3Si)_2$ $Si(Me_3Si)_3$ $C_6H_2-2,4,6-(^iPr)_3$ $C_6H_2-2,4,6-(CF_3)_3$ $C_5H_6N-2,2,6,6-(Me)_3$	- - - - -	[116] [117] [118] [119] [120]
$RXGa-GaXR$ 	$Si(Me_3Si)_3$ $C(Me_3Si)_3$ Si^tBu_3 $C_6H_2-2,4,6-^tBu_3$ $C_6H_3-2,6-(dipp)_2$ $C_6H_3-2,6-(C_6H_2-2,4,6-^iPr_3)_2$	Cl, Br Br, I Cl Cl I I	[50,117] [121] [122] [123] [124] [103]
$DX_2Ga-GaX_2D$ 	NEt_3 $NC_5H_3-3,5-Me_2$ thf $OP(NMe_2)_3$ PEt_3 PH^tBu_2 SEt_2 tht (Tetrahydrothiophen) $AsEt_3$ $N_2C_4H_4$	Cl, Br, I Cl Br, I Cl Cl, Br, I I I I I I	[21,112] [125] [112,126] [127] [29,128] [30] [126] [126] [129] Verbindung 3
$M_2[Ga_2X_6]$ 	$[PPh_3]^+$ $[Ga(dmf)_6]^{3+}$ $[Ga(Toluol)]^+$ $[K([18]Krone-6)]^+$ $[Ga(Toluol)]^+$	Cl, Br, I Br I I OTf	[130] [112] [25,26] Verbindung 5 Verbindung 11

Tabelle 3.2: Ausgewählte Digallanverbindungen

Die Synthese der Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{Ga}_2\text{X}_4\text{D}_2$ wurde bereits in Kapitel 1.4.1 (1.9a) vorgestellt. Durch Reaktion von subvalenten Galliumverbindungen mit entsprechenden Donorverbindungen wie Aminen, Ethern oder Phosphanen, die über freie Elektronenpaare verfügen. Danach entstehen in Disproportionierungsreaktionen die isolierbaren Digallane und metallisches Gallium. Schnöckel et al. ist es sogar gelungen über eine metastabile Aluminium(I)bromidlösung, Aluminium(III)bromid und Anisol ein entsprechendes Dialan^[131] herzustellen, alternative Synthesen sind mit Aluminium bisher noch nicht bekannt.

Durch Reaktion von Verbindungen des Typs $\text{Ga}^{\text{I}}\text{X}$, $\text{Ga}^{\text{II}}_2\text{X}_4\text{D}_2$ oder $\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_3$ mit Alkalimetallorganylanen lassen sich die symmetrisch substituierten Verbindungen des Typs R_4Ga_2 herstellen (Gleichung 3.3).



Gleichung 3.3: Drei Synthesewege zum homoleptischen Ga_2R_4

In den Verbindungen des Typs $\text{M}_2[\text{Ga}_2\text{X}_6]$ übernehmen die beiden zusätzlichen Halogenide die Donorfunktion und das Digallan nimmt eine zweifach negative Ladung an. Dimere Verbindungen mit dieser Stöchiometrie sind rar gesät, so ist es *Schnöckel et al.* 2004 gelungen $[\text{Ga}(\text{dmf})_6]_2[\text{Ga}_2\text{Br}_6]_3$ zu isolieren. Im kationischen Teil hat das Galliumatom die Oxidationsstufe +III. Bereits 1986 ist es der Arbeitsgruppe um *Dennis G. Tuck* gelungen, mittels anodischer Oxidation von Gallium ein solches Digallan in einem Elektrolyt bestehend aus Acetonitril, Triphenylphosphan und einer konzentrierten HX-Lösung in Wasser herzustellen. Auf

diese Weise konnte das Ionenpaar $[\text{PPh}_3]_2[\text{Ga}_2\text{X}_6]$ mit $\text{X} = \text{Chlor, Brom und Iod}$ hergestellt werden.^[130]

Das im Einleitungsteil ausführlich besprochene „Gal“ ist als $\text{Ga}^{\text{I}}_2[\text{Ga}^{\text{II}}_2\text{I}_6]$ ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse, in der das Gallium die mittlere Oxidationsstufe +1.5 hat.^[26,27]

Des Weiteren werden im Zuge dieser Arbeit zwei weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse vorgestellt. Verbindung **5**, dessen kationischer Konterpart ein Kaliumkation in der Lücke eines [18]Krone-6 Ethers ist und Verbindung **11**, von dem wir sehen werden, dass es das halogenfreie Analogon zu „Gal“ ist (vgl. Kapitel 5).

Jutzi et al. hatten entdeckt, dass bei der Synthese von GaCp^* (vgl. Kapitel 1.5) in Toluol immer auch eine kleine Menge Benzylpentamethylcyclopentadien aus Benzyljodid und Kaliumpentamethylcyclopentadien entsteht.^[82] Die Herkunft des Benzyljodids führt er auf die sonochemische Behandlung einer Iodlösung in Toluol in Anwesenheit von Gallium zurück. Es handelt sich hierbei also um eine durch Gallium initiierte, radikalische Seitenketteniodierung von Toluol (Abbildung 3.4).

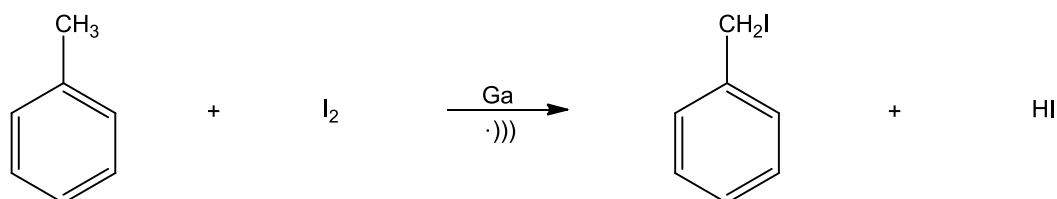


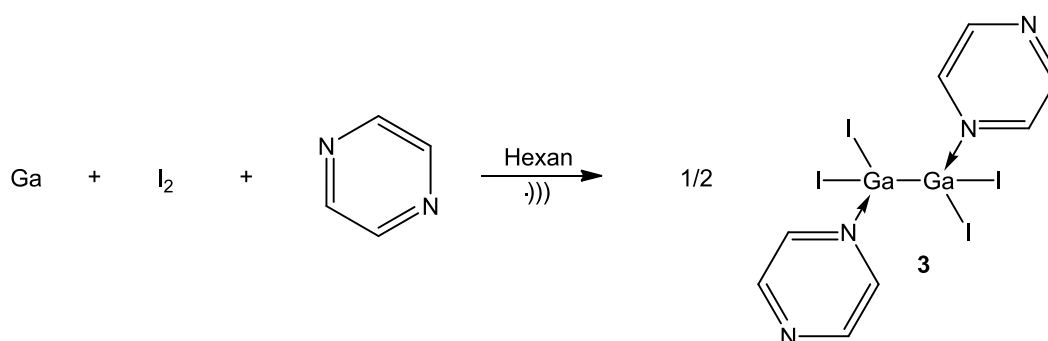
Abbildung 3.4: Entstehung von Benzyljodid bei der GaCp^* -Synthese

Analoge Synthesen in Benzol bestätigten diesen Befund, da in den Reaktionslösungen keinerlei Hinweise auf ähnliche Nebenreaktionen gefunden wurden.

Diese Beobachtung lässt sich ebenso auf Verbindung **4** anwenden, was die Entstehung des Pyridiniumkations und des kokristallisierten Iodids erklärt.

3.2 Synthese von $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{Pyrazin})_2]$ (**3**)

Die Synthese von Verbindung **3** erfolgte, wie in Gleichung 3.5 gezeigt, in typischer Weise durch Reaktion von metallischem Gallium mit einem leichten Überschuss Pyrazin in n-Hexan.



Gleichung 3.5: Darstellung von $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{Pyrazin})_2]$ **3**

Dafür wurde das Gallium in einem evakuierten Kolben vorgelegt und mit etwa 20ml n-Hexan versetzt. Daraufhin wurde das Pyrazin bei Raumtemperatur hinzugegeben und die Reaktionsmischung bei 30 °C für etwa zwölf Stunden sonochemisch behandelt. Die gelb-braune Lösung wurde anschließend von ausgefallenem Gallium durch Filtration getrennt und auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Lagerung bei -30°C ergab nach einiger Zeit **3** als farblose Kristalle, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die Ausbeute betrug 46 %. Auf die NMR-spektroskopische Analyse der Substanz wurde verzichtet, da relevante Spektren keine charakteristischen Verschiebungen zeigen würden.

3.2.1 Kristallstruktur von $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{Pyrazin})_2]$ (3)

Abbildung 3.6 zeigt die Struktur der Verbindung **3**, sie kristallisiert aus Hexan im triklinen System in der Raumgruppe $P\bar{1}$ bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus n-Hexan. In einer Zelle befindet sich exakt eine Einheit **3**.

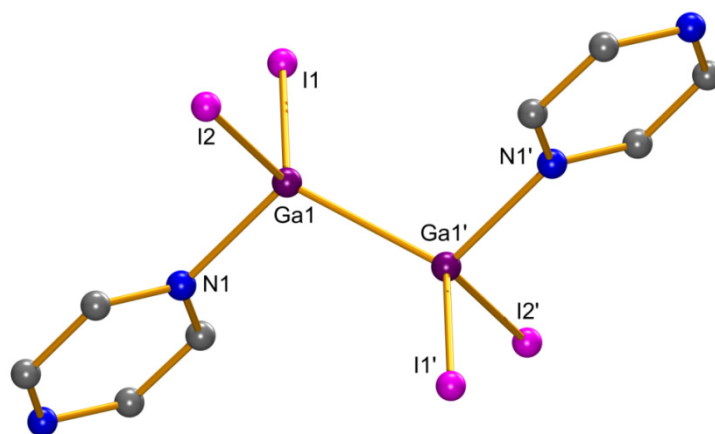


Abbildung 3.6: Molekülstruktur von **3**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(1)-N(1) 206.4(5), Ga(1)-Ga(1') 241.97(19), Ga(1)-I(2) 253.95(10), Ga(1)-I(1) 256.40(11); N(1)-Ga(1)-Ga(1') 109.89(17), N(1)-Ga(1)-I(2) 103.84(14), Ga(1')-Ga(1)-I(2) 114.06(5), N(1)-Ga(1)-I(1) 97.88(16), Ga(1')-Ga(1)-I(1) 116.14(4), I(2)-Ga(1)-I(1) 112.95(4)

Das Galliumatom ist hier verzerrt tetraedrisch von zwei Iodatomen, einem Pyrazinmolekül und einem weiteren Galliumatom umgeben.

Die beiden Iodatome I(1) und I(2) befinden sich in einem Abstand von je 256.40(11) pm und 253.95(10) pm zum Galliumatom. Dies stimmt weitestgehend mit bereits bekannten Verbindungen wie $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{CyNH}_2)_2]$ ($d_{\text{Ga-I}} = 257.3\text{ pm}, 259.5\text{ pm}$)^[30] und $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{NEt}_3)_2]$ ($d_{\text{Ga-I}} = 258.6 - 260.8\text{ pm}$)^[21] überein. Ebenso ist die Ga(1)-N(1)-Bindungslänge mit 206.4(5) pm innerhalb der Fehlertoleranz mit den oben genannten Referenzen^[21,30] identisch. Der Abstand zwischen den beiden Galliumatomen beträgt 241.97(19) pm und ist damit zwar minimal kürzer als in den beiden literaturbekannten Tetrahalogenogallanen^[21,30], befindet sich aber dennoch im typischen Bereich dieser Verbindungsklasse.

Der Winkel N(1)-Ga(1)-Ga(1') beschreibt mit $109.89(17)^\circ$ nahezu einen Tetraederwinkel, allerdings liegen die restlichen Winkel, die das Galliumatom mit seinen nächsten Nachbarn aufspannt weit über- und unterhalb des idealen Wertes

von 109.47° , was dazu führt, dass es sich bei der Koordinationssphäre des Galliumatoms um einen verzerrten Tetraeder handelt. Aufgrund des höheren Platzbedarfs der beiden Iodatome sind $\text{Ga}(1)'\text{-Ga}(1)\text{-I}(1)$, $\text{Ga}(1)'\text{-Ga}(1)\text{-I}(2)$ und $\text{I}(2)\text{-Ga}(1)\text{-I}(1)$ mit $112.95(4)^\circ$ bis $116.14(4)^\circ$ größer als die übrigen Winkel des Tetraeders und verursachen so die Verzerrung.

3.2.2 Quantenchemische Berechnungen an $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{Pyrazin})_2]$ (3)

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **3** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

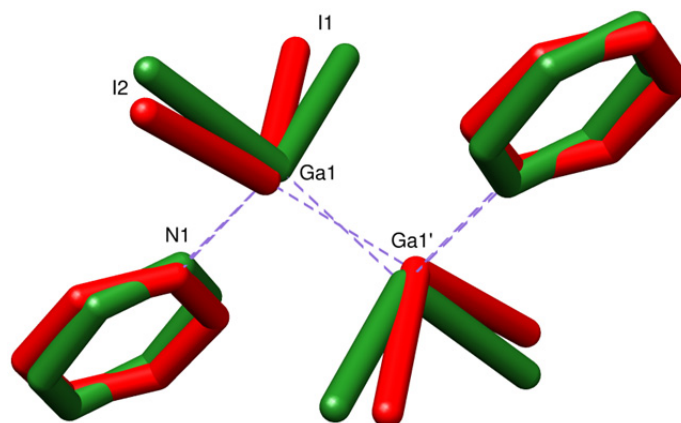


Abbildung 3.7: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün). Die Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden nicht verfeinert, sondern generiert, aus diesem Grund konnten sie in der vorliegenden Superposition vernachlässigt werden. RMSD 0.35 Å

Die berechneten Bindungslängen sind im Vergleich zu denen der kristallographisch ermittelten etwas elongiert, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass die theoretischen Berechnungen in der Gasphase simuliert und folglich Wechselwirkungen innerhalb des Kristallgitters nicht berücksichtigt werden. Die berechneten Gallium-Stickstoff Abstände sind 8.2 pm länger als die der Kristallstruktur, weichen also in der Theorie noch etwas weiter von der Summe der beiden Kovalenzradien (197 pm)^[114] ab und bestätigen den beiden Pyrazin-Molekülen ihre reine Donorfunktion.

Die berechneten Bindungswinkel um die beiden Galliumatome weichen im Allgemeinen stärker vom idealen Tetraederwinkel ab, als die kristallographisch bestimmten. So sind die Ga-Ga-N Winkel um 6° kleiner berechnet, wenngleich sie in der Startgeometrie mit 109.9° fast dem Ideal entsprechen. Die I-Ga-Ga Winkel, mit Startgeometriewerten von 114.1° und 116.1° weiten dagegen auf durchschnittlich 116.5° auf. In Tabelle 3.9 sind weitere berechnete und experimentell erfasste Bindungswinkel gegenübergestellt. Die nur geringfügig voneinander abweichenden Werte bestätigen die experimentell bestimmte Struktur.

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
I(1)-Ga(1)	256.4(1)	258.8	+2.4
I(2)-Ga(1)	254.0(1)	258.6	+4.6
Ga(1)-Ga(1')	242.0(2)	248.0	+6
Ga(1)-N(1)	206.4(5)	214.6	+8.2

Tabelle 3.8: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **3**

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
I(1)-Ga(1)-I(2)	113.0(1)	113.6	+0.6
I(1)-Ga(1)-Ga(1')	116.1(1)	116.2	+0.1
I(2)-Ga(1)-Ga(1')	114.1(1)	116.8	+2.7
I(1)-Ga(1)-N(1)	97.9(2)	102.0	+4.1
I(2)-Ga(1)-N(1)	103.8(1)	101.2	-2.6
Ga(1')-Ga(1)-N(1)	109.9(2)	103.9	-6.0

Tabelle 3.9: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **3**

Die SEN der I-Ga- und der Ga-Ga-Bindungen betragen 0.98 bzw. 1.33 und deuten auf einen überwiegend kovalenten Charakter hin. Die SEN der Gallium-Stickstoff

Bindungen sind niedriger und besitzen mit 0.67 erwartungsgemäß kaum noch kovalente Anteile.

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga	-0.07	I-Ga	0.98
I	-0.17	Ga-Ga	1.33
N	+0.09	Ga-N	0.67
C	+0.07 ... +0.08	N-C	1.62 ... 1.65
		C-C	1.73

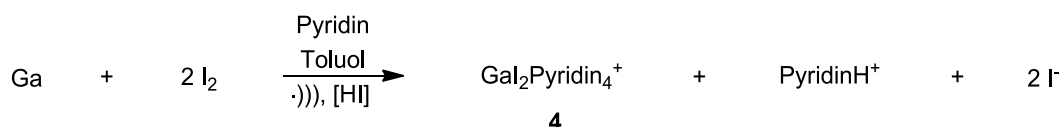
Tabelle 3.10: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers.

Von vergleichbaren 2-center Shared Electron Numbers für die Atompaare I-Ga und Ga-Ga wurde erst kürzlich von unserem Arbeitskreis für die amidinatstabilisierten Di- und Trigallane **1.11h**, **1.11i** und **1.11k** berichtet.^[44]

3.3 Synthese von $[(\text{Ga}_2\text{Py}_4)\text{I}(\text{PyH})\text{I}]$ (**4**)

Die Synthese von Verbindung **4** erfolgte, wie in Gleichung 3.11 gezeigt, in typischer Weise durch Reaktion von metallischem Gallium mit einem leichten Überschuss Pyridin in Toluol.



Gleichung 3.11: Darstellung von $[(\text{Ga}_2\text{Py}_4)\text{I}(\text{PyH})\text{I}]$ **4**

Dafür wurde das Gallium in einem evakuierten Kolben vorgelegt und mit etwa 20 ml Toluol versetzt. Daraufhin wurde das Pyridin bei Raumtemperatur hinzugegeben und die Reaktionsmischung bei 30 °C für etwa zwölf Stunden sonochemisch behandelt. Die gelb-braune Lösung wurde anschließend von ausgefallenem Gallium durch Filtration getrennt und auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Lagerung bei -30 °C ergab nach einiger Zeit **4** als farblose Kristalle, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten. Leider bildete sich nur eine sehr geringe Menge des Produkts, so dass eine Kristallstrukturanalyse zwar möglich war, auf weitere Analysemethoden jedoch verzichtet werden musste.

Die Entstehung der beobachteten Ionen in der Kristallstruktur von **4** ist auf die eingangs (Kapitel 3.1) erwähnte Bildung von Benzyljodid und Iodwasserstoff zurückzuführen und könnte durch Verwendung von Benzol statt Toluol verhindert werden.

3.3.1 Kristallstruktur von $[(\text{Ga}_2\text{Py}_4)\text{I}(\text{PyH})\text{I}]$ (4)

Abbildung 3.12 zeigt die Struktur der Verbindung **4**, sie kristallisiert im monoklinen System in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verbindung kristallisiert zusammen mit je zwei Iodiden und einem Pyridiniumion bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Pyridin/Toluol in Form von farblosen Stäbchen.

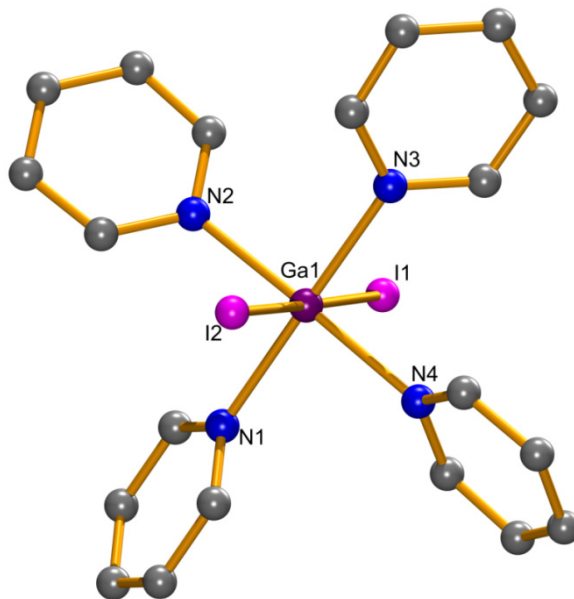


Abbildung 3.12: Molekülstruktur des Kations von **4**. Die Wasserstoffatome und Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga1-N2 210.7(6), Ga1-N3 211.8(5), Ga1-N1 213.0(6), Ga1-N4 213.6(6), Ga1-I2 276.85(13), Ga1-I1 278.33(13);

N2-Ga1-N3 90.8(2), N2-Ga1-N1 89.6(2), N3-Ga1-N1 179.5(2), N2-Ga1-N4 178.3(2), N3-Ga1-N4 90.8(2), N1-Ga1-N4 88.7(2), N2-Ga1-I2 89.97(18), N3-Ga1-I2 88.86(15), N1-Ga1-I2 91.28(16), N4-Ga1-I2 90.39(17), N2-Ga1-I1 90.03(18), N3-Ga1-I1 89.96(15), N1-Ga1-I1 89.90(16), N4-Ga1-I1 89.64(17), I2-Ga1-I1 178.82(4)

Die Einheitszelle enthält neben vier Molekülen **4** noch zwei Einheiten Pyridin. Das Galliumatom wird von vier Pyridinmolekülen und zwei Iodatomen verzerrt oktaedrisch umschlossen. Die Abstände der Pyridinstickstoffatome zum Galliumatom fallen mit bis zu 213.6(6) pm etwas länger aus, als in vergleichbaren Verbindungen. So finden sich sowohl in den dimeren Verbindungen $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{CyNH}_2)_2]$ [$d_{\text{Ga-N}} = 202.0\text{ pm}$]^[30], $[\text{Ga}_2\text{I}_4(\text{NEt}_3)_2]$ [$d_{\text{Ga-N}} = 208.8\text{ pm}, 210.0\text{ pm}$]^[21], als auch im monomeren Kation $[(\text{Ga}_2(\text{H}_2\text{NEtNH}_2))^+]$ [$d_{\text{Ga-N}} = 199.9\text{ pm}, 198.2\text{ pm}$]^[132] zum Teil signifikant kürzere Bindungsabstände als in **4**. Ebenso fallen die beiden Ga-I-Bindungen mit 278.33(13)

pm bzw. 276.85(13) pm erheblich länger aus, als in einschlägigen Verbindungen. In den oben genannten Verbindungen bewegen sich die Ga-I-Abstände im Bereich von 247.1 pm für das Monomer^[132], bis 260.8 pm für das mit Triethylamin koordinierte Digallan^[21]. Quantenchemische Untersuchungen beschreiben die vorliegenden Gallium-Iod-Bindungen mit einem erhöhten ionischen Anteil, was die Verlängerung des Abstandes erklärt (vergleiche Kap 3.3.1).

Der Winkel, den die beiden Iodatome mit dem Galliumatom aufspannen ist mit 178.82(4)° wie erwartet nahezu linear. Die Ebenen zweier gegenüberliegender Pyridine stehen jeweils um 90° verdreht zueinander, was dem kationischen Molekül insgesamt die Struktur eines Propellers verleiht.

3.3.2 Quantenchemische Berechnungen an $[(\text{Gal}_2\text{Py}_4)^+]$ (4)

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur des Kations von **4** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

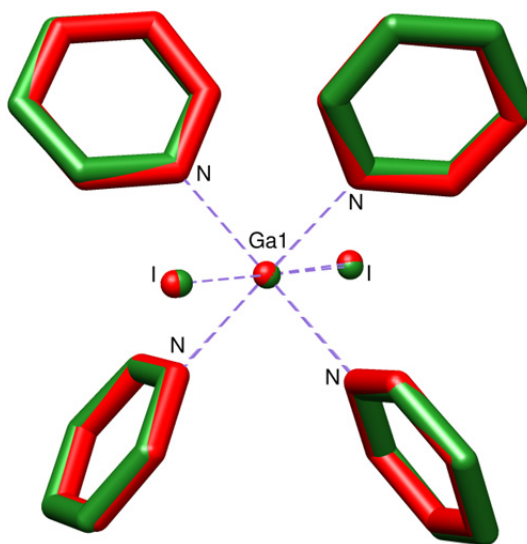


Abbildung 3.13: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün). Die Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden nicht verfeinert, sondern generiert, aus diesem Grund konnten sie in der vorliegenden Superposition vernachlässigt werden. RMSD 0.116 Å

Ein Vergleich der berechneten Bindungslängen mit den experimentell erfassten ist in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Bei den Gallium-Stickstoff Abständen zeigt sich die typische Streckung des Abstandes, was der Tatsache geschuldet ist, dass die Berechnungen in der Gasphase simuliert werden und folglich die intermolekularen Wechselwirkungen im Kristallgitter keine Berücksichtigung finden. Die Gallium-Iod Abstände der kristallographisch ermittelten Ausgangsgeometrie waren überdurchschnittlich lang (vergleiche Kap. 3.3.1), aus diesem Grund ist es nicht außergewöhnlich, dass selbige in den theoretischen Berechnungen etwas kürzer dargestellt werden und damit der Summe der beiden Kovalenzradien (259 pm)^[114] näher kommen.

Die berechneten Bindungswinkel stimmen weitestgehend mit den experimentell bestimmten überein und bestätigen somit nachhaltig die Kristallstruktur.

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
I-Ga(1)	276.9(1) ... 278.3(1)	275.0 ... 275.2	-1.9 ... -3.1
Ga(1)-N(1)	210.7(6) ... 213.6(6)	221.0 ... 221.2	+10.3 ... +7.6

Tabelle 3.14: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **4**

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
I-Ga(1)-I	178.8(1)	179.7	+0.9
N-Ga(1)-N	178.3(2) ... 179.5(2)	179.7 ... 179.9	+1.4 ... +0.4

Tabelle 3.15: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **4**

Die SEN-Werte der I-Ga- und der Ga-N-Bindungen weisen mit 0.72 bzw. durchschnittlich 0.53 auf einen wenig ausgeprägten kovalenten Charakter hin. Der erwartete Donorcharakter der Pyridinmoleküle wird somit bestätigt. Die SEN der Ga-I-Bindung hingegen deutet auf einen ionischen Anteil hin und erklärt den überdurchschnittlich großen Abstand der beiden Elemente zueinander.

Donorstabilisierte Mono- und Digallane

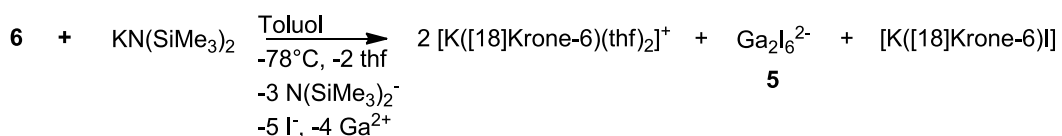
Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
I	-0.29	I-Ga	0.72
Ga	+0.06	Ga-N	0.52 ... 0.53
N	+0.03	N-C	1.61
		C-C	1.77 ... 1.78

Tabelle 3.16: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers.

3.4 Synthese von $[\{K([18]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}_2\{K([18]\text{Krone-6})\}Ga_2I_6]$ (5)

Die Synthese von **5** erfolgte, wie in Gleichung 3.17 dargestellt, ausgehend von Verbindung **6** (Kapitel 4.2) und einer äquimolaren Menge Kaliumhexamethyldisilazanid (K(hmds)).



Gleichung 3.17: Darstellung von $[\{K([18]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}_2\{K([18]\text{Krone-6})\}Ga_2I_6]$ **5**

Dazu wurde Verbindung **6** in einem Toluol/thf-Gemisch (1:1) gelöst und unter Trockeneiskühlung bei -78°C mit Kaliumhexamethyldisilazanid versetzt. Die braunschwarze Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und noch für weitere zwölf Stunden unter Rühren zur Reaktion gebracht. Einengen der Reaktionslösung auf etwa das halbe Volumen und Lagerung derselben bei -30°C erbrachte farblose Kristalle in 3.6 %-iger Ausbeute.

Schnöckel et al. konnten in der Vergangenheit bei der Umsetzung einer metastabilen GaBr Lösung in Toluol/thf mit Lithiumhexamethyldisilazanid neuartige Galliumclusterverbindungen herstellen.^[133] Die hier vorgestellte Umsetzung von **6** mit einem sterisch anspruchsvollen Rest ergab nicht wie erwartet eine Clusterverbindung, sondern resultierte über Komproportionierungsreaktionen im Digallylhexahalogenid **5** mit zwei Kaliumkationen als Gegenionen. Die übrigen Ionen verbleiben in nicht identifizierten Nebenprodukten, dabei ist es denkbar, dass sie sich zu weiteren gemischtsubstituierten Digallylverbindungen zusammenlagern.

Die hier beobachtete Reaktion zeigt, dass sich die Umsetzung von **6** mit Kaliumhexamethyldisilazanid nicht zur Synthese von Clusterverbindungen eignet.

3.4.1 Kristallstruktur von

$\{[K([18]Krone-6)(thf)_2]_2\{K([18]Krone-6)I\}Ga_2I_6\}$ (**5**)

Abbildung 3.18 zeigt die Struktur der Verbindung **5**, sie kristallisiert im triklinen System in der Raumgruppe $P\bar{1}$ bei -30 °C aus Toluol/thf.

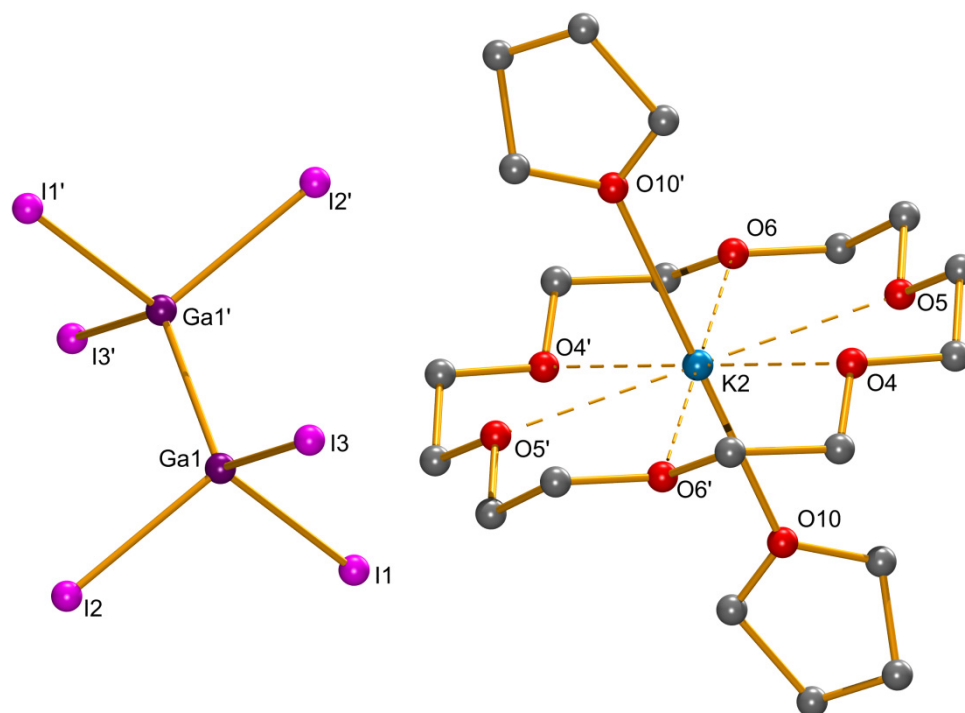


Abbildung 3.18: Molekülstruktur von **5**. Die Wasserstoffatome, ein $[K([18]Krone-6)thf_2]^+$ -Gegenion und die $[K([18]Krone-6)I]$ -Einheit wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga1-Ga1' 241.9(2), Ga1-I3 258.61(14), Ga1-I2 260.14(12), Ga1-I1 260.97(13);

Ga1'-Ga1-I3 114.75(6), Ga1'-Ga1-I2 111.76(6), I3-Ga1-I2 105.12(5), Ga1'-Ga1-I1 111.61(6), I3-Ga1-I1 106.47(5), I2-Ga1-I1 106.56(5).

Das Dianion $Ga_2I_6^{2-}$ kristallisiert mit zwei Einheiten $[K([18]Krone-6)]^+$ und einer weiteren $[K([18]Krone-6)I]$ in farblosen Quadern. Die Struktur des $Ga_2I_6^{2-}$ -Anions wurde in der Vergangenheit bereits beschrieben, allerdings jeweils mit den Gegenionen $[PPh_3]^+$ ^[130] und $[(Me_2N)_2CH]^+$ ^[134].

Die Struktur des Dianions ändert sich nur geringfügig bei Änderung des Kations, so wird das Galliumatom verzerrt tetraedrisch von drei Iodatomen und einem weiteren Galliumatom umgeben. Der Gallium-Gallium Abstand liegt mit 241.9(2) pm genau im Mittel bereits bekannter Verbindungen ($d_{Ga-Ga} = 241.4\text{ pm}^{[130]}$, $242.3\text{ pm}^{[134]}$). Alle

Bindungswinkel in **5** entsprechen mit 105.1° bis 114.8° nahezu dem Tetraederwinkel von 109.45° . Die Werte der I-Ga-I Winkel liegen alle über dem idealen Wert, die der Ga-Ga-I Winkel darunter. Dies liegt nach Bent^[108,109] im Wesentlichen an der höheren Konzentration von p-Charakter in den Gallium-Iod-Bindungen.

Die Torsionswinkel der punktsymmetrischen I-Ga-Ga-I Bindungen haben mit genau 180° eine gestaffelte Konformation.

3.4.2 Quantenchemische Berechnungen an

$[\{K([18]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}_2\{K([18]\text{Krone-6})\}\text{Ga}_2\text{I}_6]$ (**5**)

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **5** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

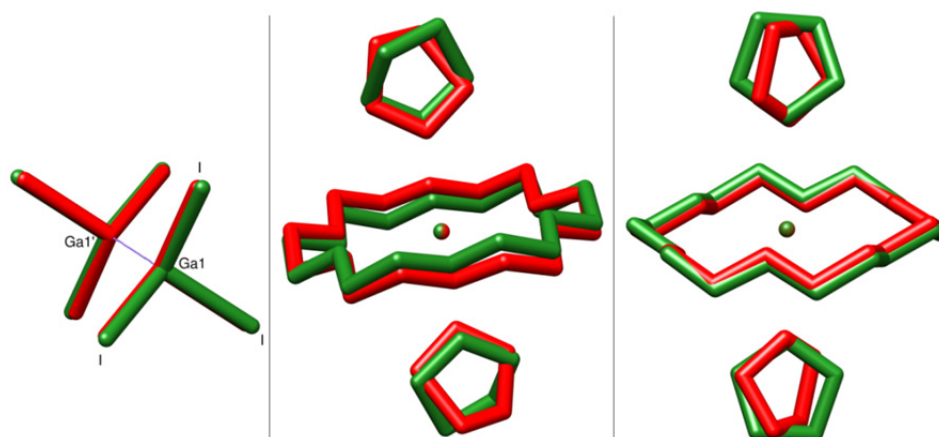


Abbildung 3.19: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün) der beiden Kationen und des Digallan-Anions. Die Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden nicht verfeinert, sondern generiert, aus diesem Grund konnten sie in der vorliegenden Superposition vernachlässigt werden. RMSD 0.142 \AA (Dianion), 0.504 \AA (Kation Mitte), 0.334 \AA (Kation rechts). Die einzelnen Einheiten wurden separat berechnet.

Ein Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Bindungslängen und -winkel findet sich in den nachfolgenden Tabellen 3.20 und 3.21. Die berechneten Werte der Bindungslängen fallen wie erwartet größer aus, was sich damit erklären lässt, dass sich die durchgeführten Berechnungen auf ein Gasphasenmodell beschränken und folglich die strukturbeeinflussenden intermolekularen Wechselwirkungen des Kristallgitters nicht berücksichtigt werden.

