

Synthese und Strukturen verschiedener neuer
Galliumsilyle und eines Hexagallans mit
Hilfe maßgeschneiderter Silanide

INAUGURAL – DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Stella Çoban
aus Kämpfelbach-Ersingen

2004

INAUGURAL – DISSERTATION

Zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

Der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Stella Çoban

aus Kämpfelbach-Ersingen

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 2004

Eidesstattliche Erklärung gemäß §7(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 und 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.

Walzbachtal, den 30.07.2004

Stella Çoban

Synthese und Strukturen verschiedener neuer
Galliumsilyle und eines Hexagallans mit
Hilfe maßgeschneiderter Silanide

Gutachter: Prof. Dr. Gerald Linti

Prof. Dr. Lutz Gade

Inhaltsübersicht

Durch die Reaktion der Silanide Tris(trimethylsilyl)silylkalium und {Methylbis(trimethylsilyl)silyl}lithium mit niedervalenten Galliumhalogeniden konnten die dreiwertigen Galliumsilanide $\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}_3$, $[\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}_3\text{I}]^-$ sowie das Hexagallan $[\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}_6]$ isoliert werden. Die Stabilisierung dieses hexameren Gallium(I)silanids wurde durch die Verwendung der maßgeschneiderten Silanide erst ermöglicht. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt für den Hexagallan-Cluster eine Jahn-Teller-verzerrte oktaedrische Struktur auf. Mit nur sechs Gerüstelektronenpaaren wäre nach dem Wade-Mingos-Konzept auch ein überkappter trigonal-bipyramidaler Cluster zu erwarten gewesen.

Weiterhin konnte das Galloxan $[\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}\text{O}]_6$ das als oxidierte Form des o. g. Hexagallans, in einer sog. „Trommelstruktur“ vorliegt, sowie eine weitere käfigartige Galliumoxoverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGa}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{K}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Natrium/Gallium-Oligosiloxane, die ebenfalls komplexe, käfigartige Strukturen aufweisen, konnten ebenfalls dargestellt werden.

Abstract

From the reaction of the silanides tris(trimethylsilyl)silylpotassium and {methylbis(trimethylsilyl)silyl}lithium with low valent gallium halides the trivalent galliumsilanides $\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}_3$, $[\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}_3\text{I}]^-$ as well as the hexagallane $[\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}_6]$ could be isolated. The stabilisation of this hexameric gallium(I)silanide was only possible by the use of the tailor-made silanides. The X-ray crystallography of the hexagallane cluster shows a Jahn-Teller-distorted octahedral structure. With only six electron pairs, by the Wade-Mingos-concept a capped trigonal-bipyramidal cluster could have been expected

Furthermore, the galloxane $[\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}\text{O}]_6$, which is understood as the completely oxidized hexagallane, mentioned above, forms a so called “drum-structure”. This, as well as another cage-like oxogallane $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGa}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{K}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ have been characterized by X-ray crystallography. Sodium/gallium-oligosiloxanes, which are also showing complex, cage-like structures, could be synthesized, too.

Für Sappho und Xenia

Die vorliegende Arbeit wurde vom Februar 2000 bis August 2004 am Anorganisch Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gerald Linti durchgeführt.

Zu allererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Gerald Linti ganz herzlich bedanken. Sowohl sein in mich gesetztes Vertrauen, als auch sein stetes Interesse am Gelingen dieser Arbeit und die wissenschaftlichen Freiheiten die er mir gewährte, ermöglichten es mir, diese Arbeit mit viel Freude durchzuführen und zu beenden. Dank der von ihm gelösten Kristallstrukturen und quantenmechanischen Berechnungen war eine Interpretation der Forschungsergebnisse erst möglich.

Des weiteren gilt mein Dank meinen Laborkollegen Dr. Wolfgang Köstler, Dr. Alexander Rodig, Dr. Guangming Li, Dr. Dimple Dutta, Holger Prestor und Martina Bühler, die durch das freundliche Arbeitsklima in unserem kleinen Arbeitskreis, durch manch guten Tip und auch durch moralische Unterstützung zum Gelingen meiner Arbeit beitrugen.

Philipp Butzug danke ich für das „zur Hand gehen“ bei all den vielen Routinearbeiten die im Laufe der Zeit so anfallen, Karin Stelzer und Marlies von Schönebeck-Schilli für die vielen Tipps und die Hilfe bei allen kleinen und großen Problemen.

Dank schulde ich auch Herrn Prof. Schnöckel vom Anorganisch Chemischen Institut der Universität Karlsruhe für die Überlassung von Meßzeiten am Diffraktometer und Frau Dr. Elke Baum, die die Messung durchführte.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Thomas Oeser vom Organisch Chemischen Institut der Universität Heidelberg für die Messung und Kristallstrukturanalyse zweier Strukturen.

Vielen Dank auch denjenigen, die wissentlich oder unwissentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und die ich hier nicht namentlich erwähnt habe.

Schließlich danke ich noch ganz besonders meinen Eltern, die mir durch ihren Beistand über einige sehr schwierige Phasen hinweggeholfen haben und meinen Töchtern Sappho und Xenia, die sehr viel Geduld mit mir hatten.

Synthese und Strukturen verschiedener neuer Galliumsilanide und eines Hexagallans mit Hilfe maßgeschneiderter Silanide

1. Einleitung	4
1.1. Die Entwicklung in der Chemie der Galliumcluster	4
1.2. Heteronucleare Cluster – Oxy- und Siloxanverbindungen des Galliums	8
1.3. Konzepte zur Beschreibung von Hauptgruppen-Element-Clustern	12
1.4. Zielsetzungen dieser Arbeit	14
2. Synthese sperriger, maßgeschneiderter Silanide	15
2.1. Einleitung	15
2.2. Synthesen von Kaliumtris(trimethylsilyl)silaniden	19
2.2.1. Reaktionen	19
2.2.2. NMR – spektroskopische Charakterisierung von 27 und 29	19
2.2.3. Röntgenographische Charakterisierung von 27 und 29	21
2.3. Synthese von Methyl(bistrimethylsilyl)silyllithium 28	30
2.3.1. Reaktionen	30
2.3.2. NMR – spektroskopische Charakterisierung von 28	31
2.3.3. Röntgenographische Charakterisierung von 28	32
3. Reaktionen verschiedener Galliumsilanide	34
3.1. Einleitung	34
3.2. Die Umsetzung mit Chrompentacarbonyl	37
3.2.1. Reaktionen	37
3.2.2. Röntgenographische Charakterisierung von 40	37
3.2.3. NMR – spektroskopische Charakterisierung von 40	39
3.3. Die Umsetzung mit Natrium	41
3.3.1. Reaktionen	41
3.3.2. Röntgenographische Charakterisierung von 44	43
3.3.3. Röntgenographische Charakterisierung von 45	46
3.3.4. NMR – spektroskopische Charakterisierung von 45	53

4. Reaktionen von Galliumhalogeniden mit Kaliumtris(trimethylsilyl)silan 27	54
4.1. Einleitung	54
4.2. Synthese von 49	55
4.2.1. Reaktionen	55
4.2.2. NMR – spektroskopische Charakterisierung von 49	56
4.2.3. Röntgenographische Charakterisierung von 49	57
5. Reaktionen von Galliumhalogeniden mit Methyl(bis(trimethylsilyl)- silyllithium 28	62
5.1. Einleitung	62
5.2. Umsetzung von tmp_2GaCl mit 28	64
5.2.1. Reaktionen	64
5.2.2. NMR – spektroskopische Charakterisierung von 56	65
5.2.3. Röntgenographische Charakterisierung von 56	66
5.3. Umsetzungen von 28 mit „Gal“ – Darstellung eines Hexagallans	70
5.3.1. Reaktionen	70
5.3.2. Charakterisierung von 63	71
Röntgenographische Charakterisierung	71
5.3.3. Charakterisierung von 66	72
Röntgenographische Charakterisierung von 66	72
NMR-spektroskopische Charakterisierung von 66	76
5.3.4. Charakterisierung von 65	76
Röntgenographische Charakterisierung von 65	76
NMR-spektroskopische Charakterisierung von 65	78
5.3.5. Charakterisierung von 60	79
Röntgenographische Charakterisierung von 60	79
NMR-spektroskopische Charakterisierung von 60	82
5.3.6. Charakterisierung von 61	83
Röntgenographische Charakterisierung von 61	83
NMR-spektroskopische Charakterisierung von 61	86

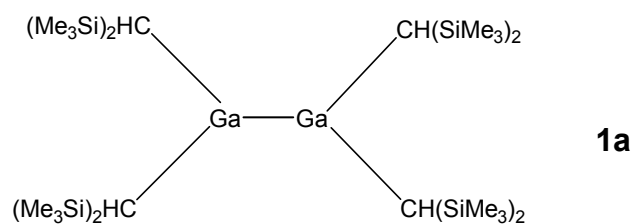
5.3.7.	Charakterisierung von 62	87
	Röntgenographische Charakterisierung von 62	87
	NMR-Spektroskopische Charakterisierung von 62	94
	Massenspektroskopische Charakterisierung von 62	95
6.	Zusammenfassung der Ergebnisse	100
7.	Experimenteller Teil	105
7.1.	Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysenmethoden	105
7.2.	Beschreibung der Versuche	107
7.2.1.	Versuche zu Kapitel 1	107
7.2.2.	Versuche zu Kapitel 2	109
7.2.3.	Versuche zu Kapitel 3	111
7.2.4.	Versuche zu Kapitel 4	112
8.	Literaturliste	116
9.	Anhang mit Tabellen und Nummerierung der Verbindungen	120
10.	Publikationen	161

Kapitel 1

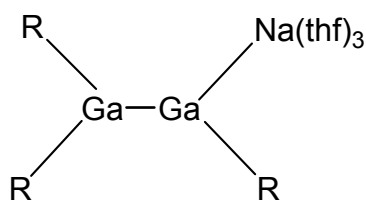
Einleitung

1.1. Die Entwicklung in der Chemie der Galliumcluster

Die Chemie der Galliumcluster ist eine noch sehr „junge“ Chemie. Vor gerade einmal 14 Jahren wurden die ersten Moleküle mit 2c2e-Gallium-Gallium-Bindungen, wie das $\text{Ga}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ **1a** synthetisiert. [1, 2]



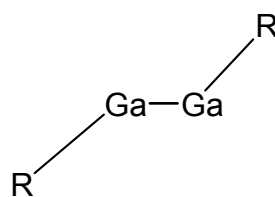
Inzwischen konnten weitere Di- und Trigallane, wie z. B. **2**^[3] **3**^[4] und **4**^[5], dargestellt und charakterisiert werden. Hierbei werden, auch abhängig von den verwendeten, stabilisierenden Substituenten, große Unterschiede in den Gallium-Gallium-Bindungslängen beobachtet.



238 pm

R = Si(*t*Bu)₃

2

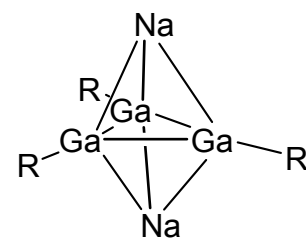


263 pm

R = 2,6-Dipp-C₆H₃

Dipp = 2,6-*i*Pr₂-C₆H₃

3

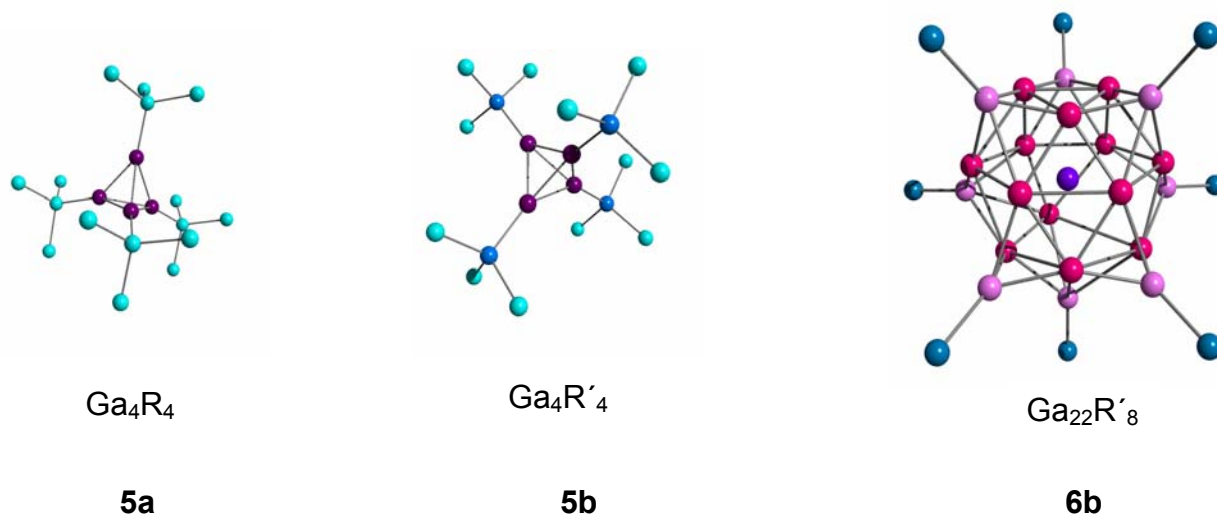


244 pm

R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂

4

Inzwischen sind auch viele metallreichere Galliumverbindungen mit mehr als nur einer Metall-Metall-Bindung bekannt, wobei einige der Verbindungen wie beispielsweise der Ga₄-Tetraeder **5a**^[6] und **5b**^[7] oder die Ga₂₂-Verbindung **6b**^[7] mit verschiedenen Substituenten (Tab.1-1) dargestellt werden konnten (Abb.1-1).



R = Si(SiMe₃)₃

R' = Ge(SiMe₃)₃

Abbildung 1-1: Zwei Gallium-Tetraeder mit verschiedenen Substituenten; einer der dargestellten Ga₂₂-Cluster (hier mit R' = Ge(SiMe₃)₃)

Tabelle 1-1: Ga₄ und Ga₂₂-Verbindungen mit verschiedenen Substituenten^[8].

Ga ₄	5	Substituent	Ga ₂₂	6
Ga ₄ R ₄	5a	Si(SiMe ₃) ₃	Ga ₂₂ R ₈	6a
Ga ₄ R' ₄	5b	Ge(SiMe ₃) ₃	Ga ₂₂ R' ₈	6b
Ga ₄ R* ₄	5c	Si(CMe ₃) ₃	Ga ₂₂ R* ₈	6c
Ga ₄ R ¹ ₄	5d	C(SiMe ₃) ₃		
Ga ₄ R ² ₄	5e	C(SiMe ₂ Et) ₃		

Andere Cluster-Verbindungen des Galliums konnten hingegen nur mit einem ganz bestimmten Substituenten dargestellt werden, wie beispielsweise Ga₁₉[C(SiMe₃)₃]₆⁻ [9] **7** oder Ga₂₆[Si(SiMe₃)₃]₈²⁻ [10] **8**.

Die Substituenten haben in allen Cluster-Verbindungen die Aufgabe, den metallreichen Kern zu schützen und zu stabilisieren. Zudem sollten sie die Kristallisation der Verbindung fördern und somit die Bestimmung von strukturellen und physikalischen Daten der Verbindung ermöglichen.

So ist es mit Hilfe der unterschiedlichsten Substituenten gelungen, eine Art Landkarte der Gallium-Cluster-Verbindungen zu skizzieren, in der neben den einfachen Di- und Tri-Gallium-Verbindungen nun Ga_4 , Ga_6 , Ga_8 , Ga_9 , Ga_{10} , Ga_{12} , Ga_{13} , Ga_{18} , Ga_{19} , Ga_{22} , Ga_{26} und Ga_{84} Cluster-Verbindungen zu finden sind (Abb.1-2).

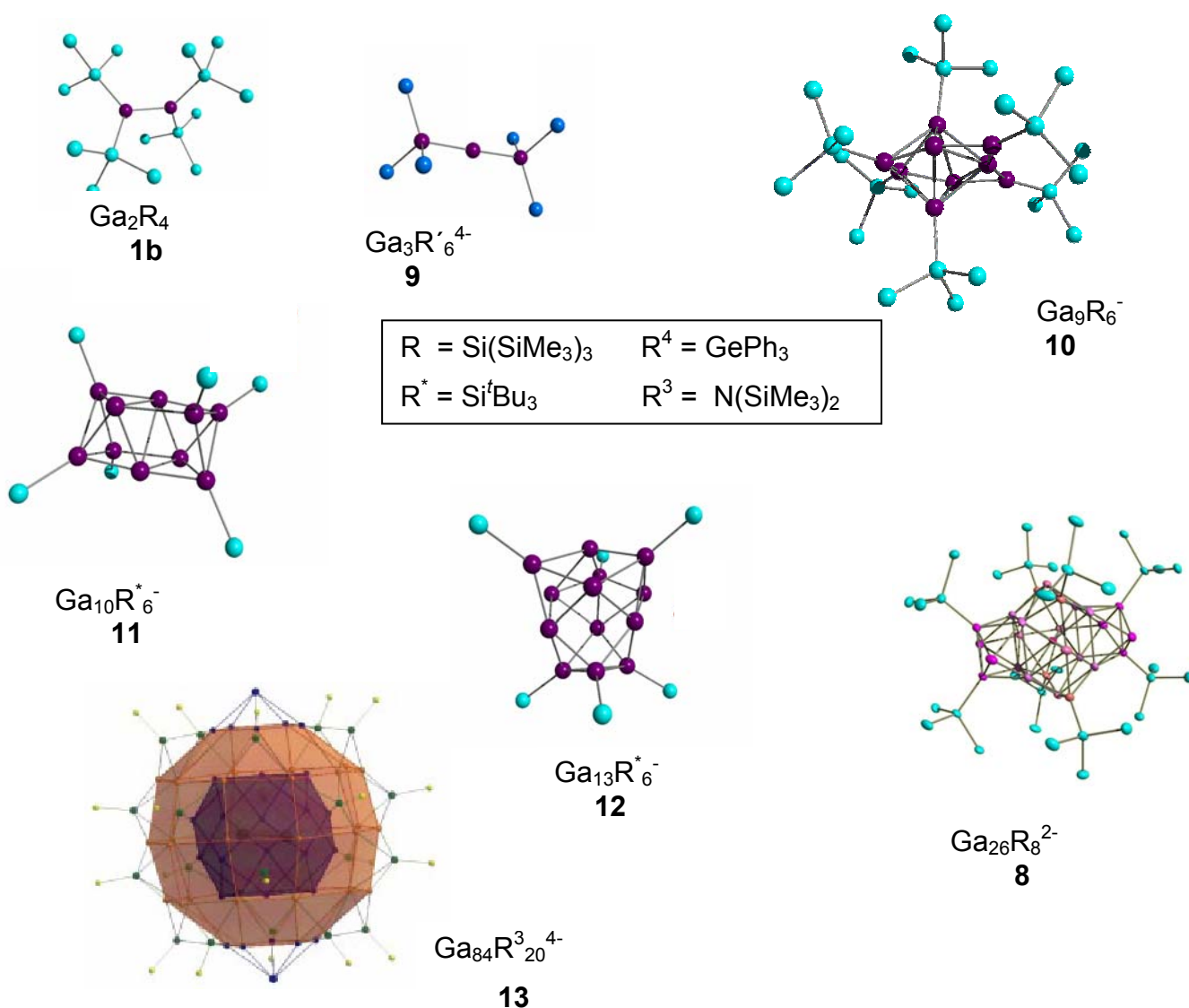


Abbildung 1-2: Einige Beispiele für die vielfältigen Strukturen von Gallium-Cluster-Verbindungen

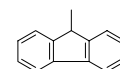
1b[11] **9**[12] **10**[13] **11**[6] **12**[6] **13**[14]

Generell können zwei verschiedene Typen von Clustern unterschieden werden. Zum einen findet man Boran-analoge Cluster des Typs $[E_nR_n]^{x-}$ (mit $x = 0, 1, 2$), zum anderen können so genannte metalloide bzw. metallreiche Cluster-Verbindungen des Typs $E_nR_{(m<n)}$ synthetisiert werden. In Tab. 1-2 sind die bisher bekannten Gallium-Cluster-Verbindungen nach Typ und Anzahl der Gallium-Atome geordnet aufgeführt [8].

Tabelle 1-2: Gallium-Cluster-Verbindungen mit $n>3$ nach Typ und Anzahl der Gallium-Atome geordnet.

n	Typ $[E_nR_n]^{x-}$	Substituenten	Typ $E_nR_{m<n}$	Substituenten
4	Ga_4R_4	Si(SiMe ₃) ₃ Ge(SiMe ₃) ₃ Si(CMe ₃) ₃ C(SiMe ₃) ₃ C(SiMe ₂ Et) ₃		
6	$(Ga_6R_6)^{(1)}$	cp*)		
8	$Ga_8R_8^{2-}$	fluorenyl	Ga_8R_6 $Ga_8R_6^{2-}$	Si <i>t</i> Bu ₃ C(SiMe ₃) ₃ Si <i>t</i> Bu ₃
9	Ga_9R_9	CMe ₃	$Ga_9R_6^-$	Si(SiMe ₃) ₃
10			$Ga_{10}R_6$ $Ga_{10}R_6^-$	Si(SiMe ₃) ₃ Si <i>t</i> Bu ₃
12			$Ga_{12}R_{10}^{2-}$	fluorenyl
13			$Ga_{13}R_6^-$	Si(SiMe ₃) ₃ Si <i>t</i> Bu ₃
18			$Ga_{18}R_8$	Si <i>t</i> Bu ₃
19			$Ga_{19}R_6^-$	C(SiMe ₃) ₃
22			$Ga_{22}R_8$ $Ga_{22}R_{10}^{2-}$	Si <i>t</i> Bu ₃ Si(SiMe ₃) ₃ Ge(SiMe ₃) ₃ N(SiMe ₃) ₂
26			$Ga_{26}R_8^{2-}$	Si(SiMe ₃) ₃
84			$Ga_{84}R_{20}^{4-}$	N(SiMe ₃) ₂

fluorenyl =



(1) Aufgrund der großen Ga-Ga-Abstände (> 400 pm) kann in dieser Verbindung nicht von Metall-Metall-Wechselwirkungen gesprochen werden.

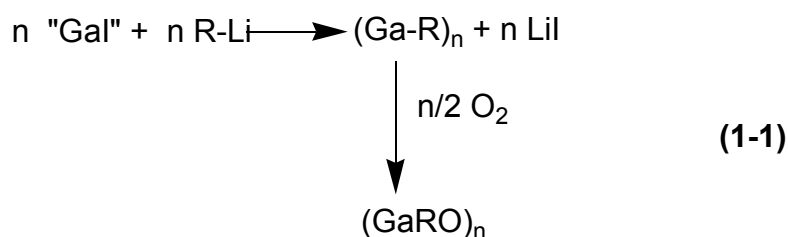
Eine weitere, erst kürzlich charakterisierte Verbindung, die sich jedoch keiner der beiden Typen zuordnen lässt ist $\text{Ga}_6\text{R}_8^{2-}$ mit $\text{R} = \text{SiPh}_2\text{Me}$ [15]

Der Großteil der bislang synthetisierten Gallium-Cluster-Verbindungen wurde mit Hilfe von sterisch anspruchsvollen und weitestgehend symmetrischen Substituenten erhalten. Die für die Borane geltenden Regeln wurden inzwischen nicht nur auf die Boran-ähnlichen Cluster-Verbindungen übertragen, sondern auch so erweitert, dass auch die kleineren metalloiden Gallium-Cluster damit beschrieben werden können. Zusätzliche Konzepte wurden zur Beschreibung der größeren Cluster-Moleküle entwickelt und teilweise war die Zuordnung zu verschiedenen Modifikationen des elementaren Galliums möglich.

Trotzdem ist es zum tieferen Verständnis der schweren Gruppe 13 Elementcluster notwendig große Anstrengungen in der experimentellen Chemie zu unternehmen, um so viele Lücken wie möglich auf der Landkarte der Gallium-Cluster-Verbindungen zu schließen, wobei jeder weitere Vertreter dieser sehr empfindlichen und experimentell sehr aufwendig zu synthetisierenden Verbindungsklasse dazu beiträgt, die Natur der Bindung in diesen Gallium-Cluster-Verbindungen etwas besser zu verstehen.

1.2. Heteronucleare Cluster – Oxy- und Siloxanverbindungen des Galliums

Einhergehend mit der Entwicklung in der Clusterchemie des Galliums konnten auch einige interessante Oxy- und Siloxanverbindungen des Galliums charakterisiert werden. Diese entstehen beispielsweise durch die vollständige Oxidation der sehr luft- und hydrolyseempfindlichen Clusterverbindungen (Gl. 1-1)



Ausgehend von verschiedenen Tetragallanen konnten so Heterocubane **14** (Abb. 1-3) mit unterschiedlichen Substituenten dargestellt werden.

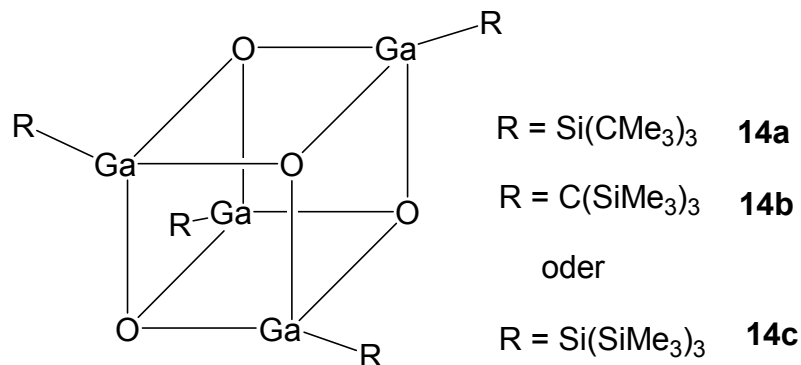
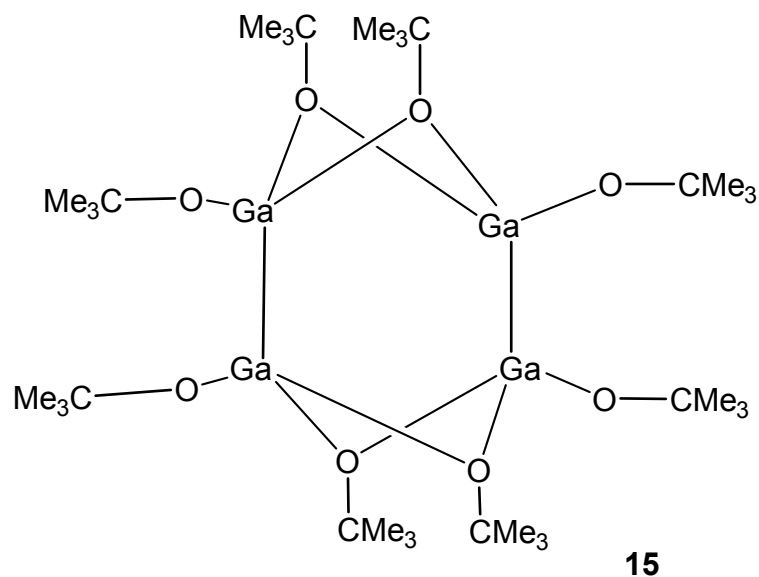


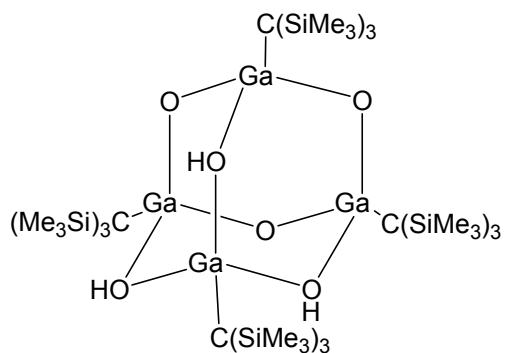
Abbildung 1-3: Struktur der Heterocubane **14a**^[16, 17] **14b**^[18] und **14c**^[19]

Eine weitere, nicht weniger interessante Verbindung ist das Alkoxygallium(II)desiuat **15**^[20], welches durch die Reaktion von Digalliumtetrachlorid mit Kalium*tert.*butanolat erhalten wird.

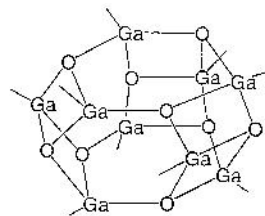


Im Gegensatz zu den Verbindungen **14a** und **14b** bleibt hier die Gallium-Gallium-Bindung erhalten. Insgesamt kann **15** als *tert.*butoxy-verbrücktes Dimer von Tetraalkoxydigallan angesehen werden.

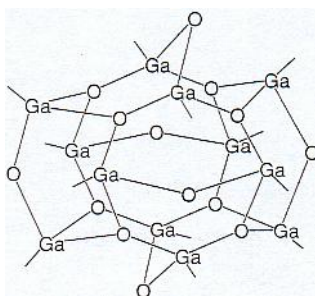
Neben den Galliumoxoverbindungen konnten auch einige, meist netz- oder käfigartig aufgebaute Oxohydroxy-Verbindungen (Abb. 1-4) charakterisiert werden.



16



17

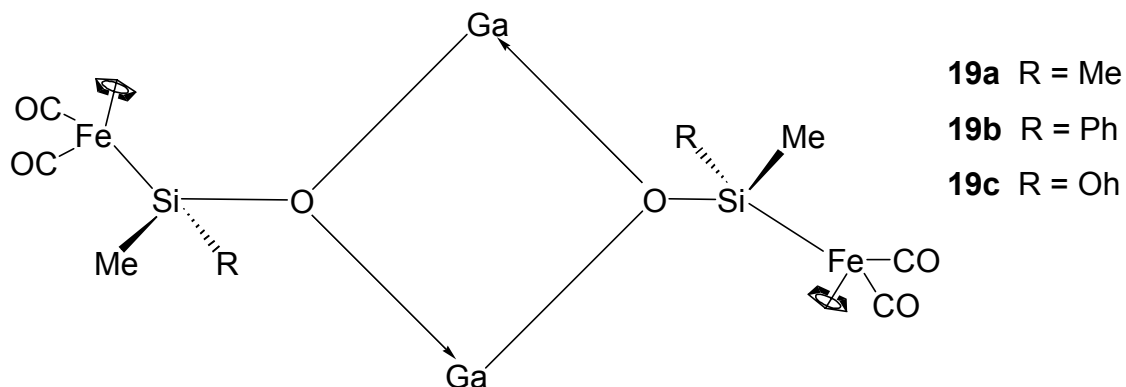


18

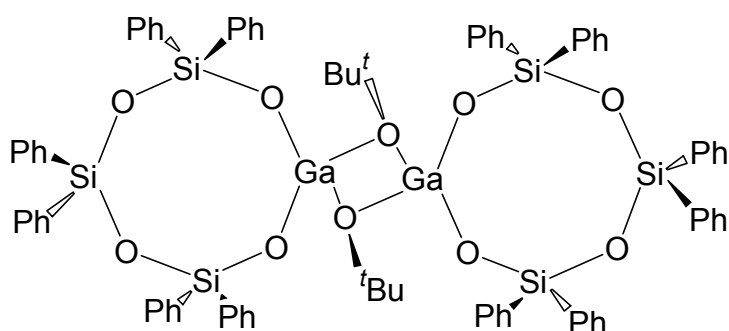
Abbildung 1-4: Beispiele von gemischten Galliumoxyhydroxiverbindungen **16**[21] **17**[22] **18**[23, 24]

Während **16** die sowohl in zahlreichen Variationen bekannte Heteroadamantanstruktur ausbildet, sind die Käfig-Strukturen von **17** und **18** noch komplexer.

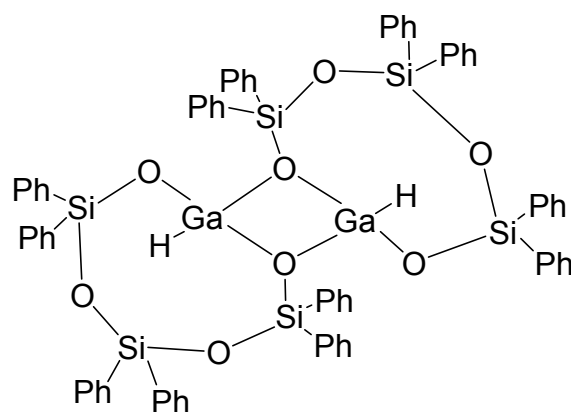
Molare Gallium-Siloxane sind, im Gegensatz zu den homologen Aluminiumsiloxanen^[25], nur wenige bekannt. Die bislang charakterisierten Verbindungen sind weitestgehend cyclisch angeordnet, einige Vertreter bilden aber auch so genannte Trommelstrukturen aus (Abb. 1-5).



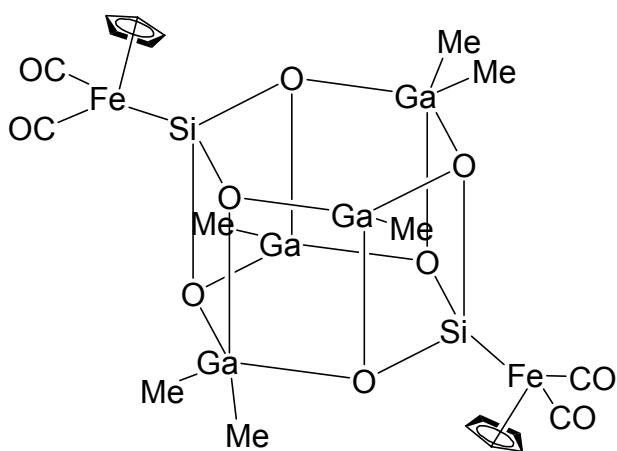
19[26]



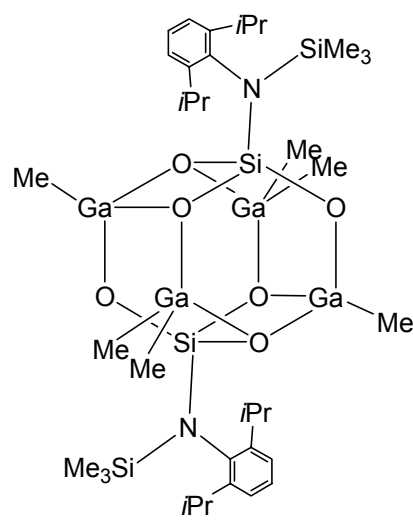
20 [27]



21 [27]



22 [28] [25]



23[29]

Abbildung 1-5: Cyclische und trommelstrukturartige Galliumsiloxane

Bei **19** sollte mit Hilfe der Ferrio-Gruppe ($\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$) das monomere Heterosiloxan des Galliums (mit Aluminium und Indium wurden ebenfalls Versuche unternommen) synthetisiert werden. Es gelang jedoch auch durch die Veränderung der Reste nicht, die Dimerisierung sowohl in der Lösung als auch im Festkörper zu verhindern. Bei Anwesenheit von THF findet man zudem noch komplexere Strukturen wie beispielsweise **22**.

Die beiden polycyclischen Verbindungen **20** und **21** konnten durch die Reaktion von $(^t\text{BuO-GaH}_2)_2$ mit $(\text{HO})\text{Ph}_2\text{Si-O-SiPh}_2\text{-O-SiPh}_2(\text{OH})$ erhalten werden.

Um hingegen **23** oder dieser Verbindung ähnliche trommelstrukturartige Moleküle darzustellen, wurden GaMe_3 und $\text{RSi}(\text{OH})_3$ zur Reaktion gebracht.

Trotz großer Erfolge bei der Darstellung von molekularen Aluminiumsiloxanen sind bis heute nur wenige Vertreter der höheren Homologen synthetisiert und charakterisiert worden. Ähnlich ist die Situation bei den heteronuclearen Clusterverbindungen des Galliums.

Obwohl inzwischen schon große Fortschritte bei der Erforschung der Reaktivität der zahlreicher werdenden homonuclearen Gallium-Cluster-Verbindungen gemacht wurden, war es bisher nur beim Tetragallan möglich, die vollständige Oxidation durchzuführen und das hierbei entstandene Produkt zu charakterisieren. Dabei können gerade solche Verbindungen einen großen Beitrag zum Verständnis der Eigenschaften von homonuclearen Cluster-Verbindungen leisten.

1.3. Konzepte zur Beschreibung von Hauptgruppen-Element-Clustern

Mit der größer werdenden Zahl der Hauptgruppen-Element-Cluster wurden auch Konzepte zur Beschreibung dieser Moleküle notwendig. Die Verbindungen sollten in verschiedene Gruppen eingeteilt werden, um so ihren Aufbau und ihre Struktur besser zu verstehen.

Die erste Gruppe von Verbindungen, mit denen dies gelang, waren die Borane. Hier wurde zunächst von Williams [30] die Tatsache erkannt, dass allen Borangerüsten dreiecksflächige Polyeder zugrunde liegen. In einem nächsten wichtigen Schritt konnte Wade [31] [32] eine Beziehung zwischen der Zahl der Gerüstelektronen des Deltaeders und der Struktur der Borane herstellen und somit die Käfigstrukturen erfolgreich systematisieren. Die Verwandtschaft der von Williams beobachteten

verschiedenen Gruppen von Boranen (*closo*, *nido* und *arachno*) konnte von Wade durch die Anzahl der gemeinsam benutzten bindenden Orbitale und dem damit in Zusammenhang stehenden Borangerüst erklärt werden.