Donorstabilisierte Mono- und Digallane

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
I-Ga(1)	258.6(1) ... 261.0(1)	268.6 ... 268.7	+10.0 ... +7.7
Ga(1)-Ga(1')	241.9(2)	254.0	+12.1

Tabelle 3.20: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur im anionischen Teil von **5**

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
I-Ga(1)-I	105.1(5) ... 106.6(5)	105.0	-0.1 ... -1.6
I-Ga(1)-Ga(1')	111.6(6) ... 114.8(6)	113.6 ... 114.2	+2.0 ... -0.6

Tabelle 3.21: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur im anionischen Teil von **5**

Die zweifach negative Ladung des $\text{Ga}_2\text{I}_6^{2-}$ -Fragments verteilt sich erwartungsgemäß auf die sechs Iodatome, was die berechneten Ladungsverteilungen in Tabelle 3.22 zeigen. Die Gallium-Gallium Bindung ist überwiegend kovalent, wohingegen die Iod-Gallium Bindungen mit einer durchschnittlichen SEN von 0.85 auf die über alle I-Ga Bindungen gemittelte Donorfunktion zweier Iodide hinweist.

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
I	-0.33 ... -0.34	I-Ga	0.85
Ga	0.003	Ga-Ga	1.24

Tabelle 3.22: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers.

Von vergleichbaren 2-center Shared Electron Numbers für die Atompaare I-Ga und Ga-Ga wurde erst kürzlich von unserem Arbeitskreis für die amidinatstabilisierten Di- und Trigallane **1.11h**, **1.11i** und **1.11k** berichtet.^[44]

3.5 Zusammenfassung

Bei den beobachteten Produkten **3**, **4** und **5** handelt es sich um donorstabilisierte Verbindungen. Dabei sind **3** und **5** dimere Gallylverbindungen, **4** hingegen stellt formal ein monomeres, pyridinstabilisiertes Gallium(III)iodid dar.

3 ist ein klassisches Digallan, das durch Zusammengabe der Reaktanden und anschließende sonochemische Behandlung synthetisierbar ist. Als Lösungsmittel kam hier das aliphatische n-Hexan zum Einsatz. Die benötigte aromatische Komponente zur Bildung von „Gal“ war in dieser Reaktion der hinzugegebene Donor, das Pyrazin.

Im Gegensatz dazu wurde **4** in Toluol hergestellt, was, wie in der Einleitung (Kapitel 3.1) bereits besprochen, als Ursache für die Bildung der beobachteten, ionischen Verbindung gesehen wird.

Verbindung **5** reiht sich in die sehr rar gesäte Verbindungsklasse der Digallylhexahalogenide ($\text{Ga}_2\text{X}_6^{2-}$) ein. Von dieser Verbindungsklasse sind erst wenige Vertreter mit verschiedenen Kationen bekannt (Tabelle 3.2). Das wohl bekannteste Digallylhexahalogenid ist „Gal“, bei dem das Gegenion ein kationischer Gallium-Aryl Komplex ist. Verbindung **5** stellt das erste Exemplar mit einem Kaliumion als kationischem Konterpart dar.

Kapitel 4

[18]Krone-6 stabilisierte Verbindungen des Galliums in niedrigen Oxidationsstufen

4.1 Einleitung

Einwertige Galliumkationen haben oft die Eigenschaft an Arylsysteme zu koordinieren und sich dadurch zu stabilisieren. Ein Beispiel hierfür ist das in Kapitel 1 behandelte „Gal“, das wie schon erwähnt einen Arylkomplex in der Form $[\text{Ga}^{\text{I}}\text{Toluol}]_2[\text{Ga}^{\text{III}}_2\text{I}_6]$ bildet. Bereits Mitte der 1980er Jahre berichtete *Schmidbaur et al.* von Verbindungen mit der allgemeinen Stöchiometrie $\text{Ga}^{\text{I}}(\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_4)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), die durch verschiedene Aromaten stabilisiert werden (Abbildung 4.1).^[135,136]

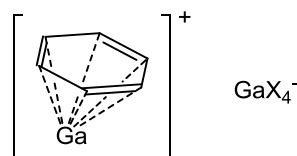


Abbildung 4.1: Exemplarische Strukturformel der Ga^{I} -Arylkomplexe mit Benzol und einem Galliumtetrahalogenid als Gegenion

In den darauffolgenden Jahren charakterisierte die Arbeitsgruppe eine Vielzahl solcher Verbindungen anhand von Kristallstrukturanalysen und gab einen Überblick

über die strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse^[137-144] (vgl. auch Kapitel 5.2.3). Einen weiteren interessanten Vertreter charakterisierten *Fischer et al.* im Jahr 2006, dabei handelt es sich um einen Gallium(I)-pentamethylcyclopentadien Komplex (GaCp^* , vgl. Kapitel 1.5)^[82], an den von der anderen Seite des Cp^* -Ringes ein weiteres einwertiges Galliumkation koordiniert (Abbildung 4.2).^[145] Möglich wird dies nur durch Einsatz eines sterisch gehinderten, nicht koordinierenden Anions wie z.B. $\text{BAr}^{\text{F}-}$ (Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat, Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2: Strukturen von Ga_2Cp^* und $\text{BAr}^{\text{F}-}$

Es ist bekannt, dass die ebenfalls lewisbasischen Gallium(III)halogenide an aromatische Ringe koordinieren, in diesem Fall allerdings nur η^1 über ein einzelnes Kohlenstoffatom. Dabei bewiesen diese η^1 -Arylkomplexe in der Vergangenheit ihren Nutzen in der Synthese von Übergangsmetallcluster- und -komplexverbindungen.^[146] Gleiter et al. ist es gelungen, ein einwertiges Galliumkation in einem Kryptanden zu isolieren (Abbildung 4.3).^[147]

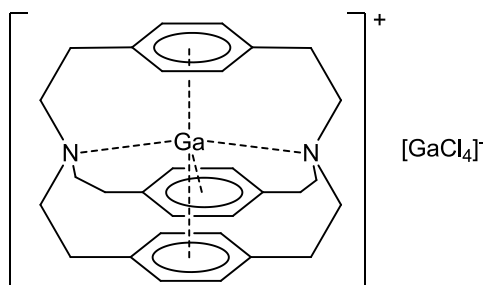


Abbildung 4.3: Kryptandstabilisiertes Ga^+

Darüber hinaus ist von *Macdonald et al* ein $[\text{In}([\text{18}]\text{Krone-6})\text{OTf}]$ Komplex bekannt, der durch Reaktion von Indium(I)triflat mit dem cyclischen Polyether entsteht.^[148] Das einwertige Indium ist hier sogar in der Lage oxidative Additionsreaktionen einzugehen (Abbildung 4.4). So war es möglich durch Zugabe von Chloroform (CHCl_3) den dreiwertigen Komplex $[\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}([\text{18}]\text{Krone-6})\text{CHCl}_2]$ **4.4a** herzustellen. Mit dem analogen Komplex $[\text{In}(\text{Dibenzo}[\text{18}]\text{Krone-6})\text{OTf}]$ wurde ein ähnliches Reaktionsverhalten beobachtet; die Kristallstrukturanalyse bestätigte dem cyclischen Polyether nach der Reaktion mit Chloroform eine gekrümmte Struktur.

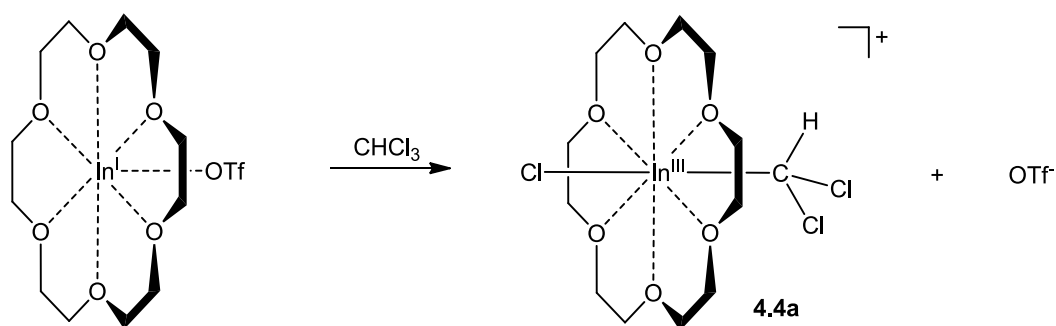


Abbildung 4.4: Oxidative Addition von Chloroform an ein komplexiertes Indium(I)salz

Ziel dieser Arbeit war es, leicht lösliche Galliumverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren und so einen neuartigen Zugang zu Galliumclustern zu finden. So war es möglich ein Galliumkation in der Lücke eines $[\text{18}]\text{Krone-6}$ Ethers zu stabilisieren und anhand verschiedener Reaktionswege das anionische Gegenion zu variieren. Des Weiteren ist es denkbar, dass mit den kronenetherstabilisierten Verbindungen ähnliche oxidative Additionsreaktionen möglich sind wie mit den analogen $\text{In}([\text{18}]\text{Krone-6})^+$ Komplexen.

4.2 Synthese von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\text{Ga}_4]$ (**6**)

Die Synthese von **6** erfolgte, wie in Gleichung 4.5 dargestellt, ausgehend von dem donorstabilisierten Komplex $[(\text{Ga}_2\text{I}_4)(\text{thf})_2]$ und einer äquimolaren Menge des cyclischen Polyethers.

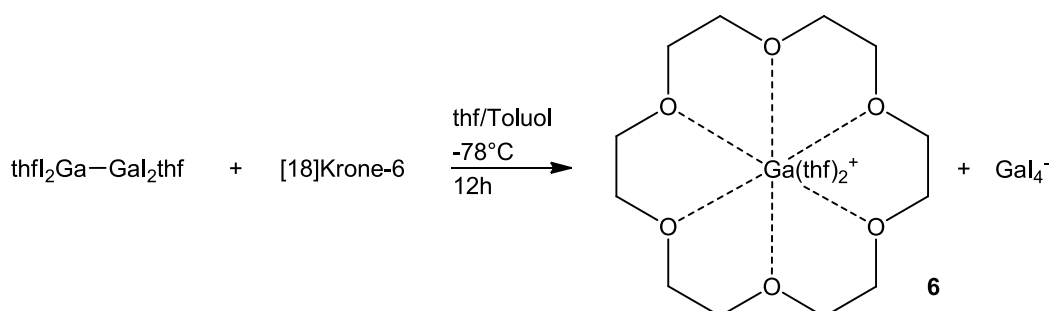


Abbildung 4.5: Darstellung von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\text{Ga}_4]$ **6**

Hierzu wurde das donorstabilisierte Digallan in einem Toluol/thf-Gemisch (1:1) vorgelegt. Im nachfolgenden Schritt wurde eine Lösung des cyclischen Polyethers $[\text{18}]\text{Krone-6}$ in Toluol hinzugeetropt, die Reaktion wurde weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren vervollständigt. Die Lösung blieb hierbei farblos. Anschließend konnten alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der weiß-graue Rückstand mit thf extrahiert werden. Lagerung bei -30°C ergab **6** als farblose Kristalle in 26 %-iger Ausbeute.

Kühlung ist im gesamten Reaktionsverlauf nicht nötig, da hier keine Ausbeutesteigerungen zu beobachten waren.

Diese Reaktion stellt eine Disproportionierung der Form $2\text{Ga}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ga}^{\text{I}} + \text{Ga}^{\text{III}}$ dar. Somit ist klar, dass dieser Schritt die zuvor stattgefundene Komproportionierung $([\text{Ga}^{\text{I}}\text{Ga}^{\text{III}}\text{I}_4] + 2\text{thf} \rightarrow [\text{thfI}_2\text{Ga}^{\text{II}}]_2)$ wieder rückgängig macht.

4.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\text{Ga}_4]$ (**6**)

Von Verbindung **6** liegen ^1H -, ^{13}C - und zu vergleichenden Zwecken ^{71}Ga -NMR Spektren vor. So findet sich im ^1H -Spektrum bei $\delta = 3.59$ ein Multiplett der direkt an das thf-Sauerstoffatom gebundenen CH_2 -Gruppen mit einer relativen Intensität von 8. Etwas weiter hochfeldverschoben bei $\delta = 3.49$ ist ein Singulett der zwölf CH_2 -

Gruppen des Kronenethers, die relative Intensität liegt bei 24.0. Nicht zuletzt findet sich bei $\delta = 1.32$ ein Quartett der zum thf-Sauerstoffatom β -ständigen CH_2 -Gruppen mit erwarteter relativer Intensität von 8.0.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum befinden sich die Peaks für die Kohlenstoffatome des Kronenethers bei $\delta = 71.03$, die der thf-Moleküle bei 68.75 (-O-CH₂-) und 25.58 (-CH₂-CH₂-). Auffällig hierbei ist, dass sich die Verschiebung der Peaks gegenüber dem nackten Kronenether ($\delta(^1H) = 3.51$ ppm, $\delta(^{13}C) = 71.1$ ppm) kaum ändert, die Anwesenheit des einwertigen Galliumkations also kaum Einfluss auf die Kernresonanzspektren hat. Aus diesem Grund wird bei den folgenden Verbindungen dieses Kapitels auf eine Besprechung derselben verzichtet.

Das ^{71}Ga -NMR Spektrum hingegen liefert eindeutige Hinweise auf die röntgenographisch ermittelte Struktur von **6**. Die beobachteten Peaks bei $\delta = -450.79$ für das einwertige Galliumkation und bei $\delta = -599.55$ für das Gal_4^- -Anion werden uns in den folgenden Kapiteln immer wieder begegnen.

4.2.2 Kristallstruktur von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\text{Ga}_4]$ (6)

Abbildung 4.6 zeigt die Struktur der Verbindung **6**, sie kristallisiert im monoklinen System in der Raumgruppe C2/c. Verbindung **6** kristallisiert bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus thf mit einem Galliumtetraiodid als anionischem Konterpart in farblosen Quadern.

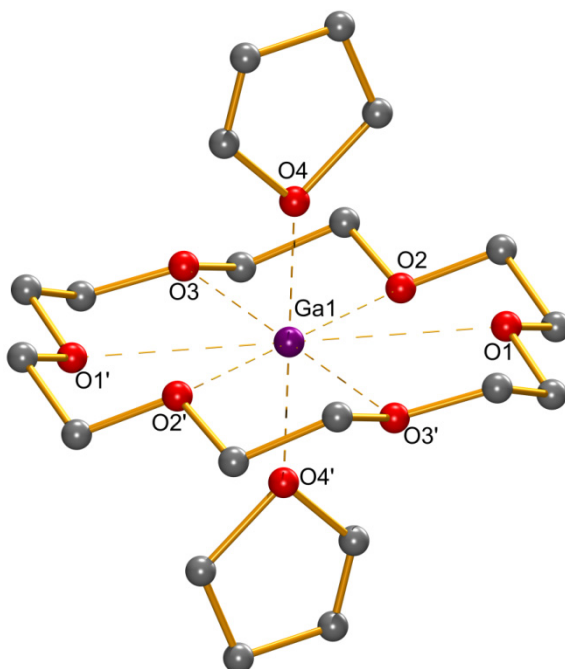


Abbildung 4.6: Molekülstruktur des Kations von **6**. Die Wasserstoffatome und das GaI_4^- -Gegenion wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga1-O1 282.70(61), Ga1-O2 278.97(64), Ga1-O3 275.72(68), Ga1-O4 207.5(16);

O4-Ga1-O4' 180.0(11), O1-Ga1-O2 59.981(170), O2-Ga1-O3 61.371(197), O1-Ga1-O3' 59.848(174).

Das Galliumatom wird koordinativ von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers und zwei thf-Molekülen innerhalb des Kronenetherrings gehalten.

Über die kationische Verbindung $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}^+]$ wird auch an anderer Stelle dieser Arbeit berichtet [vgl. Verbindung **10**, Kapitel 4.6), allerdings handelt es sich dabei um ein Ionenpaar mit $\text{Ga}(\text{OTf})_4^-$ als Gegenion.

Die Abstände zu den Sauerstoffatomen der beiden thf-Moleküle sind mit 207.5(16) pm signifikant kürzer als die zu denen des makrocyclischen Polyethers ($d_{\text{Ga-O}([\text{18}]\text{Krone-6})} = 282.7, 279.0, 275.7\text{ pm}$). Im Kation $[\{\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}^+]$ sind die Abstände vom Kaliumkation zu den Sauerstoffatomen des Kronenethers und zu

denen der thf-Moleküle nahezu identisch^[37]. Erklären lässt sich das näherungsweise durch Betrachtung der jeweiligen Radien der relevanten Ionen ($r_{\text{Ion}}(\text{K}^+) = 138 \text{ pm}$)^[149], ($r_{\text{Ion}}(\text{Ga}^+) = 113 \text{ pm}$)^[114] und ($r_{\text{Ion}}(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$)^[149]. In $[\{\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}^+]$ entsprechen alle Gallium-Sauerstoff Abstände den Summen der Ionenradien des Kaliumkations und des näherungsweise herangezogenen O^{2-} -Ions, und stimmen nahezu mit den Abständen des Galliums zu den selbigen überein. Dies deutet auf eine hinreichend starre Architektur des Kronenethers hin und darauf, dass der Radius eines einfach positiv geladenen Galliumkations gerade noch ausreichend ist, um in dem cyclischen Polyether gehalten zu werden, ohne dass dieser seine Ringstruktur deformieren müsste. Diese Beobachtung deckt sich mit den weiter oben aufgeführten Ga-O_{[18]-Krone-6}-Abständen, die sich mit bis zu 7 pm merklich voneinander unterscheiden und dem Galliumatom eine dezantrale Position im C₁₂O₆-Ring attestieren, obgleich es in vertikaler Position exakt auf Höhe der [18]Krone-6-Ebene liegt.

Die Winkel, die von den Kronenether-Sauerstoffatomen und dem Galliumatom aufgespannt werden, sind weitestgehend identisch und bestätigen damit die Beobachtung, dass sich der Ring aufgrund der geringen Größe des Galliumkations nicht deformieren muss, um es im Ring zu halten. Die Ebenen der beiden thf-Reste sind parallel zueinander und stehen nahezu senkrecht auf der [18]Krone-6-Ebene.

4.3 Synthese von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})\}\text{Ga}_4]$ (**7**)

Die Synthese von **7** erfolgte, wie in Gleichung 4.7 dargestellt, ausgehend von „Gal“ und dem cyclischen Polyether [18]Krone-6 in Toluol.

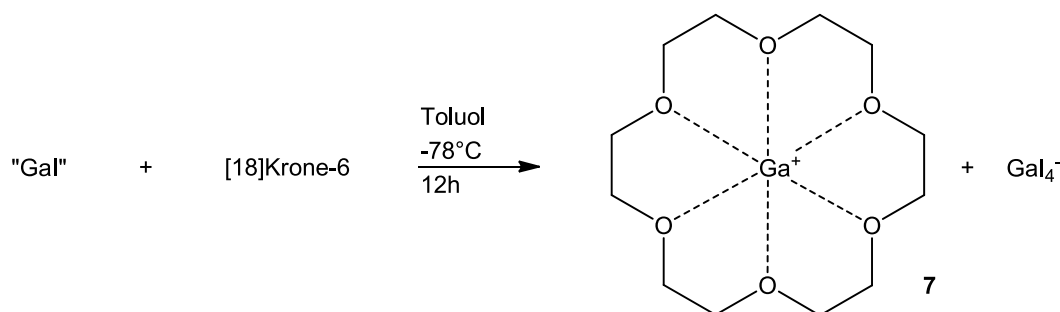


Abbildung 4.7: Darstellung von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})\}\text{Ga}_4]$ **7**

Für die Synthese von **7** wurde gänzlich auf den Einsatz von thf verzichtet, weil sich die Verbindung durch die Koordination mit thf-Molekülen umgehend stabilisieren würde, was anhand der Grenzorbitalbetrachtung in Kapitel 4.3.2 genauer erläutert wird. Die Darstellung ging also von „Gal“ aus, zu dem unter Kühlung auf -78 °C eine [18]Krone-6 Lösung in Toluol gegeben wurde. Nach zwölfstündiger Reaktion unter Rühren bei Raumtemperatur verlor das grüne „Gal“ seine Farbe und ging durch Disproportionierungsreaktionen in ein metallisches Grau über. Hiernach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der resultierende Feststoff erneut mit einer kleinen Menge Toluol extrahiert. Nach einigen Wochen Lagerung bei -30 °C ergab sich **7** als farblose Kristalle in 16 %-iger Ausbeute.

Die Ausbeute ist im Vergleich zu Verbindung **6** sehr gering ausgefallen, was damit zusammenhängt, dass die thf-Moleküle in **6** mit dem p_y-förmigen LUMO des Galliums wechselwirken und die Verbindung so stabilisieren (vgl. Kapitel 4.3.2). Folglich entsteht sofort **6**, wenn man versucht Verbindung **7** in thf zu lösen. Der Syntheseweg, **6** aus **7** und thf herzustellen sollte also keine Ausbeutesteigerung mit sich bringen und stellt somit keine Alternative Methode dar.

4.3.1 Kristallstruktur von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})\}\text{Ga}_4]$ (7)

Abbildung 4.8 zeigt die Struktur der Verbindung **7**, sie kristallisiert im kubischen System in der Raumgruppe $Fd\bar{3}$ bei -30°C aus Toluol.

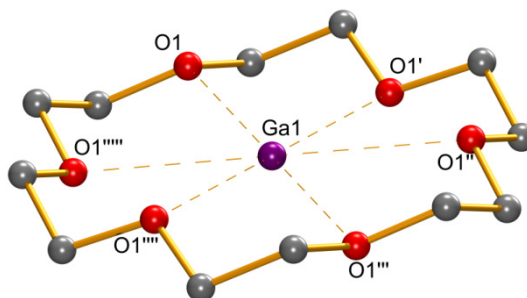


Abbildung 4.8: Molekülstruktur des Kations von **7**. Die Wasserstoffatome und das Ga_4^- -Gegenion wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel $[\circ]$: Ga1-O1 280.38(64); O1-Ga1-O1' 60.613(1949).

Die strukturellen Eigenschaften der beiden Moleküle **6** und **7** unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander, so sind die O-Ga-O-Winkel innerhalb der Fehlertoleranz identisch. Des Weiteren sind die Ga-O-Abstände in **7** mit 280.38 pm geringfügig länger als in **6**. Auch das Galliumatom liegt wiederum exakt innerhalb der [18]Krone-6-Ebene.

Das abgebildete Fragment (Abbildung 4.8) kristallisiert ebenfalls wie **6** mit einem Galliumtetraiodid als Gegenion, allerdings unterscheidet sich die Anordnung der Moleküle im Kristallsystem von **7** signifikant im Vergleich zur Anordnung von **6**. Während in **6** die $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}^+]$ -Fragmente ohne nennenswerte Ausrichtung die Lücken zwischen den Ga_4^- -Einheiten besetzen und der kürzeste Abstand zwischen zwei Iodatomen mit 435.0 pm keine Wechselwirkungen zulassen, haben je vier $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})\}^+]$ -Einheiten in **7** eine tetraedrische Formation und bilden damit eine Tetraederlücke mit einem Volumen von 175 \AA^3 (Abbildung 4.9). Diese vier Gallium-Kronenether-Einheiten werden von einem Gerüst aus 10 Ga_4^- -Einheiten umgeben, welche eine adamantanartige Architektur aufweisen. In **7** sind die kürzesten intermolekularen Iod-Iod-Abstände mit 391.0 pm kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien.^[113] Im Kristallgitter finden keinerlei Wechselwirkungen zwischen den einfach positivierten Galliumkationen der Kronenetherkomplexe und den Iodatomen der Gegenionen statt.

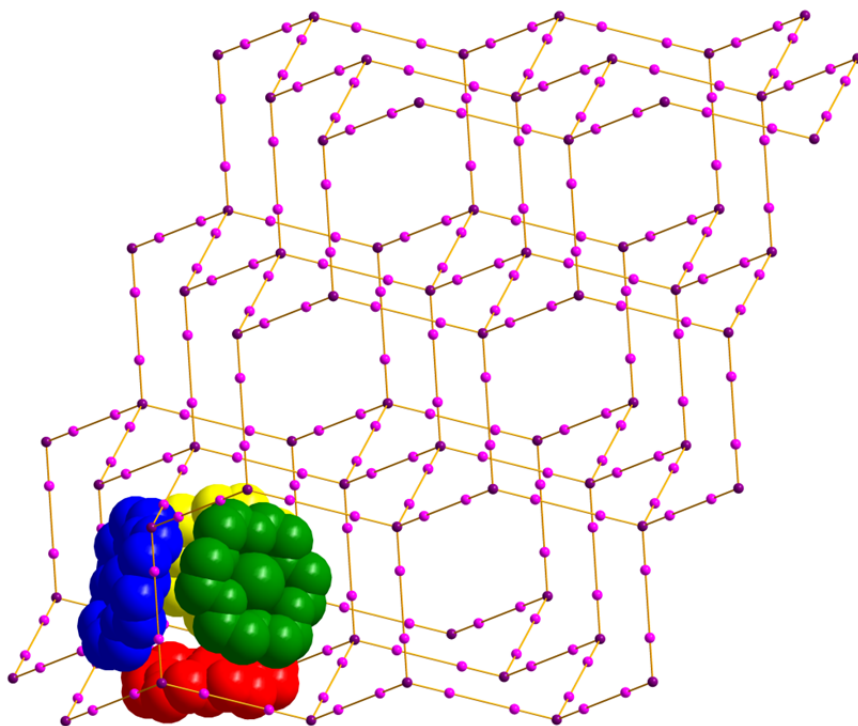
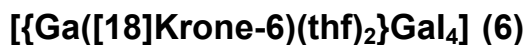


Abbildung 4.9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **7**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Die vier abgebildeten $\{[Ga-(18\text{-Krone-6})]^+\}$ Einheiten und deren Lage wurden durch unterschiedliche Färbung kenntlich gemacht. Iodatome sind rosa, tetraedrisch koordinierte Galliumatome lila.

Aus Abbildung 4.9 wird ersichtlich, dass sich die Gal_4^- -Einheiten zu einem Diamantartigen Gerüst zusammenschließen, in dem die Galliumatome die Stellen der Kohlenstoffatome einnehmen und jeweils zwei Iodatome die der Bindungen, woraus sich ein Gallium-Gallium-Abstand von 899.4 pm ergibt.

4.3.2 Quantenchemische Berechnungen an den Verbindungen



Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur des Kations und des Anions von **6** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

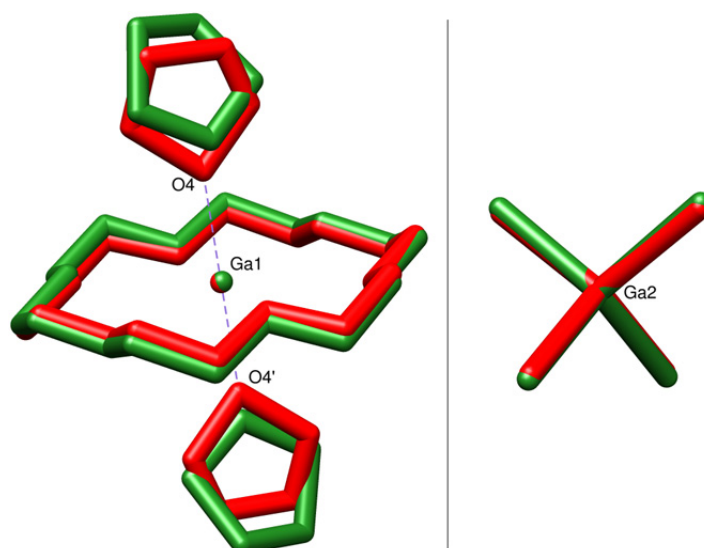


Abbildung 4.10: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün). Die Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden nicht verfeinert, sondern generiert, aus diesem Grund konnten sie in der vorliegenden Superposition vernachlässigt werden. RMSD 0.435 Å (Kation), 0.081 Å (Anion)

Die berechneten Abstände von Verbindung **6** fallen im Allgemeinen länger aus als jene der experimentell bestimmten Struktur. So sind die Ga-I Abstände der theoretischen Struktur durchschnittlich 6.6 pm länger als die in der kristallographisch ermittelten. Die Abstände zwischen Ga(1) und den Kronenether-Sauerstoffatomen weichen im Mittel um den gleichen Wert ab. Diese leichten Abweichungen sind der Tatsache geschuldet, dass die theoretischen Berechnungen in der Gasphase simuliert und somit keine Kristallgittereffekte berücksichtigt werden. Während sich die Sauerstoffatome der thf-Moleküle in der berechneten Struktur in etwa im gleichen Abstand zum Galliumatom befinden wie die des Kronenethers, rücken selbige in der gemessenen Struktur mit 207.5 pm fast bis auf die Summe der jeweiligen Kovalenzradien heran. Diese Kontraktion kommt durch intermolekulare Wechselwirkungen innerhalb des Kristallgitters zustande.

Kronenetherstabilisierte Galliumverbindungen

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
I-Ga(2) (Anion)	254.1(2) ... 254.9(1)	261.1	+6.2 ... +7.0
Ga(1)-O ([18]Kr-6)	275.7(7) ... 282.7(6)	281.7 ... 290.1	+6.0 ... +7.4
Ga(1)-O(4) (thf)	207.5(16)	268.6	+61.1

Tabelle 4.11: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **6**

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
I-Ga(2)-I	107.4(1) ... 112.9(1)	109.4 ... 109.5	+2.0 ... -3.4
O-Ga(1)-O([18]Kr-6)	59.9(2) ... 61.4(2)	59.6 ... 60.3	-0.3 ... -1.1
O(4)-Ga(1)-O(4') (thf)	180.0(1)	176.7	-3.3

Tabelle 4.12: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **6**

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
I	-0.23	I-Ga	0.94
Ga (Kation)	+0.56	Ga-O ([18]Krone-6)	0.03 ... 0.13
Ga (Anion)	-0.04	Ga-O (thf)	0.04 ... 0.05
O ([18]Krone-6)	-0.21 ... -0.15	O-C ([18]Krone-6)	1.09
O (thf)	-0.25 ... -0.26	O-C (thf)	1.05 ... 1.06
C ([18]Krone-6)	+0.11	C-C ([18]Krone-6)	1.34
C (thf)	+0.01 ... +0.13	C-C (thf)	1.32 ... 1.39

Tabelle 4.13: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers.

Eine SEN von durchschnittlich 0.94 zwischen dem Gallium- und den Iodatomen lässt auf einen überwiegend kovalenten Charakter der Bindung schließen. Des Weiteren

geben die SEN der Ga-O Bindungen Aufschluss über die Stärke der jeweiligen Bindungen, die mit Werten von 0.03 bis 0.13 im Allgemeinen nur leicht kovalente Wechselwirkungen vorhersagen. Die leichten Unterschiede der Shared Electron Numbers der Gallium-Sauerstoff Bindungen im Kation bekräftigen die in der Kristallstruktur beobachtete dezentrale Position des Galliumatoms im cyclischen Polyether.

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur des Kations von **7** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

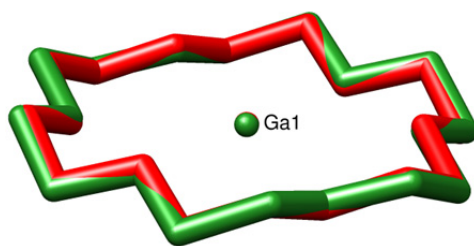


Abbildung 4.14: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün). Die Positionen der Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden nicht verfeinert, sondern generiert, aus diesem Grund konnten sie in der vorliegenden Superposition vernachlässigt werden. Das Anion wurde bereits an Verbindung **6** besprochen. RMSD 0.435 Å

Das Ga_4^- -Anion ist dem in Verbindung **6** identisch und wird an dieser Stelle nicht erneut besprochen. Der Gallium-Sauerstoff Abstand und ausgewählte Winkel aus den Tabellen 4.15 und 4.16 werden innerhalb der Fehlertoleranzen exakt von den Rechnungen wiedergegeben und bestätigen damit die gefundene Struktur.

Kronenetherstabilisierte Galliumverbindungen

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
Ga(1)-O	280.4(6)	280.0 ... 280.3	-0.1 ... -0.4

Tabelle 4.15: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **7**

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
O-Ga(1)-O	60.6(2)	60.2 ... 60.3	-0.3 ... -0.4

Tabelle 4.16: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **7**

Die SEN der Gallium-Sauerstoff Bindungen sind kaum größer als die der Gallium-Kohlenstoff Bindungen. Folglich handelt es sich um sehr schwach kovalente Wechselwirkungen und es zeigt, dass der Ionenradius des einfach positiv geladenen Galliumkations gerade noch ausreichend groß ist, um durch Wechselwirkungen in der Lücke des cyclischen Polyethers gehalten zu werden.

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
I	-0.24	I-Ga	0.94
Ga (Anion)	-0.04	Ga-O	0.0012
Ga (Kation)	+0.88	Ga-C	0.0010
O	-0.24	O-C	1.08
C	+0.11 ... +0.12	C-C	1.34

Tabelle 4.17: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers.

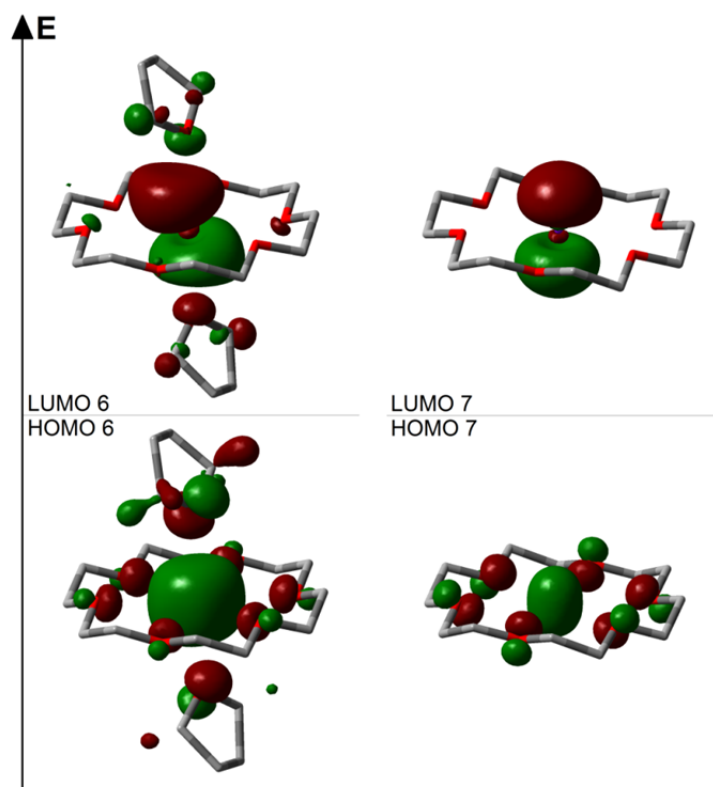


Abbildung 4.18: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Grenzorbitaldarstellung der kationischen Fragmente in den Verbindungen **6** und **7**. Die Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass sich sowohl das HOMO, als auch das LUMO der kationischen Verbindungen hauptsächlich am zentralen Galliumatom konzentrieren.

Wie in Abbildung 4.18 gezeigt, konzentrieren sich die Grenzorbitale und damit die reaktiven Zentren der kationischen Fragmente aus den Verbindungen **6** und **7** hauptsächlich am zentralen Galliumatom. Dabei haben jeweils beide Grenzorbitale erwartungsgemäß die Form von leicht verzerrten s- (HOMO) und p-Orbitalen (LUMO). Das LUMO von **7** hat hauptsächlich p_y -Charakter, es wird also deutlich, dass koordinierende Donorkomponenten wie etwa thf in **6** mit diesem Grenzorbital wechselwirken können und so zu einer Stabilisierung der Verbindung beitragen. Dies wird anhand der beobachteten Ausbeuten beider Verbindungen bestätigt, die bei Verbindung **6** deutlich höher ausfällt. LUMO+1 und LUMO+2 haben folglich p_x - und p_z -Charakter und sind entartet.

4.4 Synthese von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})\}_2(\text{Ga}_2\text{I}_5\text{O})_2]$ (**8**)

Die Synthese von **8** erfolgte, wie in Gleichung 4.19 dargestellt, ausgehend von dem donorstabilisierten Komplex $[(\text{Ga}_2\text{I}_4)(\text{thf})_2]$ und einer äquimolaren Menge des cyclischen Polyethers.



Abbildung 4.19: Darstellung von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})\}_2(\text{Ga}_2\text{I}_5\text{O})_2]$ **8**

Hierzu wurde das donorstabilisierte Digallan in einem Toluol/thf-Gemisch (1:1) vorgelegt. Im nachfolgenden Schritt wurde eine Lösung des cyclischen Polyethers [18]Krone-6 in Toluol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren zur Reaktion gebracht. Die Lösung färbte sich hierbei leicht gelblich. Anschließend konnten alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der weiß-graue Rückstand mit Toluol extrahiert werden. Lagerung bei -30°C in einem Schlenkrohr, das mit einem durchstochenen Septum verschlossen war, ergab **8** als farblose Kristalle.

4.4.1 Kristallstruktur von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})\}_2(\text{Ga}_2\text{I}_5\text{O})_2]$ (8)

Abbildung 4.20 zeigt die Struktur der Verbindung **8**, sie kristallisiert in farblosen Quadern im monoklinen System in der Raumgruppe $P2_1/c$ bei -30 °C aus Toluol. Jede Zelle enthält jeweils zwei Einheiten des Kations und weitere zwei des Anions.

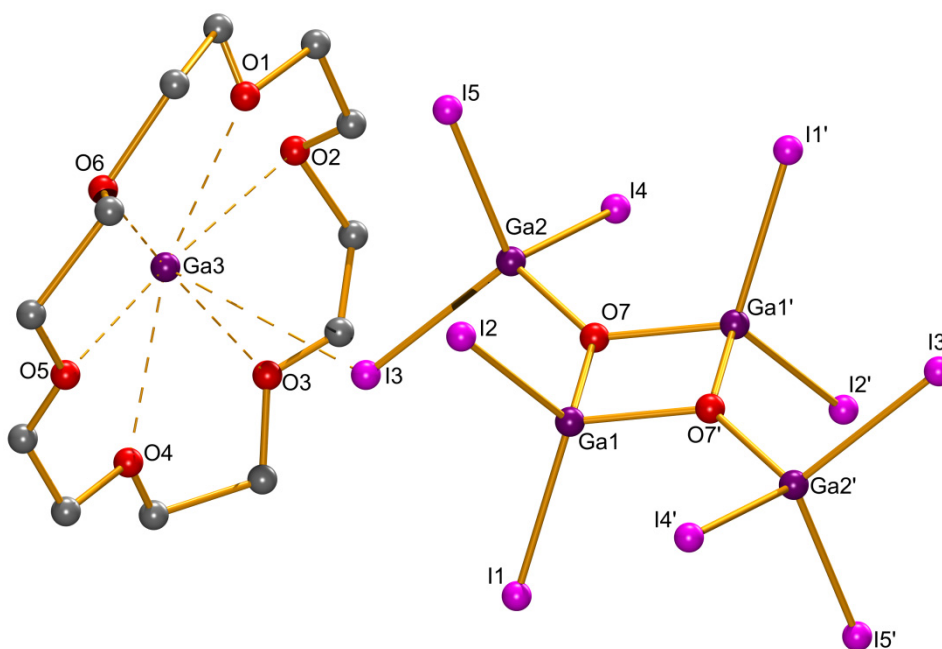


Abbildung 4.20: Molekülstruktur von **8**. Die Wasserstoffatome und die zweite $[\text{Ga}-([\text{18}]\text{-Krone-6})^+]$ -Einheit wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: I1-Ga1 250.05(14), I2-Ga1 250.03(16), I3-Ga2 255.64(15), I4-Ga2 252.40(16), I5-Ga2 251.91(15), Ga1-O7 190.2(7), Ga1-O7' 190.7(8), Ga1-Ga1' 281.6(2), Ga2-O7 184.6(7), O7-Ga1' 190.7(8), Ga3-O1 264.92(172), Ga3-O2 299.85(249), Ga3-O3 288.49(176), Ga3-O4 270.43(221), Ga3-O5 277.68(223), Ga3-O6 260.27(196), I3-Ga3 362.51(24);

O7-Ga1-O7' 84.7(3), O7-Ga1-I2 111.4(2), O7'-Ga1-I2 114.5(2), O7-Ga1-I1 114.4(2), O7'-Ga1-I1 113.9(2), I2-Ga1-I1 114.55(6), O7-Ga1-Ga1' 42.4(2), O7'-Ga1-Ga1' 42.3(2), I2-Ga1-Ga1' 121.85(7), I1-Ga1-Ga1' 123.56(7), O7-Ga2-I5 111.2(2), O7-Ga2-I4 105.5(2), I5-Ga2-I4 110.59(6), O7-Ga2-I3 106.7(2), I5-Ga2-I3 110.80(6), I4-Ga2-I3 111.79(6), Ga2-O7-Ga1 132.3(4), Ga2-O7-Ga1' 129.7(4), Ga1-O7-Ga1' 95.3(3).

In den [18]Krone-6-Ring ist ein einfach positiv geladenes Galliumatom eingelagert. Dessen Abstände zu den einzelnen Sauerstoffatomen lassen auf eine Orientierung in Richtung O(1) und O(6) schließen. Dies ist zu begründen, indem man den Durchmesser der Lücke im Kronenether ($260\text{-}320\text{ pm}$)^[150] mit dem Zweifachen des Ionenradius des Galliumatoms vergleicht ($2r_{\text{ion}}(\text{Ga}) = 226\text{ pm}$). Der Durchmesser des kationischen Metalls ist also etwa um $34\text{-}94\text{ pm}$ kleiner als die Lücke des

makrocyclischen Polyethers, wodurch sich die dezentrale Position ermöglicht. Die Struktur des [18]Krone-6 Rings ist stark fehlgeordnet, daher ist es nicht möglich diese genauer zu beschreiben, allerdings wird im Zuge dieser Arbeit ein identisches Kation mit anderen Gegenionen beschrieben (vgl. Kapitel 4).

Im Anion finden sich vier Galliumatome mit der Oxidationsstufe +III und einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre. Alle Ga-I Abstände befinden sich mit durchschnittlich 252 pm in einem für diese Bindungsklasse adäquaten Bereich^[77,151] (vgl. **3** und **5**). Der Abstand Ga(2)-O(7) hat im Vergleich zu Ga(1)-O(7) einen um 6 pm verkürzten Abstand, was im Wesentlichen auf den teilweise koordinierenden Charakter der Ga(1)-O(7)-Bindung zurückzuführen ist. Dass O(7) die beiden Galliumatome verbrückt, gibt endgültigen Aufschluss darüber, dass sich Ga(1) in der Oxidationsstufe +III befindet und an den beiden Sauerstoffatomen O(7) und O(7') keine Wasserstoffatome mehr gebunden sind. Denn in einem klassischen Digallan liegen die beiden Metallzentren in der Oxidationsstufe +II vor und etwaig vorhandene Donormoleküle koordinieren stets an nur eines der beiden niedervalenten Galliumzentren^{[30],[112],[29]} (vgl. **3**). DFT-Rechnungen mit und ohne gebundene Wasserstoffatome stützen diese Beobachtung und postulieren beide Strukturen erwartungsgemäß (vgl. Kap.4.4.2). Der Abstand der beiden Galliumatome von 281.6 pm ist kleiner als die Summe ihrer Van-der-Waals Radien^[113] und lässt schwache Wechselwirkungen zu.

Der viergliedrige Ga₂O₂-Ring inmitten des Anions ist rautenförmig, das bedeutet, es ist ein ebenes Viereck, in dem gegenüberliegende Abstände und Winkel jeweils gleich groß sind. So besitzen Ga(1)-O(7)-Ga(1') und O(7)-Ga(1)-O(7') mit 95.3° und 84.7° leicht vom rechten Winkel abweichende Werte. Sie liegen aber weit unter den Idealwerten für tetraedrische [109.45°] bzw. trigonal planare [120°] Koordinationssphären, wie sie sich um Ga(1) bzw. O(7) finden. Folglich spannen die übrigen Bindungspartner dieser beiden Atome signifikant größere Winkel auf.

Im Kristallgitter sitzen alternierend ein [(Ga₂I₅O)₂]²⁻-Anion, gefolgt von zwei [Ga([18]Krone-6)⁺]-Kationen (Abbildung 4.21). Dabei weisen die Abstände zwischen I(3)-Ga(3) mit 362.5 pm und Ga(3)-O(2) mit 310.7 pm auf schwache, intermolekulare Wechselwirkungen hin. Somit stellen I(3) und ein [18]Krone-6 Fragment Donormoleküle dar, die an Ga(3) koordinieren. Man vergleiche mit Verbindung **6**, in welcher die beiden thf-Moleküle eine analoge Rolle übernehmen. In Abbildung 4.21

ist ein Ausschnitt der daraus resultierenden Kettenstruktur dargestellt.

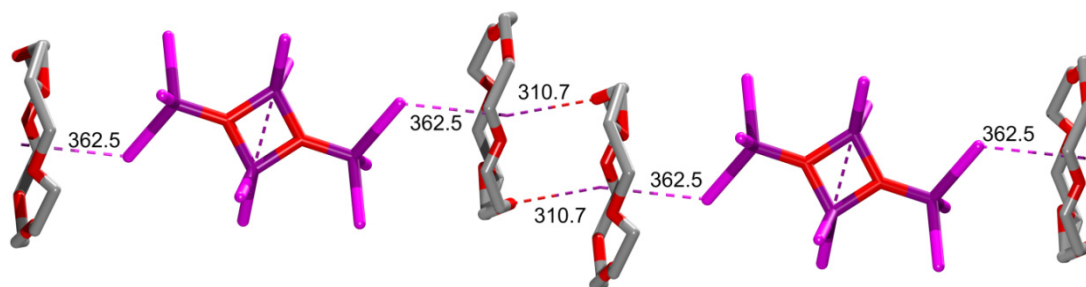


Abbildung 4.21: Kettenbildung im Kristallgitter von **8**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Intermolekulare Abstände [pm], die kürzer sind als die Summe der jeweiligen Van der Waals Radien sind gestrichelt dargestellt.

Ketten, die parallel zueinander ausgerichtet sind, bilden Schichten aus, die entlang der a- und b-Achsen des Kristalls Ebenen aufspannen. Entlang der c-Achse stehen die einzelnen Ebenen senkrecht zueinander (Abbildung 4.22).

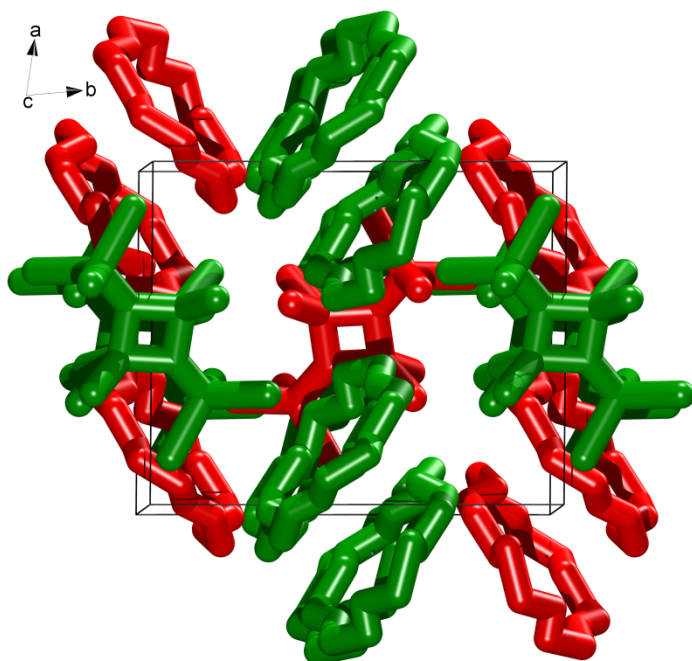


Abbildung 4.22: Einheitszelle von **8** mit Blick entlang der c-Achse des Kristalls. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Einzelne Schichten sind in rot und grün dargestellt.

4.4.2 Quantenchemische Berechnungen an

$[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})\}_2(\text{Ga}_2\text{I}_5\text{O})_2] (\mathbf{8})$

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur des Anions von **8** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

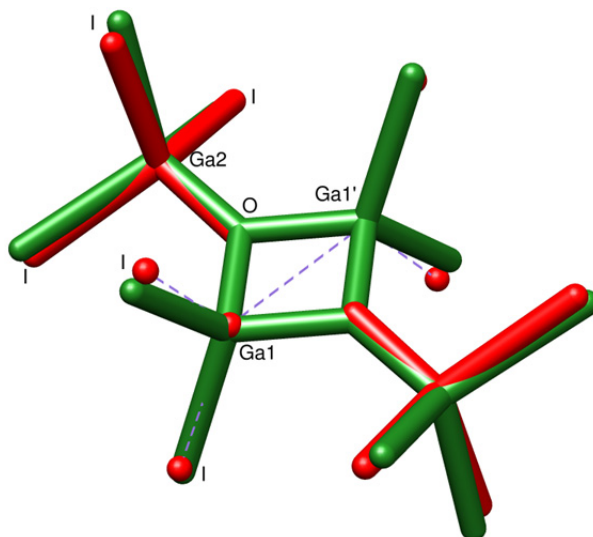


Abbildung 4.23: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün). RMSD 0.318 Å

Für Verbindung **8** werden alle Abstände von den quantenchemischen Berechnungen länger dargestellt, als sie in den Messungen ermittelt wurden. Die Differenzen sind dabei aber nicht signifikant groß und können unter anderem mit der Tatsache erklärt werden, dass die Berechnungen idealisiert in der Gasphase simuliert und folglich Kristallgittereffekte nicht berücksichtigt werden (Tabelle 4.24).

Keiner der berechneten Bindungswinkel weicht nennenswert von seinem kristallographischen Pendant ab, womit die gemessene Struktur von theoretischer Seite gestützt und richtig vorhergesagt wird (Tabelle 4.25).

Kronenetherstabilisierte Galliumverbindungen

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
I-Ga(1) (-Gal ₂)	250.0(2), 250.1(1)	255.7	+5.7 ... +5.8
I-Ga(2) (-Gal ₃)	251.9(2) ... 255.6(2)	259.6 ... 259.7	+7.7 ... +4.1
Ga(1)-O (-OGal ₂)	190.2(7), 190.7(8)	193.4, 193.6	+3.2, +2.9
Ga(2)-O (-OGal ₃)	184.6(7)	190.8	+6.2
Ga(1)-Ga(1')	281.6(2)	287.9	+6.3

Tabelle 4.24: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **8**

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
I-Ga(1)-Ga(1')	123.6(1)	123.2	-0.4
I-Ga(1)-O	114.4(2)	112.4 ... 115.5	-2.0 ... +4.1
I-Ga(2)-O	105.5(2) ... 111.2(2)	107.9 ... 111.8	+2.4 ... +0.6
Ga(1)-O-Ga(2)	132.3(4)	132.4	+0.1
Ga(1)-O-Ga(1')	95.3(3)	96.1	+0.8

Tabelle 4.25: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **8**

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
I (Anion-Gal ₃)	-0.23 ... -0.22	I-Ga (Anion-Gal ₃)	0.96
I (Anion-Gal ₂)	-0.18	I-Ga (Anion-Gal ₂)	0.97 ... 0.98
Ga (Anion-Gal ₃)	+0.11	Ga-Ga	0.24
Ga (Anion-Gal ₂)	+0.24	Ga-O (-OGal ₂)	0.76
O (Anion)	-0.32	Ga-O (-OGal ₃)	0.78

Tabelle 4.26: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers.

Kronenetherstabilisierte Galliumverbindungen

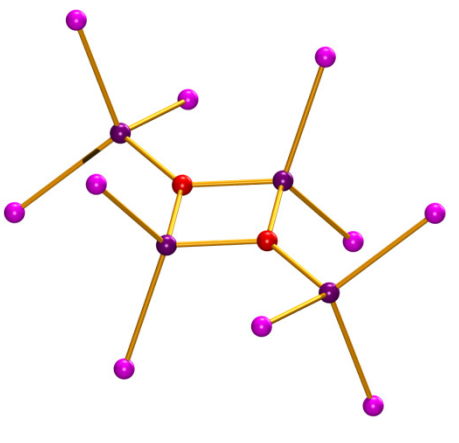
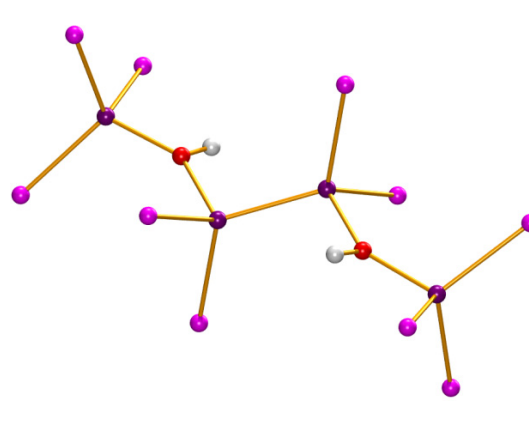
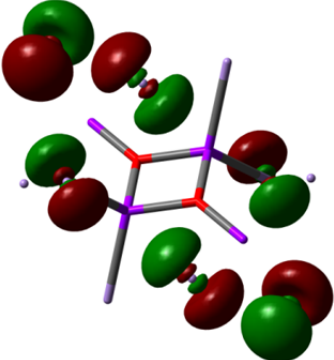
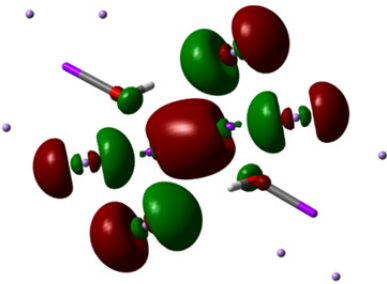
Struktur		
Gesamtladung der Verbindung	-2	-2
Oxidationsstufe der Galliumatome	alle +3	+2 (Gal_2) +3 (Gal_3)
Ga-Ga Abstand [pm]	287.9	250.4
Ladung am Gallium	+0.24 (Gal_2) +0.11 (Gal_3)	-0.02 (Gal_2) +0.03 (Gal_3)
SEN der beiden zentralen Galliumatome	0.24	1.24
Höchstes besetztes Molekül Orbital (HOMO)		

Tabelle 4.27: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Vergleich der beiden berechneten dianionischen Strukturen. Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers

Mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen konnte ausgeschlossen werden, dass es sich bei den beiden Sauerstoffatomen nicht um fehlinterpretierte OH-Gruppen handelt, so dass die beiden zentralen Galliumatome in der Oxidationsstufe +II vorliegen würden. Bei dem Anion aus Verbindung **8** handelt es sich formal um zwei Monogallane, an das zwei OGa_3^{2-} -Fragmente koordinieren. In Tabelle 4.27 ist der direkte Vergleich zum zweifach reduzierten Analogon mit zwei HOGa_3^- -Donorfragmenten aufgeführt. Beide Moleküle sind zweifach negativ geladen, lediglich die Oxidationsstufe der zentralen Galliumatome wurde von +III auf +II gesenkt. Signifikante Auswirkungen sind in Tabelle 4.27 aufgeführt und zeigen deutlich die Unterschiede der beiden Verbindungen auf.

So zeigt der berechnete Abstand zwischen den beiden zentralen Galliumatomen der ursprünglichen Struktur, dass sie nicht miteinander wechselwirken. Die SEN bestätigt das mit einem Wert von 0.24. Im Gegensatz dazu liegt die SEN der reduzierten Struktur bei 1.24 und weist damit auf einen überwiegend kovalenten Bindungscharakter hin. Darüber hinaus ist der Abstand der beiden zentralen Galliumatome mit 250.4 pm kleiner als die Summe ihrer Kovalenzradien ($2r_{\text{kov}}(\text{Ga}) = 252 \text{ pm}$)^[114]. Die Abbildungen der jeweils am höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) geben zusätzlich Auskunft über die Bindungsverhältnisse der beiden Verbindungen.

4.5 Synthese von $[\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2][\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]$ (9)

Die Synthese von **9** erfolgte, wie in Gleichung 4.28 dargestellt, ausgehend von dem $[\text{Ag}(\text{I})-([\text{18}]\text{Krone-6})\text{OTf}]$ Komplex und metallischem Gallium.

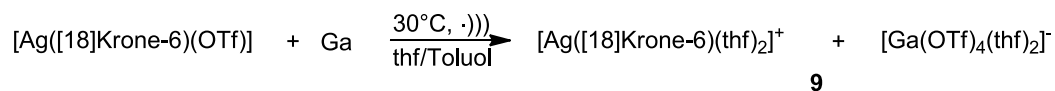


Abbildung 4.28: Darstellung von $[\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2][\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]$ **9**

Hierzu wurden das Silbertriflat und der Kronenether zusammen in einem Toluol/thf Gemisch (1:1) gelöst. Zu dieser klaren, farblosen Lösung wurde anschließend das metallische Gallium gegeben und das resultierende Reaktionsgemisch für zwölf Stunden bei 30 °C sonochemisch behandelt. Dabei bildete sich Silber als schwarzer Niederschlag, die Lösung blieb aber farblos. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der resultierende Rückstand mit wenig thf extrahiert. Die thf Lösung wurde bei -30 °C gelagert, wobei sich nach wenigen Tagen bereits farblose Kristalle der Verbindung **9** in 54 %-iger Ausbeute bildeten.

4.5.1 Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2][\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]$ (9)

Verbindung **9** zeigt im ^{71}Ga -NMR Spektrum wie erwartet genau einen Peak. Dieser wird durch das Galliumtetratriflatanion verursacht und liegt charakteristisch bei $\delta = -57.5$. Diese Verschiebung deckt sich mit vergleichbaren ^{71}Ga -NMR Peaks dieses Kapitels. Des Weiteren wurde ein klassischer Silbernachweis erbracht, in dem Verbindung **9** in salpetersaurer Lösung aufgenommen und diese mit Natriumchlorid versetzt wurde. Das Ergebnis war ein positiver Silbernachweis in Form eines weißen Niederschlags von Silberchlorid.

4.5.2 Kristallstruktur von $[\{\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}][\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]$ (9)

Abbildung 4.29 zeigt die Struktur der Verbindung **9**, sie kristallisiert in farblosen Quadern im triklinen System in der Raumgruppe $P\bar{1}$ bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus thf. Jede Zelle enthält jeweils zwei Einheiten des Kations und weitere zwei des Anions.

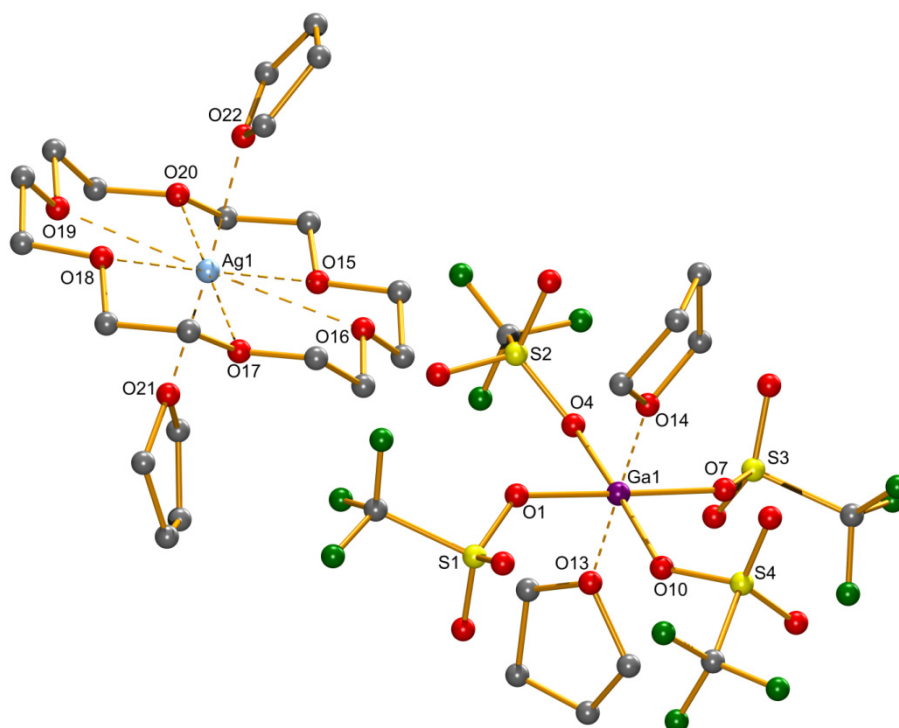


Abbildung 4.29: Molekülstruktur von **9**. a) Kation, b) Anion. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]:

a) Ag1-O21 230(2), Ag1-O22 243.6(13), Ag1-O15 274.34(149), Ag1-O16 280.75(178), Ag1-O17 283.30(153), Ag1-O18 284.78(114), Ag1-O19 273.36(170), Ag1-O20 274.00(139);

O21-Ag1-O22 176.6(6), C28-O21-Ag1 124.9(13), C25-O21-Ag1 130.0(13), C32-O22-Ag1 127.3(18), C29-O22-Ag1 118.4(15).

b) Ga1-O13 183.6(14), Ga1-O14 183.2(19), Ga1-O4 192.4(14), Ga1-O1 193.3(11), Ga1-O7 194.5(13), Ga1-O10 196.5(13);

O13-Ga1-O14 179.2(5), O13-Ga1-O4 89.9(6), O14-Ga1-O4 90.3(6), O13-Ga1-O1 91.7(6), O14-Ga1-O1 89.1(5), O4-Ga1-O1 91.1(5), O13-Ga1-O7 91.6(6), O14-Ga1-O7 87.6(6), O4-Ga1-O7 91.6(6), O1-Ga1-O7 175.8(6), O13-Ga1-O10 87.5(6), O14-Ga1-O10 92.3(6), O4-Ga1-O10 177.3(6), O1-Ga1-O10 88.5(5), O7-Ga1-O10 89.0(5), C20-O13-Ga1 131.7(15), C17-O13-Ga1 128.5(12), C21-O14-Ga1 134.7(16), C24-O14-Ga1 126.8(11), S1-O1-Ga1 133.9(7), S2-O4-Ga1 135.0(9), S3-O7-Ga1 133.6(9), S4-O10-Ga1 136.3(8).

Der hohe finale R-Wert aller Daten ist nicht zuletzt der statischen bzw. dynamischen Fehlordnung der Triflat-Reste und der thf-Moleküle geschuldet. Ebenso schwimmt

die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Silberkations im [18]Krone-6-Ring aufgrund seiner geringen Größe und der daraus folgenden dynamischen Fehlordnung. Diverse Versuche, wie das Auftrennen verschiedener Reflexe an mehrere Positionen ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit oder das Aufzwingen einer definierten Lage eines Atoms brachten keine Besserung.

In jeder Zelle kristallisieren zwei Ionenpaare in farblosen Quadern. Die Koordinationssphäre des Silberatoms wird von einem [18]Krone-6-Ring und zwei weiteren thf-Molekülen umgeben. Um das Galliumatom reihen sich quadratisch planar vier η^1 -gebundene Triflatreste, zwei trans zueinander stehende thf-Moleküle vervollständigen auch hier die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre.

Im kationischen $[\text{Ag}(\text{[18]Krone-6})(\text{thf})_2]^+$ -Fragment fällt bei Betrachtung der Ag-O-Abstände sofort auf, dass das Silberkation aufgrund seiner geringen Größe ($r_{\text{ion}}(\text{Ag}^+) = 115 \text{ pm}$, vgl. $r_{\text{ion}}(\text{K}^+) = 138 \text{ pm}$)^[114] nicht zentral in der Lücke des Kronenethers sitzt. Vielmehr scheint es sich in Richtung der Sauerstoffatome O(15), O(19) und O(20) zu orientieren, die mit durchschnittlich 273.9 pm einen knapp 10 pm geringeren Abstand haben als die drei restlichen Sauerstoffatome O(16), O(17) und O(18). Darüber hinaus befindet sich das Silberkation nicht exakt innerhalb der 18-Krone-6-Ebene, sondern im Mittel 4.4 pm darüber.

Über das anionische $[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2]^-$ -Fragment wurde bereits von Linti et al. berichtet^[84], allerdings mit dem Hydridogalliumtriflat $[\text{HGa}(\text{OTf})(\text{thf})_4]^+$ als Gegenion. Im direkten Vergleich befinden sich die Sauerstoffatome mit 192.4 pm, 193.3 pm, 194.5 pm und 196.5 pm in keinem ungewöhnlichen Abstand zum zentralen Galliumatom. Lediglich die beiden thf-Moleküle rücken mit 183.6 pm und 183.2 pm auffällig nah an das Zentrum heran (vgl. $d_{\text{Ga-O}} = 194.7 \text{ pm}$ und 198.8 pm in Lit.^[84]), was auf ein sehr eng gepacktes Kristallgitter in **9** schließen lässt.

Die Ga-O-S-Winkel der Triflatreste zum Galliumatom haben mit 133.6° bis 136.3° nahezu identische Werte, allerdings öffnen sich die Winkel alternierend in unterschiedliche Richtungen (Torsionswinkel S(1)-O(1)-O(7)-S(3) 128.6° und S(2)-O(4)-O(10)-S(4) -111.7°), um den beiden senkrecht auf der GaO_4 -Ebene stehenden thf-Molekülen ausreichend Platz zu gewähren. Folglich stehen die beiden thf-Ringe 82.4° verdreht zueinander (vgl. 77.1° in **6**).

4.5.3 Quantenchemische Berechnungen an $[\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2]^+$

Auffällig an dieser Synthese ist, dass sich das Silberion nicht aus der Lücke des Kronenethers vertreiben lässt. Das gibt Hinweise darauf, dass das Silberion deutlich besser im Kronenetherring stabilisiert wird als das Galliumkation. RI-DFT-Rechnungen auf BP86/def2-SVP Niveau bestätigen dies und attestieren dem $\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})^+$ -Komplex eine um 70.5 kJ/mol höhere relative Stabilisierungsenergie gegenüber dem $\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})^+$. Hierzu wurden auf oben genanntem Niveau Geometrieoptimierungen für die beiden Komplexe und den Kronenether durchgeführt. Die Energie der beiden Metallkationen konnte auf der gleichen Basis in single point Rechnungen erhalten.

Die große Differenz der Stabilisierungsenergien lässt sich durch den größeren Ionenradius des Silberkations erklären. Und genau wie bei $\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})^+$ sollte in Anwesenheit eines Donormoleküls wie thf, eine Stabilisierung durch Wechselwirkung mit dem LUMO des Metalls stattfinden, mit dem Unterschied, dass das LUMO im Galliumkomplex eine p_x -Symmetrie aufweist (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^0$) (vgl. Abbildung 4.18), das LUMO des Silberkomplexes hingegen die Geometrie eines s-Orbitals hat (Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$).

Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist nun klar, dass es möglich ist, metallisches Gallium mit Silber(I)salzen zu oxidieren. Befinden sich im Reaktionsgemisch allerdings noch Silberkationen, ist deren Einlagerung in die Lücke des Kronenethers begünstigt und es kommt zu der beobachteten Reaktion.

4.6 Synthese von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]$ (10)

Die Synthese von **10** erfolgte, wie in Gleichung 4.30 dargestellt, ausgehend von Verbindung **6** und Silbertriflat.

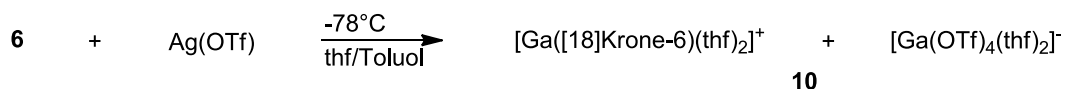


Abbildung 4.30: Darstellung von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]$ **10**

Hierzu wurde Verbindung **6** in einem Toluol/thf Gemisch (1:1) gelöst und unter Kühlung bei -78°C mit einer Silbertriflatlösung in thf versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zwölf Stunden unter Rühren zur Reaktion gebracht. Im Reaktionsverlauf war keine Bildung von metallischem Niederschlag zu beobachten. Die farblose Lösung wurde anschließend auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und bei -30°C gelagert. Bereits nach wenigen Stunden bildeten sich farblose Kristalle von **10** in 70 %-iger Ausbeute.

4.6.1 Spektroskopische Charakterisierung von $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]$ (10)

Verbindung **10** zeigt im ^{71}Ga -NMR Spektrum erwartungsgemäß zwei typische Signale. Eines für das anionische Gallium(III)triflat bei $\delta = -57.8$ und ein weiterer Peak für den kationischen $[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})]^+$ Komplex bei $\delta = -458.4$. Beide Signale liegen in Bereichen, die ebenso bei vergleichbaren Verbindungen dieses Kapitels beobachtet wurden und bestätigen damit die röntgenographisch erfasste Struktur. Darüber hinaus konnte anhand der Produktkristalle kein positiver Silbernachweis erbracht werden, indem die Kristalle in salpetersaurer Lösung aufgenommen und die Lösung mit Natriumchlorid versetzt wurde. Hierbei konnte kein weißer Niederschlag von Silberchlorid beobachtet werden.

4.6.2 Kristallstruktur von

 $[\{\text{Ga}([18]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]$ (10)

Abbildung 4.31 zeigt die Struktur der Verbindung **10**, sie kristallisiert in farblosen Quadern im monoklinen System in der Raumgruppe $P2_1/c$ bei -30 °C aus Toluol/thf. Jede Zelle enthält jeweils vier Einheiten des Kations und weitere vier des Anions.