Nachdem Rudolph und Pretzer [33] [34] die ersten waren, die einen Zusammenhang zwischen der strukturellen und elektronischen Verwandtschaft der Borane sahen, war es schließlich Mingos [35] [36], der die Beschreibung metallorganischer Cluster in seinem „polyhedral skeletal electron pair approach“ zusammenfasste.

Die hieraus entstandenen Regeln (*closo*: $2n+2$ Gerüstelektronen, $[B_nH_n]^{2-}$; *nido*: $2n+4$ Gerüstelektronen; B_nH_{n+4} ; *arachno*: $2n+6$ Gerüstelektronen; B_nH_{n+6}) werden deshalb die „*Wade-Williams-Rudolph-Regeln*“ oder kürzer die *Wade'schen Regeln* genannt. Die Erweiterung dieser Regeln auf isolobale Metallcluster ist unter dem Namen „*Wade-Mingos-Regeln*“ bekannt.

Ein weiteres Konzept wurde zunächst zur Beschreibung von Natrium-Clustern in der Gasphase verwendet. Dieses „Jellium-Modell“ (Jellium = Gelee)[37] besagt, dass sich die Atome in einem solchen Cluster derart um einen Kern herum anlagern, dass immer nur eine bestimmte Anzahl an Elektronen die sog. „magic number“, in einer Schale Platz haben. Die Elektronen sind in diesem Modell, ähnlich dem Metall, nahezu frei beweglich. Leider können mit diesem Konzept keine Aussagen über die geometrische Struktur der Cluster gemacht werden.

Schon in Kapitel 1.1. wurden die bisher charakterisierten Gallium-Cluster-Verbindungen in zwei verschiedene Gruppen eingeteilt. Zum einen kennt man Cluster, die Boran-analog genauso viele Substituenten R wie Gallium-Atome enthalten $[Ga_xR_x]^{n-}$ mit $n = 0,1,2$. Als Beispiel sei hier das $Ga_9(CMe_3)_9$ [38] genannt. Mit seinen 18 Gerüstelektronen kann es am ehesten mit den neutralen B_9X_9 ($X = Cl, Br, I$)[39] verglichen werden. Allgemein können diese mit Hilfe der Wade-Mingos-Regeln beschrieben werden.

Die zweite Gruppe wurde als metalloide Cluster bezeichnet, weil sie mehr Metall-Atome als das Molekül stabilisierende Substituenten enthält. Meist sind auch sog. „nackte“ Gallium-Atome im Molekül enthalten, d.h. Galliumatome, die nur an weitere Gallium-Atome gebunden sind. Für diese Moleküle sind die reinen Wade-Mingos-Regeln oft nicht ausreichend, ihr Aufbau kann damit nicht befriedigend erklärt werden. Sowohl die von Jemmis und Balakrishnanarajan[40, 41] aufgestellten Regeln

für die conjuncto-Borane ($\text{Ga}_{10}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_6]$)^[6] **24** als auch das Jellium-Modell ($\text{Ga}_{22}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_8$) **6a**^[42] werden hier herangezogen, um den Aufbau der metalloiden Gallium-Cluster-Verbindungen zu beschreiben.

1.4. Zielsetzungen dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, neue maßgeschneiderte Silanide mit verschiedenen elektronischen Eigenschaften bzw. einer geringeren Raumerfüllung zu synthetisieren und diese dann mit verschiedenen, niedervalenten Galliumverbindungen umzusetzen, um so neue Gallium-Silyl-Verbindungen und Galliumcluster-Verbindungen zu erhalten.

Kapitel 2

Synthese sperriger, maßgeschneiderter Silanide

2.1. Einleitung

Durch den Einsatz von Tris(trimethylsilyl)silyllithium•(THF)₃ **25** [43] (Abb.2-1) und anderer sperriger Silanide wie Tris(*tert*-butyl)silylnatrium NaSi^tBu₃[44] konnten in den letzten Jahren, wie schon erwähnt, große Erfolge bei der Darstellung von Galliumclustern erzielt werden.

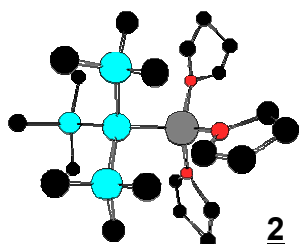


Abbildung 2-1: Molekülstruktur von **25**
(ohne Wasserstoffatome)

Hierbei wurden neben neutralen silylsubstituierten Clustern auch Clusteranionen dargestellt, die mit solvenskoordinierten Alkationen als Gegenion auskristallisieren. Als Beispiele seien hier das Silatetragallan $[\text{Ga}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\{\text{GaSiMe}_3\}\text{Si}(\text{SiMe}_3)]^- [\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ **26**[45], $[\text{Ga}_{10}\{\text{Si}^t\text{Bu}_3\}_6]^- [\text{Na}(\text{THF})_6]^+$ **11** [6] und $[\text{Ga}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^- [\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ **10** [13] genannt (Abb. 2-2).

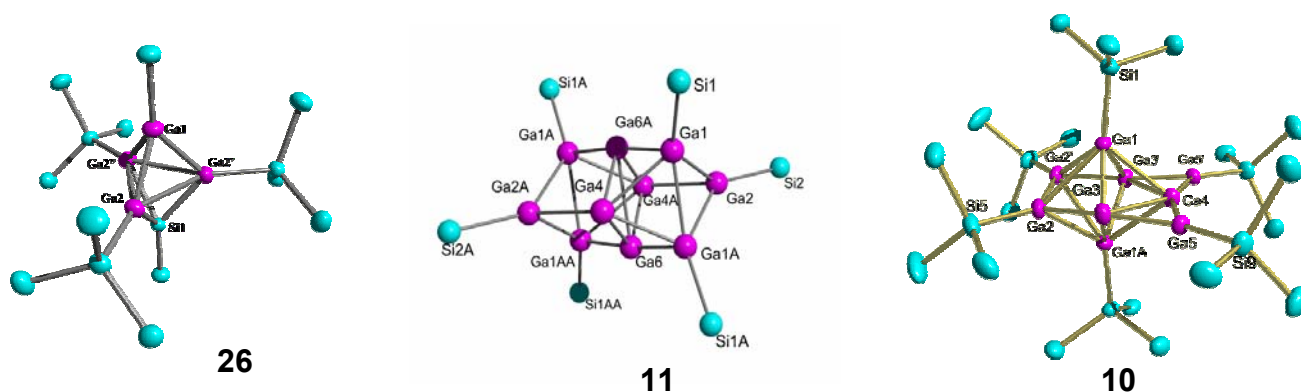


Abbildung 2-1: Beispiele für Gallium-Cluster mit sperrigen Silylsubstituenten

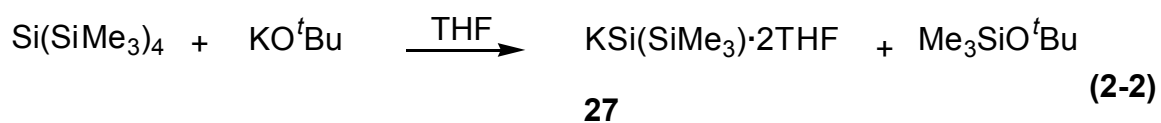
Im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ wurde meist die Lithiumspezies gewählt. Das größere Kation als Gegenion und die deutlich ionischeren Wechselwirkungen zwischen Kalium- und Siliciumatomen legten die Überlegung nahe, auch mit Tris(trimethylsilyl)silylkalium zu arbeiten, um die Verbindungsklasse der Clusteranionen weiter zu untersuchen.

Aufgrund der höheren Reduktionskraft von Tris(trimethylsilyl)silykalium im Vergleich zu **25** sollte der Zugang zu niedervalenten Clustern begünstigt werden. Zudem könnte das große Kation die Kristallisationseigenschaften der Clusterionen beeinflussen.

Es gibt zwei alternative Wege, um Kaliumsilanide darzustellen. Nach Klinkhammer [46] liefert die Behandlung von Zink-, Cadmium- oder Quecksilbersilanid mit dem entsprechenden Alkalimetall solvensfreies **27a** (Gleichung 2-1)



Nach Marschner [47] wird Tris(trimethylsilyl)silykalium als THF-Solvat **27** (THF-Gehalt und Struktur bislang nicht geklärt) durch die Reaktion von Tetrakis(trimethylsilyl)silan mit Kalium*tert.*butanolat synthetisiert (Gleichung 2-2).



Ein anderer Ansatz, um zu Clustern mit anderem Bau zu kommen, ist die Veränderung des Raumanpruchs des Silylrestes. Dies sollte mit dem Ersatz einer SiMe₃-Gruppe des Si(SiMe₃)₃-Restes durch z.B. eine Methylgruppe erfolgen.

Betrachtet man die bisher dargestellten Galliumcluster im Hinblick auf die bei der Darstellung verwendeten Liganden genauer, kommt man zu dem Schluss, dass bisher nur Liganden verwendet wurden, die sowohl sehr sperrig als auch C₃-symmetrisch sind (Abb.2-3).

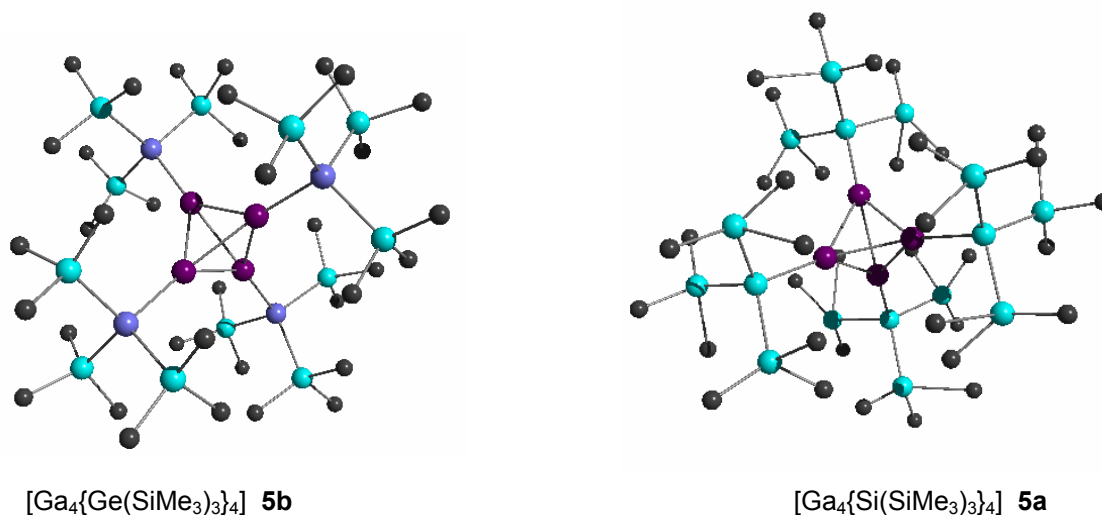


Abbildung 2-3: Tetragallane mit unterschiedlichen Resten $[Ga_4\{Ge(SiMe_3)_3\}_4]$ **5a**^[48] und $Ga_4\{Si(SiMe_3)_3\}_4$ **5b** ^[49]

Die Abschirmung der Metallatome eines entstandenen Clusters ist bei kleineren, weniger symmetrischen Silaniden, wie dem Bis(trimethylsilyl)(methyl)silyl-Rest, weit weniger groß als beispielsweise beim Tris(trimethylsilyl)silyl-Liganden. Dies zeigt sich z.B. bei der Modellierung der Gallatetrasilane $Ga_4[Si(SiMe_3)_3]_4$ **5a** und $Ga_4[Si(SiMe_3)_2Me]_4$ **5f** mit der Kraftfeldmethode MM2^[50] (Abb.2.4)

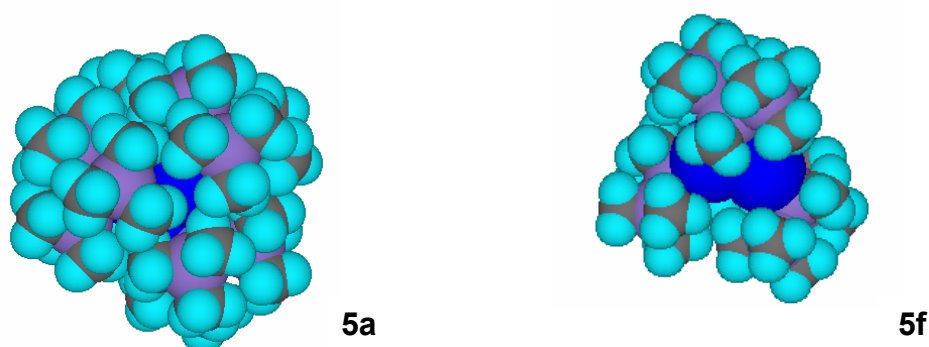
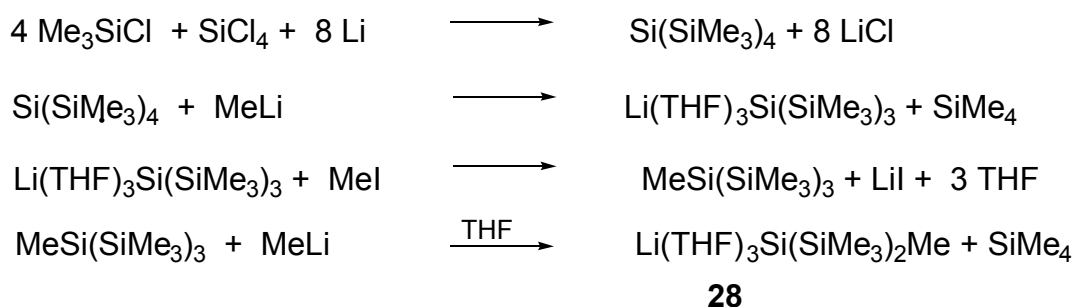


Abbildung 2-4: Vergleich des Raumanpruchs der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe und der Methylbis(trimethylsilyl)silyl-Gruppe in tetraedrischen Gallium - Clustern. Ga_4R_4 -Strukturoptimierung mit MM2^[50]

Die effektive Abschirmung des Ga_4 -Kerns durch die Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppen in **5a** erschwert eine weitere Reaktion des Metalls, und somit ein „Anwachsen“ des

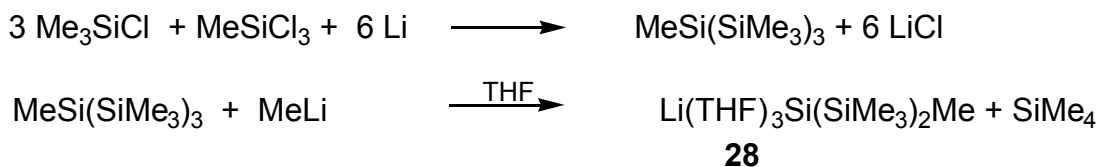
Clusters. Die Methyl{bis(trimethylsilyl)}silyl-Gruppe in **5f** ist kleiner und kann daher den Ga₄-Kern nicht mehr vollständig abschirmen, wodurch die Möglichkeit zur Bildung von größeren Clustern gegeben ist.

Methylbis(trimethylsilyl)silyllithium **28** besitzt ähnliche elektronische Eigenschaften wie Tris(trimethylsilyl)silyllithium **25**, dessen Eignung zur Darstellung von Clustern hinlänglich bekannt ist, hat jedoch aufgrund des Austauschs einer SiMe₃-Gruppe durch eine Methylgruppe eine geringere Raumerfüllung und Symmetrie (Cs) als **25**. Zur Synthese von **28** gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Zum einen kann es über vier Stufen aus Tetrachlorsilan und Trimethylchlorsilan dargestellt werden [51] [52] [53] [54] (Schema2-1).



Schema 2-1

Bei der zweiten Möglichkeit wird Methyl[tris(trimethylsilyl)]silan in einem Schritt dargestellt[55], und dieses dann weiter zu **28** umgesetzt. (Schema 2-2).



Schema 2-2

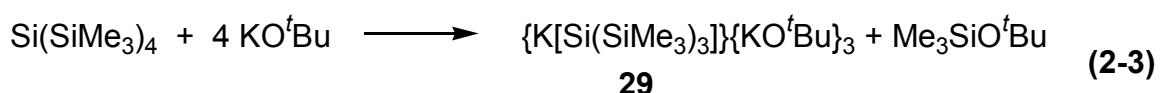
2.2. Synthesen von Kaliumtris(trimethylsilyl)silaniden

2.2.1. Reaktionen

Tris(trimethylsilyl)silylkalium **27** wurde im Zuge dieser Arbeit ausschließlich über die Route von Marschner [47] nach Gl. 2-2 dargestellt. Die Kristallisation erfolgt aus konzentrierter THF-Lösung. Nach einigen Tagen bei 0°C erhält man farblose Kristalle, die sehr luft- und hydrolyseempfindlich sind.

Wird Kalium*tert.*butanolat bei der Darstellung von Tris(trimethylsilyl)silylkalium in zu großem Überschuss eingesetzt, erhält man neben dem erwünschten Tris(trimethylsilyl)silylkalium **27** auch noch eine Additionsverbindung $\{K[Si(SiMe_3)_3]\}_3\{KO^tBu\}_3$ **29** zwischen KO^tBu und $KSi(SiMe_3)_3$. Die von Jenkins et. al 2001 [56] beschriebenen Probleme der Bildung von Nebenprodukten und einer Additionsverbindung konnten auch hier beobachtet werden.

Die hier beschriebene Verbindung ist das solvensfreie Derivat der von Jenkins et. al. beschriebenen Additionsverbindung **29** • THF (Gleichung 2-3).



Sowohl **27** selbst als auch die Additionsverbindung **29** konnten NMR-spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert werden.

2.2.2. NMR – spektroskopische Charakterisierung von **27** und **29**

Tris(trimethylsilyl)silylkalium • 2 THF **27**

Tris(trimethylsilyl)silylkalium **27** wurde 1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Als Lösungsmittel diente C_6D_6 . Die Verbindung wurde mehrmals 1H -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei chemische Verschiebungen mit Werten zwischen $\delta^1H = 0.42$ und $\delta^1H = 0.54$ (s, 27H, $Si(CH_3)_3$) beobachtet werden konnten [57]. Hierbei deuten die unterschiedlichen Werte auf eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit des Signals hin. Auch für die verschiedenen Derivate von **27** wurden unterschiedliche Werte für die chemische Verschiebung publiziert.

So beobachten Marschner et. al. ein Signal bei $\delta^1\text{H} = 0.47$ [47] für **27**, während Klinkhammer et. al. ein Signal bei $\delta^1\text{H} = 0.53$ [58] für **27a** gemessen haben.

Man erhält außerdem noch Signale für die THF – Gruppe ($\delta^1\text{H} = 3.48$ (m, 8H, THF) und $\delta^1\text{H} = 1.38$ δ (m, 8H, THF)). Die Anzahl der an die Verbindung koordinierten THF - Gruppen konnte ebenfalls ermittelt werden. Gemäß der Integration ergab sich folgendes Verhältnis: $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiK} : \text{THF} = 1 : 2$.