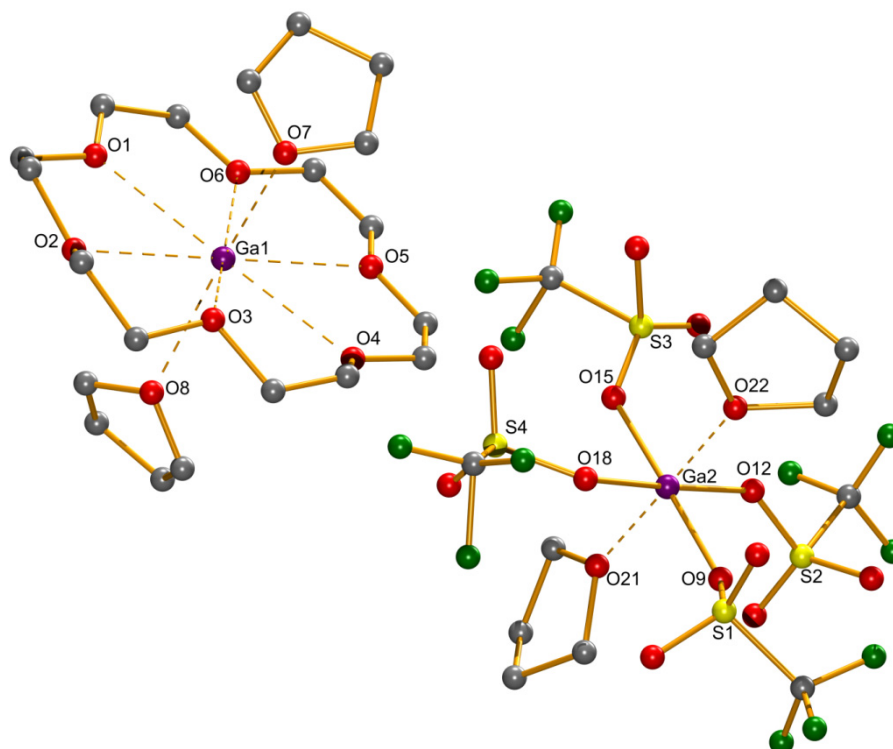


Abbildung 4.31: Molekülstruktur von **10**. a) Kation, b) Anion. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]:

a) Ga1-O1 284.11(66), Ga1-O2 276.23(66), Ga1-O3 264.37(146), Ga1-O4 274.92(52), Ga1-O5 288.27(65), Ga1-O6 285.14(63), Ga1-O7 282.79(262), Ga1-O8 256.26(144);

O1-Ga1-O2 60.197(215), O2-Ga1-O3 61.094(362), O3-Ga1-O4 65.359(384), O4-Ga1-O5 59.127(189), O5-Ga1-O6 58.021(185), O6-Ga1-O1 57.847(196), O7-Ga1-O8 151.000(515)

b) S1-O9 148.9(4), S2-O12 146.9(5), S3-O15 147.2(4), S4-O18 156.0(6), Ga2-O12 193.1(4), Ga2-O15 194.4(4), Ga2-O9 194.7(4), Ga2-O18 194.7(4), Ga2-O21 196.8(4), Ga2-O22 197.0(4);

O12-Ga2-O15 89.59(17), O12-Ga2-O9 89.17(17), O15-Ga2-O9 177.57(17), O12-Ga2-O18 176.73(17), O15-Ga2-O18 90.76(18), O9-Ga2-O18 90.58(18), O12-Ga2-O21 92.58(17), O15-Ga2-O21 88.79(16), O9-Ga2-O21 89.17(17), O18-Ga2-O21 90.68(18), O12-Ga2-O22 88.98(17), O15-Ga2-O22 91.43(17), O9-Ga2-O22 90.64(18), O18-Ga2-O22 87.76(17), O21-Ga2-O22 178.43(17), S1-O9-Ga2 136.1(3), S2-O12-Ga2 135.4(3), S3-O15-Ga2 135.8(2), S4-O18-Ga2 130.1(3).

Sowohl die Triflat- als auch die thf-Bausteine und der [18]Krone-6 Ring in dieser

Struktur unterliegen starker dynamischer Fehlordnung. Im Gegensatz zu Verbindung **9** konnten die Ergebnisse aber durch Aufspaltung einiger Atome auf verschiedene Reflexe verbessert werden. Zusätzlich wurden die Atome O(216), O(316) und O(219) nur isotrop verfeinert, da es sich hierbei um Satelliten von O(16) und O(19) handelt und die Einbeziehung ihrer Anisotropie stets zu schlechteren Ergebnissen führte.

Über das anionische $[\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]^-$ -Fragment wurde bereits von Linti et al. berichtet^[84], allerdings mit dem Hydridogalliumtriflat $[\{\text{HGa}(\text{OTf})(\text{thf})_4\}]^+$ als Gegenion. Das Galliumatom wird von vier äquatorialen, η^1 -gebundenen Triflatresten und zwei axialen thf-Molekülen umgeben. Im direkten Vergleich befinden sich die Sauerstoffatome mit 193.1 pm, 194.4 pm und zweimal 194.7 pm in keinem ungewöhnlichen Abstand zum zentralen Galliumatom. Auch die Abstände der thf-Sauerstoffatome weichen mit 196.8 und 197.0 pm kaum von bekannten Werten ab (vgl. $d_{\text{Ga-O}} = 194.7$ und 198.8 pm in Lit.^[84]). In Verbindung **9** findet sich ebenfalls ein $[\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]^-$ -Fragment als Gegenion, allerdings wurden hier auffällig kurze Ga-O_{thf}-Abstände von 183.6 pm und 183.2 pm gefunden, was auf ein deutlich dichter gepacktes Kristallgitter in **9** hindeutet.

Die Ga-O-S-Winkel der Triflatreste zum Galliumatom haben mit 130.1° bis 136.1° nahezu identische Werte, allerdings öffnen sich die Winkel alternierend in unterschiedliche Richtungen [Torsionswinkel S(1)-O(9)-O(15)-S(3) 120.3° und S(2)-O(12)-O(18)-S(4) -122.6°], um den beiden senkrecht auf der GaO₄-Ebene stehenden thf-Molekülen Platz zu machen. Folglich stehen die beiden thf-Ringe 77.1° verdreht zueinander (vgl. 82.4° in **9**).

Über die kationische Verbindung $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}]^+$ wird auch an anderer Stelle dieser Arbeit berichtet (vgl. **6**), allerdings handelt es sich dabei um ein Ionenpaar mit Ga₄⁻ als Gegenion.

Das Galliumatom sitzt nicht mittig im [18]Krone-6-Ring, vielmehr deuten die unterschiedlichen Abstände zu den Sauerstoffatomen des Kronenethers auf eine Verschiebung in Richtung O(3) hin ($d_{\text{Ga-O}(1)} = 284.1$ pm, $d_{\text{Ga-O}(2)} = 276.2$ pm, $d_{\text{Ga-O}(3)} = 264.4$ pm, $d_{\text{Ga-O}(4)} = 274.9$ pm, $d_{\text{Ga-O}(5)} = 288.3$ pm, $d_{\text{Ga-O}(6)} = 285.2$ pm). Erklären lässt sich das durch Betrachtung seines Ionenradius ($r_{\text{ion}}(\text{Ga}^+) = 113$ pm)^[114] und der Größe der Lücke im [18]Krone-6-Ring, die im Durchmesser etwa 260 - 320 pm misst^[152]. Das Galliumkation ist also mit einem Durchmesser von etwa 226 pm signifikant kleiner als die zur Verfügung stehende Lücke des Kronenethers und hat in

Folge dessen einen gewissen Bewegungsfreiraum innerhalb des cyclischen Polyethers.

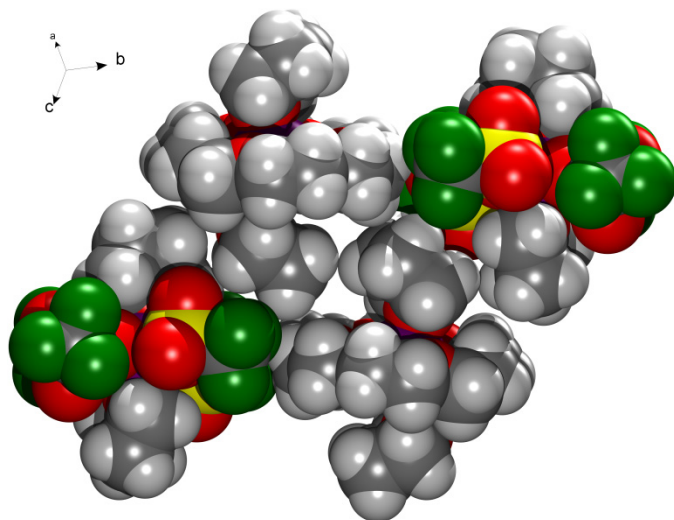


Abbildung 4.32: Kalottenmodell von **10**. Je zwei Einheiten des Kations und des Anions.

Die thf Reste werden aufgrund des eng gepackten Kristallgitters stark zur Seite geneigt. Winkel [°] [18]Krone-6-Ring zu thf-Ebene 38.4(6) und 58.1(5). Der Unterschied der beiden Neigungswinkel bewirkt eine 26.5 pm große Divergenz der beiden Ga-O_{thf}-Abstände. Ebenfalls aufgrund der Neigung verschiebt sich das Galliumatom innerhalb der Kronenetherlücke in Richtung des Atoms O(3).

Eine weitere Auffälligkeit sind die starken Neigungswinkel, die die beiden thf-Ebenen mit dem [18]Krone-6-Ring einschließen (Abbildung 4.32). Diese weichen mit 38.4° und 58.1° stark von den idealen 90° eines axial koordinierten thf-Moleküls ab. Die starke Neigung, wie auch der Neigungsunterschied von knapp 20° kommen durch das sehr eng gepackte Kristallgitter zustande, in dem die anionischen Galliumtetratriflat-Moleküle sehr nahe an ihre benachbarten Kronenetherringe heranrücken und dadurch die thf-Moleküle zur Seite schieben. Die Ursache hierfür findet sich in der schwachen Wechselwirkung zwischen den Fluor-, bzw. Sauerstoffatomen der Triflatgruppen und den Wasserstoffatomen der cyclischen Polyethermoleküle. Diese strukturelle Eigenschaft erklärt auch die dezentrale Orientierung des Galliumatoms, da sich die thf-Reste genau wie das zentrale Kation in Richtung des O(3)-Atoms des Kronenethers orientieren ($d_{O(3)-O(7)} = 297(5)$ pm, $d_{O(3)-O(8)} = 352.7$ pm, $d_{O(6)-O(7)} = 456.4$ pm, $d_{O(6)-O(7)} = 420.8$ pm).

4.6.3 Quantenchemische Berechnungen am Anion

[{Ga(OTf)₄(thf)₂}]⁻ (9), (10)

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur des Anions von **10** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

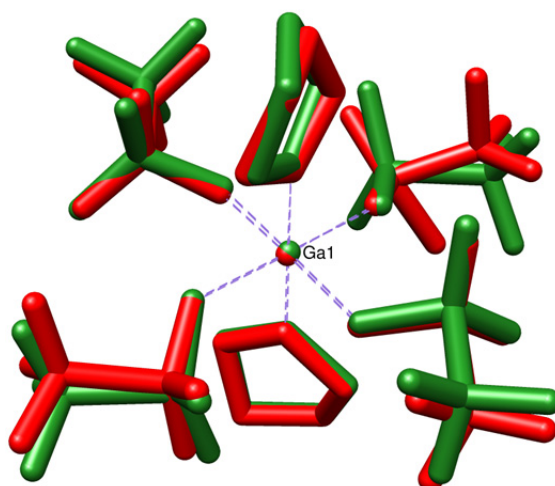


Abbildung 4.33: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün) des Anions aus **10**. Die Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden nicht verfeinert, sondern generiert, aus diesem Grund konnten sie in der vorliegenden Superposition vernachlässigt werden. RMSD 0.559 Å

In diesem Kapitel wird exemplarisch die Struktur des Anions aus den Verbindungen **9** und **10** besprochen, da es sich um identische Strukturen handelt.

Die berechneten Abstände fallen im Allgemeinen länger aus, als die kristallographisch erfassten. Der Grund hierfür ist, dass die quantenchemischen Berechnungen in der Gasphase simuliert und daher Kristallgittereffekte nicht berücksichtigt werden. Einzig die Schwefel-Sauerstoff Abstände fallen mit Differenzen von -13.1 bis +24.0 pm etwas aus dem Rahmen, was aber zu erwarten war, da einige Triflat-Sauerstoffatome der Kristallstruktur eine große Ortsunschärfe hatten, daher aufgeteilt und an verschiedene Positionen gesetzt wurden. Trotz Mittelung der Positionen in der Startgeometrie weichen die berechneten Koordinaten der Sauerstoffatome von denen der Kristallstruktur ab.

Trotz dieser Ungenauigkeit weichen die berechneten Bindungswinkel kaum von denen der Kristallstruktur ab und bestätigen damit nachhaltig die gefundene Geometrie.

Kronenetherstabilisierte Galliumverbindungen

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
Ga(1)-O (OTf)	193.1(4) ... 194.7(4)	196.9 ... 197.3	+3.8 ... +2.6
Ga(1)-O (thf)	196.8(4), 197.0(4)	202.3	+5.5, +5.3
-S=O	123.7(19) ... 161.3(10)	147.7 ... 148.2	+24.0 ... -13.1
-S-O-	146.9(5) ... 156.0(6)	156.3 ... 156.4	+9.4 ... +0.4

Tabelle 4.34: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **10**

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
Ga(1)-O-S	130.1(3) ... 136.1(3)	129.2 ... 129.7	-0.9 ... -6.4

Tabelle 4.35: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **10**

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga	+0.22	Ga-O (OTf)	0.57 ... 0.58
S	+1.58	Ga-O (thf)	0.45 ... 0.46
F	-0.18 ... -0.16	-S=O	1.10 ... 1.11
O (-S=O)	-0.67 ... -0.66	-S-O-	0.86 ... 0.87
O (-S-O-Ga-)	-0.57		
O (Anion-thf)	-0.09		

Tabelle 4.36: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers.

Die SEN der Ga-O (OTf) Bindungen zeigen, dass es sich nur um schwach kovalente Wechselwirkungen handelt.

4.7 Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit war es möglich mehrere Vertreter einer sehr wenig erforschten Verbindungsklasse zu isolieren. Alle niedervalenten Galliumatome der gefundenen Verbindungen befinden sich in der Lücke des cyclischen Polyethers [18]Krone-6 und werden durch diesen stabilisiert. Darüber hinaus konnte das Reaktionsverhalten gegenüber Silber(I)triflat untersucht werden.

Verbindung **6** stellt hierbei den einfachsten Vertreter dar. Formal bestehen Digallane der allgemeinen Stöchiometrie Ga_2X_4 aus einem GaX_4^- Anion und einem Ga^+ , im Fall von Verbindung **6** konnte dieses Ionenpaar isoliert und charakterisiert werden.

Verbindung **7** ist die thf-freie Variante zu **6** und hat als solche eine hochinteressante Kristallstruktur zu bieten, in der die Ga_4^- -Anionen eine Gitterstruktur vom Diamanttyp ausbilden, in dem die Galliumatome die Positionen der entsprechenden tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatome einnehmen und je zwei Iodatome die Bindungen darstellen. Zwischen den sesselförmig angeordneten Anionen entstehen Hohlräume, in die sich jeweils vier Gallium(I)-Kronenether Komplexe einlagern, wobei die Galliumatome tetraedrisch zueinander ausgerichtet sind und sich eine Tetraederlücke mit einem Volumen von 175 \AA^3 bildet.

Der Versuch halogenidfreie, kronenetherstabilisierte Galliumverbindungen zu synthetisieren erbrachte zunächst Verbindung **9**, in der ein Ag^+ in der Lücke des cyclischen Polyethers sitzt. Prinzipiell hat dieser Versuch aber gezeigt, dass es möglich ist metallisches Gallium mit bestimmten Silber(I)salzen zu oxidieren (vgl Kapitel 5), da die anionische Komponente eine Ga(III)-Verbindung darstellt.

Die außergewöhnliche Stabilisierung des Silberkations im Polyetherring verhinderte also die Synthese einer vergleichbaren halogenidfreien Verbindung auf diesem Weg. Durch Zugabe von Silbertriflat zu **6** konnte die entsprechende halogenidfreie Verbindung **10** hergestellt werden. Hierbei spielt die hohe Bildungsenergie von Silberiodid die entscheidende Rolle und ermöglicht so einen simplen Austausch der Halogenide durch Triflatreste.

Die Analogie dieser Verbindungen zu den weiter oben vorgestellten Digallanen, mit denen eine weitreichende Folgechemie betrieben wurde^[116,117,153,154], gibt Anlass zu weiterführenden Experimenten, da zu erwarten ist, dass die hier vorgestellten Verbindungen durch ihre strikte Ladungsseparation unterschiedliche Reaktionseigenschaften zeigen werden.

Kapitel 5

Subvalente Galliumtriflate

5.1 Einleitung

In Kapitel 1 wurde das subvalente „Gal“ und sein Verhalten in einer Reihe von Reaktionen ausführlich vorgestellt. Das vielfältige Verhalten in chemischen Reaktionen und die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten wird im Allgemeinen auf die gemischt valente Verbindung $\text{Ga}^{\text{I}}_2(\text{Ga}^{\text{II}}_2\text{I}_6)$ zurückgeführt.^[26,27] Allerdings sind die Ausbeuten an synthetisierten Verbindungen durch die schlechte Löslichkeit und die dadurch bedingte heterogene Reaktionsführung oft sehr niedrig und es entstehen speziell bei Clustersynthesen oft Gemische verschiedener Verbindungen. Somit stellt sich die Frage, ob alternative, gut lösliche Gallium(I)-verbindungen hergestellt werden können.

Ein Beispiel hierfür sind die subvalenten Galliumtriflat-Verbindungen, die von A. Seifert in unseren Laboren hergestellt werden konnten (Abbildung 1.17, Verbindungen **1.17a** und **1.17b**).^[84] Es wurde gezeigt, dass sich diese subvalenten Galliumtriflate ebenfalls zur Clustersynthese eignen. Ein enormer Vorteil dieser Verbindungen ist deren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, was eine homogene Reaktionsführung erlaubt. Ein Nachteil allerdings ist die aufwändige Synthese ausgehend von GaCp^* und Trifluormethansulfonsäure. Darüber hinaus wurden aus der Produktlösung stets mehrere Verbindungen isoliert, was den gezielten Einsatz als stöchiometrische Verbindung erschwert und Ausbeuten in etwaigen Folgereaktionen verringert.

Clustersynthesen ausgehend von den analogen niedervalenten Verbindungen InCp^* ^[155] und InOTf ^[156] wurden bereits beobachtet.^[157-161]

Ein weiteres, wenn auch nicht subvalentes, Galliumtriflat wurde von *Barron et al.* vorgestellt.^[162] Dabei handelt es sich um $[(^t\text{Bu})_2\text{Ga}^{\text{III}}\{\mu\text{-O}_2\text{S}(\text{CF}_3)\text{O}\}]_2$ (**5.1a**) in dem zwei $^t\text{Bu}_2\text{Ga}^{\text{III}}$ -Einheiten von zwei Triflatresten verbrückt werden (Abbildung 5.1).

Krossing et al konnten über eine simple Oxidation ausgehend von dem Silbersalz $\text{Ag}^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ und metallischem Gallium, die Verbindung $[\text{Ga}(\text{Aryl})_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ (**5.1b**) herstellen.^[163] Diese stellt ein subvalentes, einwertiges Galliumion mit einem schwach koordinierenden Anion dar (Abbildung 5.1).

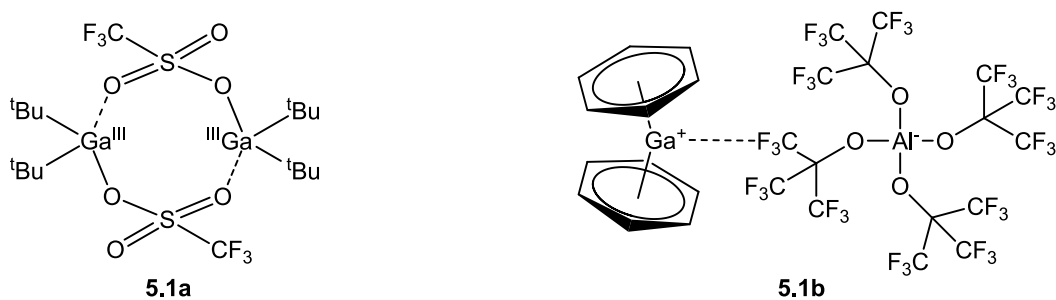


Abbildung 5.1: Strukturen von $[(^t\text{Bu})_2\text{Ga}^{\text{III}}\{\mu\text{-O}_2\text{S}(\text{CF}_3)\text{O}\}]_2$ und $[\text{Ga}(\text{Aryl})_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$

In Folge dieser Beobachtungen und der Tatsache, dass es bei der Synthese von Verbindung **9** ebenfalls möglich war Gallium mit einem Silbersalz zu oxidieren, ebnet sich der Weg zu einer neuen, sehr einfach zugänglichen subvalenten Galliumverbindung, die im Folgenden ausführlich behandelt wird.

5.2 Synthese von $[\{\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})\}_2\{\text{Ga}(\text{OTf})_3\}_2]$ (**11**)

Die Synthese von **11** erfolgte, wie in Gleichung 5.2 dargestellt, ausgehend von metallischem Gallium und Silbertriflat in Toluol.

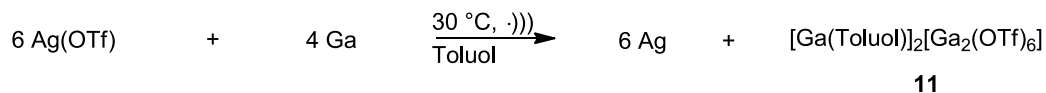


Abbildung 5.2: Darstellung von $[\{\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})\}_2\{\text{Ga}(\text{OTf})_3\}_2]$ **11**

Hierzu wurde Silbertrifluormethansulfonat (AgOTf oder Silbertriflat) in Toluol gelöst und ein leichter Überschuss Gallium hinzugefügt. Dabei ist es nicht relevant, das Gallium zwecks größerer Oberfläche vorher zu zerkleinern oder als Kolloid vorzulegen. Bereits durch leichtes Schütteln der Reaktionslösung färbt sich diese zunächst leicht bräunlich und es bildet sich umgehend ein schwarzer Niederschlag des Silbers. Anschließend wird die Mischung zwölf Stunden lang bei 30°C sonochemisch zur Reaktion gebracht, wobei sich die Lösung schon in den ersten 30 Sekunden komplett schwarz färbt und sich danach optisch nichts mehr ändert (Abbildung 5.3).

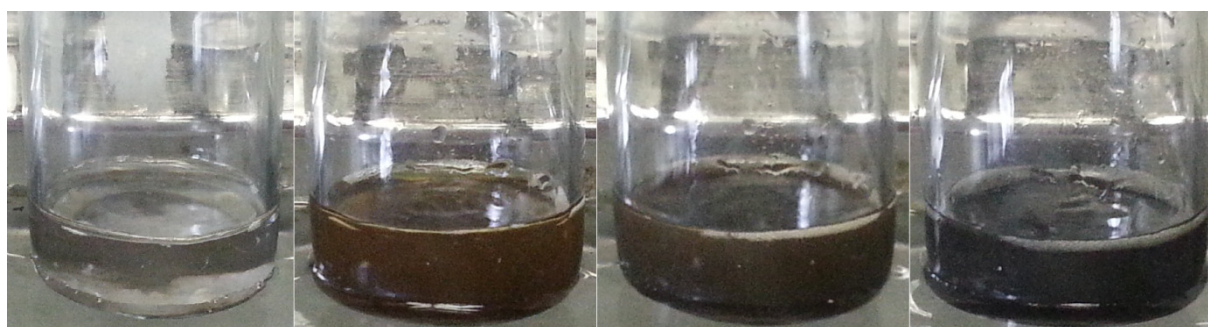


Abbildung 5.3: Optischer Werdegang der sonochemischen Synthese von **11** in 10-Sekunden Schritten

Nach erfolgter Reaktion wird die Lösung durch Filtration vom entstandenen Silber abgetrennt und auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt, wobei sich zeitweise schon eine kristalline Haut auf der Oberfläche der Lösung bildet, diese ist aber durch vorsichtiges Schütteln leicht wieder aufzulösen. Lagerung bei 4 °C ergibt innerhalb weniger Stunden farblose Kristalle von **11** in 88 %-iger Ausbeute.

Das Produkt zeigte sich anfangs in thf gut löslich, es stellte sich aber heraus, dass hier ähnlich wie bei subvalentem „Gal“ eine Disproportionierung stattfindet und neben metallischem Gallium, das Gallium(III)triflat **13** (siehe Kapitel 7.2.20, Experimenteller Teil) entsteht.

Das Produkt lässt sich ohne weitere Aufarbeitung direkt in Folgereaktionen einsetzen.

Die Reaktion wurde stets mit einem kleinen Überschuss Gallium durchgeführt, um Oxidationen zu dreiwertigen Galliumverbindungen zu verhindern. Beim Einsatz der Edukte im Verhältnis Gallium 4:6 Silbertriflat wie es die Stöchiometrie des Produkts vorgibt, entstand lediglich das Gallium(III)-Triflat $[\text{Ga}(\text{OTf})_3](\text{thf})_3$ **13** (vgl. Kapitel 7.2.20, Experimenteller Teil), welches in unseren Laboren bereits isoliert und charakterisiert werden konnte^[84]. Allerdings stellt die hier beobachtete Synthese einen gezielten und deutlich unkomplizierteren Weg dar.

5.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von



Zur unterstützenden Charakterisierung von Verbindung **11**, wurde ein ^{71}Ga -NMR Spektrum aufgenommen.

In diesem Spektrum findet sich ein Peak bei $\delta = -689.0$, was einher geht mit den von *Schmidbaur et al.* beobachteten Verschiebungen für Gallium-Aryl Komplexe.^[164] Für das anionische Digallan konnte aufgrund eines großen elektrischen Feldgradienten durch unsymmetrische Substitution am zweiwertigen Galliumkern erwartungsgemäß kein scharfes Signal beobachtet werden.

5.2.2 Kristallstruktur von $[\{\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})\}_2\{\text{Ga}(\text{OTf})_3\}_2]$ (**11**)

Abbildung 5.4 zeigt die Struktur der Verbindung **11**, sie kristallisiert als triklines System in der Raumgruppe $P\bar{1}$ bei 4 °C aus Toluol.

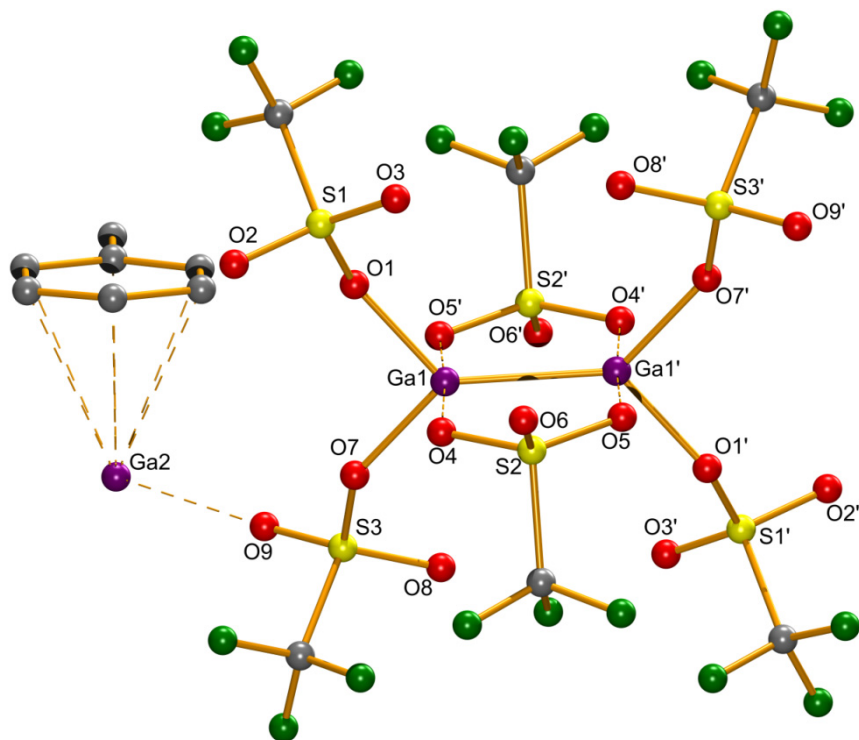


Abbildung 5.4: Molekülstruktur von **11**. Die Wasserstoffatome und die zweite kationische $[\text{GaTol}]^+$ -Einheit wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]:

Ga1-O7 182.8(13), O5-Ga1' 232.1(12), Ga1-O1 183.3(11), Ga1-O4 211.5(9), Ga1-O5' 232.1(12), Ga1-Ga1' 234.0(3), S1-O3 131(2), S1-O2 137(2), S1-O1 146.2(11), S2-O6 140.8(14), S2-O4 147.6(12), S2-O5 149.2(14), S3-O9 133.4(17), S3-O8 143(2), S3-O7 146.1(13);
 O7-Ga1-O1 95.6(7), O7-Ga1-O4 90.5(7), O1-Ga1-O4 92.6(5), O7-Ga1-O5' 85.0(6), O1-Ga1-O5' 87.7(5), O4-Ga1-O5' 175.5(5), O7-Ga1-Ga1' 133.6(5), O1-Ga1-Ga1' 129.6(6), O4-Ga1-Ga1' 96.4(3), O5'-Ga1-Ga1' 86.8(3), S1-O1-Ga1 139.1(8), S2-O4-Ga1 122.6(6), S2-O5-Ga1' 121.5(6), S3-O7-Ga1 137.1(8).

Verbindung **11** kristallisiert in farblosen Quadern mit einem Molekül des Digallans und zwei einfach positiv geladenen Galliumkationen, die an jeweils ein Toluol-Molekül η^6 koordiniert sind. Im Molekül findet sich ein Inversionszentrum genau inmitten der Ga-Ga-Bindung des Digallans, somit steht die zweite $[\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})]^+$ -Einheit um 180° verdreht auf der gegenüberliegenden Seite des Digallans und ist koordinativ an O(9') gebunden (siehe Abbildung 5.4).

Das Anion kann formal als Addukt zweier Triflatreste an ein Digallan $\text{Ga}_2(\text{OTf})_4$

gesehen werden, in dem beide Galliumatome eine trigonal bipyramidale Koordinationssphäre besitzen. Zwei Triflatreste verbrücken die beiden Galliumatome koordinativ über eine O-S-O-Brücke, somit entstehen zwei planare, fünfgliedrige $\text{Ga}_2\text{O}_2\text{S}$ -Ringe, die zusammen eine Ebene bilden. Die restlichen vier Triflatreste vervollständigen die Koordinationssphäre der Galliumatome indem sie terminal η^1 gebunden sind.

O(1) und O(7) binden mit einem durchschnittlichen Abstand von 183 pm kovalent an Ga(1), wohingegen die beiden Bindungen Ga(1)-O(4) und Ga(1)-O(5) mit Abständen von 211.5 pm und 232.1 pm kaum noch kovalenten Anteil aufweisen, was in quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 5.2.3 bestätigt werden konnte. Auffällig ist hier die große Differenz von knapp 21 pm, somit werden die beiden Galliumatome zwar von den koordinierenden Triflatresten verbrückt, aber es ist eine deutliche Tendenz hin zu je einer Seite des Digallans zu erkennen. Die Abstände S(1)-O(1) und S(3)-O(7) sind im Vergleich zu den übrigen S-O-Bindungen etwas elongiert.

Der Gallium-Gallium Abstand beträgt 234.0 pm und liegt damit merklich unter den Werten bekannter Verbindungen. Er ist, verglichen mit den Digallanen, die in dieser Arbeit behandelt werden ($d_{\text{Ga-Ga}}(\mathbf{1}) = 246.1$ pm, $d_{\text{Ga-Ga}}(\mathbf{2}) = 246.6$ pm, $d_{\text{Ga-Ga}}(\mathbf{3}) = 242.0$ pm), im Mittel um etwa 10 pm kürzer. Auch der Vergleich mit amidinatstabilisierten Digallanen^[44] ($d_{\text{Ga-Ga}} = 243.0$ pm) und einem weiteren triflatsubstituierten Digallan $[\text{Cp}^*\text{GaGa}(\text{OTf})_2]_2$ ($d_{\text{Ga-Ga}} = 242.3$ pm)^[84] zeigt, dass es sich hier um eine exotische Bindungslänge zweier Galliumatome handelt. Die Arbeitsgruppe um A. R. Barron konnte vor einiger Zeit mit $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\text{OTf})_2]_2$ eine ähnliche Verbindung charakterisieren, in der die beiden Galliumatome über die Triflatreste verbrückt sind.^[162] Allerdings findet in diesem Molekül keine Ga-Ga-Wechselwirkung statt, da die beiden Galliumatome nicht zwei- sondern dreiwertig vorliegen. Da der Abstand anhand von ab initio Rechnungen (siehe Kap. 5.2.3) nicht bestätigt werden konnte und es sich dabei um idealisierte Simulationen in der Gasphase handelt, lässt sich der geringe Abstand anhand des eng gepackten Kristallgitters von **11** erklären. So finden sich in dieser Struktur mehrere intra- und intermolekulare Atomabstände, die auf geringe Wechselwirkungen schließen lassen, da sie kleiner sind als die Summe der jeweiligen Van-der-Waals Radien^[113] (Abbildungen 5.5 und 5.6). Die starke Vernetzung aufgrund von Van-der-Waals Wechselwirkungen ist die Ursache für das Vorliegen eines unterdurchschnittlich

langen Gallium-Gallium-Abstands.

Die intermolekularen Wechselwirkungen sind in Abbildung 5.6 dargestellt, hier koordiniert ein Toluolmolekül an das einfach positiv geladene Galliumatom, die Kohlenstoffatome liegen dabei durchschnittlich 304.6 pm entfernt. Zusätzlich wechselwirkt ein weiteres Lösungsmittelmolekül im Abstand von 177.4 pm zur Methylgruppe und vernetzt das Kristallgitter zusätzlich. Das isolierte Galliumatom wird von fünf weiteren Sauerstoffatomen quadratisch pyramidal koordiniert, diese gehören zu insgesamt drei Triflatresten. Aus Abbildung 5.4 wird ersichtlich, dass sich die beiden koordinierenden Triflatreste in entgegengesetzte Richtungen orientieren. Somit wenden sich auf beiden Seiten des Digallans je drei Sauerstoffatome einander zu (O(3), O(6), O(8') und O(3'), O(6'), O(8) vgl. Abbildung 5.4).

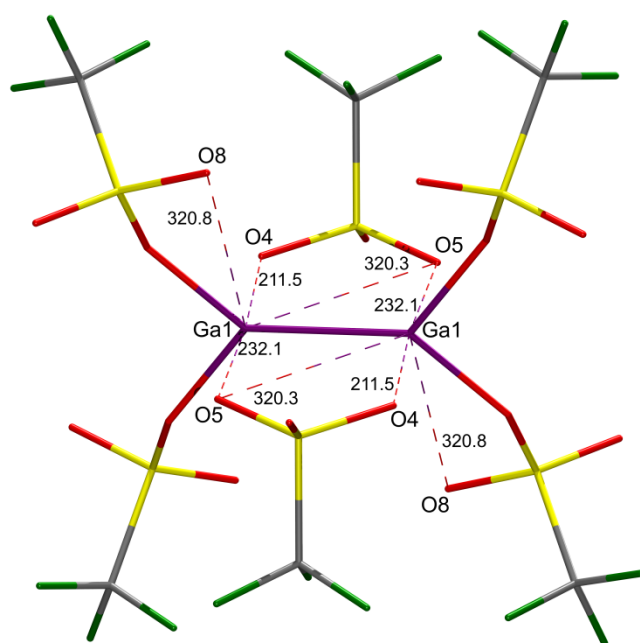


Abbildung 5.5: Intramolekulare Wechselwirkungen im Anion von **11**. Abstände, die kürzer als die jeweilige Summe der Van der Waals Radien sind, werden gestrichelt dargestellt. Die starke Vernetzung der Atome durch geringe Wechselwirkungskräfte ist hier deutlich zu sehen.

Abbildung 5.6 zeigt, wie die drei einander zugewandten Sauerstoffatome O(3), O(6) und O(8), aufgrund ihrer Orientierung an Ga(2) koordinieren. O(2) und O(9) gehören zu je einem terminal gebundenen Triflatrest von zwei weiteren Anionen. Somit sind die Moleküle dieser Struktur in alle drei Raumrichtungen über schwache Wechselwirkungen miteinander vernetzt, Abbildung 5.6 zeigt die Vernetzung entlang der c-Achse des Kristalls, Abbildung 5.7 zeigt die Vernetzung in alle Raumrichtungen.