Wie in den ^1H -NMR-Spektren, findet man auch in den ^{13}C -NMR-Spektren ein Singulett für die Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe. Der Wert liegt jedoch mit $\delta^{13}\text{C} = 7.3$ etwas unterhalb der Angaben aus der Literatur ($\delta^{13}\text{C} = 7.7$ [47] **27**; $\delta^{13}\text{C} = 7.4$ [58] **27a**). Auch hier findet man zusätzlich noch die Signale der THF-Gruppe ($\delta = 67.9$ (THF); 25.6 (THF)).

Für das ^{29}Si -NMR-Spektrum werden 2 Signale erwartet. Man beobachtet ein starkes Signal der Trimethylsilyl-Gruppen, das hier mit $\delta^{29}\text{Si} = -5.7$ nicht in dem für die Trimethylsilyl-Gruppe typischen Bereich (-7 bis -9) liegt. Das Signal für das quartäre ^{29}Si -Atom ist hingegen deutlich schwächer. Bei genügend hoher Konzentration der Probelösung beobachtet man es bei $\delta^{29}\text{Si} = -191.8$ ($\delta^{29}\text{Si} = -189.6$ [47] **27**; -185.7 [58] **27a**).

Tris(trimethylsilyl)silylkalium • 3 Kaliumtertbutanolat **29**

Tris(trimethylsilyl)silylkalium • 3 Kaliumtertbutanolat **29** wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Als Lösungsmittel diente C_6D_6 . Das ^1H -NMR-Spektrum für den Tris(trimethylsilyl)silyl-Rest zeigt ein Singulett bei $\delta^1\text{H} = 0.31$ (s, 27 H, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$). Ein weiteres Singulett für die tertButanolat-Reste wird bei $\delta^1\text{H} = 1.13$ beobachtet (s, 27 H, ^tBu). (Literaturwerte $\delta^1\text{H} = 1.09$ (s, 27H, ^tBu) und $\delta^1\text{H} = 0.39$ (s, 27H, SiMe_3) für die von Jenkins et. al. beschriebene Verbindung $[\{\text{K}(\text{THF})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{KO}^t\text{Bu}\}_3]$ **30**).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **29** werden drei Signale erwartet. Man findet bei $\delta^{13}\text{C} = 7.3$ das Signal der Tris(trimethylsilyl)-Gruppe (Literaturwerte **30** $\delta^{13}\text{C} = 7.2$), für die *tert*Butanolat-Gruppe werden zwei Signale bei $\delta^{13}\text{C} = 66.1(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ und $\delta^{13}\text{C} = 37.3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ beobachtet (Literaturwerte **30** $\delta^{13}\text{C} = 66.5$ und $\delta^{13}\text{C} = 37.6$).

Im ^{29}Si -Spektrum werden die für die Tris(trimethylsilyl)-Reste üblichen zwei Signale beobachtet, das starke Signal für die Trimethylsilyl-Gruppen wird in **29** bei $\delta^{29}\text{Si} = -6.4(\text{SiMe}_3)$ beobachtet, das Signal für das quartäre Silicium-Atom kann nur bei entsprechend großer Konzentration in der Probe bei $\delta^{29}\text{Si} = -194.6(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$ beobachtet werden (Literaturwerte **30** $\delta^{29}\text{Si} = -4.9(\text{SiMe}_3)$ und $\delta^{29}\text{Si} = -194.5(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$).

2.2.3. Röntgenographische Charakterisierung von **27** und **29**

Tris(trimethylsilyl)silylkalium **27**

27 kristallisiert in Form großer farbloser Quader im orthorhombischen Kristallsystem, Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ mit $Z = 4$ (Abb.2-4). Die wichtigsten Bindungslängen und –winkel sind in den Tabellen 2-1 bis 2-3 aufgeführt und denen von **27a**, einem solvensfreiem Kaliumsilanid, gegenübergestellt.

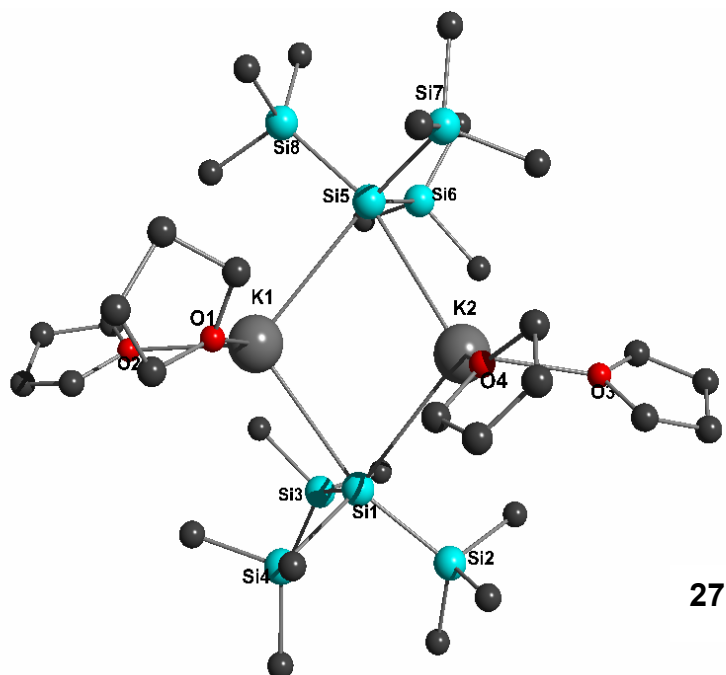


Abbildung 2-4: Molekülstruktur des Tris(trimethylsilyl)silylkalium **27** ohne H-Atome

Die zentrale Struktureinheit des Moleküls **27** ist ein viergliedriger Kalium-Silicium-Ring. Die Winkelsumme im Ring beträgt 353.8° , die Torsionswinkel im Ring betragen $18.8 - 19.2^\circ$ (K1-Si1-K2-Si5: 19.2° ; Si1-K2-Si5-K1: 19.0° ; K2-Si5-K1-Si1: 18.8° ; Si5-K1-Si1-K2: 18.8°), der Ring ist somit nicht planar (Abb.2-5).

Die Winkel im Ring sind nicht gleich, man beobachtet zwei spitze Winkel an den Siliciumatomen ($73.54(4)^\circ$, $73.05(4)^\circ$) und zwei stumpfe Winkel an den Kaliumatomen ($103.01(5)^\circ$, $104.25(5)^\circ$). Die Kalium-Silicium-Abstände betragen $344.4(2) - 349.3(19)$ pm, die Kalium-Sauerstoff-Abstände $265.8(6) - 274.0(4)$ pm und die O – K – O – Winkel sind mit $87.5(2) - 92.2(2)^\circ$ annähernd rechtwinklig.

Hieraus ergibt sich für die Kaliumatome eine verzerrt tetraedrische Koordination.

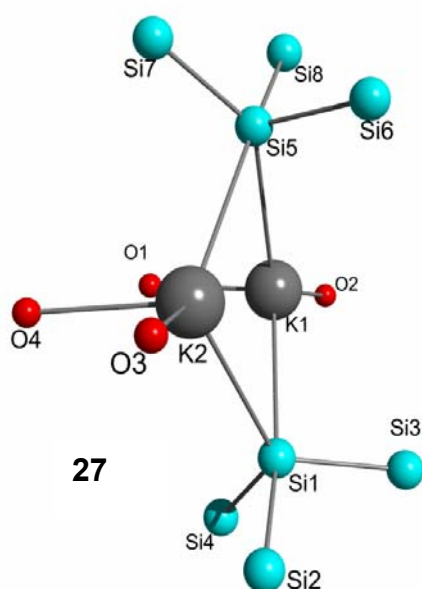


Abbildung 2-5: Abwinkelung des Rings und Umgebung der Kaliumatome in **27**. Zur besseren Übersicht wurden die C – und H – Atome weggelassen.

Auch bei der solvensfreien Verbindung **27a**^[46] ist die zentrale Struktureinheit ein Kalium-Silicium-Vierring. Im Gegensatz zu **27** ist der Ring in **27a** annähernd planar (Summe der Winkel = $359,9$). Auch hier können zwei spitze Winkel ($73.28(2)^\circ$; $73.17(2)^\circ$) an den Siliciumatomen und 2 flache Winkel an den Kaliumatomen ($105.70(2)^\circ$; $107.72(2)^\circ$) beobachtet werden.

Die K – Si – Abstände in **27** sind etwas länger als im solvensfreien Ring **27a** ($337 - 342$ pm) und auch der Abstand zwischen den beiden Kaliumatomen ist mit 413 pm in **27** um 8 pm länger als in **27a**. Diese Aufweitung des Rings in **27** ist zum Teil auf den erhöhten Platzbedarf der beiden Tetrahydrofuran - Moleküle am Kalium sowie vor allem auf den durch die Koordination der THF-Moleküle bedingten, verminderten ionischen Charakter der K-Si-Wechselwirkungen zurückzuführen.

Während in **27a** durch das Fehlen der Solvensmoleküle intramolekulare Wechselwirkungen vom Kalium zu den C-Atomen der benachbarten Silylgruppe beobachtet werden können, findet man diese durch die Absättigung der Koordinationsstellen des Kaliums mit THF - Molekülen in **27** nicht (Abb.2-6).

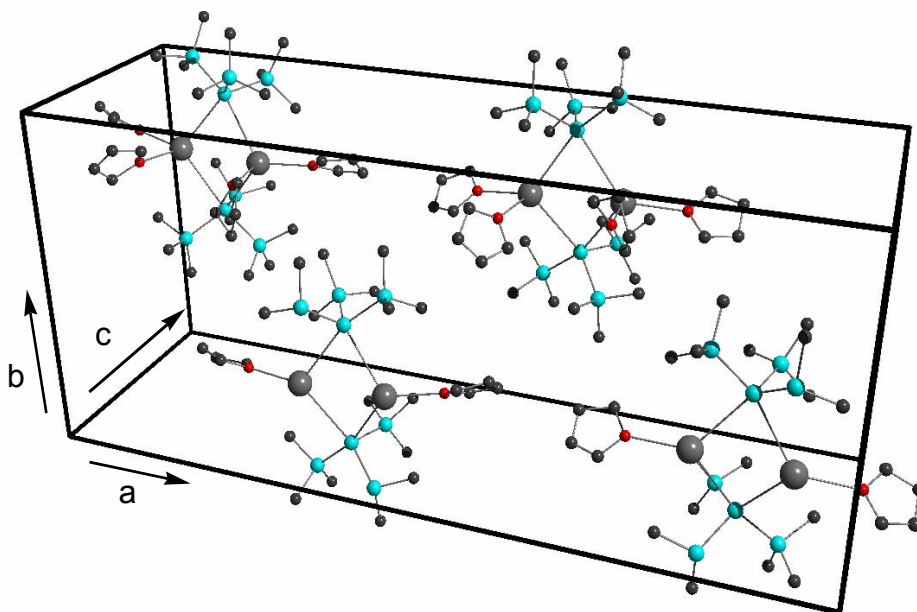


Abbildung 2-6: Elementarzelle von **27**

Die Tris(trimethylsilyl)gruppen und die THF-Moleküle sind in **27** so um die beiden Kaliumatome angeordnet, dass sich Atome der benachbarnen Moleküle nicht in den Bereich der van der Waalsschen Wechselwirkungen (Abb.2-7), wie dies bei **27a** der Fall ist, annähern können.

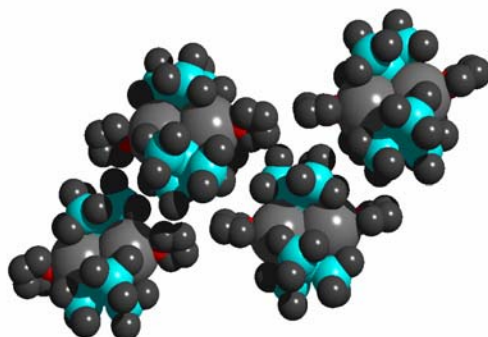


Abbildung 2-7: Raumerfüllung der Substituenten und die hieraus hervorgehende Abschirmung der Metallatome in **27** (ohne H- Atome)

27 ist die bislang einzige bekannte Tris(trimethylsilyl)silylkalium Verbindung mit Solvensmolekülen, bei der die K_2Si_2 - Struktureinheit erhalten bleibt. Mit anderen Solvensmolekülen, wie z.B. mit Benzol **31** [59] oder mit Kronenether **32** [59], ist dies nicht der Fall. In diesen beiden Verbindungen finden sich nur noch monomere Einheiten des Tris(trimethylsilyl)silylkaliums, die bei **31** mit jeweils drei Benzol-Molekülen und in **32** mit einem Kronenethermolekül koordiniert sind (Abb.2-8).

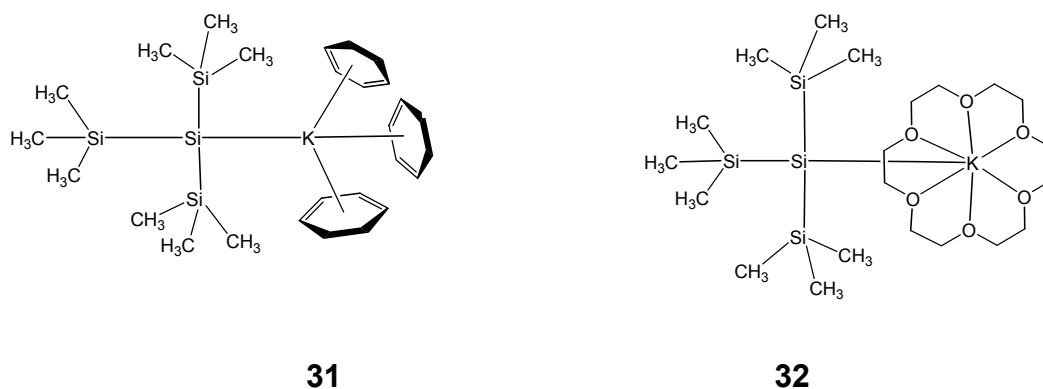


Abbildung 2-8: Valenzstrichformeln der Moleküle **31** und **32**

Tabelle 2-1: Bindungslängen im K_2Si_2 -Ring - Vergleich **27** und **27a**

Bindungslänge [pm]	27	27a
K1 – Si1	345.3(2)	341.66(9)
K1 – Si5	349.30(19)	341.66(10)
K2 – Si1	344.4(2)	336.75(10)
K2 – Si5	344.4(2)	337.66(9)

Tabelle 2-2: Bindungswinkel im K_2Si_2 – Ring. Vergleich zwischen **27** und **27a**

Bindungswinkel [°]	27	27a
K1 – Si1 – K2	73.54(4)	73.28(2)
K1 – Si5 – K2	73.05(4)	73.17(2)
Si1 – K1 – Si5	103.01(5)	105.70(2)
Si1 – K2 – Si5	104.25(5)	107.72(2)
Σ	353.85	359.87

Tabelle 2-3: Umgebung der Kaliumatome in **27**

K1		K2	
Bindung	Länge [pm]	Bindung	Länge [pm]
K1 – O1 (THF)	265.8(6)	K2 – O3 (THF)	266.6(6)
K1 – O2 (THF)	274.0(4)	K2 – O4 (THF)	269.9(4)
Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
O1 - K1 - O2	87.5(2)	O3 - K2 - O4	92.2(2)
O1 - K1 - Si1	105.03(16)	O4 - K2 - Si5	106.79(17)
O2 - K1 - Si1	120.60(12)	O3 - K2 - Si5	129.28(12)
O1 - K1 - Si5	97.10(13)	O4 - K2 - Si1	107.52(14)
O2 - K1 - Si5	131.09(12)	O3 - K2 - Si1	117.57(13)

Tris(trimethylsilyl)silylkalium • 3 Kaliumtertbutanolat 29

29 kristallisiert triklin in Form von kleinen, farblosen Kristallen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abb. 2-8). In der Elementarzelle findet man zwei Moleküle von **29**.

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2-4 bis 2-7 aufgeführt und denen von **30**^[56] (dieselbe Verbindung, jedoch als THF-Addukt) gegenübergestellt (Tabelle 2-8)

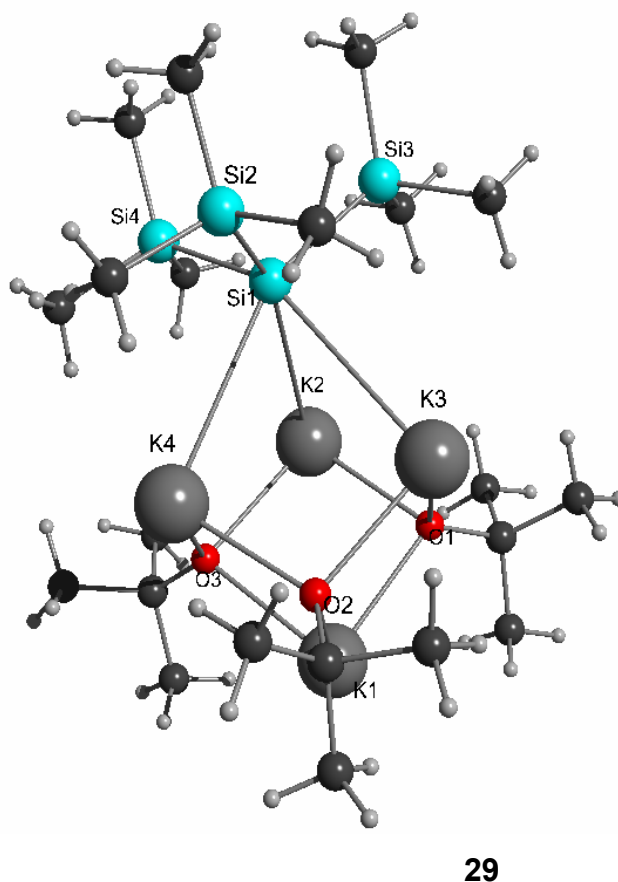


Abbildung 2-8: Molekülstruktur von **29**

Die zentrale Struktureinheit des Moleküls ist ein aus den vier Kaliumionen, drei Sauerstoffatomen und einem Siliciumatom aufgebauter verzerrter Würfel, wobei die vier Kaliumatome tetraederisch angeordnet sind (K-K-Abstände 365.4(4) – 391.7(5) pm). Die K-K-K-Winkel in dieser Struktureinheit des „Kaliumtetraeders“ sind zwischen 57.37(8) und 64.52(9)°.

Über einer Fläche dieses Tetraeders ist das zentrale Siliciumatom der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe an drei Kaliumatomen gebunden. Über den drei anderen Flächen des „Kaliumtetraeders“ befinden sich im Abstand von 253,5(10) – 263,4(11) pm die Sauerstoffatome der *tert*Butanolat-Gruppen.