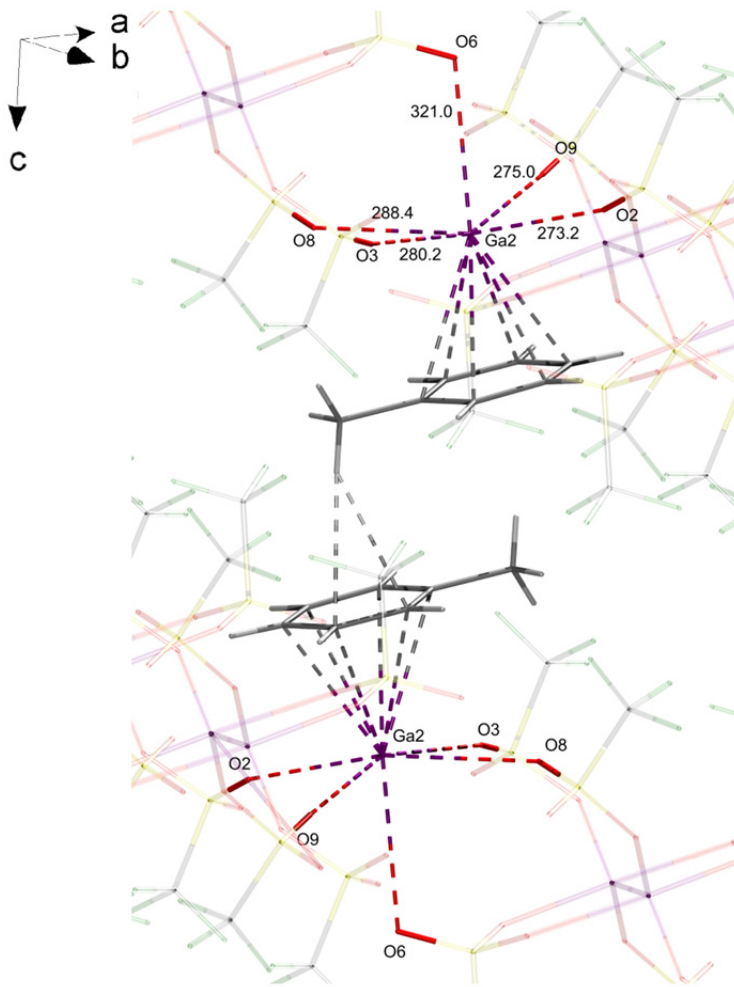


Abbildung 5.6: Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristallgitter von **11**. Direkte Koordinationssphäre und entsprechende Wechselwirkungen von Ga(2) sind hervorgehoben. Abstände, die kürzer als die jeweilige Summe der Van der Waals Radien sind, werden gestrichelt dargestellt. Die starke zwischenmolekulare Vernetzung im Kristallgitter durch schwache Wechselwirkungskräfte ist hier deutlich zu sehen.

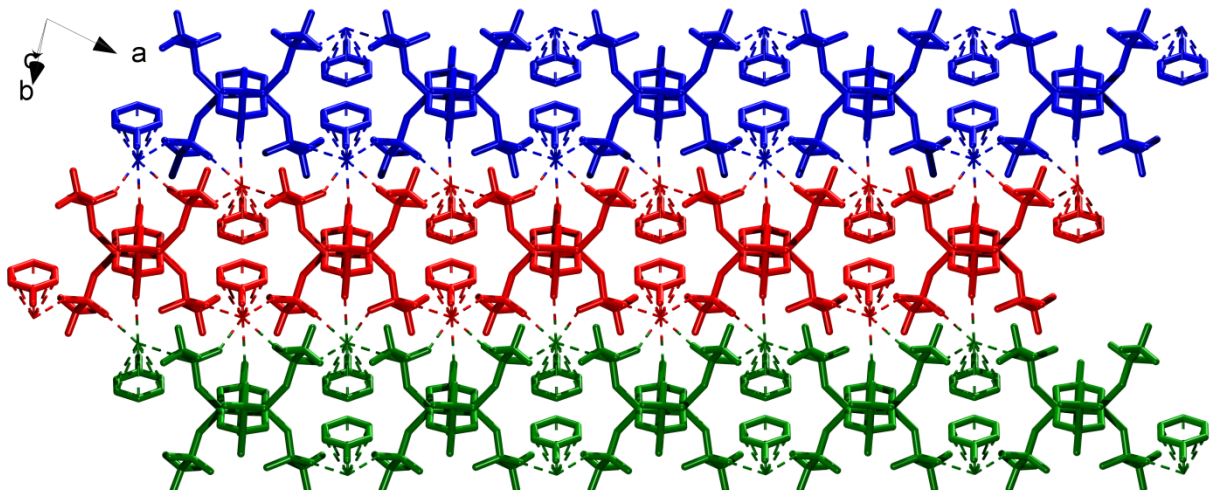


Abbildung 5.7: Verkettung der Moleküle in alle Raumrichtungen. Der Übersichtlichkeit halber sind die einzelnen Verkettungen unterschiedlich farbig dargestellt.

Ga(1) wird von Ga(1'), O(1) und O(7) trigonal planar umgeben, die Winkel zwischen den drei Bindungspartnern sind dabei mit der Regel von Bent konform.^{[108],[109]} Indem der p-Charakter in den beiden Ga-O-Bindungen aufgrund der höheren Elektronegativität steigt, verkleinert sich der Winkel, den beide Sauerstoffatome gemeinsam aufspannen von den idealen 120° auf 95.6°. Folglich werden die beiden O-Ga(1)-Ga(1')-Winkel etwas größer (133.6° und 129.6°).

5.2.3 Quantenchemische Berechnungen an



Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **11** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

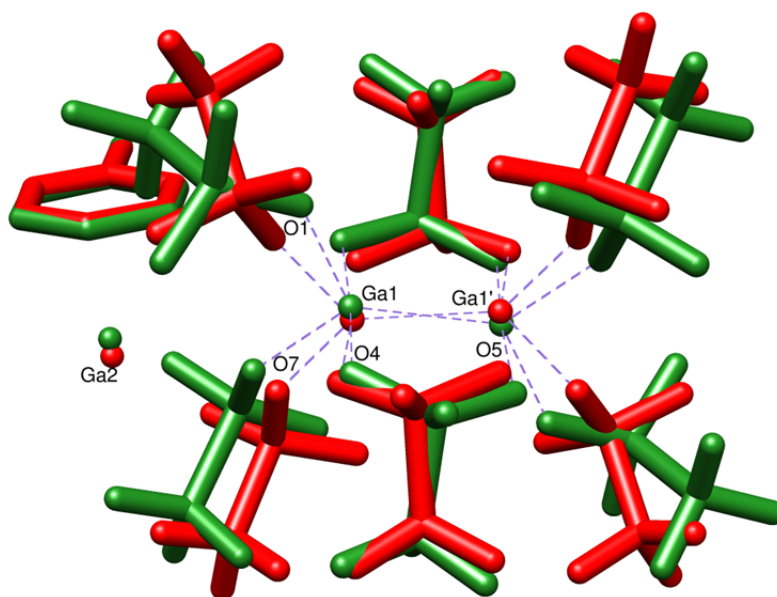


Abbildung 5.8: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün). Die Positionen der Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden nicht verfeinert, sondern generiert, aus diesem Grund konnten sie in der vorliegenden Superposition vernachlässigt werden. Sowohl die Ionen, als auch die jeweiligen Abweichungswerte wurden getrennt berechnet. RMSD 0.125 Å (Kation), 0.934 Å (Anion)

Ein Vergleich der berechneten mit der gemessenen Struktur zeigt das allgemeine Problem der quantenchemischen Berechnungen auf. Da sie in der Gasphase simuliert werden und folglich Kristallgitterwechselwirkungen keine Rolle spielen,

werden die Abstände im Allgemeinen zu lang dargestellt. Dies zeigt sich am deutlichsten bei den Ga-Ga-, Ga-O(OTf_{terminal}), S=O(OTf_{terminal}) und S-O(OTf_{terminal}) Bindungen, deren Abstände aus den Rechnungen im Mittel etwa 10 pm länger sind, als ihre Analoga aus der gemessenen Struktur. In der vorliegenden Verbindung zeigt sich diese Abweichung besonders stark, da die Wechselwirkungen im Kristall erheblichen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften des Moleküls haben. Besonders um das Ga(2)-Atom herum koordinieren im Kristall jeweils fünf weitere Sauerstoffatome der Triflatreste, so dass sich mit dem Toluolmolekül eine annähernd oktaedrische Koordinationssphäre ergibt. Dieses Galliumatom liegt in den Rechnungen etwa 25 pm bis 30 pm näher am cyclischen π -System des Toluols als in der kristallographisch erfassten Struktur. Auch die unterschiedlich langen Ga(1)-O Bindungen werden von den Rechnungen übereinstimmend wiedergegeben. Es zeigt deutlich, dass die beiden verbrückenden Triflatreste nur koordinativ gebunden sind, zu den terminalen Triflatresten jedoch kovalente Bindungen ausgebildet werden. Somit ergibt sich formal ein Ga₂OTf₄-Digallan, an das zwei weitere Triflatreste koordinieren, was die Auswertung der Kristallstruktur aufgrund einer identischen Interpretation nachhaltig stützt.

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
Ga(1)-Ga(1')	234.0(3)	244.0	+10.0
Ga-O (OTf _{verbrückend})	211.5(9), 232.1(12)	211.3, 228.0	-0.2, -4.1
Ga-O (OTf _{terminal})	182.8(13), 183.3(22)	192.6, 193.1	+9.8, +9.8
Ga-C (Toluol)	299.8(22) ... 310.1(24)	274.1 ... 280.6	-25.7 ... -29.5
S=O (OTf _{verbrückend})	140.3(40)	147.0	+6.7
S=O (OTf _{terminal})	131.6(32) ... 142.6(21)	147.4 ... 147.7	+15.8 ... +5.1
S-O (OTf _{verbrückend})	147.6(15), 149.2(14)	151.3, 153.0	+3.7, +3.8
S-O (OTf _{terminal})	146.2(23)	156.8, 157.0	+10.6, +10.8

Tabelle 5.9: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in 11

Ein Vergleich der Bindungswinkel zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Daten auf. Lediglich der O(1)-Ga(1)-O(7) Winkel ist in den Rechnungen etwas größer ausgefallen, was aber einzig daran liegt, dass die SO₃-Gruppen der Triflatreste der berechneten Struktur etwas verdreht wurden (Abbildung 5.8).

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
Ga(1)-Ga(1')-O(5)	86.8(3)	87.8	+1.0
Ga(1')-Ga(1)-O(4)	96.4(3)	94.8	-1.6
O(1)-Ga(1)-O(7)	95.6(7)	103.3	+7.7
O(1)-Ga(1)-Ga(1')	129.6(6)	123.7	-5.9
O(7)-Ga(1)-Ga(1')	133.6(5)	132.3	-1.3

Tabelle 5.10: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **11**

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
Ga (Anion)	+0.22	Ga-Ga	1.27
Ga (Kation)	+0.90	Ga-O (OTf _{verbrückend})	0.05 ... 0.45
S (OTf _{verbrückend})	+1.60	Ga-O (OTf _{terminal})	0.64 ... 0.73
S (OTf _{terminal})	+1.58	Ga-C (Toluol)	0.01 ... 0.02
O (OTf _{verbrückend})	-0.59 ... -0.56	S=O (OTf _{verbrückend})	1.13
O (OTf _{terminal})	-0.56 ... -0.52	S=O (OTf _{terminal})	1.11, 1.12
		S-O (OTf _{verbrückend})	0.96, 1.00
		S-O (OTf _{terminal})	0.85

Tabelle 5.11: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers.

Die einfach positive Ladung des Gallium-Toluol Kations liegt wie zu erwarten ausschließlich am Galliumatom, nur ein geringer Anteil erstreckt sich damit über das delokalisierte System des Toluols. Anders ist die Situation im anionischen Teil, hier trägt die Ladung der Galliumatome mit zweimal +0.22 kaum zur Gesamtladung des Moleküls bei, vielmehr gleichen die Schwefelatome mit Ladungen von +1.58 bis +1.60 die Vielzahl an negativ geladenen Sauerstoffatomen aus, sodass schlussendlich für das gesamte Anion eine zweifach negative Ladung bleibt.

Die SEN der beiden Galliumatome beträgt 1.27 und deutet damit auf eine überwiegend kovalente Wechselwirkung hin. Somit wird deutlich, dass es sich bei dem Anion um Bindungsverhältnisse eines klassischen Digallans handelt und die beiden Galliumatome in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Die unterschiedlichen SEN der Ga-O(OTf_{terminal}) und der Ga-O(OTf_{verbrückend}) unterstreichen das Vorliegen eines solchen Bindungscharakters nochmals, indem die Rechnungen der Ga-O(OTf_{verbrückend}) Bindung eine signifikant kleinere SEN zuordnen und somit ein Ga₂OTf₄-Digallan mit zwei koordinierenden OTf-Resten postuliert.

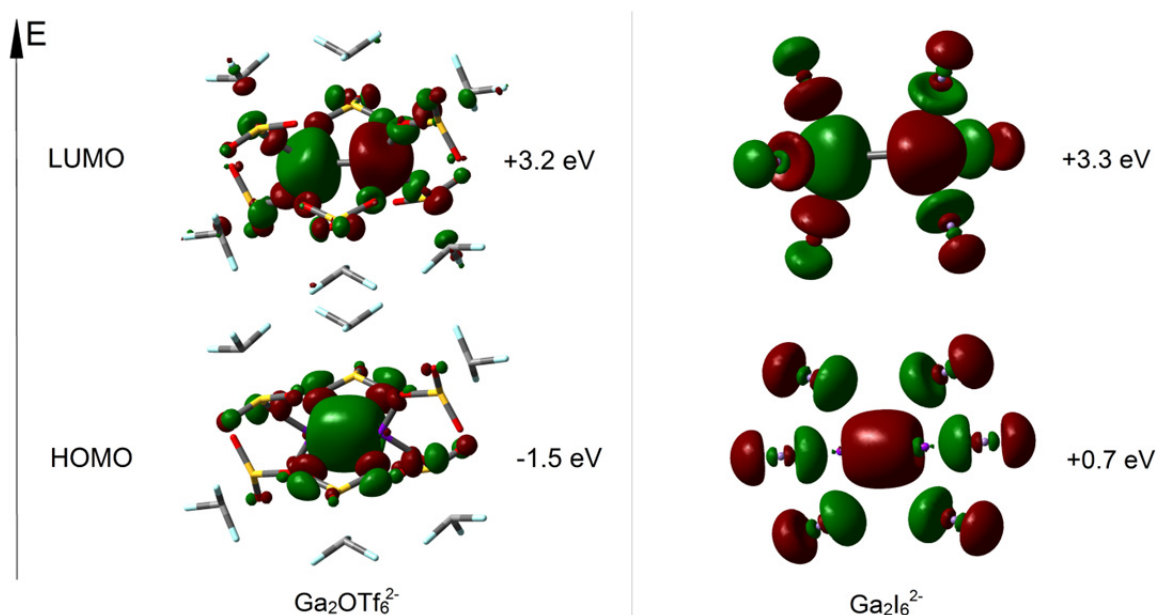


Abbildung 5.12: Darstellung der Grenzorbitale des Anions in **11** und des Ga₂I₆²⁻-Anions aus „Gal“. Das HOMO ist in beiden Darstellungen ein bindendes MO mit σ -Symmetrie, das LUMO ist das antibindende Pendant ebenfalls mit σ -Symmetrie. Die HOMO-LUMO Abstände betragen 4.7eV (Ga₂OTf₆²⁻) und 2.6eV (Ga₂I₆²⁻).

In Abbildung 5.12 sind die Grenzorbitale des Anions in **11** und des $\text{Ga}_2\text{I}_6^{2-}$ -Anions dargestellt. Sowohl das HOMO, als auch das LUMO haben σ -Symmetrie, wobei das HOMO mit Inversionssymmetrie bindenden Charakter hat, das LUMO hingegen stellt ein antibindendes Molekülorbital dar. Die LUMOs beider Verbindungen haben vergleichbare Energien und zeigen deshalb in chemischen Reaktionen ähnlich elektrophile Eigenschaften. Das HOMO des $\text{Ga}_2\text{I}_6^{2-}$ Anions hingegen ist um 2.2eV energiereicher und deutet auf eine stärkere Nukleophilie hin.

Die beiden verbrückenden OTf-Reste im Anion von **11** nehmen eine Donorfunktion ein und wechselwirken mit den leeren, nichtbindenden Orbitalen mit p-Symmetrie, die senkrecht auf der Ga_2OTf_4 -Ebene stehen (Abbildung 5.12).

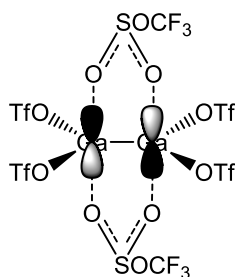


Abbildung 5.13: Wechselwirkung der verbrückenden OTf-Reste mit leeren, π -symmetrischen Orbitalen der Galliumatome.

Diese Tatsache erklärt die größeren Abstände der koordinierenden OTf-Reste zu den Galliumatomen, da hier lediglich Donor-Akzeptor Wechselwirkungen stattfinden, wodurch die dimere Verbindung zusätzlich stabilisiert wird.

Subvalente Galliumtriflate

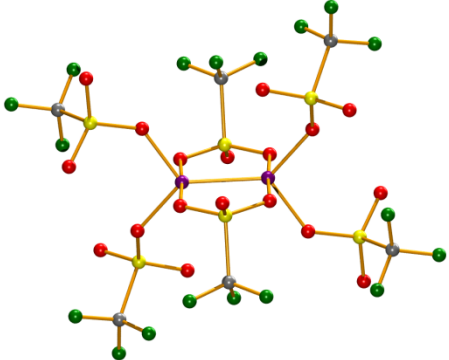
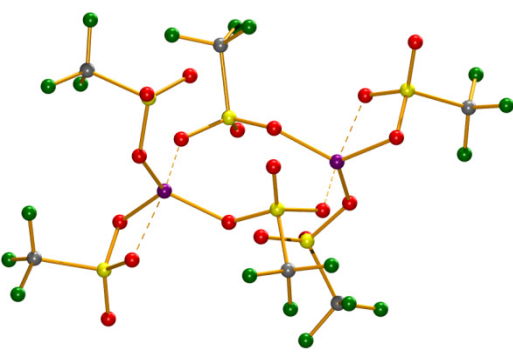
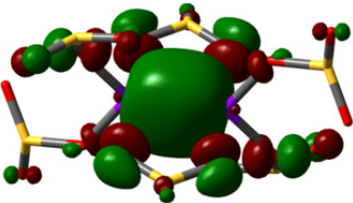
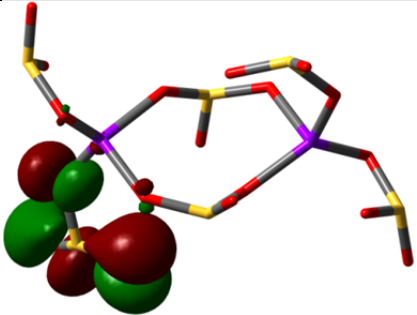
Struktur		
Oxidationsstufe der Galliumatome	+2	+3
Ga-Ga Abstand [pm]	244.0	482.6
Ga-O Abstand [pm]	192.6 ... 228.0	184.8 ... 197.3 (218.1)
Ladung am Gallium	+0.22	+0.40
SEN der beiden zentralen Galliumatome	1.27	<0.01
Höchstes besetztes Molekül Orbital (HOMO)		

Tabelle 5.14: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Vergleich der berechneten Strukturen. Oxidationsstufe Gallium linke Spalte +II, rechts +III. Die CF₃-Gruppen wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers

In Tabelle 5.14 sind ausgewählte Daten einer vergleichenden Rechnung des Anions von **11** mit den beiden Galliumatomen in unterschiedlichen Oxidationsstufen. Die linke Spalte beinhaltet Daten der kristallographisch erfassten Struktur, in der beide Galliumatome zweifach positiv geladen sind. In der rechten Spalte findet sich die entsprechend oxidierte Struktur, in der die beiden Metallzentren dreifach positiv geladen sind.

Die oxidierte Form liegt neutral vor und ist damit das donorlösungsmittelfreie Analogon zu Verbindung $\text{Ga}(\text{OTf})_3(\text{thf})_3$ **14**, das durch entsprechende Anordnung der Triflatreste die Koordinationssphäre der Galliumatome weitestgehend sättigen kann und somit der Struktur eine trigonal bipyramidale Architektur verleiht. Die drei Sauerstoffatome, die trigonal planar um das Galliumatom liegen sind überwiegend kovalent gebunden, die beiden axial liegenden Sauerstoffatome hingegen haben einen etwas größeren Abstand und wechselwirken damit nur koordinativ mit den Metallatomen, was in Tabelle 5.14 durch gestrichelte Bindungen dargestellt wird. Des Weiteren entfallen in der oxidierten Form erwartungsgemäß jegliche Wechselwirkungen zwischen den beiden Galliumzentren, was in den Rechnungen durch einen erhöhten Abstand und eine vernachlässigbar kleine SEN bestätigt wird.

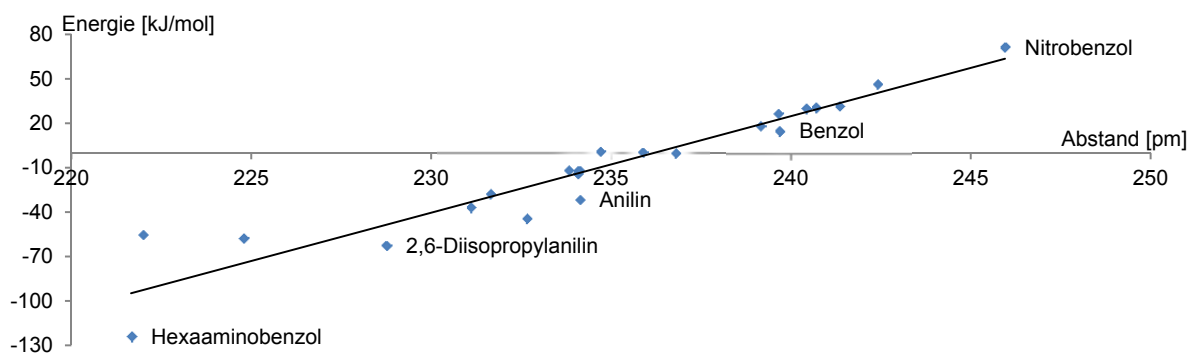
In **11** bildet sich aus dem verwendeten, aromatischen Lösungsmittel und dem einwertigen Galliumkation ein $[\text{Ga}(\text{Aryl})^+]$ Komplex, der wie in Kapitel 5.2.2 behandelt eine entscheidende Rolle in der Ausbildung des Kristallgitters spielt. Es stellt sich nun die Frage, ob es möglich ist, durch Variation des aromatischen Lösungsmittels eine zusätzliche Stabilisierung des einwertigen Galliumkations zu erreichen. Zu diesem Zweck wurden mit dem Programmpaket Turbomole vergleichende Rechnungen auf BP86/def2-SVP Niveau durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.15 aufgeführt, als Referenz wurde die Energie des Toluolkomplexes auf $E_{\text{Tol}} = 0$ kJ/mol definiert. Diese zeigen, dass sich die Energie linear mit dem Abstand des Galliumatoms von der Ringebene und vor Allem mit der Elektronendichte des aromatischen π -Systems ändert.

Die berechneten Werte gehen konform mit einer von *Thewalt et al.* durchgeführten Reaktion, in der Ga_2Cl_4 mit einem Gemisch aus Toluol und Hexamethylbenzol (2:1) versetzt wurde und als Produkt ausschließlich das Hexamethylbenzolgallium(I)tetrachlorogallat(III) mit einer Ausbeute von 66 % erhielt.^[165]

Im Diagramm 5.16 wurden die Energien gegen die entsprechenden Abstände aufgetragen, aus den erhaltenen Datenpunkten wurde eine linear verlaufende Trendlinie erstellt. Daraus konnte die allgemeine Abweichung aller Datenpunkte von einem ideal linearen Verlauf mit $R^2 = 0.9052$ bestimmt werden, was den oben erläuterten Zusammenhang zwischen π -Elektronendichte, dem Abstand und der Energie zusätzlich kräftigt.

Name	Abstand Ga-Ebene [pm]	Energie [kJ/mol]
Hexaaminobenzol	221.66	-123.8
2,6-Diisopropylanilin	228.75	-62.4
Hexamethylbenzol	224.78	-57.3
Pentamethylcyclopentadien	221.995	-55.3
n,n-Dimethylanilin	232.66	-44.2
2,6-Diisopropylphenol	231.11	-36.6
Anilin	234.12	-31.5
Mesitylen	231.65	-27.4
m-Xylol	234.06	-14.1
p-Xylol	233.82	-11.8
o-Xylol	234.1	-11.7
Toluol	236.78	0
Naphthalin	235.87	0.4
Phenol	234.7	1.1
Benzol	239.68	15
Phenylacetylen	239.16	18.7
Iodbenzol	239.65	27.1
Brombenzol	240.42	30.3
Chlorbenzol	240.69	30.9
Fluorbenzol	241.35	31.9
o-Difluorbenzol	242.39	46.6
Nitrobenzol	245.95	71.6

Tabelle 5.15: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

 Relative Energien und Abstände der Koordination von Ga^+ an ausgewählte aromatische Verbindungen.

Diagramm 5.16: Energie-Abstand Diagramm. Bestimmtheitswert Achse - Datenpunkte: $R^2 = 0.9052$

In Abbildung 5.17 sind exemplarisch die Grenzorbitale der beiden Komplexe mit der höchsten und der niedrigsten relativen Energie dargestellt. Anhand der beiden abgebildeten *Highest Occupied Molecule Orbitals* kann man sehen, dass die hohe Elektronendichte des aromatischen Ringes im Hexaaminobenzol stark mit dem Galliumkation wechselwirkt und es so näher an die Ringebene rückt. In Relation hierzu ist das HOMO des Nitrobenzols hauptsächlich in der Nitrogruppe lokalisiert, diese zieht die Elektronen vom Ring ab und das Galliumkation entfernt sich aufgrund von schwächeren Wechselwirkungskräften weiter von der Ringebene.

Darüber hinaus wird ersichtlich, dass der koordinierende, aromatische Ring erheblichen Einfluss auf die elektronische Natur des Galliums und damit auf seine Reaktivität hat. So unterscheiden sich die Formen der jeweiligen Grenzorbitale und damit auch ihre Reaktivität gegenüber nukleophilen bzw. elektrophilen Angriffen.

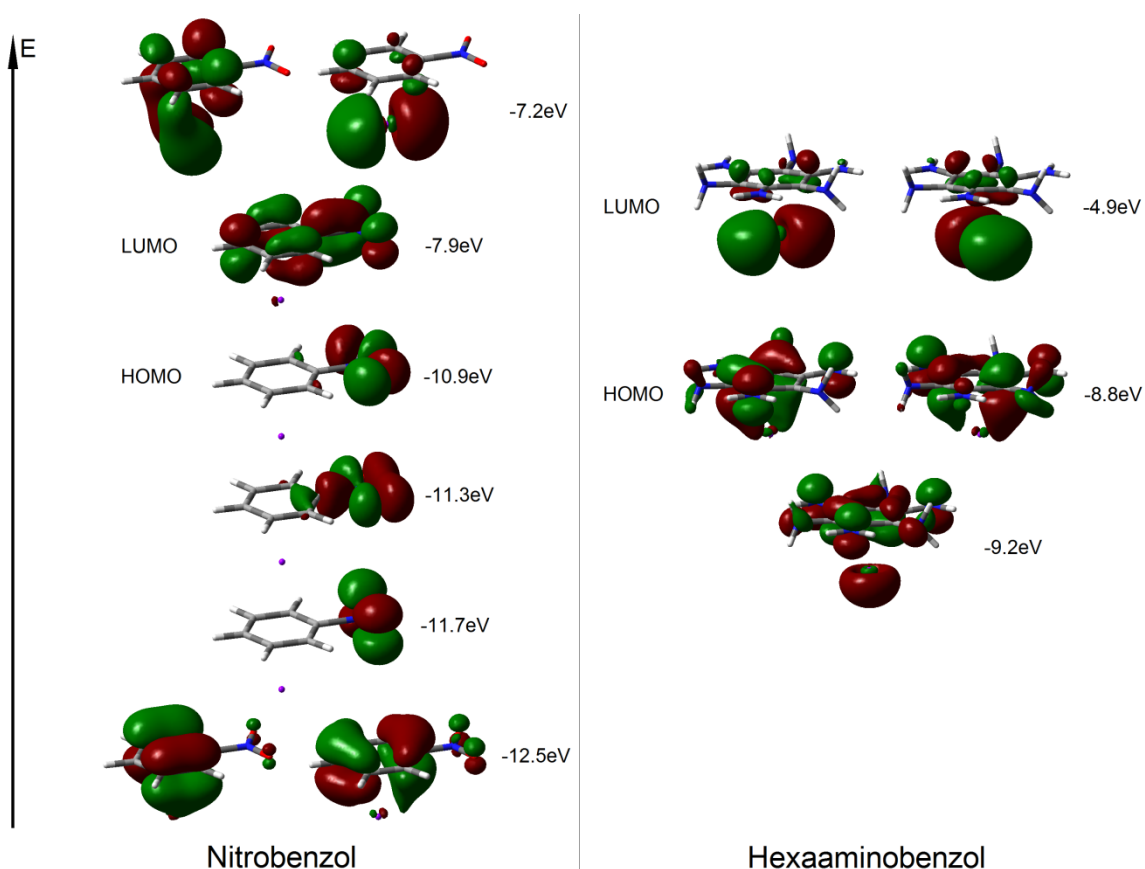


Abbildung 5.17: Darstellung der Grenzorbitale von Nitrobenzol und Hexaaminobenzol.

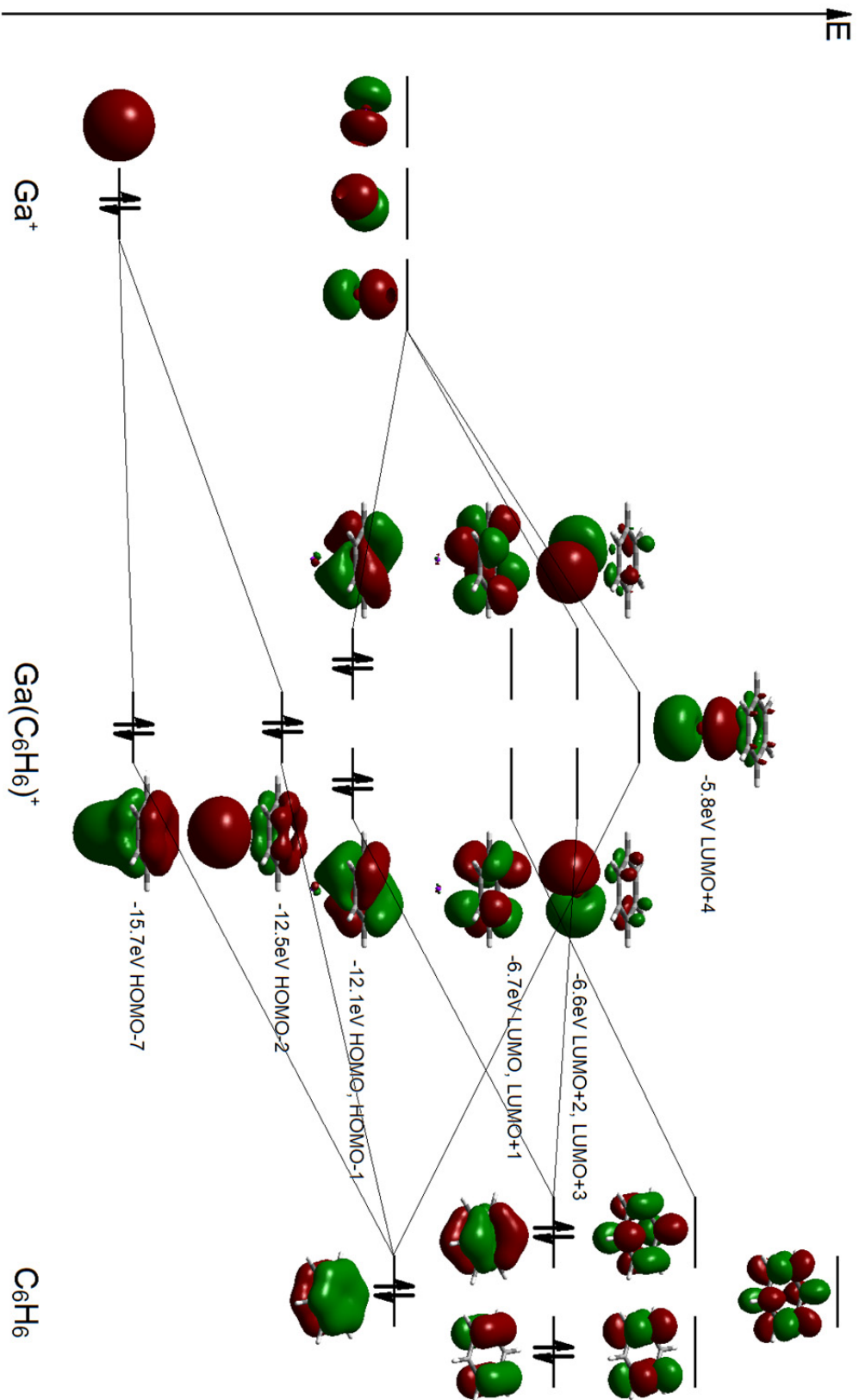


Abbildung 5.18: MO-Schema von $\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$. TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Abbildung 5.18 zeigt das MO-Schema eines $[\text{Ga}(\text{Aryl})^+]$ Komplexes exemplarisch am Beispiel des Benzols. Die Gestalt der ursprünglichen Atomorbitale des Galliums bzw. der Molekülorbitale des Benzols bleibt bei der Komplexbildung weitgehend erhalten, somit findet sich in den beiden Molekülorbitalen HOMO-7, und HOMO-2 die σ -Symmetrie der Gallium-s-Atomorbitale wieder. Die beiden entarteten LUMOs +2 und +3 sind π -symmetrisch und stellen die leeren p_x - und p_y -Orbitale des Galliumkations dar. Das LUMO +4 enthält das entsprechende Orbital mit p_z -Symmetrie, welches energetisch etwas ungünstiger ist, weil es in Richtung der aromatischen Ringebene des Benzols ragt.

5.3 Zusammenfassung

Das hier vorgestellte, durch einfache Redoxchemie zugängliche, subvalente Galliumtriflat hat chemisch gesehen Eigenschaften, die das bereits bekannte „Gal“ in der Vergangenheit so vielfältig einsetzbar gemacht haben. Die Vorteile des Subtriflats liegen klar auf der Hand:

- die sonochemische Synthese gestaltet sich einfach und in sehr hohen Ausbeuten
- die Verbindung kann jedem präparativen Chemiker zugänglich gemacht werden, da weder aufwändige Apparaturen, noch tiefere Kenntnisse der Materie von Nöten sind
- die Verbindung kann längere Zeit unter Schutzgas und Raumtemperatur gelagert werden
- anfallendes Nebenprodukt ist lediglich metallisches Silber, das durch simple Filtration abgetrennt werden kann
- das Subtriflat ist in organischen, nicht koordinierenden Lösungsmitteln gut löslich und erlaubt daher in Folgeschritten homogene Reaktionsführungen, was zu Ausbeutesteigerungen insbesondere bei Clustersynthesen führen wird
- die genaue Stöchiometrie der Verbindung ist bekannt, somit kann sie in gezielten Verhältnisse in Folgereaktionen eingebracht werden
- die eingesetzten Edukte sind nicht giftig, einfach zugänglich und verhältnismäßig günstig

Es wird sich zeigen müssen, in wie fern das eingesetzte aromatische Lösungsmittel Einfluss auf die Reaktivität hat. Abgesehen von den Effekten auf den Verbund und die Wechselwirkungen im Kristallgitter haben die quantenchemischen Berechnungen gezeigt, dass sich die elektronischen Eigenschaften und damit die Reaktivität des $[\text{Ga}(\text{Aryl})^+]$ Komplexes durch Variation des aromatischen Lösungsmittels beeinflussen lässt.

Die Vielzahl an bekannten Silber(I)-Salzen gibt auch bei einer möglichen Variation der Liganden im anionischen Teil der Verbindung Anlass zur Kreativität, da es auf diesem Wege möglich sein wird bislang unbekannte, halogenidfreie Galliumverbindungen mit einer großen Bandbreite an organischen Resten

herzustellen.

Da das hier vorgestellte subvalente Galliumtriflat erst kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit synthetisiert und isoliert werden konnte, war es bislang nur möglich verschiedene Folgereaktionen anzusetzen, jedoch ist es bisher nicht gelungen gewünschte Produkte zu isolieren. Jedoch geben die durchgeführten Reaktionen Anlass zu gesteigertem Interesse, da die Reaktionslösungen bei Zugabe entsprechend gewählter Reaktanden innerhalb kürzester Zeit tiefrote, braune und schwarze Farbe annehmen. Dieses Reaktionsverhalten wurde in der Vergangenheit bei Clustersynthesen aus anderen subvalenten Galliumverbindungen beobachtet.

Kapitel 6

Kubische Lithiumcluster

6.1 Einleitung

Lithiumorganische Verbindungen mit einem kubischen Li_8 -Würfel als Grundgerüst sind bisher nur sehr wenige bekannt. Beispielsweise ist es *Otero et al.* 2007 gelungen einen kubischen Lithiumcluster zu synthetisieren^[166], bei dem die sechs Würfelflächen von je zwei Sauerstoffatomen, zwei OH-Gruppen und jeweils zwei 3,5-Dimethylpyrazol Molekülen überkappt sind (Abbildung 6.1).

Weiterhin konnten *Storch et al.* 2002 einen Li_{10} -Cluster isolieren und diesen röntgenographisch charakterisieren.^[167] Das Grundgerüst dieses Clusters besteht aus einem Li_8 -Würfel und kann daher ebenfalls als kubisch angesehen werden. Die Flächen dieses Würfels sind mit zwei Methylgruppen und vier Biphenyl-N Gruppen überkappt (Abbildung 6.1).

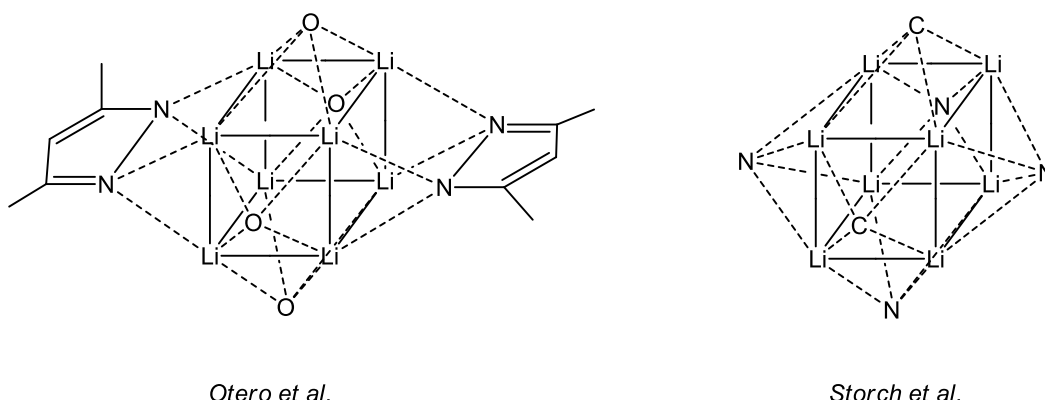
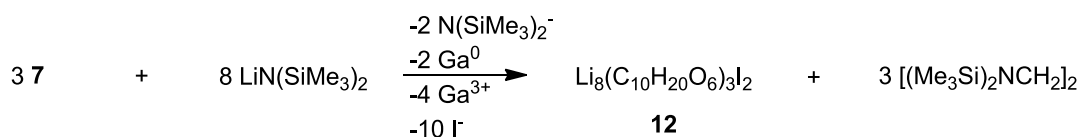


Abbildung 6.1: Lithiumcluster mit kubischen Li_8 -Grundgerüsten. Weitere kovalent gebundene und koordinierende Reste, sowie Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Im Zuge dieser Arbeit ist es nun gelungen einen weiteren Vertreter dieser Verbindungsklasse herzustellen und diesen röntgenographisch zu charakterisieren.

6.2 Synthese von $[(\text{Li}_4\text{I})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)_3]$ (**12**)

Die Synthese von **12** erfolgte, wie in Gleichung 6.2 dargestellt, ausgehend von Verbindung **7** und einer äquimolaren Menge Lithiumhexamethyldisilazanid in Toluol/Hexan.



Gleichung 6.2: Darstellung von $[(\text{Li}_4\text{I})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)_3]$ **12**

Hierzu wurde Verbindung **7** in Toluol vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit der äquimolaren Menge $\text{Li}(\text{hmds})$ in Hexan vermengt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere zwölf Stunden unter Rühren zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wird die braun-gelbe Lösung im Ölpumpenvakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Dabei entstehen nach einigen Tagen nebst einem metallischen Niederschlag von Gallium, farblose Kristalle von **12**. Die Hexamethyldisilazanyl-Fragmente sind in der Lage den Kronenether in ein $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8^{2-}$ -Fragment und eine dikationische Ethyleneinheit $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ zu spalten.

Es wird vermutet, dass je zwei dieser $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ -Anionen mit einem $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ -Fragment zu Ethylen-1,2-bis(hexamethyldisilazanyl) reagieren. Da das Produkt in der Trockene zu zerfallen scheint, war es nahezu nicht möglich aus der geringen Menge, die isoliert wurde aussagekräftige NMR-Spektren zu gewinnen.

In den ^1H -NMR Spektren wurden lediglich Hinweise auf das postulierte Nebenprodukt gefunden. Bei $\delta = 2.06$ findet sich das Signal der beiden Ethylen- CH_2 -Gruppen mit einer relativen Intensität von genau 4.0. Des Weiteren befindet sich ein Singulett der insgesamt zwölf $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Methylgruppen mit einer Intensität von 36.0 um $\delta = +0.19$ gegen den TMS-Standard verschoben. Ein weiteres Signal bei $\delta = +0.12$ ($I_{\text{rel}} = 9.0$) lässt auf den Verbleib der übrigen Ionen schließen, diese aggregieren höchstwahrscheinlich in Lewisäure/Lewisbase Addukten bestehend aus Ga_3 und $\text{Ga}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (Abbildung 6.3).

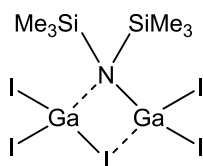


Abbildung 6.3: Aggregation der verbleibenden Ionen

Somit konnte gezeigt werden, dass die geplante Clustersynthese aus **7** und Lithiumhexamethyldisilazanid aufgrund der beobachteten Nebenreaktionen nicht durchführbar ist.

6.2.1 Kristallstruktur von $[(Li_4I)_2(C_{10}H_{20}O_6)_3]$ (12)

Abbildung 6.4 zeigt die Struktur der Verbindung **12**, sie kristallisiert aus Hexan im rhombischen System in der Raumgruppe Pbcn bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Toluol.

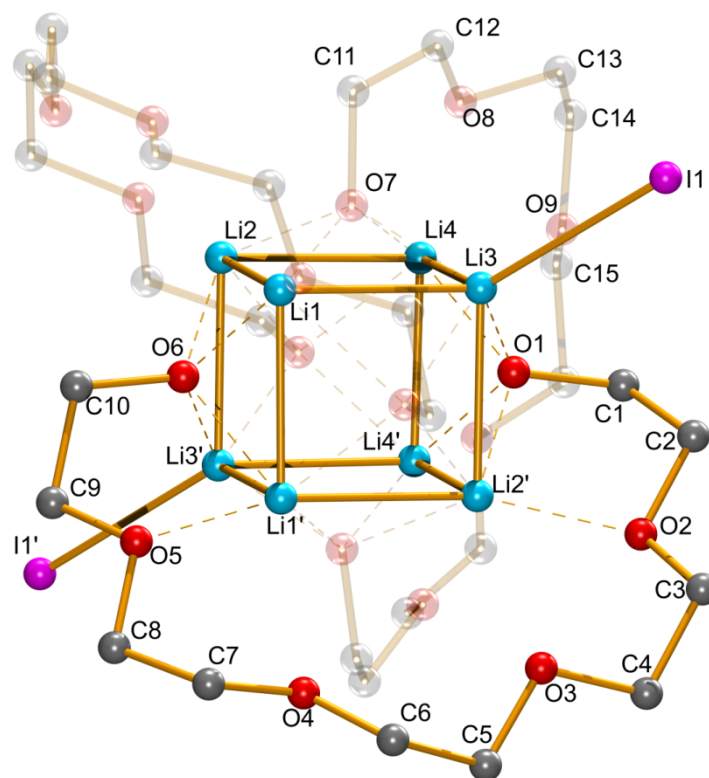


Abbildung 6.4: Molekülstruktur von **12**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Zwei C₁₀H₂₀O₆-Einheiten wurden zu 85% ausgeblendet, auf die Beschriftung symmetrieäquivalenter Sauerstoff- und Kohlenstoffatome wurde verzichtet.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: I1-Li3 290.3(10), O1-Li4 194.4(12), O1-Li4' 196.7(12), O1-Li3 196.7(12), O1-Li2' 202.6(13), O5-Li1' 204.1(13), O6-Li2 196.0(12), O6-Li1 196.2(13), O6-Li3' 196.9(13), O6-Li1' 207.2(14), O7-Li1 194.9(13), O7-Li3 196.0(11), O7-Li2 196.9(11), O7-Li4 205.7(12), O8-Li4 197.6(13), Li1-O6' 207.3(14), Li1-Li1' 256(2), Li1-Li3 256.7(18), Li2-Li4 254.6(16), Li3-O6' 196.9(13), Li3-Li4 251.1(16), Li4-O1' 196.7(12), Li4-Li4' 250(2), O2-Li2' 205.8(12), Li1-Li2 252.3(17), Li2-O1' 202.6(13), Li2-Li3' 255.7(14), O(1)-O(6) 421.87(52);

Li2-Li1-Li1' 92.0(6), Li2-Li1-Li3 88.4(5), Li1'-Li1-Li3 88.0(5), Li1-Li2-Li4 91.3(5) 49.2(4), Li1-Li2-Li3' 89.0(5), Li4-Li2-Li3' 88.1(5) Li4-Li3-Li2' 90.6(5), Li4-Li3-Li1 91.1(5), Li2'-Li3-Li1 91.0(5), Li4-Li3-I1 124.4(5), Li2'-Li3-I1 122.1(5), Li1-Li3-I1 127.3(5), Li4'-Li4-Li3 90.2(5), Li4'-Li4-Li2 91.1(5), Li3-Li4-Li2 89.2(5).

Die acht Lithiumatome im Zentrum der Verbindung bilden zusammen einen Würfel, dessen Kantenlängen zwischen 250 pm und 257 pm liegen. Die Winkel, die von den Lithiumatomen aufgespannt werden, liegen im Bereich von 88° - 92° , weichen also nur

geringfügig von den idealen 90° eines Würfels ab. Die Iodatome liegen 290.3 pm von $\text{Li}(3)$ bzw. $\text{Li}(3')$ entfernt und ragen damit etwas über die $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ -Reste heraus (Abbildung 6.5).

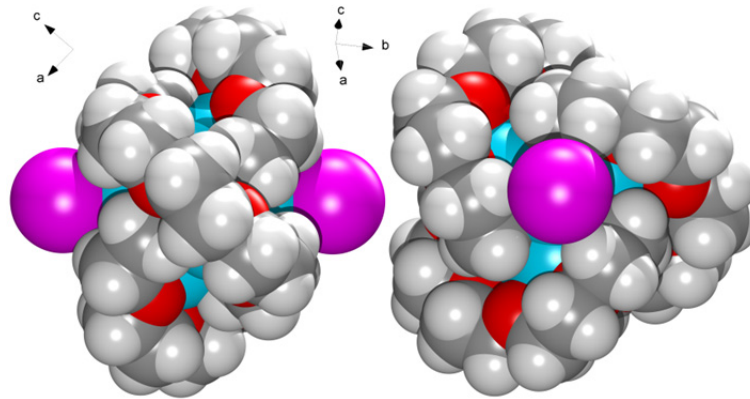


Abbildung 6.5: Kalottenmodell von **12**. Linkes Modell zeigt entlang der c-Achse auf die Seite des Moleküls, rechtes Modell steht senkrecht dazu und zeigt auf die Front.

Im Kalottenmodell ist zu sehen, wie sich die $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ -Reste um den Lithiumwürfel herumschlingen und jeweils an genau gegenüberliegende Seiten des Würfels koordinieren (siehe auch Abbildung 6.3). Dabei stehen die koordinierenden Sauerstoffatome $\text{O}(6)$ 84.11 pm , $\text{O}(1)$ 84.15 pm und $\text{O}(7)$ 84.39 pm über den Li_4 -Ebenen. Die Atome $\text{O}(2)$, $\text{O}(5)$ und $\text{O}(8)$ liegen mit $d_{\text{O}(2)\text{-Li}(2')} = 205.82\text{ pm}$, $d_{\text{O}(5)\text{-Li}(1')} = 204.22\text{ pm}$ und $d_{\text{O}(8)\text{-Li}(4)} = 197.67\text{ pm}$ sehr nah am Li-Würfel. Für $\text{O}(3)$, $\text{O}(4)$ und $\text{O}(9)$ sind die kürzesten Abstände zum Lithiumwürfel durchschnittlich 277.7 pm lang und liegen damit noch in einem Bereich, in dem schwache Wechselwirkungen stattfinden. Die O-O-Abstände innerhalb eines $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ -Fragments betragen durchschnittlich 279.1 pm , wohingegen $\text{O}(1)$ und $\text{O}(6)$ mit 421.87 pm Distanz, knapp 143 pm weiter voneinander entfernt sind.

Wie in Abbildung 6.6 gezeigt, kann durch die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome eines jeden Polyetheralkoholats eine Ebene approximiert werden. Die drei resultierenden Ebenen sind in Abbildung 6.6 verschieden farbig kenntlich gemacht, ihr gemeinsamer Schnittpunkt liegt genau inmitten des Lithiumwürfels. Die Torsionswinkel zwischen den einzelnen Ebenen unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander und deuten somit auf eine weitestgehend symmetrische Struktur hin. Des Weiteren liegen in jeder Ebene zusätzlich vier Lithiumatome des Würfels (vgl. Abbildung 6.4)

O(1)-O(6)-Li(1')-Li(2')-Li(2)-Li(4)], wodurch sich stets eine Kante des Würfels in Richtung der C₁₀H₂₀O₆-Fragmente ausrichtet und dadurch erst die oben erwähnten schwachen Wechselwirkungen ermöglicht.

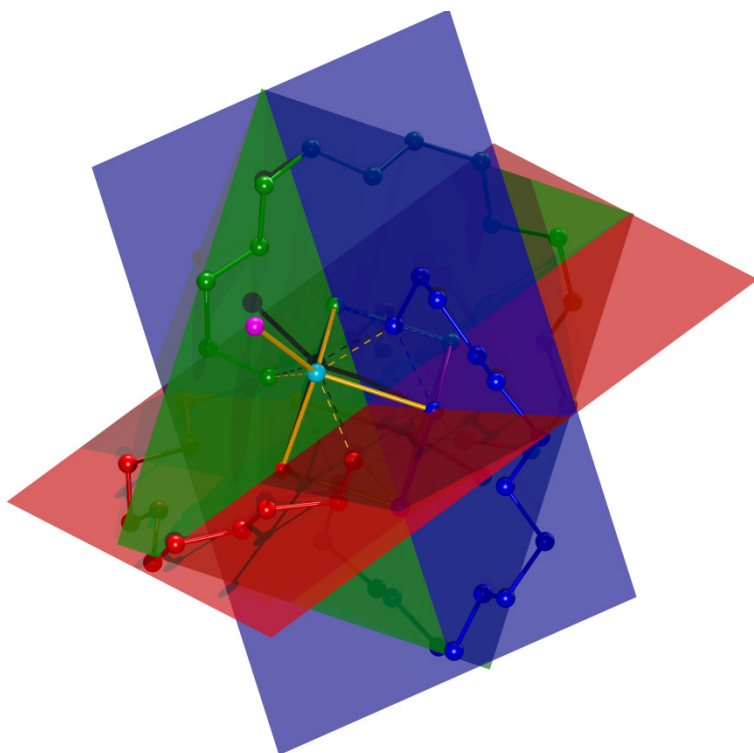


Abbildung 6.6: Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Die Ebenen werden jeweils von den C₁₀H₂₀O₆-Fragmenten aufgespannt und sind der Übersichtlichkeit halber in unterschiedlichen Farben dargestellt. [O(1)-O(6): rot, O(7)-O(7'): grün, O(1')-O(6'): blau]. Torsionswinkel zwischen den Ebenen [°]: rot-grün 65.184(56), rot-blau 63.997(42), grün-blau 65.184(48).

6.2.2 Quantenchemische Berechnungen an $[(\text{Li}_4\text{I})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)_3]$ (**12**)

Mit der aus der Einkristallröntgenbeugung ermittelten Molekülstruktur von **12** als Startgeometrie wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse anhand der Besetzungszahlen durchgeführt.^[111]

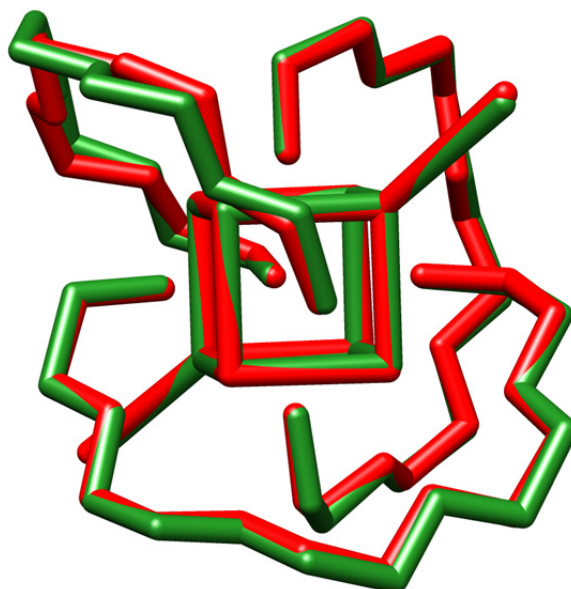


Abbildung 6.7: Superposition der experimentellen (rot) und der berechneten Struktur (grün). Die Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden nicht verfeinert, sondern generiert, aus diesem Grund konnten sie in der vorliegenden Superposition vernachlässigt werden. RMSD 0.198 Å

Die vergleichenden Rechnungen zur Struktur von **12** zeigen keine besonderen Auffälligkeiten. Lediglich der Iod-Lithium Abstand ist in der DFT-Struktur etwas kürzer als jener aus der experimentell bestimmten Struktur. Da keine signifikante Neuordnung der $\text{C}_{10}\text{O}_6\text{H}_{20}$ -Reste stattgefunden hat, spielen sterische Faktoren keine Rolle bei der Verkürzung der I-Li Abstände.

	Kristallstruktur [pm]	DFT-Struktur [pm]	Differenz [pm]
I-Li	290.3(10)	273.4	-26.9
O-Li	194.4(9) ... 207.3(9)	195.0 ... 208.1	+0.6 ... +0.8

Tabelle 6.8: Vergleich ausgewählter Bindungslängen aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **12**

Kubische Lithiumcluster

	Kristallstruktur [°]	DFT-Struktur [°]	Differenz [°]
I-Li-Li	122.1(5) ... 127.3(5)	125.2 ... 126.3	-1.0 ... +3.1
Li-Li-Li	88.0(5) ... 92.0(6)	89.1 ... 90.8	-1.2 ... +1.1

Tabelle 6.9: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel aus Kristallstrukturanalyse und DFT-Struktur in **12**

Atom	Ladung	Bindung	2c-SEN
I	-0.70	I-Li (direkt)	0.05
O	-0.59 ... -0.15	I-Li (peripher)	0.03
C	+0.09 ... +0.13	O-C	1.06 ... 1.15
Li	+0.32 ... +0.36	O-Li	0.01 ... 0.11
		C-C	1.33
		Li-Li	0.02 ... 0.06

Tabelle 6.10: TURBOMOLE, RI-DFT, BP86/def2-SVP

Atomladungen via Besetzungszahlen mit Mehrzentrenkorrekturen, 2-center Shared Electron Numbers.

Sowohl die Ladung des Iodatoms, als auch die berechneten SEN der I-Li Bindungen weisen erwartungsgemäß auf ausschließlich ionische Bindungsverhältnisse hin, dabei ist die SEN der Iodatome mit den peripheren Lithiumatomen nahezu identisch mit denen der direkt gebundenen.

Kapitel 7

Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten verwendeten Substanzen wurden alle Experimente mit Hilfe von Schlenk-Techniken unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit, im Vakuum oder unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden vor Versuchsbeginn im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon gefüllt.

Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Labormethoden mit Natriumsuspension (n-Hexan, Toluol, thf) absolutiert, entgast und unter Argon aufbewahrt.

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

Zur Röntgenstrukturbestimmung wurden geeignete Einkristalle unter Argon in perfluoriertes Polyetheröl eingeschlossen und – auf der Spitze eines Glasfadens montiert – direkt in den gekühlten Stickstoffstrom auf den Goniometerkopf gesetzt. Die Datensammlung erfolgte mit $Mo(K\alpha)$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) auf

einem STOE IPDS I Diffraktometer. Die Strukturdaten wurden mit der PC-Version (Bruker) des Programmpakets SHELXTL gelöst und verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden als „riding model“ mit festen U-Werten in die Verfeinerung einbezogen. Die Strukturen wurden von Prof. Dr. Gerald Linti, Thomas Zessin und mir selbst gelöst. Zur grafischen Darstellung wurden die Programme Diamond 3.2i von Crystal Impact mit der Applikation POV-Ray für Windows Version 3.6, UCSF Chimera 1.6.2 von RBVI und GaussView 5.0.9 von Semichem verwendet.

Quantenchemische Berechnungen erfolgten mit dem Programmpaket TURBOMOLE in der Version V6.1 vom 22. September 2009.^{[168],[169]} Es wurde ein Becke-Perdew-86 Funktional und def2-SV(P)-Basissätze für alle Atome verwendet. Die elektronischen Strukturen wurden mittels Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse basierend auf Besetzungsfaktoren von modifizierten Atomorbitalen analysiert. Die SEN-Werte (Shared Electron Numbers), die sich aus diesen Populationsanalysen ergeben, dienen als nützliches Instrument, um Bindungseigenschaften auszuwerten.

7.2 Beschreibung der Versuche

Handelspräparate:

Galliummetall, Kalium, Natrium, Iod, Natrium-Paraffinsuspension, *n*-Butyllithium/*n*-Hexan (2.5 M), Methyllithium/Diethylether (1.6 M), Acetylaceton, C₆D₆, Methanol, *p*-Toluolsulfonsäure, 2,4,6-Trimethylanilin, 2-Isopropylanilin, Silbertrifluoromethansulfonsäure, Kronenether ([18]-Krone-6), Pyridin, Pyrazin, Hexamethyldisilazan, Kaliumhexamethyldisilazanid

Nach Literaturvorschriften wurden erhalten:

„GaI“^[25], [H{(N(ipp)CMe)₂CH}]^[170], [H{(N(Mes)CMe)₂CH}]^[170], [(Ga₂I₄)·(thf)₂]^[126]

7.2.1 „Gal“^[25]

Reaktionsgleichung:



Abbildung 7.2.1

Zu einer Lösung von 0.64g (2.5 mmol) Iod in 20ml Toluol werden 0.35g (5 mmol) Gallium gegeben (für die Handhabung des flüssigen Galliummetalls eignet sich am besten ein Stück Papier, da es auf Glas verschmiert). Die burgundfarbene Lösung wird für 5-10 h bei 30 °C sonochemisch behandelt, bis sich die Lösung entfärbt hat und ein satt grüner Feststoff entstanden ist. Diese Suspension kann direkt, ohne weitere Aufarbeitung in folgenden Reaktionen eingebracht werden.

Produkt löslich in: unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln
„Gal“ (196.6 g/mol)

7.2.2 $[H\{(N(\text{Mes})\text{CMe})_2\text{CH}\}]^{[170]}$

Reaktionsgleichung:

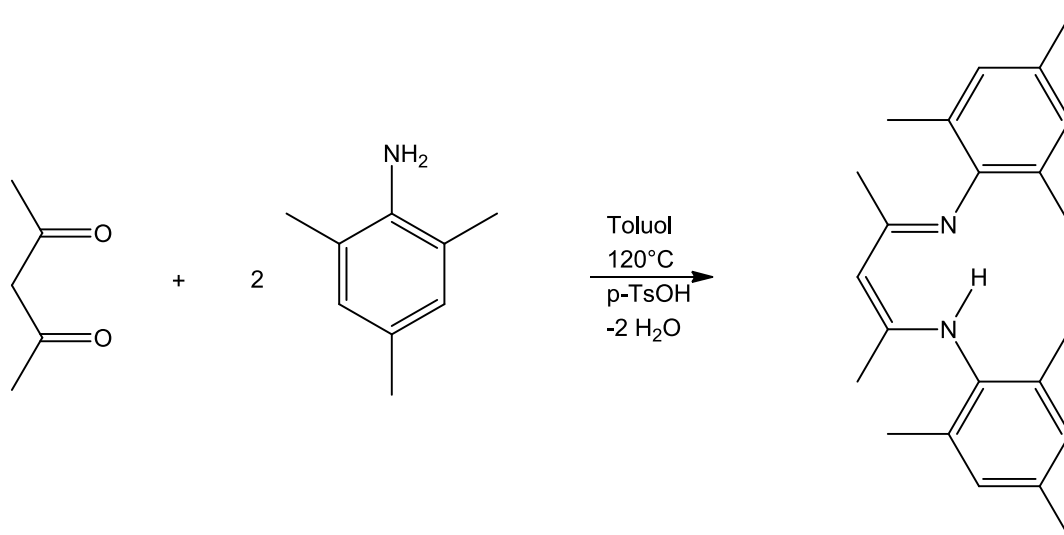


Abbildung 7.2.2

In einem 1 Liter Dreihalskolben werden zu 200 ml Toluol 0.2 g p-Toluolsulfonsäure, 35.64 g (0.356 mol) Acetylaceton und 96.3 g (0.712 mol) 2,4,6-Trimethylanilin gegeben. Abweichend von der Literatur wird für 12 h am Wasserabscheider unter Rückfluss gehalten. Das entstehende Wasser wird gegebenenfalls mehrmals abgelassen. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abgezogen und auf den braunen, sumpfigen Rückstand etwa 400 ml 0 °C kaltes Methanol gegeben. Die entstehende Suspension wird zur Vervollständigung der Kristallisation für 12 h bei -30 °C gelagert. Der entstandene weiße Feststoff wird abfiltriert, mit 200 ml Methanol gewaschen und im Exsikkator über P₄O₁₀ getrocknet.

Produkt löslich in: Toluol, n-Hexan, thf

C₂₃H₃₀N₂ (334.5 g/mol)

7.2.3 $[H\{(N(ipp)CMe)_2CH\}]^{[170]}$

Reaktionsgleichung:

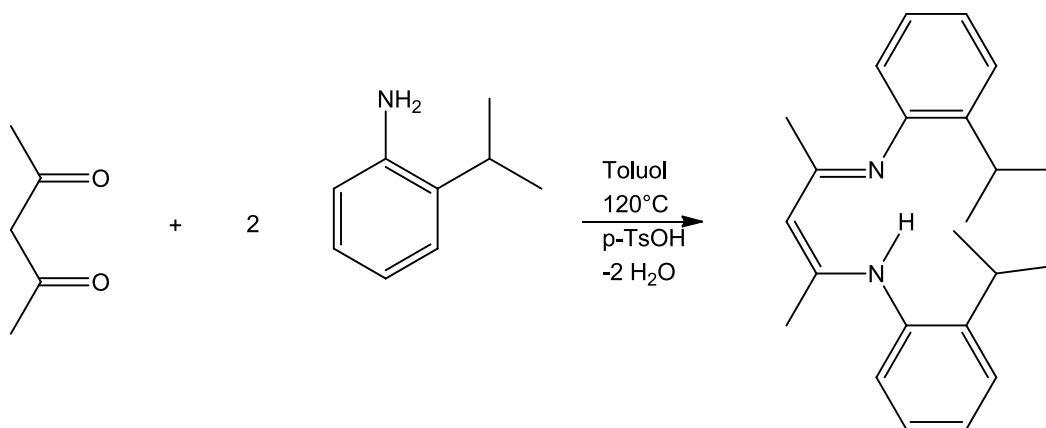


Abbildung 7.2.3

In einem 1 Liter Dreihalskolben werden zu 200 ml Toluol 0.2 g p-Toluolsulfonsäure, 35.64 g (0.356 mol) Acetylaceton und 96.3 g (0.712 mol) 2-Isopropylanilin gegeben. Abweichend von der Literatur wird für 12 h am Wasserabscheider unter Rückfluss gehalten. Das entstehende Wasser wird gegebenenfalls mehrmals abgelassen. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abgezogen und auf den braunen, sumpfigen Rückstand etwa 400 ml 0 °C kaltes Methanol gegeben. Die entstehende Suspension wird zur Vervollständigung der Kristallisation für 12 h bei -30 °C gelagert. Der entstandene gelbliche Feststoff wird abfiltriert, mit 200 ml Methanol gewaschen und im Exsikkator über P₄O₁₀ getrocknet.

Produkt löslich in: n-Hexan, Toluol, thf

C₂₃H₃₀N₂ (334.5 g/mol)

7.2.4 $[(\text{Ga}_2\text{I}_4)(\text{thf})_2]^{[126]}$

Reaktionsgleichung:

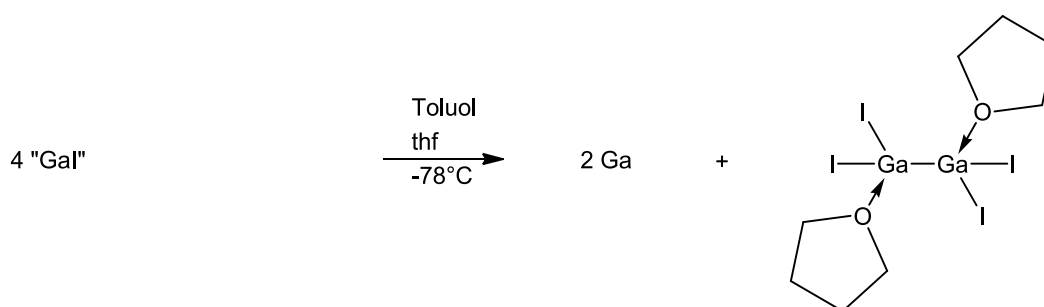


Abbildung 7.2.4

Abweichend zur Literatur wird zunächst aus 0.64 g (2.5 mmol) Iod und 0.34 g (5 mmol) Gallium in 20 ml Toluol sonochemisch „Gal“ hergestellt. Zur resultierenden grünen Suspension werden bei -78°C etwa 10 ml thf getropft, wobei eine sofortige Graufärbung des Feststoffes eintritt. Die Suspension wird für weitere 30 Minuten gerührt und anschließend durch Filtration vom entstandenen grauen Galliummetall getrennt. Das farblose Produkt lässt sich ohne weitere Aufarbeitung direkt in nachfolgende Reaktionen einsetzen.

Produkt löslich in: thf

 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Ga}_2\text{I}_4\text{O}_2$ (791.28 g/mol)

7.2.5 [Ag([18]Krone-6)(OTf)]

Reaktionsgleichung:

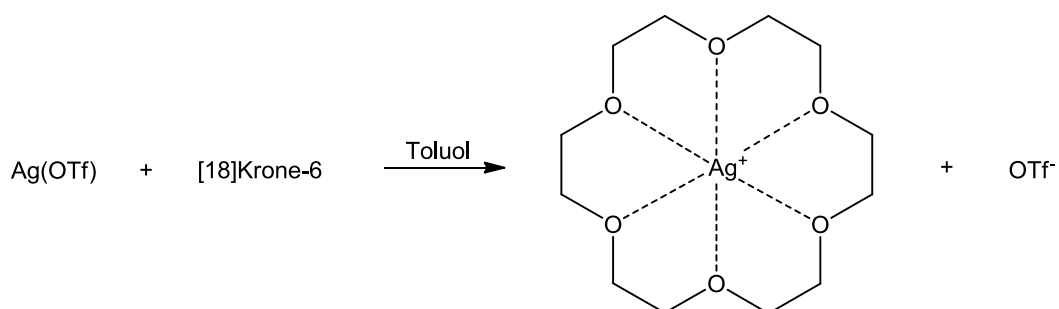


Abbildung 7.2.5

Zu einer Lösung von 1.28 g (5 mmol) Silbertrifluormethansulfonat in 20 ml Toluol/thf-Gemisch (1:1) werden bei Raumtemperatur 1.32 g (5 mmol) [18]Krone-6 gegeben. Die farblose Lösung wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt kann anschließend ohne weitere Aufarbeitung in nachfolgende Reaktionen eingesetzt werden.

Produkt löslich in: Toluol, thf

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{AgF}_3\text{O}_9\text{S}$ (521.25 g/mol)

7.2.6 LiN(SiMe₃)₂

Reaktionsgleichung:

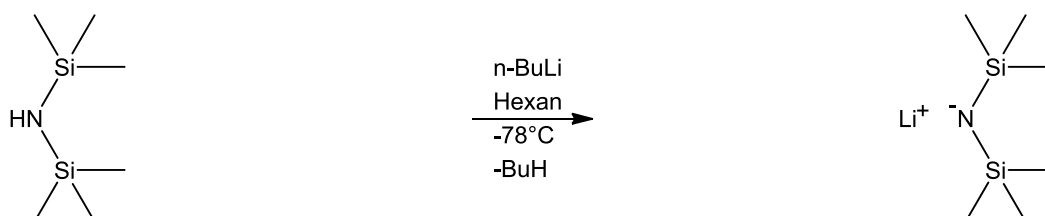


Abbildung 7.2.6

Zu einer Lösung von 0.81 g (5 mmol) Hexamethyldisilazan in 20 ml n-Hexan werden bei -78 °C 0.32 g (5 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in n-Hexan) gegeben. Die gelbliche Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml n-Hexan extrahiert. Das gelöste Produkt kann ohne weitere Aufarbeitung in nachfolgende Reaktionen eingesetzt werden.