Betrachtet man die Struktureinheit des K_4O_3Si -Würfels, so findet man hier Winkel zwischen 87,4(3) – 99,4(3)°. Die Abstände zwischen Silicium und Kalium sind mit 351,6(4) – 356,6(5) pm wesentlich länger als die Kalium-Sauerstoff-Abstände (253,5(9) – 263,4(9) pm), wodurch die Verzerrung des Würfels zustande kommt.

Insgesamt sind sich die beiden Moleküle **29** und **30** sehr ähnlich (Abb. 2-9). Die Abstände und Winkel, die in **29** beobachtet werden, entsprechen zum größten Teil den von Jenkins et. al. für **30** gemessenen Werten (siehe Tabelle 2-8).

Bei **30** ist an eines der drei Kaliumatome, die mit dem zentralen Siliciumatom der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe verbunden sind, zusätzlich ein Tetrahydrofuranmolekül gebunden.

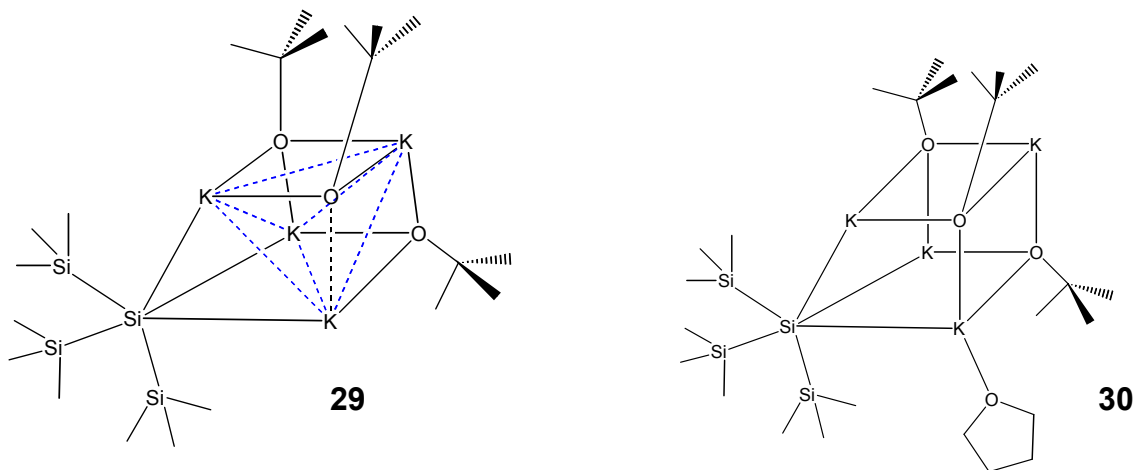


Abbildung 2-9: Vergleich der Molekülstruktur von **29** und **30**

Tabelle 2-4: Die Struktureinheit des „Kaliumtetraeders“ in **29**

Abstände	Länge [pm]	Winkel	[°]
K1 – K2	365.4(4)	K2 – K1 – K3	63.44(9)
K1 – K3	371.0(4)	K4 – K1 – K3	63.17(9)
K1 – K4	368.4(5)	K2 – K1 – K4	64.52(9)
K2 – K3	387.2(5)	K1 – K2 – K3	58.98(9)
K2 – K4	391.7(5)	K1 – K2 – K4	58.12(9)
K3 – K4	387.3(5)	K3 – K2 – K4	59.63(9)
		K1 – K3 – K2	57.58(9)
		K1 – K3 – K4	58.10(9)
		K2 – K3 – K4	60.67(9)
		K1 – K4 – K3	58.73(9)
		K1 – K4 – K2	57.37(8)
		K3 – K4 – K2	59.61(9)

Tabelle 2-5: Bindungsabstände und –winkel in **29** zum zentralen Silicium der *Tris(trimethylsilyl)silylgruppe*

Abstände	Länge [pm]	Winkel	[°]
K2 – Si1	352.4(5)	K4 – Si1 – K3	66.29(9)
K3 – Si1	356.6(5)	K4 – Si1 – K2	67.61(9)
K4 – Si1	351.6(4)	K2 – Si1 – K3	66.19(10)

Tabelle 2-6: Abstände und Winkel in **29** zu den Sauerstoffatomen der tert.-Butanolat-Gruppen

Abstände	Länge [pm]	Winkel	[°]
K1 – O1	258.9(9)	K2 – O1 – K3	98.4(3)
K2 – O1	253.5(10)	K2 – O1 – K1	91.0(3)
K3 – O1	258.1(10)	K3 – O1 – K1	91.7(3)
K1 – O2	263.4(11)	K4 – O2 – K3	98.1(3)
K4 – O2	255.5(9)	K4 – O2 – K1	90.5(3)
K3 – O2	257.1(9)	K3 – O2 – K1	90.9(3)
K1 – O3	261.9(9)	K4 – O3 – K2	99.4(3)
K2 – O3	258.8(8)	K4 – O3 – K1	91.0(3)
K4 – O3	254.6(10)	K2 – O3 – K1	89.1(3)

Tabelle 2-7: Weitere Winkel in der Struktureinheit des K₄O₃Si-Würfels von **29**

Winkel	[°]
O1 – K1 – O3	88.6(3)
O1 – K1 – O2	87.8(3)
O3 – K1 – O2	87.4(3)
O1 – K2 – O3	90.5(3)
O1 – K2 – Si1	98.1(2)
O3 – K2 – Si1	94.7(2)
O2 – K3 – O1	89.3(3)
O2 – K3 – Si1	96.4(2)
O1 – K3 – Si1	96.1(2)
O3 – K4 – O2	90.7(3)
O3 – K4 – Si1	95.6(2)
O2 – K4 – Si1	97.9(2)

Tabelle 2-8: Vergleich der Bindungslängen und –winkel **29** und **30**

	29 [pm]	30 [pm]
K-K-Abstände	365.4(4) – 391.7(5)	364.4 - 397.4
K-Si-Abstände	352.4(5) – 356.6(5)	350.8 - 356.9
K-O-Abstände	253.5(10) – 263.4(11)	254.0 - 263.7

2.3. Synthese von Methyl[bis(trimethylsilyl)]silyllithium **28**

2.3.1. Reaktionen

Zur Synthese von Methyl[bis(trimethylsilyl)]silyllithium **28** stellte sich die Route über zwei Stufen (Schema 2-2) als sehr viel weniger zeitaufwendig dar als der Weg über vier Stufen (Schema 2-1). Die Verunreinigungen der ersten Stufe (Schema 2-2) störten die weitere Umsetzung zum Teil aber so sehr, dass diese nicht mehr möglich war. Die Durchführung der in der Literatur vorgeschlagenen Destillation von Tris(trimethylsilyl)methylsilan bedeutete sehr hohe Ausbeuteverluste. Der Darstellungsweg über 4 Stufen war erheblich zeitaufwendiger und von den erhaltenen Ausbeuten her sehr unbefriedigend.

Durch die Reinigung der Vorstufe Methyl[tris(trimethylsilyl)]silan mittels Kugelrohrdestillation ist es nun möglich, **28** mit entsprechend hohen Ausbeuten zuverlässig über nur 2 Stufen darzustellen.

Zum Erhalt von Kristallen wurde das gereinigte **28** getrocknet und anschließend mit wenig Pentan versetzt. Bei -10°C erhält man nach mehreren Tagen farblose, hochreaktive, pyrophore Kristalle.

28 konnte sowohl NMR-spektroskopisch als auch röntgenographisch charakterisiert werden.

2.3.2. NMR – spektroskopische Charakterisierung von **28**

Methylbis(trimethylsilyl)silyllithium wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum wurden insgesamt vier Signale beobachtet. Zwei dieser Signale konnten der THF - Gruppe zugeordnet werden, die an das Produkt koordiniert $\delta^1\text{H} = 1.40$ (m, 4H, CH_2) und $\delta^1\text{H} = 3.45$ (m, 4H, OCH_2). Die Anzahl der THF - Gruppen wurde mittels Integration bestimmt. Es koordinieren drei THF-Moleküle an **28**. Des Weiteren wurde ein Singulett bei $\delta^1\text{H} = 0.51$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) beobachtet, das der Tris(trimethylsilyl)-Gruppe zugeordnet werden konnte. Ein weiteres Singulett bei $\delta^1\text{H} = 0.17$ (s, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$) konnte als Signal der direkt am quartären Silicium gebundenen Methylgruppe identifiziert werden.

Die Signale der THF - Gruppe finden sich im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta^{13}\text{C} = 67.5$ (OCH_2) und $\delta^{13}\text{C} = 25.3$ (CH_2). Das Signal der Trimethylsilyl-Gruppen liegt mit $\delta^{13}\text{C} = 3.6$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) in dem für ^{13}C - Verschiebungen der Trimethylsilyl-Gruppen typischen Bereich ($\delta^{13}\text{C} = 2.5$ bis 5). Für die direkt an das quartäre Silicium gebundene Methylgruppe beobachtet man ein stark hochfeldverschobenes Signal bei $\delta^{13}\text{C} = -9.9$ ($\text{Si}-\text{CH}_3$).

Die chemische Verschiebung der Trimethylsilyl - Gruppe beträgt im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $\delta^{29}\text{Si} = -7.4$ ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}$). Sie liegt damit in dem für ^{29}Si - Verschiebungen dieser Gruppe typischen Bereich von $\delta^{29}\text{Si} = -7$ bis -9 . Das ^{29}Si -Signal für das quartäre Silicium wird nur bei genügend hoher Konzentration der Probe bei $\delta^{29}\text{Si} = -124.8$ ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}$) beobachtet.

Für das eingesetzte Edukt können hingegen die in Tabelle 2-9 aufgeführten Signale beobachtet werden.

Tabelle 2-9: NMR-Daten des Edukts $\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ **33** zur Darstellung von **28**

$\text{MeSi}(\text{SiMe}_3)_3$	(C_6D_6) :	(C_6D_6) :	(C_6D_6) :
33	$\delta = 0.19$ (s, 27H, $[\text{SiMe}_3]$)	$\delta = 0.48$ ($[\text{SiMe}_3]$)	$\delta = -12.51$ ($[\text{SiMe}_3]$)
	0.10 (t, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$)	-13.31 ($\text{Si}-\text{CH}_3$)	-88.04 ($(\text{SiMe}_3)_3\text{Si}$)

2.3.3 Röntgenographische Charakterisierung von **28**

Methyl[bis(trimethylsilyl)]silyllithium **28** kristallisiert in Form unregelmäßiger, blättchenförmiger, farbloser Kristalle, die sowohl luft- als auch temperaturempfindlich sind. **28** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

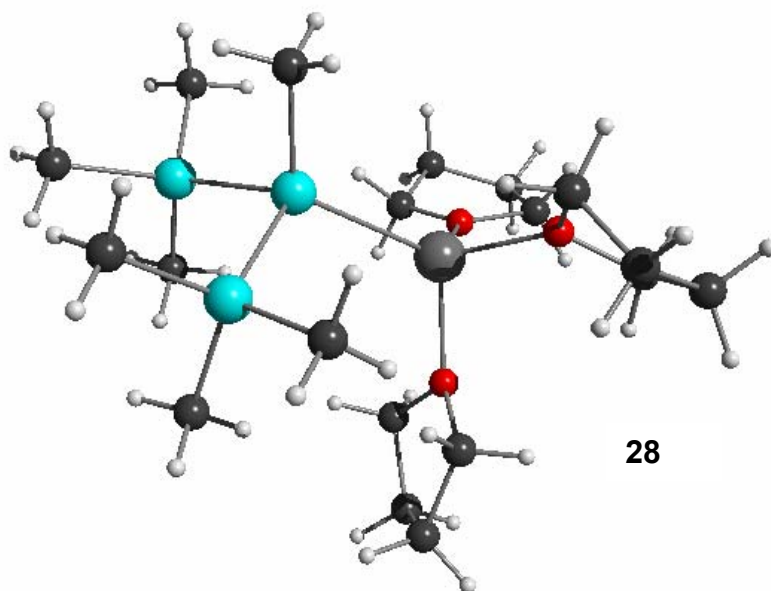
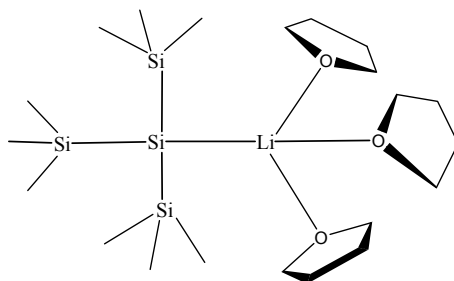


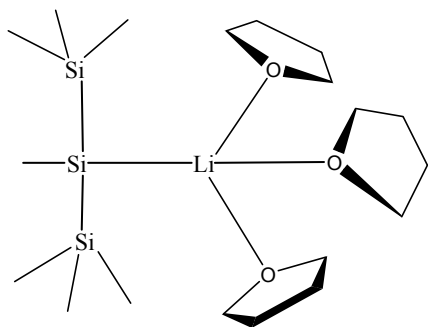
Abbildung 2-10: Molekülstruktur von Methyl[bis(trimethylsilyl)]silyllithium **28**

Die Struktur des Moleküls gleicht der von Tris(trimethylsilyl)silyllithium•3THF **25**. Beide Moleküle sind Monomere, an die am Li-Atom 3 THF-Moleküle koordiniert sind. Auf die Diskussion der Bindungslängen und -winkel wird hier jedoch verzichtet, da die Röntgenstrukturanalyse mit einem R-Wert von 0.15 dies nicht zulässt.

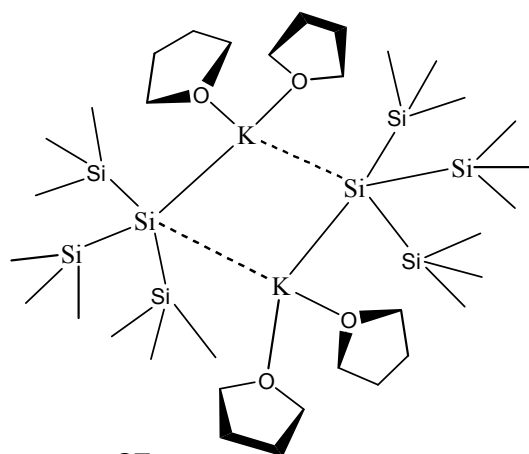
Die Ergebnisse der NMR-Analysen und die Röntgenstrukturanalyse konnten somit zur Beantwortung der Frage beitragen, ob **28** nun monomer wie **25** oder dimer wie **27** vorliegt.



25



28



27

Abbildung 2-11: Die drei Silanide Tris(trimethylsilyl)silyllithium **25**, Methyl(bistrimethylsilyl)silyllithium **28** und Tris(trimethylsilyl)silylkalium **27** im Vergleich

Insgesamt ist es durch die detaillierte Untersuchung der Liganden möglich, ihre Reaktionsfähigkeit besser einzuschätzen, und sie so bei der Umsetzung mit niedervalentem Gallium gezielter einzusetzen.

Kapitel 3

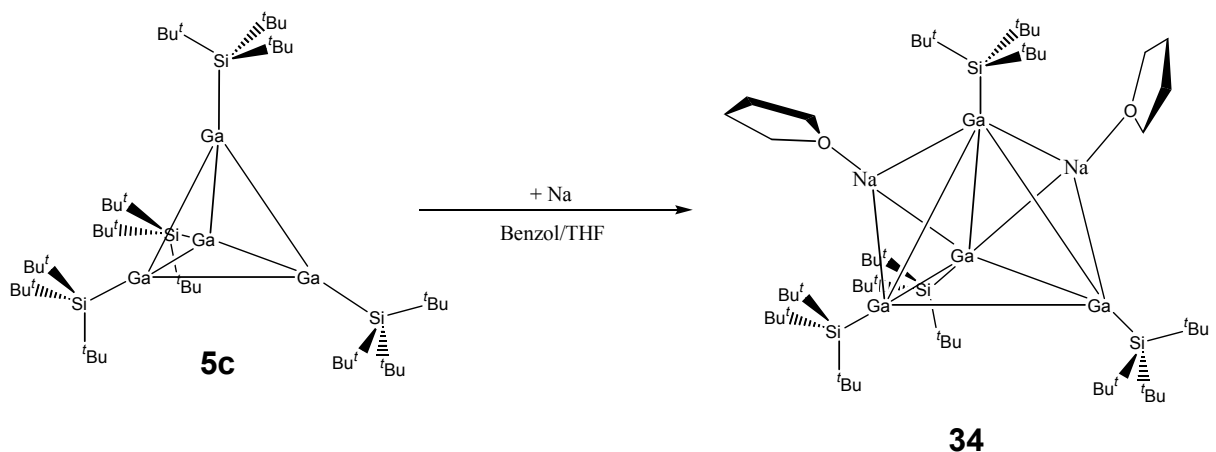
Reaktionen verschiedener Galliumsilanide

3.1. Einleitung

In den letzten Jahren konnten durch die Reaktion von **25** und auch weiterer Substituenten wie Tris(trimethylsilyl)germyllithium^[60] und Tris(tert-butyl)silylnatrium^[44] mit sonochemisch präparierten niedervalentem Galliumhalogenid wie beispielsweise dem „Gal“ nach Green^[61] zahlreiche neue Cluster (siehe auch Kap.1.1) auf einfachem Wege dargestellt werden^[62]

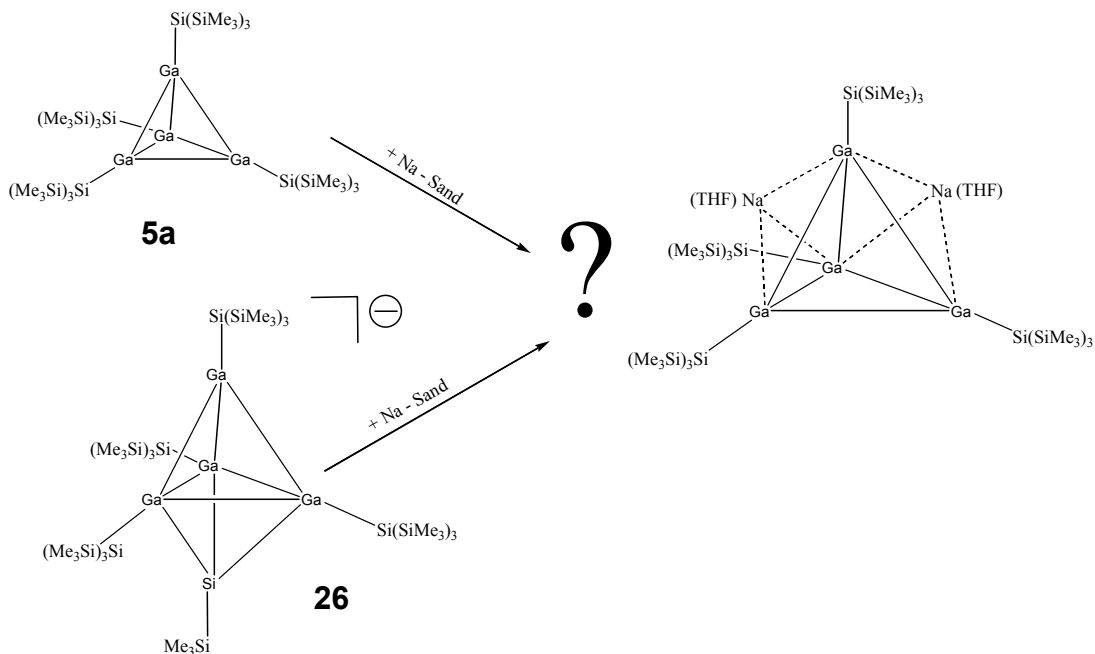
Obwohl die Strukturen dieser Cluster bekannt sind, hat die Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften und ihres Reaktionsverhaltens erst begonnen. Zu den bisher am intensivsten untersuchten Clustern gehören die Tetragallane, dessen große Reaktivität zu einer Vielzahl von Verbindungen führte^[63]. Hierbei wurden beispielsweise die Reaktion von Tetragallan mit P_4 ^[64, 65] und mit verschiedenen Chalkogenen^[6, 8] (siehe auch Kap. 1.2) untersucht, oder aber eine Reduktion mit Hilfe von Natrium durchgeführt.^[66]

Eine interessante Reaktion eines Tetragallans beschreibt Wiberg ^[67]. Hier wurde der Galliumcluster mit elementarem Natrium umgesetzt, wobei das Dianion $Na_2Ga_4R^*_4 \cdot 2THF$ **33** durch Reduktion des Clusters $R^*_4Ga_4$ **5c** ($R^* = Si$ oder Bu_3) entstand. Die tetraedrische Anordnung des Galliums wird im Verlauf dieser Reaktion aufgehoben und man beobachtet eine Überkappung der Gallium-Gallium-Bindung durch Natrium-Atome.