Produkt löslich in: n-Hexan, Toluol, thf

C₆H₁₈LiNSi₂ (167.33 g/mol)

7.2.7 $[\text{IGa}\{(\text{N}(\text{Mes})\text{CMe})_2\text{CH}\}]_2$ (1)

Reaktionsgleichung:

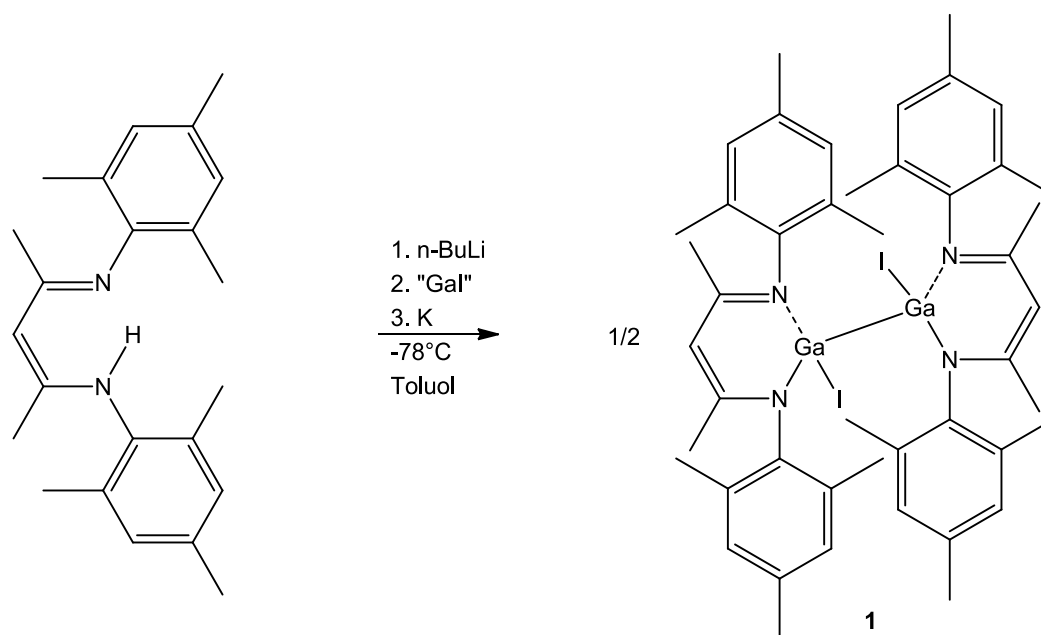


Abbildung 7.2.7

Zu einer Lösung von 3.34 g (10 mmol) $[\text{H}\{(\text{N}(\text{Mes})\text{CMe})_2\text{CH}\}]$ in 30 ml Toluol werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.64 g (10 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in n-Hexan) gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die gelbliche Lösung wird noch weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1.97 g (10 mmol) „Gal“ hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 12 h Rühren fügt man dem Reaktionsgemisch bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.78 g (20 mmol) Kalium zu und lässt weitere 12 h rühren. Anschließend wird die Lösung abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der gelbliche Rückstand wird mit 10 ml n-Hexan extrahiert. Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt **1** als gelbe Kristalle. Diese Kristalle eigneten sich zur Kristallstrukturanalyse.

Produkt löslich in: n-Hexan, Toluol, thf

$\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Ga}_2\text{I}_2\text{N}_4$ (1060.23 g/mol)

7.2.8 $\text{Br}[\text{Ga}\{(\text{N}(\text{ipp})\text{CMe}_2\text{CH})_2\}]_2$ (2)

Reaktionsgleichung:

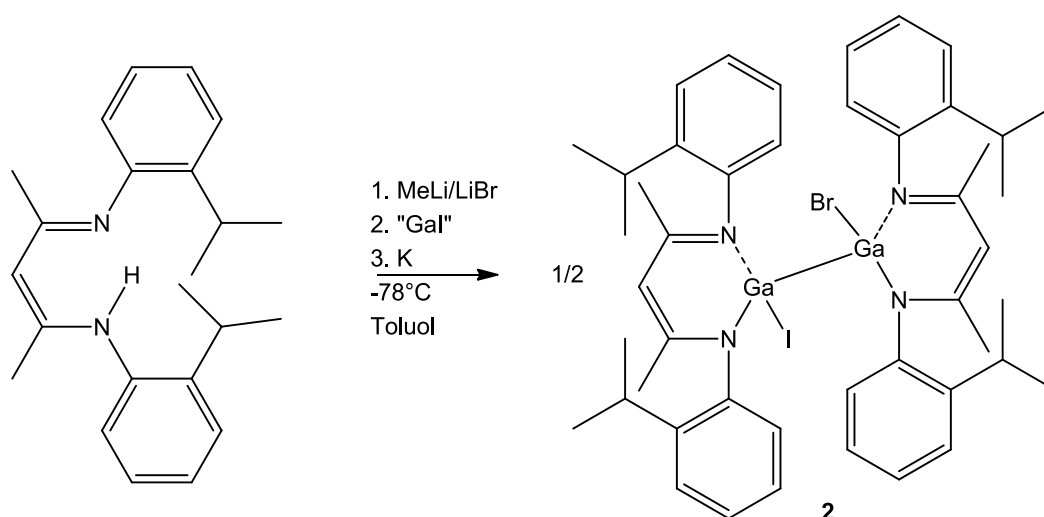


Abbildung 7.2.8

Zu einer Lösung von 3.34 g (10 mmol) $[\text{H}\{(\text{N}(\text{ipp})\text{CMe}_2\text{CH})_2\}]$ in 30 ml Toluol werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.22 g (10 mmol) Methyllithium (1.6 M in Diethylether) gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die gelbliche Lösung wird noch weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1.97 g (10 mmol) „Gal“ hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 12 h Rühren fügt man dem Reaktionsgemisch bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.78 g (20 mmol) Kalium zu und lässt weitere 12 h rühren. Anschließend wird die Lösung abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der gelbliche Rückstand wird mit 10 ml n-Hexan extrahiert. Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt **2** als gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.61 g (12 %)

^1H NMR (400MHz, C_6D_6) δ = 7.15 - 6.95 (m, 16H, CH-arom.), 4.77 (s, 2H, Methin-CH), 3.21 (m, 8H, CHMe_2), 1.87 (s, 12H, CCH_3), 1.17 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.03 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100MHz, C_6D_6) δ = 170.2 (N-C(dipp)), 170.1 (N-C(dipp)), 169.7 (N-

C(dipp)), 169.6 (N-C(dipp)), 152.6 (CMe), 149.9 (CMe), 143.5 (o-C(dipp)), 141.4 (o-C(dipp)), 139.6 (o-C(dipp)), 137.8 (o-C(dipp)), 93.8 (Methin C-H), 28.1 (CMe₂), 28.0 (CMe₂), 27.8 (CMe₂), 27.6 (CMe₂), 24.8 (CHMe₂), 24.6 (CHMe₂), 24.3 (CHMe₂), 24.2 (CHMe₂), 24.1 (CHMe₂), 23.9 (CHMe₂), 23.9 (CHMe₂), 23.8 (CHMe₂), 23.6 (CMe), 23.5 (CMe).-

Produkt löslich in: n-Hexan, Toluol, thf

C₄₆H₅₈BrGa₂IN₄ (1013.23 g/mol)

7.2.9 [Ga₂I₄(Pyrazin)₂] (**3**)

Reaktionsgleichung:

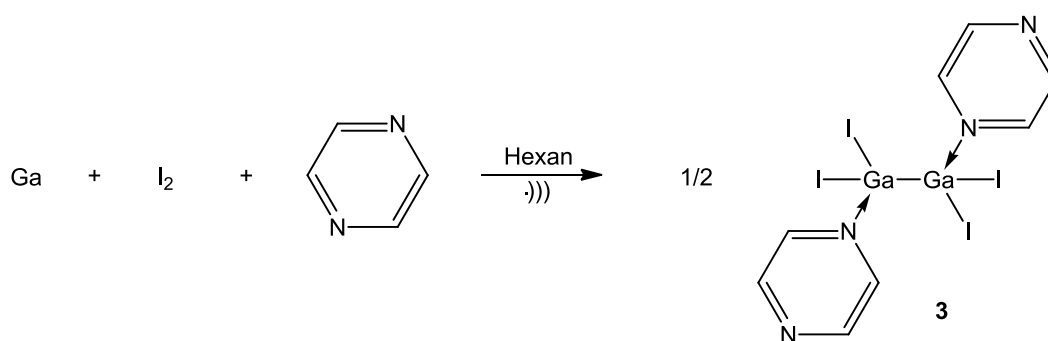


Abbildung 7.2.9

Zu einer Lösung von 0.4 g (5 mmol) Pyrazin in 20 ml n-Hexan werden 0.35 g (5 mmol) Gallium und 0.64 g (2.5 mmol) Iod gegeben. Das burgundfarbene Reaktionsgemisch wird für 12 h bei 30 °C im Ultraschallbad sonochemisch behandelt. Die nun farblose Lösung wird anschließend filtriert und auf die Hälfte eingengt. Lagerung bei -30 °C ergibt **3** als farblose Kristalle. Ausbeute: 0.93 g (46 %). Die Kristalle eignen sich zur Röntgenstrukturanalyse.

Produkt löslich in: n-Hexan, Toluol

C₈H₈Ga₂I₄N₄ (807.24 g/mol)

7.2.10 [(Gal₂Py₄)(PyH)(I)₂] (4)

Reaktionsgleichung:

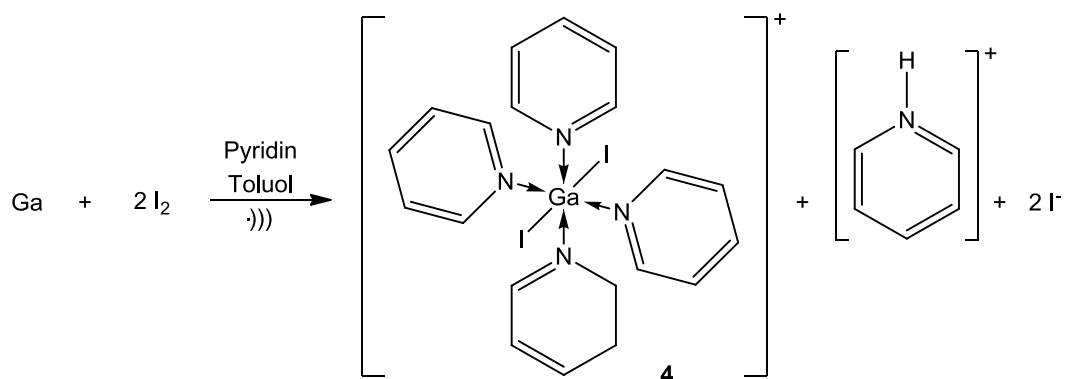


Abbildung 7.2.10

Zu einer Lösung von 0.64 g (2.5 mmol) Iod in 20 ml Toluol werden 0.35 g (5 mmol) Gallium und 10 ml Pyridin gegeben. Die Lösung wird 12 h bei 30 °C im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird die Lösung filtriert und auf die Hälfte eingengt. Lagerung bei -30 °C ergibt farblose Kristalle von **4**. Die Kristalle eigneten sich zur Röntgenstrukturanalyse.

Produkt löslich in: n-Hexan, Toluol, Pyridin

C₂₅H₂₆Gal₄N₅ (973.85 g/mol)

7.2.11 [K([18]Krone-6)] [K([18]Krone-6)(thf)₂]₂(Ga₂I₆) (5)

Reaktionsgleichung:

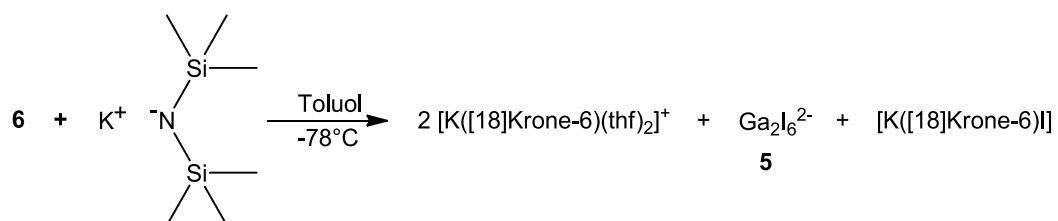


Abbildung 7.2.11

Zu einer Lösung von 2.64 g (2.5 mmol) **6** in 20 ml Toluol/thf werden unter Kühlung bei -73 °C 0.4 g (2.5 mmol) K[N(SiMe₃)₂] gegeben. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend noch 12 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 20ml thf aufgenommen. Lagerung bei -30 °C ergibt das Produkt als farblose Kristalle. Ausbeute: 0.2 g (3.6 %) Die Kristalle eigneten sich zur Kristallstrukturanalyse.

Produkt löslich in: n-Hexan, Toluol, thf

C₅₂H₁₀₄Ga₂I₇K₃O₂₂ (2226.44 g/mol)

7.2.12 $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}(\text{GaI}_4)]$ (**6**)

Reaktionsgleichung:

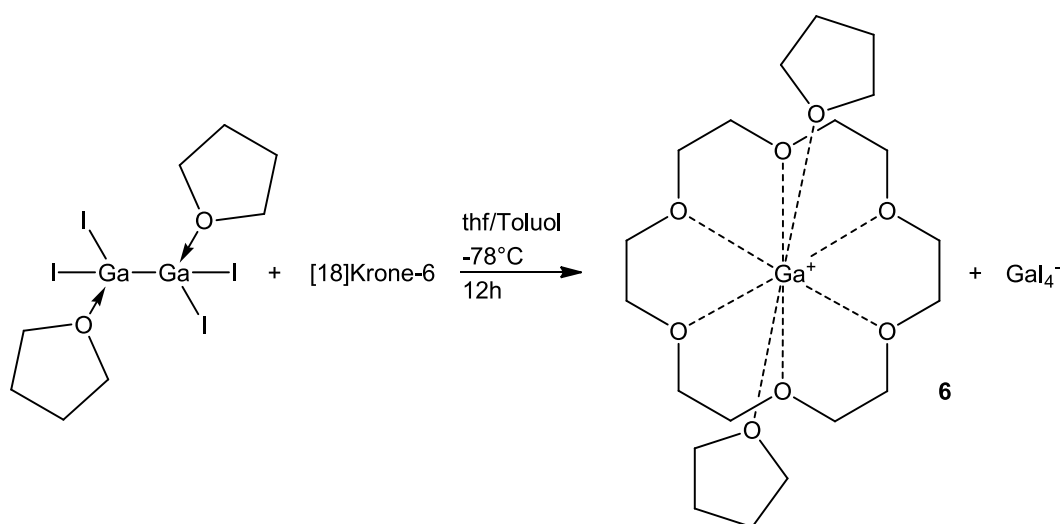


Abbildung 7.2.12

Zu 3.96 g (5 mmol) $[(\text{Ga}_2\text{I}_4)(\text{thf})_2]$ werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1.32 g (5 mmol) [18]Krone-6 in 10 ml Toluol gegeben. Die resultierende Suspension wird bei Raumtemperatur 12 h lang unter Rühren zur Reaktion gebracht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der weiß-graue Rückstand mit thf extrahiert. Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt **6** als farblose Kristalle. Ausbeute: 2.7 g (52 %).

^1H NMR (400MHz, C_6D_6) $\delta = 3.59$ (m, 8H, O- CH_2 -thf), 3.49 (s, 24H, CH_2 -[18]-Krone-6), 1.32 (q, 8H, CH_2 -thf).-

^{13}C NMR (100MHz, C_6D_6) $\delta = 71.03$ (CH_2 -[18]-Krone-6), 68.75 (O- CH_2 -thf), 25.58 (CH_2 -thf).-

^{71}Ga NMR (122MHz, C_6D_6) $\delta = -450.79$ ($\text{Ga}([\text{18}]\text{-Krone-6})$), -599.55 (GaI_4^-).-

Produkt löslich in: Toluol, thf

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Ga}_2\text{I}_4\text{O}_8$ (1055.59 g/mol)

7.2.13 $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})\}(\text{GaI}_4)]$ (**7**)

Reaktionsgleichung:

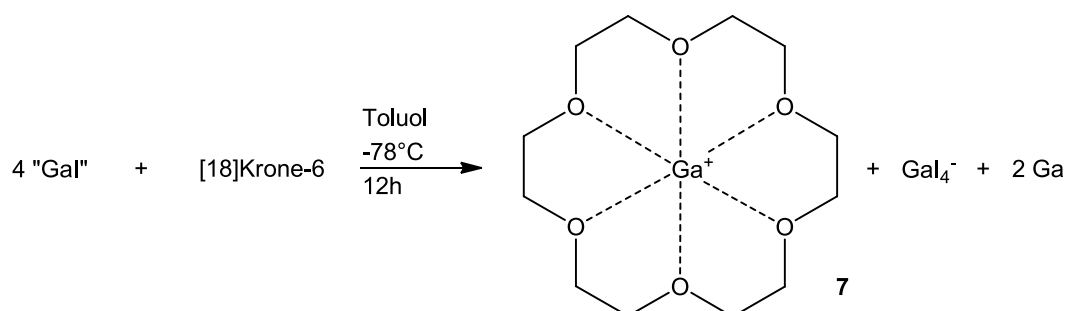


Abbildung 7.2.13

Zu 0.98 g (5 mmol) „Gal“ werden bei -78°C 1.32 g (5 mmol) [18]Krone-6 in 20 ml Toluol gegeben. Die resultierende Suspension wird bei Raumtemperatur 12 h lang unter Rühren zur Reaktion gebracht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der weiß-graue Rückstand erneut mit Toluol extrahiert. Mehrwöchige Lagerung bei -30°C ergibt **7** als farblose Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 0.72 g (16 %).

Produkt löslich in: Toluol, thf (unter Ausbildung von **6**)

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Ga}_2\text{I}_4\text{O}_6$ (911.38 g/mol)

7.2.14 $\{[\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2(\text{Ga}_2\text{I}_5\text{O})_2\}(\mathbf{8})$

Reaktionsgleichung:

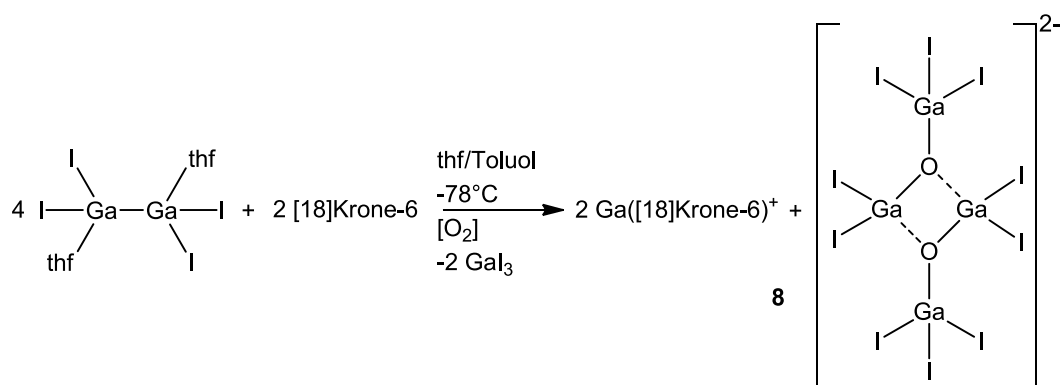


Abbildung 7.2.14

Zu 3.96 g (5 mmol) $[(\text{Ga}_2\text{I}_4)(\text{thf})_2]$ werden bei -78°C 1.32 g (5 mmol) [18]Krone-6 in 10 ml Toluol gegeben. Die resultierende Suspension wird bei Raumtemperatur 12h lang unter Rühren zur Reaktion gebracht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der weiß-graue Rückstand mit thf extrahiert. Lagerung bei -30°C in einem Schlenkrohr, das mit einem durchstochenen Septum verschlossen ist, ergibt **8** als farblose Kristalle.

Produkt löslich in: Toluol, thf

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Ga}_6\text{I}_{10}\text{O}_{14}$ (2248.01 g/mol)

7.2.15 $[\{\text{Ag}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]$ (**9**)

Reaktionsgleichung:

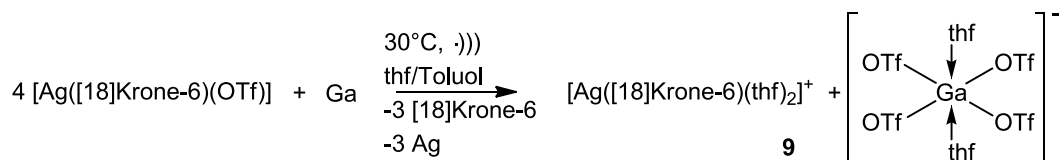


Abbildung 7.2.15

Zu einer Lösung von 1.28 g (5 mmol) Silbertriflat in 20 ml Toluol/thf (1:1) werden 1.32 g (5 mmol) [18]Krone-6 gegeben. Nun werden der Lösung 0.36 g (5 mmol) Gallium hinzugefügt und die resultierende Suspension für 12 h bei 30 °C sonochemisch im Ultraschallbad behandelt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml thf aufgenommen. Lagerung bei -30 °C ergibt **9** als farblose Kristalle. Ausbeute: 0.89 g (54 %).

^{71}Ga NMR (122MHz, C_6D_6) $\delta = -57.5$ ($\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2$).

Produkt löslich in: Toluol, thf

$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{AgF}_{12}\text{GaO}_{22}\text{S}_4$ (1326.61 g/mol)

7.2.16 $[\{\text{Ga}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]$ (**10**)

Reaktionsgleichung:

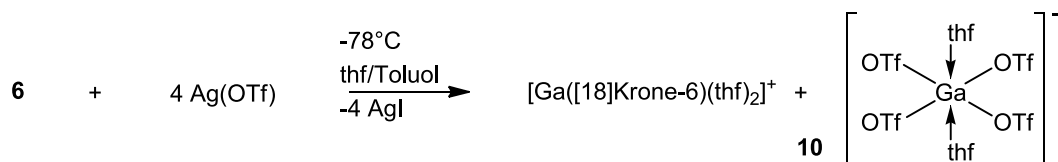


Abbildung 7.2.16

Zu einer Lösung von 2.11 g (2 mmol) **6** in 20 ml eines Toluol/thf-Gemisches (1:1) werden bei -73°C 0.51 g (2 mmol) Silbertriflat gegeben. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Die Lösung wird anschließend im Ölpumpenvakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und bei -30°C gelagert. Nach wenigen Stunden bilden sich farblose Kristalle von **10**. Ausbeute: 0.45 g (70 %).

^{71}Ga NMR (122MHz, C_6D_6) $\delta = -57.8$ ($\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2$), -458.4 ($\text{Ga}([\text{18}]\text{-Krone-6})$).

Produkt löslich in: Toluol, thf

$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{F}_{12}\text{Ga}_2\text{O}_{22}\text{S}_4$ (1286.05 g/mol)

7.2.17 $[\{\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})\}_2\{\text{Ga}(\text{OTf})_3\}_2]$ (11)

Reaktionsgleichung:

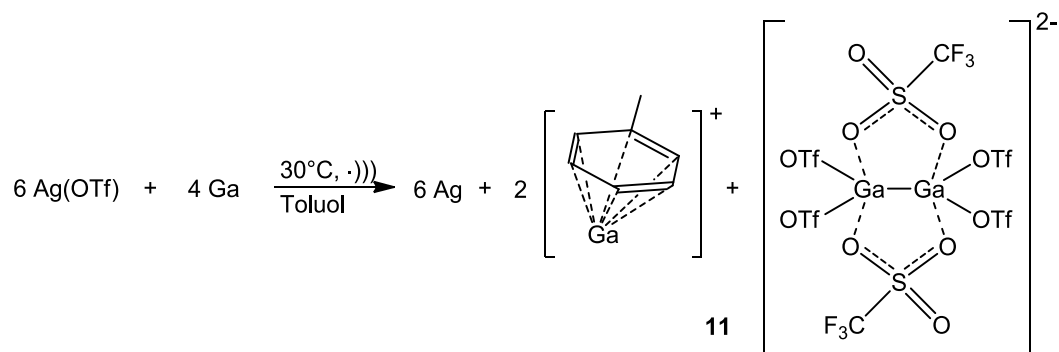


Abbildung 7.2.17

Zu einer Lösung von 1.28 g (5 mmol) Silbertriflat in 20 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0.38 g (5.5 mmol) Gallium gegeben, wobei eine unmittelbare Schwarzfärbung durch ausfallendes Silber auftritt. Das Gemisch wird 12 h sonochemisch im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird die Lösung im Ölpumpenvakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingengt. Lagerung bei 4 °C ergibt das Produkt **11** als farblose Kristalle. Ausbeute: 0.99 g (88 %).

^{71}Ga NMR (122MHz, C_6D_6) $\delta = -689.0$ (GaTol^+),-

Produkt löslich in: Toluol

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_{18}\text{Ga}_4\text{O}_{18}\text{S}_6$ (1357.58 g/mol)

7.2.18 $[(Li_4)_2(C_{10}H_{20}O_6)_3]$ **(12)**

Reaktionsgleichung:

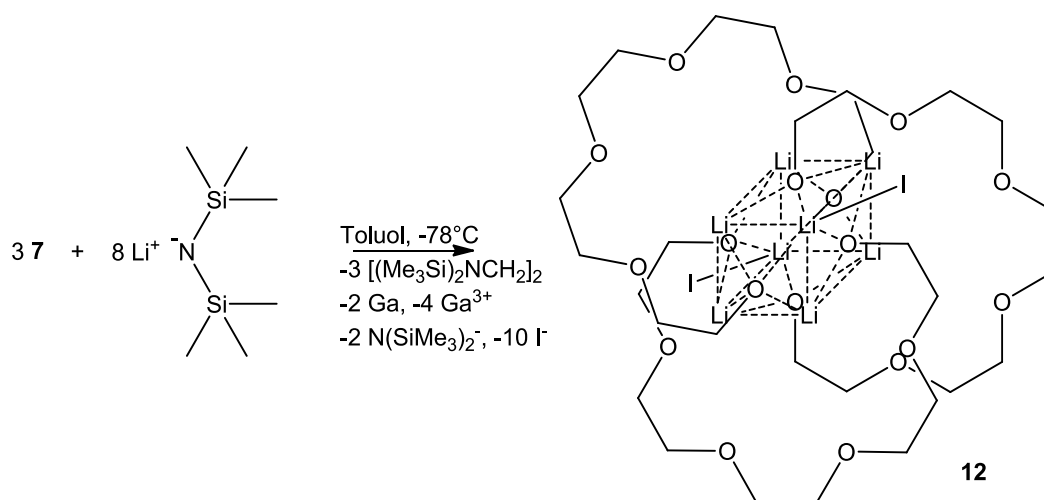


Abbildung 7.2.18

Zu einer Lösung von 1.82 g (2 mmol) **7** in 20 ml Toluol werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.34 g (2 mmol) Lithiumhexamethyldisilazanid in 10 ml n-Hexan gegeben. Die resultierende gelb-braune Lösung wird für weitere 12 h gerührt und anschließend auf etwa die Hälfte der ursprünglichen Lösungsmittelmenge eingeeengt. Während der Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über mehrere Tage bildeten sich neben einem Niederschlag von metallischem Gallium auch farblose Kristalle von **12**.

Produkt löslich in: n-Hexan, Toluol, thf

$C_{30}H_{60}I_2Li_8O_{18}$ (1018.12 g/mol)

7.2.19 [Ga(OTf)₃](thf)₃ (13)

Reaktionsgleichung:

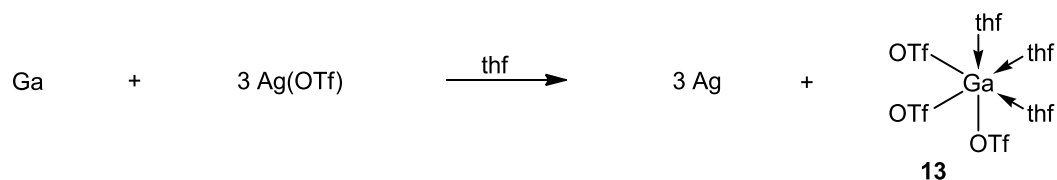


Abbildung 7.2.19

Zu einer Lösung von 1.54 g (6 mmol) Silbertriflat in 20 ml Toluol/thf (1:1) werden 0.14 g (2 mmol) Gallium gegeben. Die Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nach Filtration wird die Lösung im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 10 ml thf aufgenommen. Lagerung bei -30 °C ergibt das Produkt **13** als farblose Kristalle. Ausbeute: 1.42 g (32 % bezogen auf Silbertriflat).

Produkt löslich in: Toluol, thf

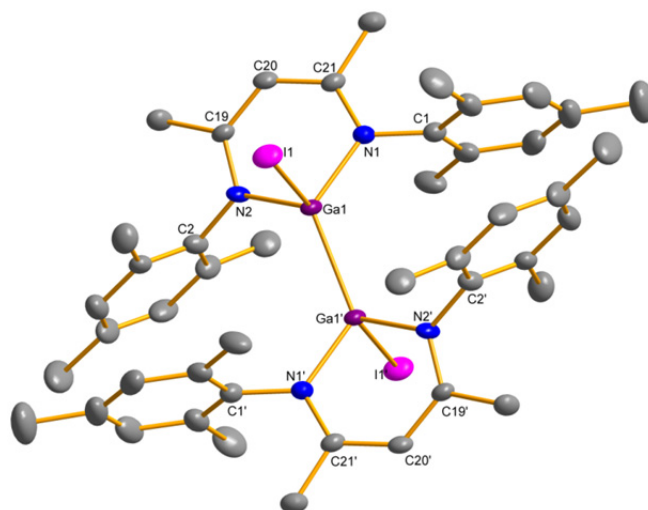
C₁₅H₂₄F₉GaO₁₂S₃ (733.25 g/mol)

Anhang A

Kristallographische Daten

Verbindung: [IGa{(N(Mes)CMe)₂CH}]₂ (1)

Summenformel	C ₄₆ H ₅₈ Ga ₂ I ₄ N ₄ (DKS32)
Molare Masse [g/mol]	1060.20
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.32 x 0.35 x 0.39
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimension [pm]	a = 12.349(3), b = 10.693(2), c = 17.939(4), $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 106.66(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$
V [Å ³]	2269.4(8)
Z	2
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.552
μ [mm ⁻¹]	2.583
F(000)	1060
2 θ _{max} [°]	60.6
Refl. gemessen	15868
Refl. unabhängig	3989
Refl. beobachtet	3294
R _{int}	0.1715
Indexbereich	h -14→14 k -12→12 l -21→21
Daten/Parameter/Restraints	3989/244/0
Goof	0.995
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0666
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1699
Final R [alle Daten]	0.0747
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1781
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	3.53/-2.73

**Abbildung A.1:** Struktur von **1** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: BrI[Ga{(N(ipp)CMe)₂CH}]₂ (2)

Summenformel	C ₄₆ H ₅₈ Ga ₂ IBrN ₄ (DKS65)
Molare Masse [g/mol]	1013.21
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.09 x 0.16 x 0.27
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 12.595(3), b = 13.633(3), c = 13.894(3), α = 102.44(3)°, β = 99.86(3)°, γ = 94.63(3)°
V [Å ³]	2278.3(8)
Z	2
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.477
μ [mm ⁻¹]	2.772
F(000)	1024
2 Θ _{max} [°]	61.1
Refl. gemessen	16507
Refl. unabhängig	7542
Refl. beobachtet	3980
R _{int}	0.1259
Indexbereich	h -14→14 k -16→16 l -16→16
Daten/Parameter/Restraints	7542/487/0
GooF	0.901
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0779
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1760
Final R [alle Daten]	0.1337
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1977
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	1.503/-1.446

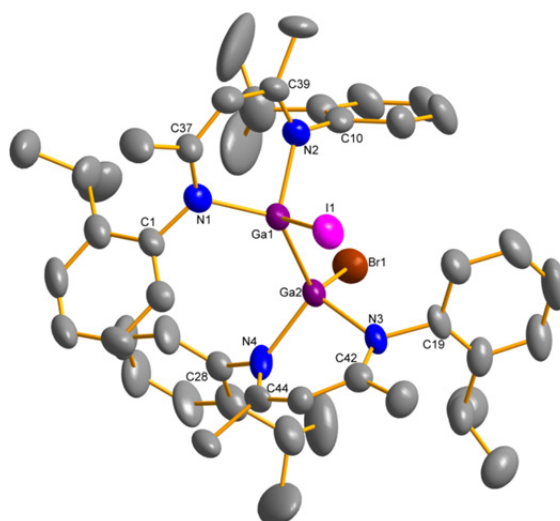


Abbildung A.2: Struktur von **2** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: [Ga₂I₄(Pyrazin)₂] (3)

Summenformel	C ₈ H ₈ Ga ₂ I ₄ N ₄ (DKS61)
Molare Masse [g/mol]	807.22
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.03 x 0.06 x 0.11
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo Kα 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 6.7187(13), b = 7.3073(15), c = 9.5062(19), α = 74.27(3)°, β = 79.91(3)°, γ = 85.25(3)°
V [Å ³]	441.99(15)
Z	1
ρ(calcd.)[g/cm ³]	3.033
μ[mm ⁻¹]	10.02
F(000)	358.0
2θ _{max} [°]	61
Refl. gemessen	2964
Refl. unabhängig	1371
Refl. beobachtet	1225
R _{int}	0.0928
Indexbereich	<i>h</i> -7→7 <i>k</i> -8→8 <i>l</i> -11→11
Daten/Parameter/Restraints	1371/82/0
GooF	1.034
Final R [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0385
Final w R ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0918
Final R [alle Daten]	0.0418
Final w R ₂ [alle Daten]	0.0934
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	1.57/-1.24

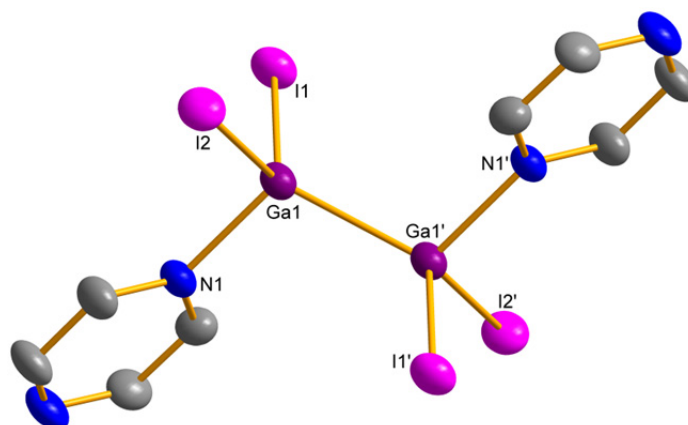
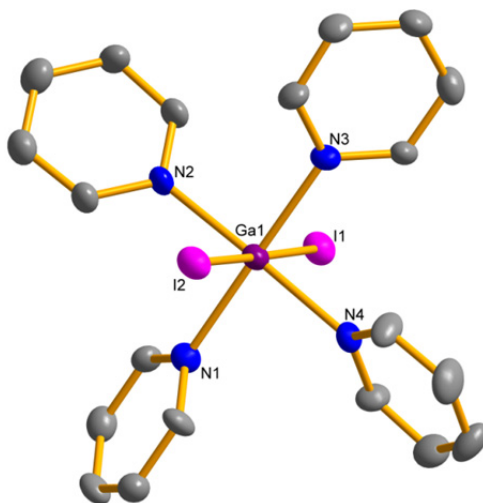


Abbildung A.3: Struktur von **3** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: (Ga₂Py₄)I(PyH)I (4)

Summenformel	C _{27.5} H ₂₈ GaI _{3.5} N _{5.5} (DKS56)
Molare Masse [g/mol]	949.42
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.07 x 0.18 x 0.23
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimension [pm]	a = 9.5493(19), b = 24.247(5), c = 13.704(3), $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 91.08(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$
V [Å ³]	3172.5(11)
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.988
μ [mm ⁻¹]	4.299
F(000)	1792.0
2 Θ _{max.} [°]	60.9
Refl. gemessen	22591
Refl. unabhängig	5336
Refl. beobachtet	3298
R_{int}	0.0818
Indexbereich	h -10→11 k -28→28 l -16→16
Daten/Parameter/Restraints	5336/330/0
Goof	0.823
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0377
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0794
Final R [alle Daten]	0.0688
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0858
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	2.372/-0.548

**Abbildung A.4:** Struktur von **4** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: $[\{K([18]Krone-6)(thf)_2\}_2\{K([18]Krone-6)I\}Ga_2I_6]$ (5)

Summenformel	$C_{52}H_{104}Ga_2I_7K_3O_{22}$ (DKS86)
Molare Masse [g/mol]	2226.39
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.28 x 0.31
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimension [pm]	$a = 12.216(2)$, $b = 13.342(3)$, $c = 13.523(3)$, $\alpha = 87.85(3)^\circ$, $\beta = 86.09(3)^\circ$, $\gamma = 76.53(3)^\circ$
V [Å ³]	2138.0(7)
Z	1
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.729
μ [mm ⁻¹]	3.360
F(000)	1082
$2\theta_{max}$ [°]	61
Refl. gemessen	15244
Refl. unabhängig	7084
Refl. beobachtet	3936
R_{int}	0.0655
Indexbereich	h -14→14 k -15→15 l -16→16
Daten/Parameter/Restraints	7084/401/0
Goof	0.804
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0481
Final wR_2 [$I > 2s(I)$]	0.1113
Final R [alle Daten]	0.0882
Final wR_2 [alle Daten]	0.1219
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	1.759/-1.052

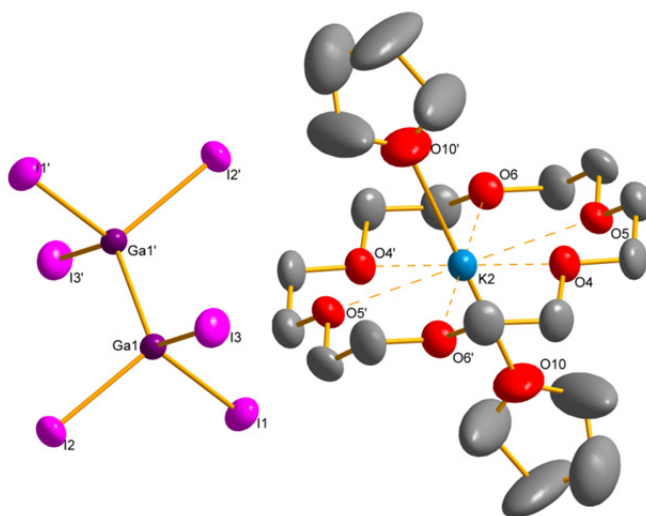
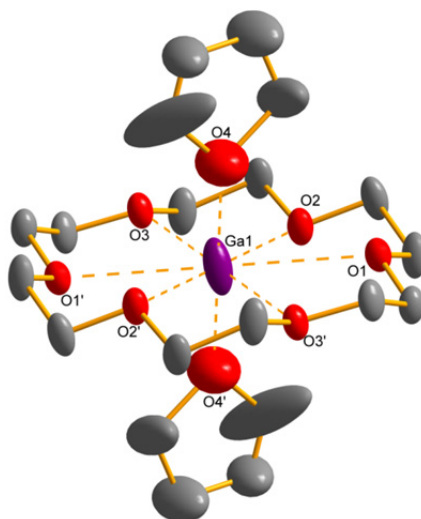


Abbildung A.5: Struktur von **5** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: [{Ga([18]Krone-6)(thf)₂}Ga₄]**(6)**

Summenformel	C ₂₀ H ₄₀ Ga ₂ I ₄ O ₈ (DKS61)
Molare Masse [g/mol]	1055.56
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.41 x 0.45
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	C2/c
Zelldimension [pm]	a = 19.464(4), b = 14.508(3), c = 13.165(3), $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116.70(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$
V [Å ³]	3320.9(11)
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	2.111
μ [mm ⁻¹]	5.376
F(000)	1992
2 Θ _{max} [°]	60.7
Refl. gemessen	11687
Refl. unabhängig	2913
Refl. beobachtet	2456
R _{int}	0.1106
Indexbereich	h k l
	-22→23 -17→17 -15→15
Daten/Parameter/Restraints	2913/156/0
Goof	1.027
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0650
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1775
Final R [alle Daten]	0.0738
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1852
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	2.147/-1.716

**Abbildung A.6:** Struktur von **6** (30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: [Ga([18]Krone-6)Ga₄] (7)

Summenformel	C ₂₄ H ₄₈ Ga ₂ I ₄ O ₁₂ (DKS78A)
Molare Masse [g/mol]	1175.66
Kristallsystem	kubisch
Kristallgröße [mm ³]	0.236 x 0.374 x 0.439
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	Fd $\bar{3}$
Zelldimension [pm]	a = 20.770(2), b = 20.770(2), c = 20.770(2), $\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$
V [Å ³]	8959.4(18)
Z	8
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.743
μ [mm ⁻¹]	4.002
F(000)	4496
2 θ _{max} [°]	60.5
Ref. gemessen	9034
Ref. unabhängig	654
Ref. beobachtet	610
R_{int}	0.0579
Indexbereich	h -24→17 k -24→24 l -24→24
Daten/Parameter/Restraints	654/34/0
Goof	1.166
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0352
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1254
Final R [alle Daten]	0.0372
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1278
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.787/-1.178

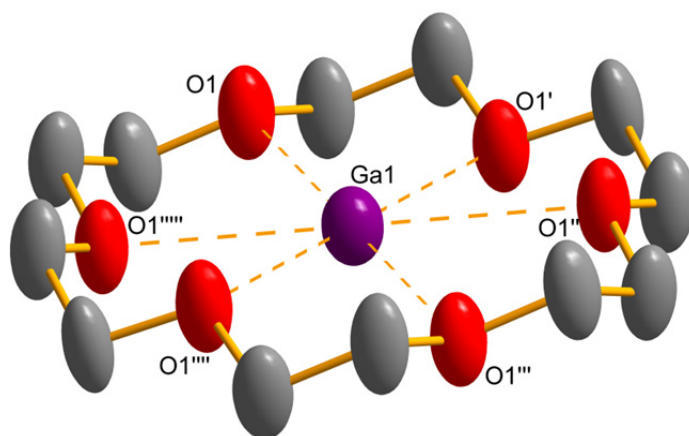


Abbildung A.7: Struktur von 7 (30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: $[\{\text{Ga}(\text{18-Krone-6})\}_2(\text{Ga}_2\text{I}_5\text{O})_2]$ (8)

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Ga}_6\text{I}_{10}\text{O}_{14}$ (DKS52)
Molare Masse [g/mol]	2247.294
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm^3]	0.134 x 0.147 x 0.514
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimension [pm]	$a = 12.581(3)$, $b = 14.710(3)$, $c = 15.574(3)$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.65(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$
V [Å^3]	2775.3(10)
Z	2
ρ (calcd.) [g/cm^3]	2.69
μ [mm^{-1}]	8.479
$F(000)$	2040
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	60.7
Refl. gemessen	19616
Refl. unabhängig	4880
Refl. beobachtet	3083
R_{int}	0.0928
Indexbereich	h k l
	-14 \rightarrow 14 17 \rightarrow 17 -18 \rightarrow 18
Daten/Parameter/Restraints	4880/244/0
Goof	0.935
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0555
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1269
Final R [alle Daten]	0.0883
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1367
max/min Restelektronendichte [$\text{e}/\text{Å}^3$]	1.772/-1.469

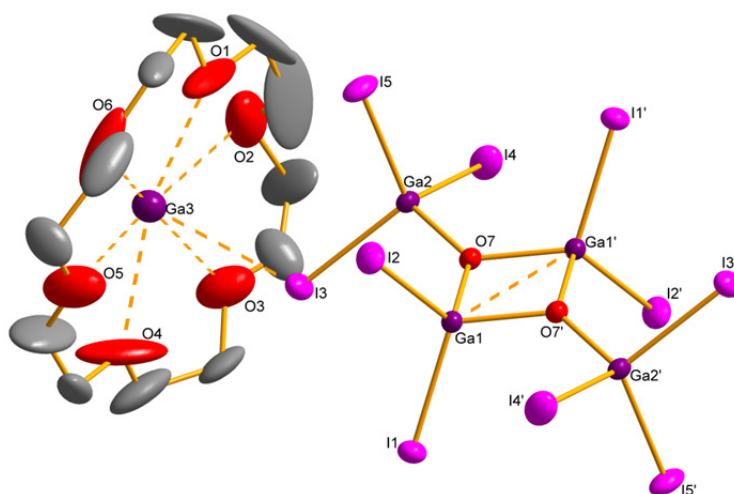


Abbildung A.8: Struktur von **8** (30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: [{Ag([18]Krone-6)(thf)₂}{Ga(OTf)₄(thf)₂}] (9)

Summenformel	C ₃₂ H ₅₆ AgF ₁₂ GaO ₂₂ S ₄ (DKS83)
Molare Masse [g/mol]	1326.60
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.415 x 0.429 x 0.454
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 13.468(3), b = 14.015(3), c = 15.775(3), α = 110.69(3)°, β = 105.10(3)°, γ = 98.02(3)°
V [Å ³]	2599.4(9)
Z	2
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.695
μ [mm ⁻¹]	1.171
F(000)	1348
2 Θ _{max} [°]	61.1
Refl. gemessen	18803
Refl. unabhängig	8586
Refl. beobachtet	6102
R _{int}	0.0925
Indexbereich	h -16→16 k -16→16 l -18→18
Daten/Parameter/Restraints	8586/649/12
Goof	2.890
Final R [$I > 2s(I)$]	0.1634
Final wR_2 [$I > 2s(I)$]	0.4429
Final R [alle Daten]	0.1969
Final wR_2 [alle Daten]	0.4478
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	4.975/-1.934

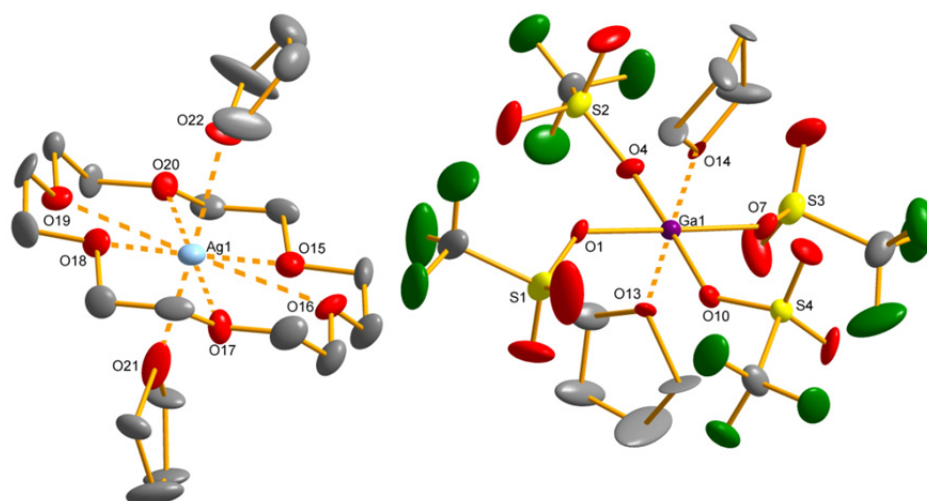


Abbildung A.9: Struktur von **9** (30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: $[\{\text{Ga}([18]\text{Krone-6})(\text{thf})_2\}\{\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{thf})_2\}]$ (10)

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{F}_{12}\text{Ga}_2\text{O}_{22}\text{S}_4$ (DKS87)
Molare Masse [g/mol]	1288.45
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm^3]	0.239 x 0.37 x 0.476
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimension [pm]	$a = 17.467(4)$, $b = 20.610(4)$, $c = 16.004(3)$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.18(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$
V [Å^3]	5214.0(18)
Z	4
ρ (calcd.) [g/cm^3]	1.641
μ [mm^{-1}]	1.309
$F(000)$	2632
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	56.4
Refl. gemessen	37470
Refl. unabhängig	8914
Refl. beobachtet	5380
R_{int}	0.0834
Indexbereich	h k l
	-20→20 -24→24 -19→19
Daten/Parameter/Restraints	8914/751/8
Goof	1.198
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0743
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1942
Final R [alle Daten]	0.1136
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.2141
max/min Restelektronendichte [$\text{e}/\text{Å}^3$]	1.147/-1.025

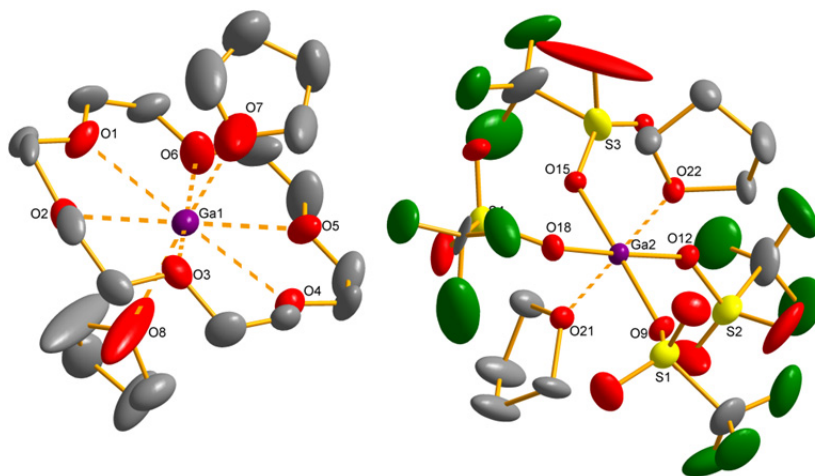


Abbildung A.10: Struktur von **10** (30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: $[\{\text{Ga}(\eta^6\text{-Tol})\}_2\{\text{Ga}(\text{OTf})_3\}_2]$ (11)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_{18}\text{Ga}_4\text{O}_{18}\text{S}_6$ (DKS37)
Molare Masse [g/mol]	1357.57
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.2 x 0.269 x 0.314
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 10.846(2), b = 10.893(2), c = 11.989(2), $\alpha = 63.18(3)^\circ$, $\beta = 88.65(3)^\circ$, $\gamma = 62.69(3)^\circ$
V [Å ³]	1092.7(4)
Z	1
ρ (calcd.)[g/cm ³]	2.063
μ [mm ⁻¹]	2.868
F(000)	662.0
$2\Theta_{\text{max}}$ [°]	61.1
Refl. gemessen	7905
Refl. unabhängig	3612
Refl. beobachtet	2104
R_{int}	0.1032
Indexbereich	h -12→12 k -12→12 l -14→14
Daten/Parameter/Restraints	3612/298/0
GooF	1.053
Final R [$I > 2s(I)$]	0.1220
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.3008
Final R [alle Daten]	0.1604
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.3249
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	4.582/-0.990

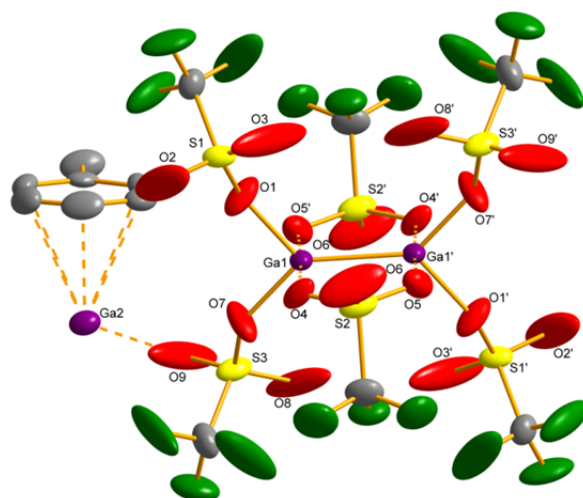


Abbildung A.11: Struktur von 11 (30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Verbindung: [(Li₄I)₂(C₁₀H₂₀O₆)₃] (12)

Summenformel	C ₃₀ H ₆₀ I ₂ Li ₈ O ₁₈ (DKS68)
Molare Masse [g/mol]	1018.1
Kristallsystem	rhombisch
Kristallgröße [mm ³]	0.107 x 0.109 x 0.255
Temperatur [K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monochromator)
Raumgruppe	Pbcn
Zelldimension [pm]	a = 12.656(3), b = 17.444(4), c = 20.374(4), $\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$
V [Å ³]	4497.9(16)
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.503
μ [mm ⁻¹]	1.463
F(000)	2056
2 Θ _{max} [°]	61.1
Refl. gemessen	30744
Refl. unabhängig	3959
Refl. beobachtet	1451
R_{int}	0.1476
Indexbereich	h -15→15 k -20→20 l -24→24
Daten/Parameter/Restraints	3959/262/0
Goof	0.659
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0428
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0813
Final R [alle Daten]	0.1286
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0961
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.688/-0.424

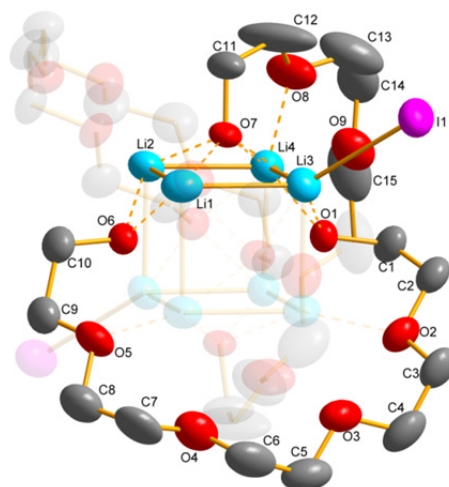


Abbildung A.12: Struktur von **12** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Symmetrieäquivalente Atome und Bindungen sind der Übersichtlichkeit halber transparent dargestellt.

Literaturverzeichnis

- 1 Mendelejew, D.I., *J. Russ. Ges.* **1869**, 76, 10.
- 2 Boisbaudran, P.E.L., *Ann. d. Phys* **1876**, 649-650.
- 3 Marago, O.M.; Fazio, B.; Gucciardi, P.G.; Arimondo, E., *Appl. Phys. B* **2003**, 77, 809-815.
- 4 Boisbaudran, P.E.L., *Compte rendu* **1875**, 493, 1103.
- 5 Boisbaudran, P.E.L., *Ann. Chim. Phys.* **1877**, 5, 100.
- 6 Boisbaudran, P.E.L., *Chem. N.* **1877**, 35, 148.
- 7 Hollemann, A.F.; Wiberg, E., *Walter de Gruyter* 102, 1179.
- 8 Preston-Thomas, H., *Metrologia* **1990**, 27, 3-10.
- 9 Jander; Blasius, *Hirzel* **2002**, 15, 431.
- 10 Akitt, J.W., *Ann. Rep. NMR Spec.* **1972**, 5(A), 465-556.
- 11 *MetalBulletinResearch* **September 2012**, Gallium prices hold steady in China, 1.
- 12 *U.S. Geological Survey* **January 2012**, Mineral Commodity Summeries, 58-59.
- 13 *U.S. Geological Survey* **January 2008**, Mineral Commodity Summeries, 64-65.
- 14 Angerer, E.; Erdmann, L.; Marscheider-Weidemann, F.; Scharp, M.; Lüllmann, A.; Handke, V.; Marwede, M., *Fraunhofer-Institut* **2009**, *ISI-Schriftenreihe Innovationspotentiale*, 401.
- 15 *Thieme Römpp Onl. Chemistry*, V.3.27.
- 16 Downs, A.J., *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium* **1993**, Blackie Academic Press.
- 17 Cotton, F.A.; Wilkinson, G., *Anorg. Chem. 4. Aufl.* **1982**, Verlag Chemie, 352-254.
- 18 Schnöckel, H.; Schnepf, A., *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 47, 235-281.
- 19 Dohmeier, C.; Loos, D.; Schnöckel, H., *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141-161.
- 20 Loos, D.; Schnöckel, H.; Fenske, D., *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1124-1125.
- 21 Doriat, C.U.; Friesen, M.; Baum, E.; Ecker, A.; Schnöckel, H., *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2057.
- 22 Beamish, J.C.; Small, R.L.H.; Worrall, I.J., *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 220-223.
- 23 Corbett, J.D.; McMullan, R.K., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4217-4219.
- 24 Gerlach, G.; Höhnle, W.; Simon, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 86, 7.
- 25 Green, M.L.H.; Mountford, P.; Smout, G.J.; Speel, S.R., *Polyhedron* **1990**, 9, 2763-2765.
- 26 Coban, S., *Diplomarbeit* **1999**, Universität Karlsruhe.
- 27 Linti, G.; Köstler, W.; Kehrwald, M.; Rodig, A.; Blank, T.; Wiberg, N., *Organomet.* **2001**, 20, 860-867.
- 28 Baker, R.J.; Jones, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 1341-1348.
- 29 Schnepf, A.; Doriat, C.; Möllhausen, E.; Schnöckel, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2111.
- 30 Baker, Robert J.; Bettentrup, H.; Jones, C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 2446-2451.
- 31 Jones, C.; Waugh, M., *Dalton Trans.* **2004**, 1971-1979.
- 32 Baker, R.J.; Jones, C.; Kloth, M.; Mills, D.P., *New J. Chem.* **2004**, 28, 207-213.
- 33 Baker, R.J.; Farley, R.D.; Jones, C.; Mills, D.P.; Kloth, M.; Murphy, D.M., *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2972-2982.
- 34 Jones, C.; Baker, R.J.; Farley, R.D.; Kloth, M.; Murphy, D.M., *Dalton Trans.* **2002**, 3844-3850.
- 35 Antcliff, K.L.; Baker, R.J.; Jones, C.; Murphy, D.M.; Rose, R.P., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2098-2105.
- 36 Pott, T.; Jutzi, D.; Kaim, W.; Schoeller, W.W.; Neumann, B.; Stammer, A.; Stammer, H.-G.; Wammer, M., *Organomet.* **2002**, 21, 3169.
- 37 Schmidt, E.S.; Jockisch, A.; Schmidbaur, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9758-9759.
- 38 Anfang, S.; Grebe, J.; Möhlen, M.; Neumüller, B.; Faza, N.; Massa, W.; Magull, J.; Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1395-1400.
- 39 Stender, M.; Eichler, B.E.; Hardman, N.J.; Power, P.P.; Prust, J.; Noltemeyer, M.; Roesky, H.W., *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2794-2799.
- 40 Hardman, N.J.; Eichler, B.E.; Power, P.P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1991-1992.
- 41 Baker, R.J.; Jones, C., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1857-1869.
- 42 Seifert, A.; Scheid, D.; Linti, G.; Zessin, T., *Chem. Europ. J.* **2009**, 15, 12114-12120.
- 43 Dias, H.V.R.; Jin, W., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6546-6551.
- 44 Linti, G.; Zessin, T., *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5591-5598.
- 45 Zessin, T., *Dissertation* **2011**, Universität Heidelberg.
- 46 Jones, C.; Junk, P.C.; Kloth, M.; Proctor, K.M.; Stasch, A., *Polyhedron* **2006**, 25, 1592-1600.
- 47 Linti, G.; Köstler, W., *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2758-2560.
- 48 Linti, G.; Köstler, W.; Piotrowski, H.; Rodig, A., *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2331-2333.

- 49 Linti, G.; Çoban, S.; Rodig, A.; Sandholzer, N., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1329-1333.
- 50 Schnepf, A.; Weckert, E.; Linti, G.; Schnöckel, H., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578-3581.
- 51 Linti, G.; Çoban, S.; Dutta, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 319-323.
- 52 Linti, G.; Rodig, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 127-128.
- 53 Richards, A.F.; Brynda, M.; Power, P.P., *Organomet.* **2004**, *23*, 4009-4011.
- 54 Anandhi, U.; Sharp, P.R., *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6254-6257.
- 55 Seifert, A.; Linti, G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5080-5086.
- 56 Linti, G.; Rodig, A.; W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627(7)*, 1465-1476.
- 57 Linti, G.; Rodig, A., *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3076.
- 58 Schnepf, A.; Schnöckel, H., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682-3704.
- 59 Williams, R.E., *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210-214.
- 60 Wade, K., *Chem. Commun.* **1971**, 792-793.
- 61 Wade, K., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- 62 Rudolph, R.W., *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446.
- 63 Rudolph, R.W.; Pretzer, W.R., *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1974-1978.
- 64 Mingos, D.M.P., *Nature* **1972**, *336*, 99.
- 65 Mingos, D.M.P., *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311-319.
- 66 Baslarkrishnarajan, M.M.; Jemmis, E.D., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4516.
- 67 Jemmis, E.D.; Baslarkrishnarajan, M.M.; Pancharatna, P.D., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4313-4323.
- 68 Wang, Z.-X.; Schleyer, P.v.R., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10484-10485.
- 69 Fehlner, T.; Halet, J.F.; Saillard, J.Y., *Molecular Clusters 2007*, Cambridge University Press :Cambridge,
- 70 Linti, G.; Seifert, A., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11398 - 11404.
- 71 Bunn, N.R.; Aldridge, S.; Kays, D.L.; Coombs, N.D.; Rossin, A.; Willock, D.J.; Day, J.K.; Jones, C.; Ooi, L.-I., *Organomet.* **2005**, *24*, 5891-5900.
- 72 Coombs, N.D.; Clegg, W.; Thompson, A.L.; Willock, D.J.; Aldridge, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5449-5451.
- 73 Borovik, A.S.; Bott, S.G.; Barron, A.R., *Organomet.* **1999**, *18*, 2668-2676.
- 74 Ranu, Brindaban C., *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 2347-2356.
- 75 Chauhan, K.K.; Frost, C.G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3015-3019.
- 76 Baker, R.J.; Jones, C., *Chem. Comm.* **2003**, 390-391.
- 77 Green, S.P.; Jones, C.; Stasch, A.; Rose, R.P., *New J. Chem.* **2007**, *31*, 127-134.
- 78 Hoffmann, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 711-724.
- 79 Gemel, C.; Steinke, T.; Cokoja, M.; Kamptner, A.; Fischer, R.A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161-4176.
- 80 Fischer, R.A.; Weiß, J., *Angew. Chem.* **1999**, *113*, 589-591.
- 81 Halbherr, M.; Bollermann, T.; Gemel, C.; Fischer, R.A., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1922-1925.
- 82 Jutzi, P.; Schebaum, L.O., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 176-179.
- 83 Schenk, C.; Köppe, R.; Schnöckel, H.; Schnepf, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3669-3674.
- 84 Linti, G.; Seifert, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1312-1320.
- 85 Stephan, D.W.; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- 86 Vidovic, D.; Aldridge, S., *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 601-608.
- 87 Clegg, W.; Cope, E.K.; Edwards, A.J.; Mair, F.S., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2317-2319.
- 88 Biyikal, M.; Löhnwitz, K.; Meyer, N.; Dochnahl, M.; Roesky, P.W.; Blechert, S., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1070-1081.
- 89 Mindiola, D.J., *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6314-6316.
- 90 Melzer, M.M.; Mossin, S.; Dai, X.; Bartell, A.M.; Kapoor, P.; Meyer, K.; Warren, T.H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 904-907.
- 91 Bourget-Merle, L.; Lappert, M.F.; Severn, J.R., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031-3066.
- 92 Xue, M.; Jiao, R.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4110-4118.
- 93 Ittel, S.D.; Johnson, L.K.; Brookhart, M., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1204.
- 94 Feldman, J.; McLain, S.J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W.J.; Calabrese, J.C.; Arthur, S.D., *Organomet.* **1997**, *16*, 1514-1516.
- 95 Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- 96 Azoulay, J.D.; Rojas, R.S.; Serrano, A.V.; Ohtaki, H.; Galland, G.B.; Wu, G.; Bazan, G.C., *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 1109-1112.
- 97 Cui, C.; Roesky, H.W.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M.; Hao, H.; Cimpoesu, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274-4276.
- 98 Hill, M.S.; Hitchcock, P.B., *Chem. Comm.* **2004**, 1818-1819.
- 99 Hill, M.S.; Hitchcock, P.B.; Pongtavornpinyo, R., *Dalton Trans.* **2005**, 273-277.

- 100 Scholl, M.; Trnka, T.M.; Morgan, J.P.; Grubbs, R.H., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250.
- 101 Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C.W.; Grubbs, R.H., *Org. Lett.* **1999**, *1*(6), 953-956.
- 102 Fischer, R.A.; Weiß, J., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002-3022.
- 103 Hardman, N.J.; Wright, R.J.; Phillips, A.D.; Power, P.P., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667-2679.
- 104 Seifert, A., *Dissertation* **2008**, Heidelberg.
- 105 Kenward, A.L.; Piers, W.E., *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38-41.
- 106 Frey, G.D.; Lavallo, V.; Donnadiou, B.; Schoeller, W.W.; Bertrand, G., *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- 107 Zhu, Z.; Wang, X.; Peng, Y.; Lei, H.; Fettinger, J.C.; Rivard, E.; Power, P.P., *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2031-2034.
- 108 Bent, H.A., *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616-624.
- 109 Bent, H.A., *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.
- 110 Linti, G.; Schnöckel, H., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 285-319.
- 111 Heinzmann, R.; Ahlrichs, R., *Theoret. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33-45.
- 112 Duan, T.; Schnöckel, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2622-2626.
- 113 Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- 114 Selinger, A., *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **1990**, *94*, 205-205.
- 115 Dange, D.; Choong, S.L.; Schenk, C.; Stasch, A.; Jones, C., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9304-9315.
- 116 Uhl, W.; Layh, M.; Hildenbrand, T., *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289-300.
- 117 Linti, G.; Köstler, W., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 593-595.
- 118 He, X.; Bartlett, R.A.; Olmstead, M.M.; Ruhlandt-Senge, K.; Sturgeon, B.E.; Power, P.P., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761-762.
- 119 Schluter, R.D.; Cowley, A.H.; Atwood, D.A.; Jones, R.A.; Bond, M.R.; Carrano, C.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070-2071.
- 120 Linti, G.; Frey, R.; Schmidt, M., *Z. Naturforsch. Teil B* **1994**, *49b*, 958-962.
- 121 Uhl, W.; Ei-Hamdan, A.; Geiseler, G.; Harms, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 821-828.
- 122 Wiberg, N.; Blank, T.; Westerhausen, M.; Schneiderbauer, S.; Schnöckel, H.; Krossing, I.; Schnepf, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 351.
- 123 Cowley, A.H.; Decken, A.; Olazabal, C.A., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 271-273.
- 124 Hardman, N.J.; Wright, R.J.; Phillips, A.D.; Power, P.P., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2966-2968.
- 125 Nogai, S.D.; Schmidbaur, H., *Organometallics* **2004**, *23*, 5877-5880.
- 126 Beamish, J.C.; Boardman, A.; Worrall, I.J., *Polyhedron* **1991**, *10*, 95-99.
- 127 Rickard, C.E.F.; Taylor, M.J.; Kilner, M., *Acta Cryst. Sect. C* **1999**, *55*, 1215-1216.
- 128 Nogai, S.; Schmidbaur, H., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4770-4774.
- 129 Beagley, B.; Godfrey, S.M.; Kelly, K.J.; Kungwankunakorn, S.; McAuliffe, C.A.; Pritchard, R.G., *Chem. Comm.* **1996**, 2179-2180.
- 130 Khan, M.A.; Tuck, D.G.; Taylor, M.J.; Rogers, D.A., *J. Chem. Cryst.* **1986**, *16*, 895-905.
- 131 Mocker, M.; Robl, C.; Schnöckel, H., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 946-948.
- 132 Trinh, C.; Bodensteiner, M.; Virovets, A.V.; Peresykina, E.V.; Scheer, M.; Matveev, S.M.; Timoshkin, A.Y., *Polyhedron* **2010**, *29*, 414-424.
- 133 Schnepf, A.; Köppe, R.; Weckert, W.; Schnöckel, H., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1977-1981.
- 134 Tian, X.; Pape, T.; Mitzel, N.W., *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1524-1531.
- 135 Schmidbaur, H.; Thewalt, U.; Zafiroopoulos, T., *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 60-61.
- 136 Schmidbaur, H., *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893-904.
- 137 Schmidbaur, H.; Thewalt, U.; Zafiroopoulos, T., *Organometallics* **1983**, *2*, 1550-1554.
- 138 Uson-Finkenzeller, M.; Bublak, W.; Huber, B.; Mueller, G.; Schmidbaur, H., *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41B*, 346-350.
- 139 Schmidbaur, H.; Bublak, W.; Huber, B.; Mueller, G., *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1742-1747.
- 140 Schmidbaur, H.; Bublak, W.; Huber, B.; Mueller, G., *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 147-150.
- 141 Schmidbaur, H.; Nowak, R.; Bublak, W.; Burkert, P.; Huber, B.; Mueller, G., *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 553-556.
- 142 Schmidbaur, H.; Hager, R.; Huber, B.; Mueller, G., *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 354-356.
- 143 Schmidbaur, H.; Nowak, R.; Huber, B.; Mueller, G., *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1447-1452.
- 144 Schmidbaur, H.; Nowak, R.; Huber, B.; Müller, G., *Polyhedron* **1990**, *9*, 283-287.
- 145 Buchin, B.; Gemel, C.; Cadenbach, T.; Schmid, R.; Fischer, R.A., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1074-1076.
- 146 Gorlov, M.; Kloo, L., *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1564-1576.
- 147 Kunze, A.; Gleiter, R.; Bethke, S.; Rominger, F., *Organometallics* **2006**, *25*, 4787-4791.
- 148 Andrews, C.G.; Macdonald, C.L.B., *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7619-7622.
- 149 Shannon, R., *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751-767.

- 150 Pedersen, C.J., *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1988**, *6*, 337-350.
- 151 Coombs, N.D.; Aldridge, S.; Stasch, A., *Analytical Sciences* **2007**, *23*, x57-x58.
- 152 Pedersen, C.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- 153 Uhl, W.; Hiller, W.; Layh, M.; Schwarz, W., *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378-1380.
- 154 Linti, G., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107-113.
- 155 Beachley Jr., O.T.; Blom, R.; Churchill, M.R.; Faegri, J., K.; Fettinger, J.C.; Pazik, J.C.; Victoriano, L., *Organometallics* **1989**, *8*, 346-356.
- 156 Macdonald, C.L.B.; Corrente, A.M.; Andrews, C.G.; Taylor, A.; Ellis, B.D., *Chem. Commun.* **2004**, 250-251.
- 157 Bühler, M.; Linti, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 2453-2460.
- 158 Wiberg, N.; Amelunxen, K.; Nöth, H.; Schmidt, M.; Schwenk, H., *Angew. Chem.* **1996**, *108-110*, 110.
- 159 Wiberg, N.; Blank, T.; Purath, A.; Stoesser, G.; Schnöckel, H., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745.
- 160 Wiberg, N.; Blank, T.; Nöth, H.; Ponikwar, W., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887.
- 161 Eichler, B.E.; Hardman, N.J.; Power, P.P., *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 391-393.
- 162 Keys, A.; Barbarich, T.J.; Bott, S.G.; Barron, A.R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 577-588.
- 163 Slattery, J.M.; Higelin, A.; Bayer, T.; Krossing, I., *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 3297-3301.
- 164 Schmidbaur, H.; Zafiroopoulos, T.; Bublak, W.; Burkert, P.; Köhler, F.H., *Z. Naturforsch. A* **1985**, *41*, 315-318.
- 165 Thewalt, U.; Zafiroopoulos, T.; Schmidbaur, H., *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1642-1646.
- 166 Otero, A.; Fernandez-Baeza, J.; Antinolo, A.; Tejada, J.; Lara-Sanchez, A.; Sanchez-Barba, L.F.; Lopez-Solera, I.; Rodriguez, A.M., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1760-1770.
- 167 Neumann, C.; Schulz, A.; Seifert, T.; Storch, W.; Vosteen, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1040-1045.
- 168 Treutler, O.; Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- 169 Eichkorn, K.; Treutler, O.; Oehm, H.; Haeser, M.; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- 170 *Complexes of Bulky β -Diketiminato Ligands* **2010**, *Inorg. Synth.* *35*, 1-55.