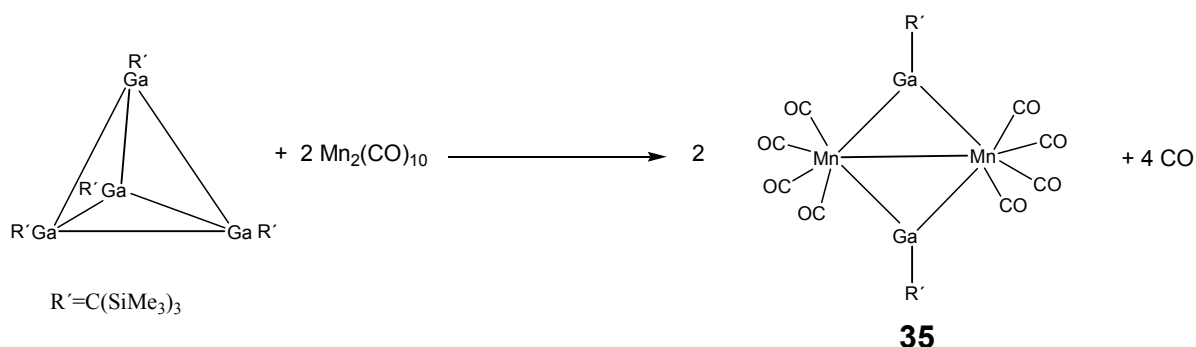
Schema 3-1: Insertion von Na in ein Tetragallan. **34** ist die von Wiberg und Schnöckel et. al. dargestellte und röntgenographisch charakterisierte Verbindung $Ga_4R_4Na_2 \cdot 2THF$

Es stellt sich die Frage, ob es möglich ist, mit anderen Clustern ähnliche Verbindungen zu erhalten. Ist es beispielsweise möglich, **5a** ebenfalls zu reduzieren und in sein Grundgerüst mit dem Tris(trimethylsilyl)silyl-Rest als Substituenten Natriumatome zu inserieren und wie reagiert das Silatetragallan?

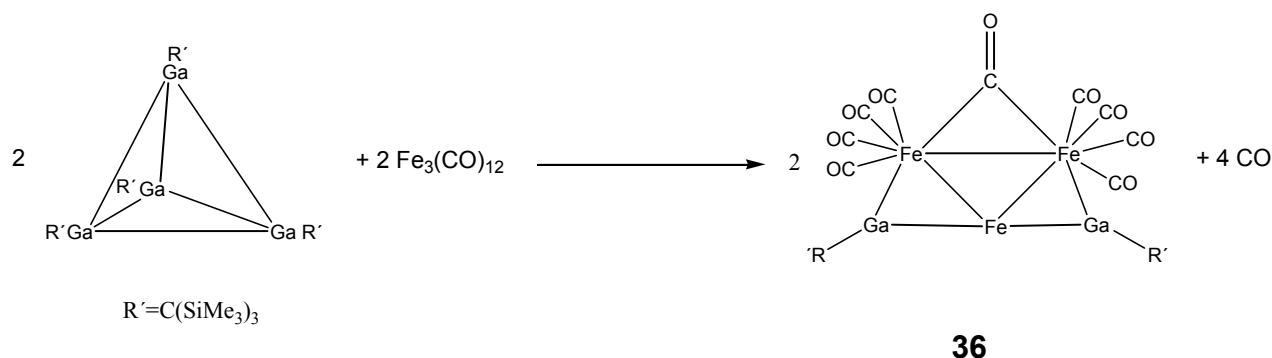


Schema 3-2: Möglicher Reaktionsweg von **5a** und **26** bei der Reaktion mit elementarem Natrium

Ebenfalls untersucht wurde der Austausch einer oder mehrerer „Ga-R“ – Einheiten im Ga_4R_4 - Cluster durch Metall – Carbonyl – Fragmente, wie dies z.B. von Uhl et. al. beschrieben wurde [68].



Schema 3-3a: Reaktion eines Ga_4 – Clusters mit Dimangandekacarbonyl



Gleichung 3-3b: Reaktion eines Ga_4 – Clusters mit Triesendodekacarbonyl

Auch in unserer Arbeitsgruppe konnten zahlreiche dieser Gallium-Metallcarbonyl-Cluster wie beispielsweise $[\{\text{GaR}\}_2\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3\text{H}]^-$ **37**[69] und $\text{GaCl}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ **38**[70] synthetisiert werden. [49, 71] [70]

Kann man beim $\text{Ga}_{22}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_8$ -Cluster **6a** mit einem reaktiven Chrompentacarbonyl-Fragment einen „Ligandenaustausch“ einleiten (**3-1**), um etwa einen Übergangsmetall-carbonyl stabilisierten Ga_{13} – Cluster zu erhalten, ähnlich den von Huttner[72] dargestellten Verbindungen $\text{Sn}_6[\text{Cr}(\text{CO})_5]_6^{2-}$ **39a** oder der analogen Ge – Verbindung $\text{Ge}_6[\text{Cr}(\text{CO})_5]_6^{2-}$ **39b**



6a

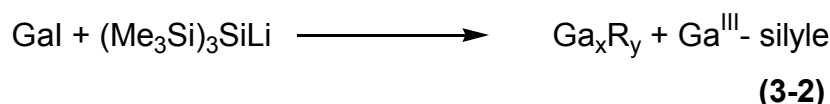
(3-1)

3.2 Die Umsetzung mit Chrompentacarbonyl

3.2.1. Reaktionen

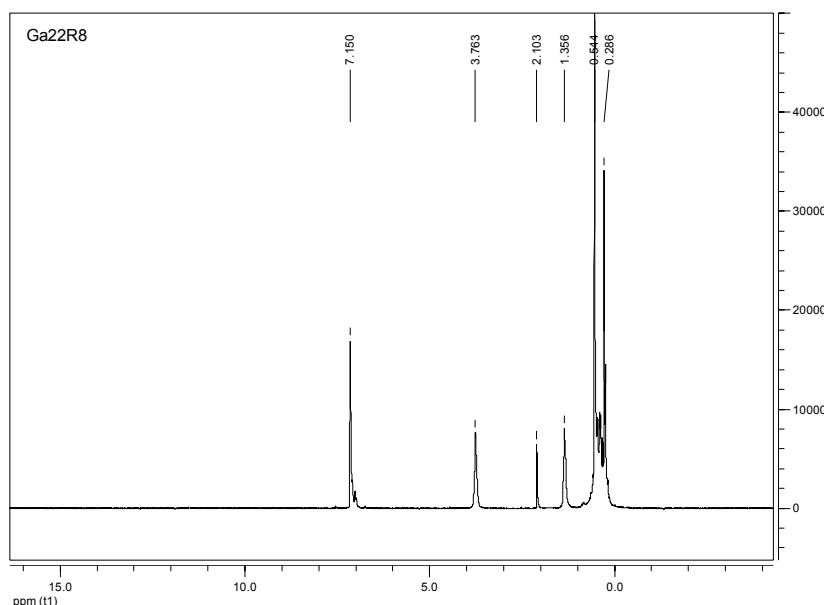
Setzt man „Gal“ mit **25** im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man nach Aufarbeitung eine violette Pentanfraktion, die den Ga₄-Cluster **5a** enthält, und eine dunkelbraune Toluolfraction, in der zum Großteil der Ga₂₂-Cluster **6a** enthalten ist. Da kristallin isoliertes **6a** nicht wieder in üblichen Lösungsmitteln löslich ist, wurde die Toluolfraction direkt für weitere Reaktionen eingesetzt. Diese Lösung wird nun mit frischem, photochemisch dargestelltem Chrompentacarbonyl•THF umgesetzt. Dabei zeigte sich allerdings keine Reaktion in der nach Gl. 3-1 angedeuteten Weise.

Bislang konnte bei dieser Reaktion nach Gl. 3-1 nur Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-bisiodogallanat • Li(THF)₄ **40** isoliert werden, das als Beiprodukt der Clustersynthese nach Gl. 3-2 erwartet wird. **40** kristallisiert aus Pentan in farblosen Kristallen.

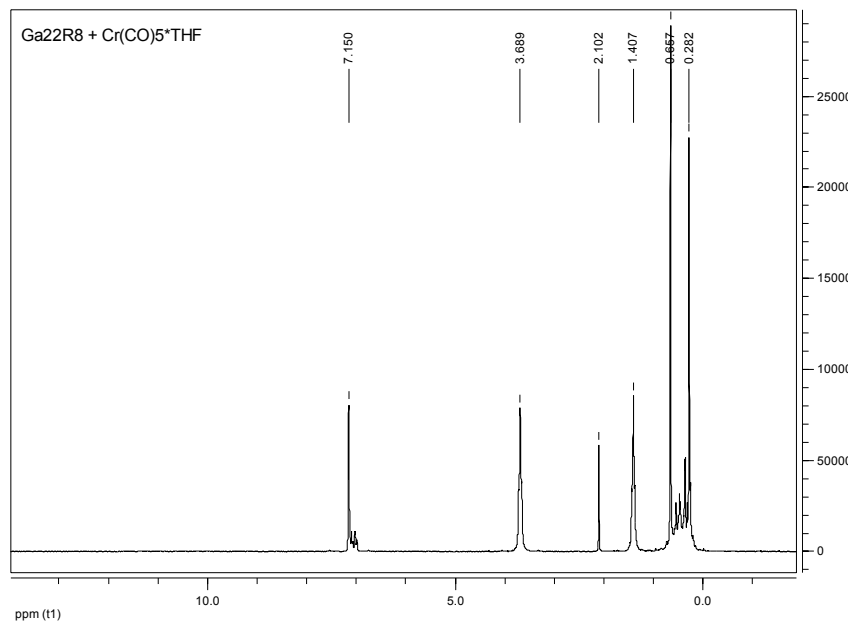


3.2.2. NMR – spektroskopische Charakterisierung von **40**

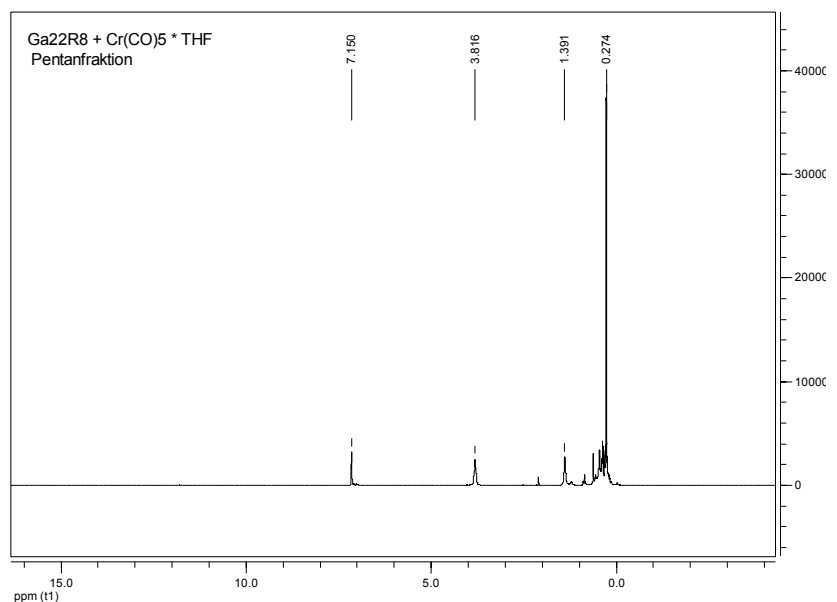
Der Verlauf der Reaktion zwischen den in der Toluolfraction der Umsetzung enthaltenen Galliumclustern und dem frisch dargestellten Cr(CO)₅•THF wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Edukts zeigt neben Lösungsmittel zwei Singulets bei δ(¹H) = 0.54 und δ(¹H) = 0.28.



Drei Stunden nach Zugabe des Chrompentacarbonyl-Fragments kann eine Verschiebung des einen Signals beobachtet werden. Der zunächst bei $\delta(^1\text{H}) = 0.54$ beobachtete Peak wird hochfeldverschoben und ist nun bei $\delta(^1\text{H}) = 0.66$. Eine weitere Messung nach 12 Stunden bestätigt die zuvor beobachteten Werte ($\delta(^1\text{H}) = 0.67$ und $\delta(^1\text{H}) = 0.27$).



Nach Aufarbeitung wird in der Pentanfraktion der Reaktion nur noch ein Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 0.27$ beobachtet. Das Signal bei $\delta(^1\text{H}) = 0.66$ kann nur noch in der Toluolfraktion beobachtet werden. In allen aufgenommenen Spektren sind zusätzlich die Signale der THF-Gruppe zu sehen. **40**, das aus der Pentanfraktion kristallisiert, ist kein Produkt der Reaktion mit Chrompentacarbonyl•THF, sondern als Nebenprodukt der Darstellung des Ga₂₂-Clusters angefallen. Im ¹H-NMR-Spektrum von **40** wird neben den Signalen für die THF-Gruppe ($\delta(^1\text{H}) = 3.79$ und $\delta(^1\text{H}) = 1.40$) ein Singulett bei $\delta = 0,28$ (Si(CH₃)₃) beobachtet.



Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die Signale für die chemische Verschiebung der Trimethylsilyl-Gruppe. Sie werden sowohl vor Beginn der Reaktion bei $\delta(^{13}\text{C}) = 3.6$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) als auch nach deren Abschluss bei $\delta(^{13}\text{C}) = 3.9$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) beobachtet. Die Signale der THF-Gruppe können ebenfalls in beiden Spektren beobachtet werden. ($\delta(^{13}\text{C}) = 68.2$ pm(THF), 24.7 pm (THF))

3.2.3. Röntgenographische Charakterisierung von **40**

Die Verbindung **40** kristallisiert monoklin in Form farbloser unregelmäßiger kleiner Nadeln in der Raumgruppe C2/c mit Z=8 aus. Das Molekül kristallisiert als Ionenpaar aus $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ und $[(\text{SiMe}_3)_3\text{Si}]_2\text{Ga}_2^-$ (Abb. 3-1). In der nachfolgenden Tabelle 3-1 sind einige der wichtigsten Bindungsabstände und –winkel aufgeführt. Zum Vergleich werden die entsprechenden Bindungslängen und –winkel aus **41**[73] mit aufgeführt.

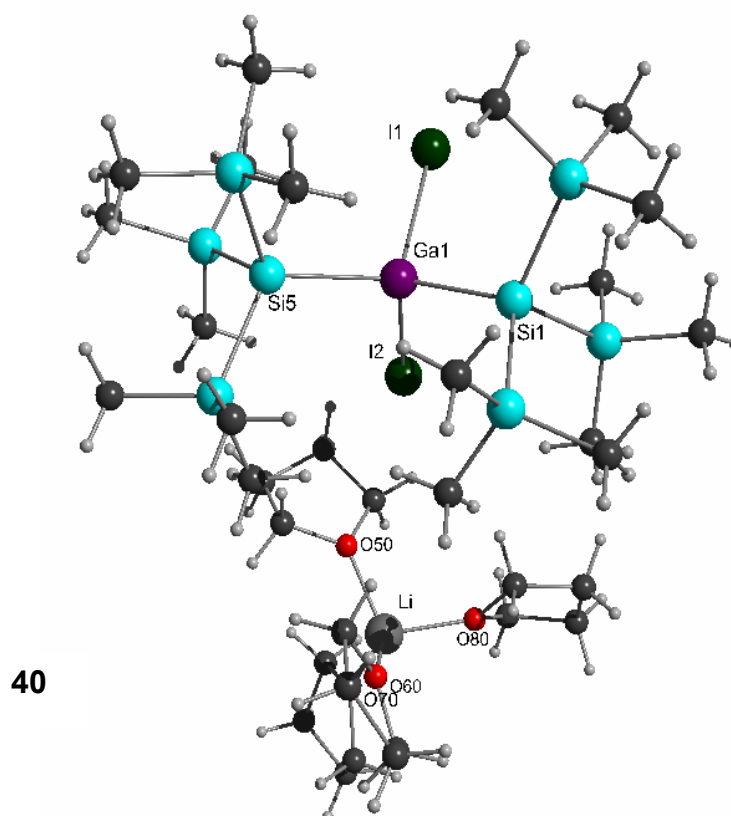


Abbildung 3-1: Molekülstruktur von **40**

Zentralatom des Anions ist das Gallium, das verzerrt tetraedrisch von zwei Iodaten und zwei Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppen umgeben ist. Die Abstände zu den Iodaten betragen 268.85(3) und 268.95(3) pm, die Abstände zu den zentralen Siliciumatomen der Tris(trimethylsilyl)silylgruppe liegen bei 243.30(6) bzw. 244.58(6) pm. In $\{(Me_3Si)_3Si\}_2GaCl_2 \cdot Li(THF)_2$ **42**^[74] können Bindungslängen von 244.2 bzw. 243.5 pm zum zentralen Siliciumatom der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe beobachtet werden, in $\{(Me_3Si)_3Si\}_2GaBr_2 \cdot Li(THF)_2$ **43**^[75] liegen diese bei 244.1 bzw. 244.3 pm.

Im Kation ist das zentrale Atom das Lithium, das tetraedrisch von vier Tetrahydrofuran-Molekülen umgeben ist. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen der THF – Einheiten sind mit 190.4(5) – 191.7(4) pm im Bereich der für dieses Kation erwarteten Bindungsabstände [13, 15, 45, 73] .

In **41** [48, 73] $[Ga\{SiPh_3\}_3I]^-$ ist der Gallium – Iod – Abstand im Anion mit 271.8(7) pm deutlich länger als bei **40**. Die Gallium – Silicium – Abstände liegen jedoch mit 243.8(1) bis 245.0(1) pm in beiden Verbindungen im selben Bereich.

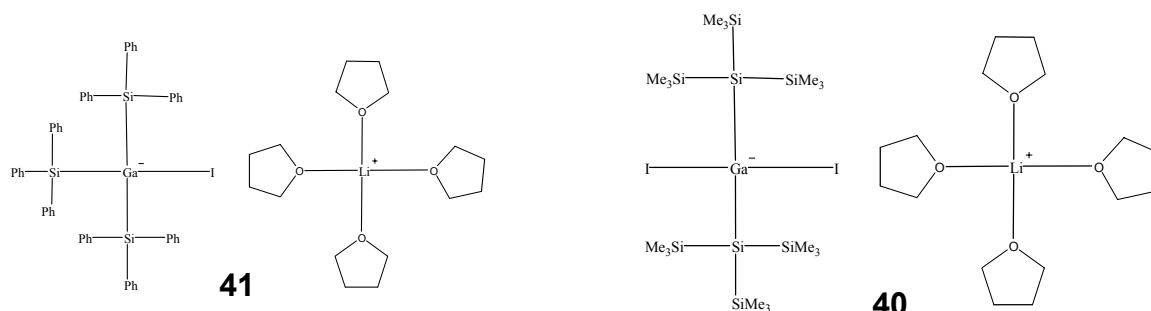


Abbildung 3-2: **41** und **40** im Vergleich

Betrachtet man die Packung von **40** so findet man sowohl die Anionen als auch die Kationen in langen Ketten gestapelt.

Abbildung 3-3: Elementarzelle von **40**
(ohne C- und H-Atome)

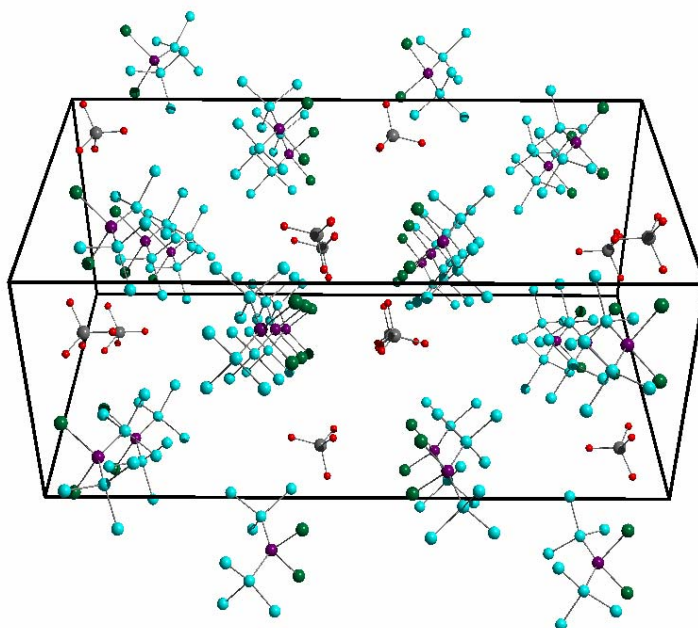


Tabelle 3-1: Die Umgebung des Galliums

40	Bindungslänge [pm]
Ga1 – Si1	243.30(6)
Ga1 – Si5	244.58(6)
Ga1 – I1	268.85(3)
Ga1 – I2	268.95(3)
Bindung	Winkel [°]
Si1 – Ga1 – I1	100.223(16)
Si1 – Ga1 – I2	105.274(17)
Si1 – Ga1 – Si5	135.13(2)
Si5 – Ga1 – I2	102.595(17)
I1 – Ga1 – I2	102.281(11)

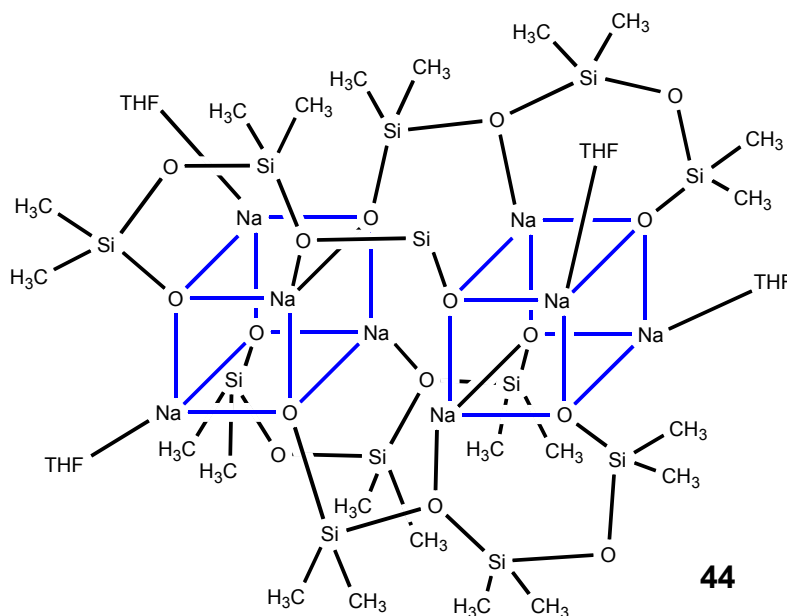
41	Bindungslänge [pm]
Ga1 – Si1	244.1(2)
Ga1 – Si2	243.8(1)
Ga1 – Si3	245.0(1)
Ga1 – I1	271.8(7)
Bindung	Winkel [°]
Si1 – Ga1 – I1	102.6(4)
Si2 – Ga1 – I1	102.0(4)
Si1 – Ga1 – Si3	117.6(5)
Si2 – Ga1 – Si1	111.5(5)
Si2 – Ga1 – Si3	116.7(5)

3.3. Die Umsetzung mit Natrium

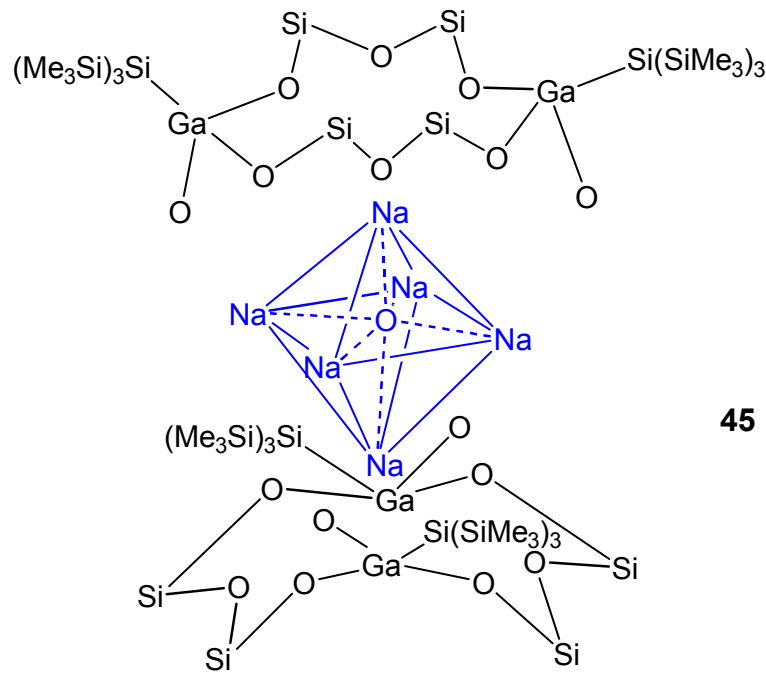
3.3.1. Reaktionen

Werden Lösungen von **5a** in Pentan mit x Äquivalenten Natriumsand umgesetzt, können keine zu **33**^[67] analogen Produkte des Redukts von **5a** isoliert werden.

Bei der Umsetzung verfärbt sich die anfangs violette Lösung nach dunkelbraun. Nach einigen Tagen kristallisieren farblose Kristalle von **44** aus.



Nimmt man bei der Umsetzung von „Gal“ mit **25** einen 15%igen Überschuss an **25**, so erhält man statt des Ga₄-Tetraeders in der Pentanfraktion das Silatetragallan **26**^[49]. Dieses wird ebenfalls mit wenig Natriumsand umgesetzt, um eine Insertion von Natrium in das Gallium-Gerüst zu erreichen. Man erhält bei der Umsetzung aus der vormals violetten nun eine dunkelbraune Lösung, aus der nach einigen Tagen farblose, nadelförmige Kristalle von **45** auskristallisieren.



Die hierbei ausgebildeten Heterosiloxanringe erinnern an die Struktur des Kronenethers oder diesem ähnliche Strukturen, wie beispielsweise dem von Beachley et. al. beschriebenen pseudo-Kronenether Ligand^[76].

3.3.2. Röntgenographische Charakterisierung von **44**

Die Verbindung **44** kristallisiert in Form farbloser Oktaeder in der Raumgruppe $P4_12_12$ des tetragonalen Kristallsystems mit vier Molekülen pro Elementarzelle (Abb.3-4). In den Tabellen 3-2 und 3-3 sind einige der wichtigsten Abstände und Winkel zusammengestellt.

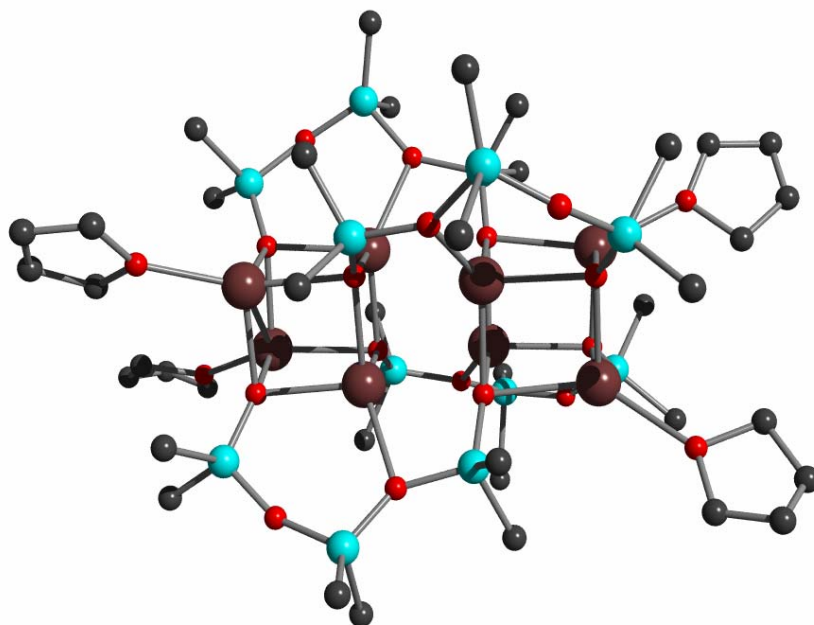


Abbildung 3-4: Molekülstruktur von **44** (ohne Wasserstoffatome)

Die zentrale Struktureinheit des Moleküls ist eine durch acht Natrium- und acht Sauerstoff-Atome gebildete viereckige Röhre (Abb. 3-5). Hierbei sind die Ecken der beiden Würfel, die diese Röhre bilden jeweils abwechselnd von Natrium und Sauerstoff besetzt. Die Natrium-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 222.5(6) und 241.7(5) pm, die Winkel Na-O-Na und O-Na-O liegen zwischen 90 und 100°, so dass die Würfel leicht verzerrt sind.

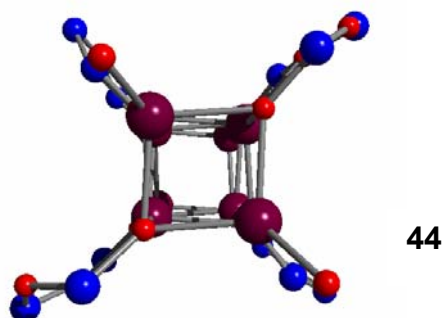


Abbildung 3-5: Anordnung der aus zwei Würfeln gebildeten Röhre in **44**.

Die vier äußeren Natrium-Atome sind zusätzlich zu den drei im Würfel enthaltenen Sauerstoffen am THF koordiniert. Die vier inneren Natrium-Atome sind Teil von sechsgliedrigen Siloxanringen. Die Siloxanringe bestehen neben einem inneren Natrium-Atom aus dem im Würfel neben diesem liegenden Sauerstoff-Atom, sowie noch zwei weiteren Sauerstoff-Atomen und zwei Silicium-Atomen (SiMe_2 -Gruppen). (Abb. 3-6).

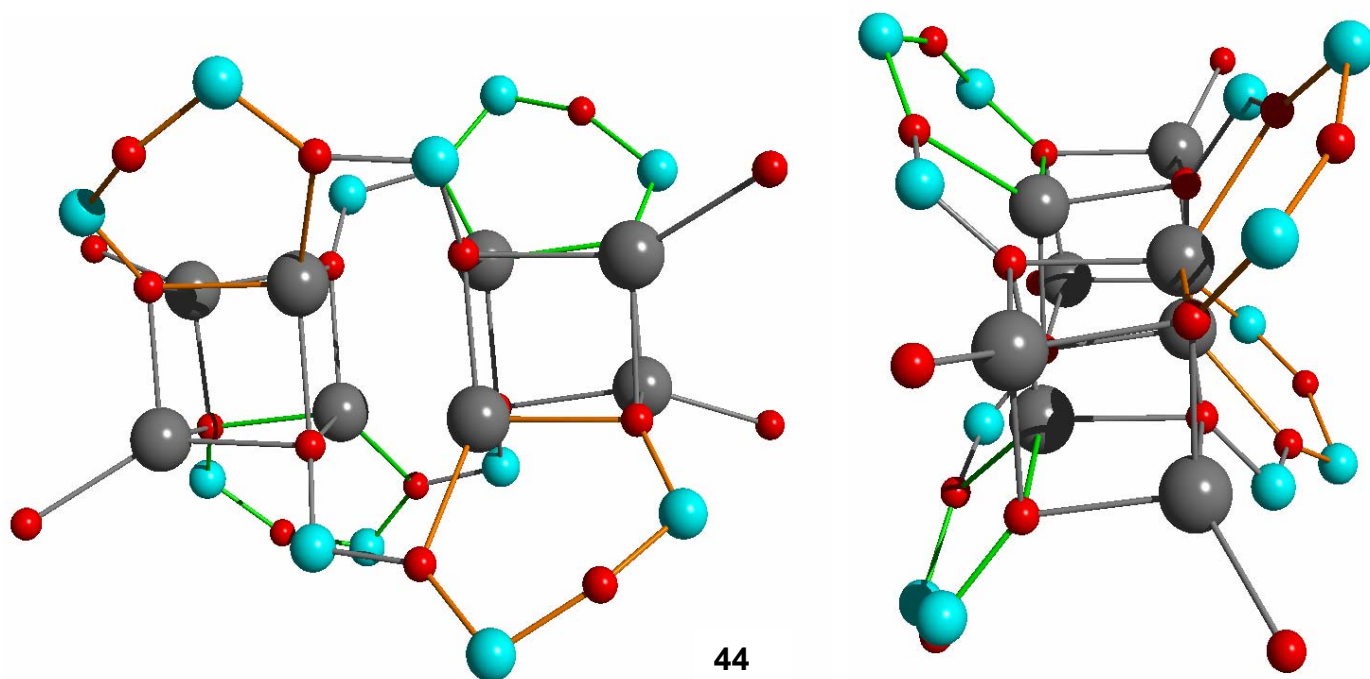


Abbildung 3-6: Räumliche Anordnung der sechsgliedrigen Siloxanringe in **44** (C- und H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen).

Des Weiteren bildet dasselbe Natrium-Atom über ein Sauerstoff-Atom und ein Silicium-Atom (SiMe_2 -Gruppe) eine Siloxanato-Brücke zu dem ihm gegenüberliegenden Sauerstoff-Atom des zweiten Würfels aus (Abb.3-7). Diese Brücken sind so effektiv, dass sich die Natrium- und Sauerstoff-Atome der beiden Würfel auf 256.9(5) bzw. 262.5(5) pm annähern. Die sich in der Röhre einander gegenüberliegenden Würfel sind gegeneinander um 90° verdreht.

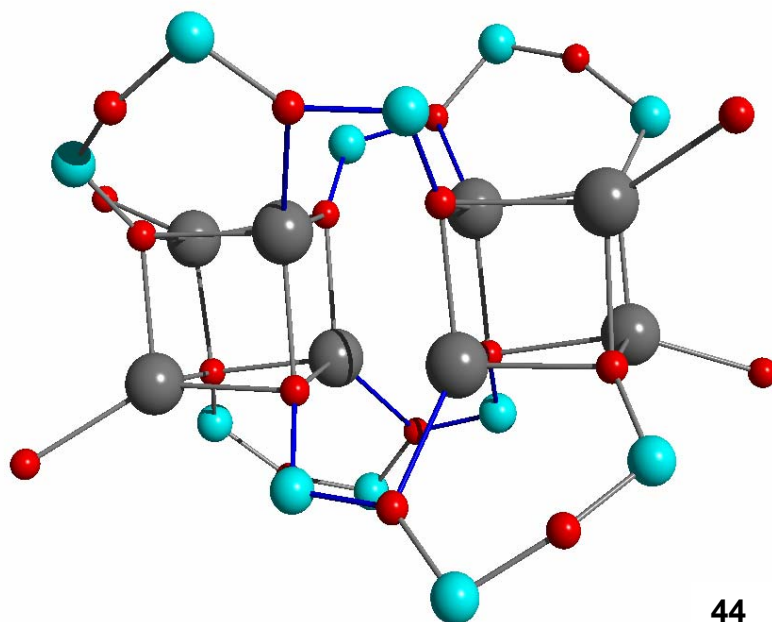


Abbildung 3-7: Anordnung der Siloxanato-Brücken in 44

Betrachtet man die Koordination der einzelnen Natrium-Atome, so stellt man fest, dass sowohl die vier „äußeren“ Atome als auch die vier „inneren“ 4-fach koordiniert sind. Die äußeren Natrium-Atome erreichen diese Koordination durch drei sie umgebende Sauerstoff-Atome, die in die Struktureinheit des Würfels eingebunden sind, und den Sauerstoff des THFs. Die 4 inneren Natrium-Atome sind ebenfalls an drei Sauerstoff-Atome aus dem Würfel gebunden. Die vierte Koordinationsstelle wird durch ein Sauerstoff-Atom belegt, das sowohl in den sechsgliedrigen Siloxanring als auch in die viergliedrige Siloxanato-Brücke eingebunden ist.

Tabelle 3-2: Bindungslängen zwischen Natrium und Sauerstoff

	Bindungslänge [pm]	Bemerkung
Na(1) – O(4A)	223.8(6)	
Na(1) – O(8)	225.1(6)	
Na(1) – O(9)	233.3(8)	Sauerstoff des THFs
Na(1) – O(1)	241.7(5)	
Na(2) – O(5A)	230.5(6)	
Na(2) – O(1)	230.6(5)	
Na(2) – O(8)	232.8(5)	
Na(2) – O(6)	236.9(6)	Sauerstoff des Siloxan-Rings
Na(2) – O(5)	262.2(5)	“anderer Würfel”

	Bindungslänge [pm]	Bemerkung
Na(3) – O(1A)	230.5(6)	
Na(3) – O(4)	232.0(5)	
Na(3) – O(5)	234.1(5)	
Na(3) – O(2)	236.3(6)	Sauerstoff des Siloxan-Rings
Na(3) – O(1)	256.9(5)	“anderer Würfel”
Na(4) – O(8A)	222.5(6)	
Na(4) – O(4)	224.1(5)	
Na(4) – O(10)	227.4(7)	Sauerstoff des THFs
Na(4) – O(5)	238.7(5)	

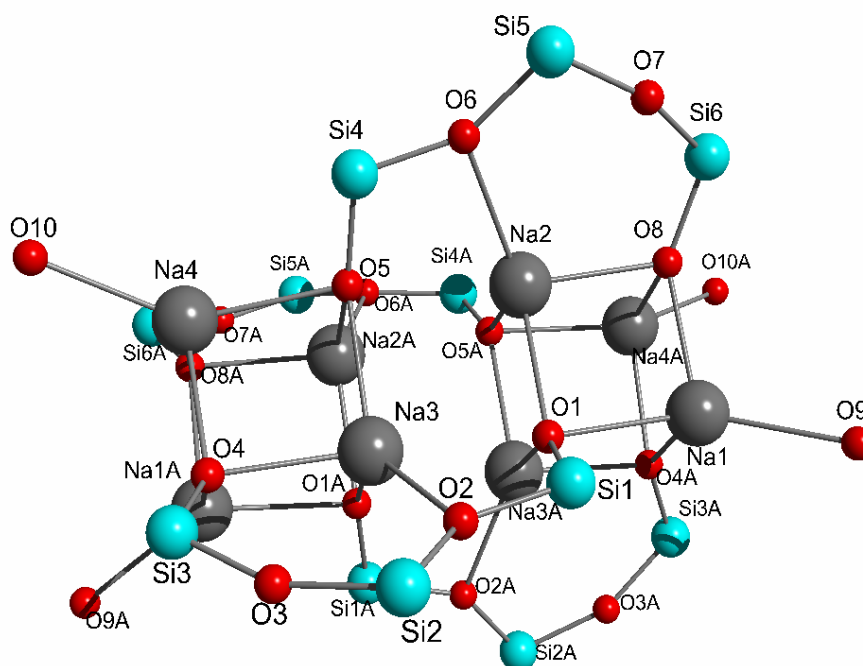


Abbildung 3-8: Molekülstruktur von **44** mit Labels. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen

Tabelle 3-3: Bindungswinkel zwischen Natrium und Sauerstoff

	Winkel	[°]	Bemerkung
Natrium 1	O(4A)– Na(1) – O(8)	96.7(2)	
	O(4A)– Na(1) – O(9)	114.7(3)	THF
	O(4A – Na(1) – O(1)	92.8(2)	
	O(8) – Na(1) – O(9)	113.2(2)	THF
	O(8) – Na(1) – O(1)	91.8(2)	
	O(9) – Na(1) – O(1)	138.9(3)	THF
Natrium 2	O(5A – Na(2) – O(1)	98.7(2)	
	O(5A – Na(2) – O(8)	92.5(2)	
	O(1) – Na(2) – O(8)	92.8(2)	
	O(5A) – Na(2) – O(6)	126.1(2)	Ring
	O(1) – Na(2) – O(6)	127.9(2)	Ring
	O(8) – Na(2) – O(6)	108.4(2)	Ring
	O(5A – Na(2) – O(5)	92.5(2)	
	O(1) – Na(2) – O(5)	93.0(2)	
	O(8) – Na(2) – O(5)	171.8(2)	Soll: 180°(linear)
	O(6) – Na(2) – O(5)	63.4(2)	Ring
Natrium 3	O(1A – Na(3) – O(4)	93.6(2)	
	O(1A – Na(3) – O(5)	97.6(2)	
	O(4) – Na(3) – O(5)	91.9(2)	
	O(1A – Na(3) – O(2)	131.8(2)	Ring
	O(4) – Na(3) – O(2)	104.9(2)	Ring
	O(5) – Na(3) – O(2)	125.2(2)	Ring
	O(1A)– Na(3) – O(1)	94.2(2)	
	O(4) – Na(3) – O(1)	169.8(2)	Soll: 180° (linear)
	O(5) – Na(3) – O(1)	93.5(2)	
	O(2) – Na(3) – O(1)	65.0(2)	Ring

	Winkel	[°]	Bemerkung
Natrium 4	O(8A) – Na(4) – O(4)	97.4(2)	
	O(8A) – Na(4) – O(10)	110.7(3)	THF
	O(4) – Na(4) – O(10)	109.4(2)	THF
	O(8A) – Na(4) – O(5)	92.9(2)	
	O(4) – Na(4) – O(5)	92.7(2)	
	O(10) – Na(4) – O(5)	144.4(3)	THF

3.3.3. Röntgenographische Charakterisierung von **45**

Die Verbindung **45** entstand bei der Reaktion von Lösungen, die u. a. das Silatetragallan **2** enthielten, mit Natriumsand. Sie kristallisiert in Form von farblosen Nadeln in der Raumgruppe $P4_2/n$ und enthält jeweils 2 Moleküle pro Elementarzelle (Abb. 3-9). In den Tabellen 3-4 bis 3-6 sind einige der wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt (Abb. 3-16: Molekülstruktur mit Labels).

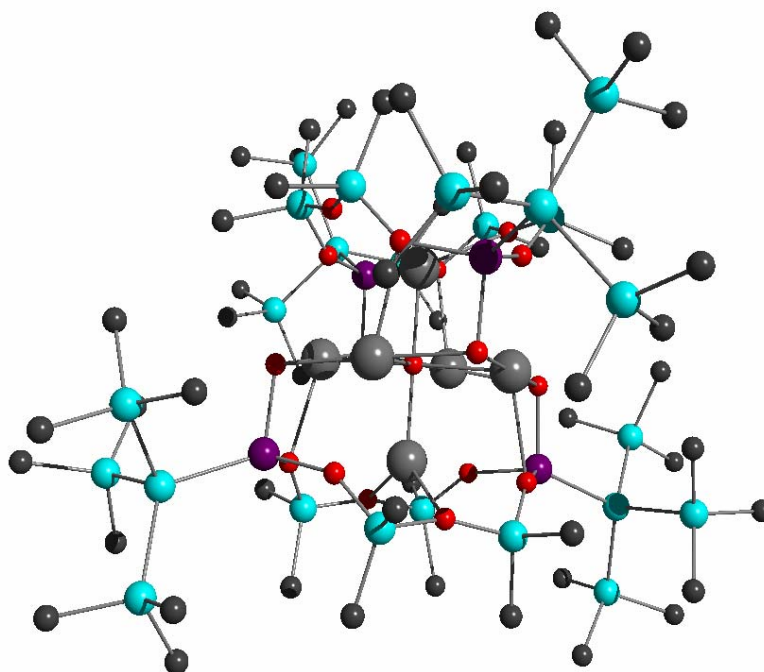


Abbildung 3-9: Molekülstruktur von **45** (ohne Wasserstoffatome)

Die zentrale Struktureinheit des Moleküls ist ein aus sechs Natrium-Ionen (6 Na^+) aufgebautes, verzerrtes Oktaeder, in dessen Zentrum sich ein Sauerstoff-Ion (O^{2-}) befindet (Abb. 3-10).

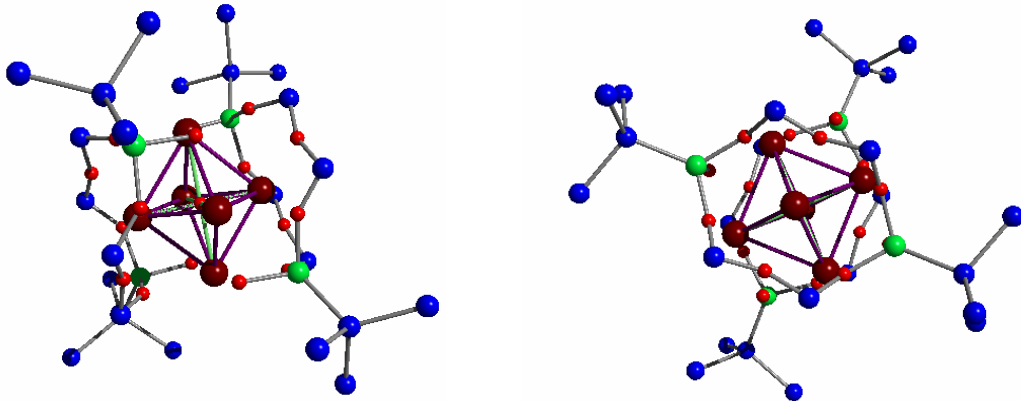
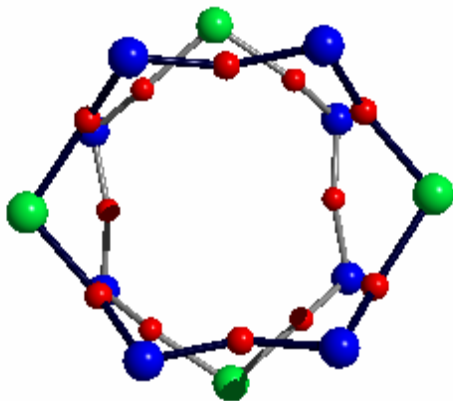


Abbildung 3-10: Lage des Natriumoktaeders $[\text{Na}_6\text{O}]^{4-}$ in **45**



Der Natrium-Oktaeder wiederum ist eingebettet in zwei um 90° zueinander verdrehte 12-gliedrige Ringe (Abb. 3-11). Jeder dieser 12-Ringe enthält an zwei gegenüberliegenden Seiten jeweils ein Gallium-Atom, so dass die 4 Gallium-Atome der Struktur insgesamt tetraedrisch zueinander angeordnet sind.

Abbildung 3-11: Anordnung der beiden 12-Ringe zueinander in **45**

Die Gallium-Atome sind auf beiden Seiten direkt an Sauerstoff gebunden, der wiederum an Silicium gebunden ist. Das Bindeglied zwischen den beiden Ringhälften bilden wieder Sauerstoff-Atome (Abb. 3-12).

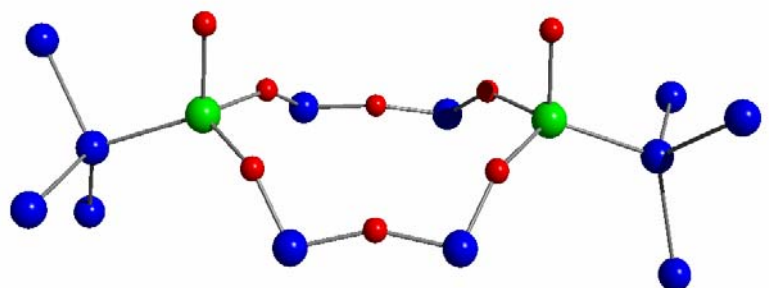


Abbildung 3-12: Ansicht eines einzelnen 12-gliedrigen Rings aus **17**

Alle Gallium-Atome der Verbindung **45** sind vierfach koordiniert. Sie sind jeweils von drei Sauerstoff-Atomen im Abstand von 185.6(3) bis 187.7(3) pm und einem Silicium-Atom im Abstand von 238.8(1) pm umgeben. Die Winkel liegen in einem Bereich von 95.0(1) bis 122.8(1)°, was auf eine verzerrte tetraedrische Umgebung des Galliums hinweist.

Die an die Gallium-Atome gebundenen Silicium-Atome stammen aus der terminal gebundenen Hypersilylgruppe, die das gesamte Molekül somit nach außen hin abschirmt (Abb. 3-13)

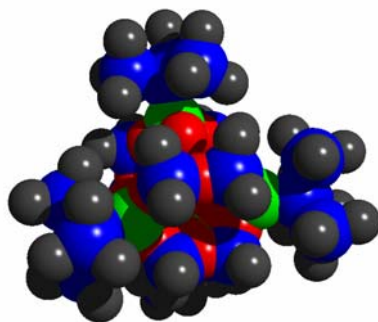


Abbildung 3-13: Kalottenmodell von **45**

Das Zentrum des Oktaeders, in dem das Sauerstoff-Atom von $[\text{Na}_6\text{O}]^{4-}$ sich befindet, liegt in der Mitte zwischen den beiden um 90° verdrehten 12-Ringen. Die beiden Spitzen des Oktaeders wiederum, liegen jeweils genau auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Gallium-Atomen eines 12-gliedrigen Rings (Abb. 3-14).

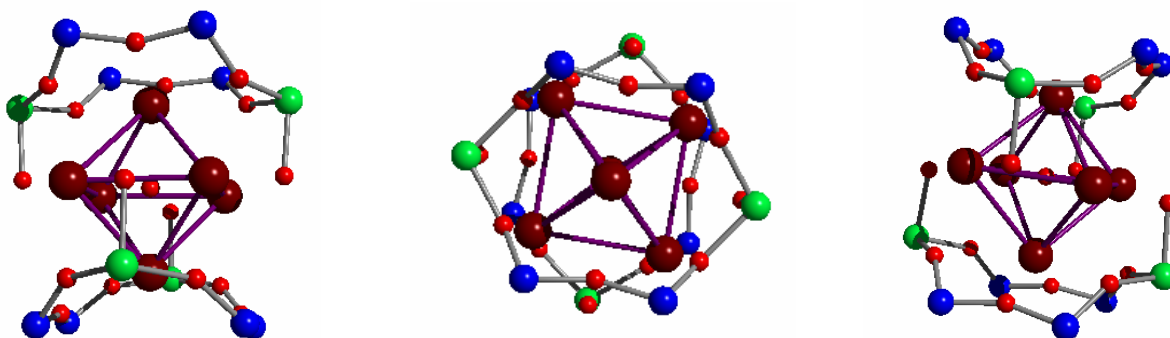


Abbildung 3-14: Position des Natriumoktaeders und der beiden 12-gliedrigen Ringe in **45**

Die Verknüpfung der beiden Ringe mit den Natrium-Ionen des Oktaeders erfolgt über an die Gallium-Atome gebundene Sauerstoffatome, wobei der Abstand zu den Gallium-Atomen bei 187.7(3) pm liegt. Der Abstand zu den Natrium-Ionen beträgt 233.9(3) bis 236.2(3) pm.

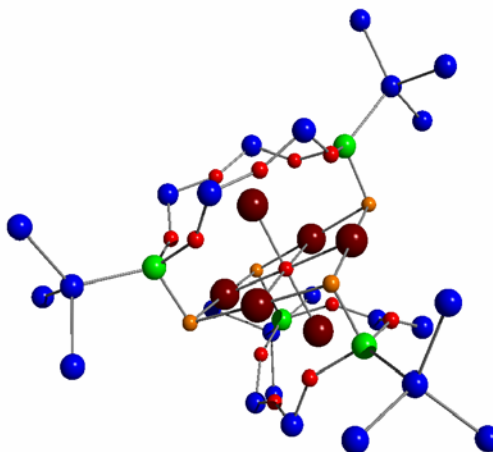


Abbildung 3-15: Verknüpfung zwischen „Oktaeder“ und Ringen in **45**; die Sauerstoff-Atome, über die die Verknüpfung stattfindet sind, orange markiert

Die Abstände zwischen den einzelnen Natrium-Atomen (Na-Na) liegen zwischen 315.2(4) und 334.3(3) pm. Die Entfernungen zu den in den Ringen gebundenen Sauerstoff-Atomen (Na-O) liegen zwischen 243.5(4) und 279.1(3) pm, die Silicium-Atome (Na-Si) liegen mit über 300 pm noch weiter entfernt.

Tabelle 3-4: Die Umgebung des Galliums in **45**

Abstände	Länge [pm]	Bindung	Winkel [°]
Ga1 – O4	185.6(3)	O4 – Ga1 – O1	104.04(15)
Ga1 – O1	186.6(2)	O4 – Ga1 – O2	94.95(14)
Ga1 – O2	187.7(3)	O1 – Ga1 – O2	95.00(13)
Ga1 – Si1	238.81(12)	O4 – Ga1 – Si1	122.77(11)
		O1 – Ga1 – Si1	121.02(10)
		O2 – Ga1 – Si1	112.73(10)

Tabelle 3-5: Der Natriumoktaeder, Abstände und Winkel

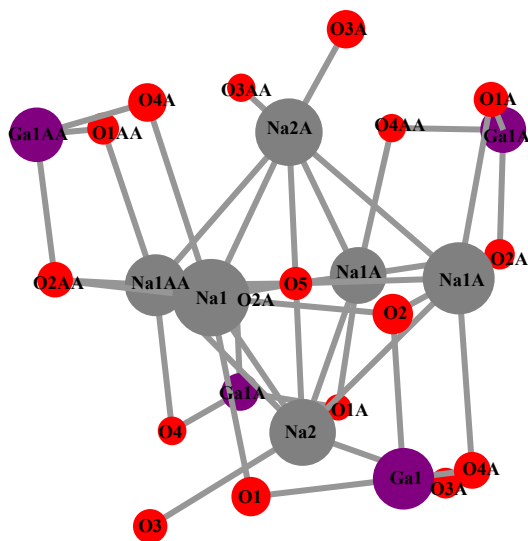


Abbildung 3-16: Molekülstruktur Labels (ohne C- und H-Atome)

Abstände	Länge [pm]
Na1 – Na2	315.2(4)
Na1 – Na2A	317.2(4)
Na1 – Na1AA	334.3(3)
Na1 – Na1A	334.3(3)
Na2 – Na1A*	315.2(4)
Na2 – Na1AA	317.9(4)

Winkel	[°]
Na2 – Na1 – Na2A	83.40(14)
Na2 – Na1 – Na1AA	58.52(6)
Na2A – Na1 – Na1AA	57.75(6)
Na2 – Na1 – Na1A	58.52(6)
Na2A – Na1 – Na1A	57.75(6)
Na1AA – Na1 – Na1A	89.992(2)

Tabelle 3-7: Ausgewählte Abstände und Winkel zwischen Natrium- und Sauerstoff-Atomen in **45**

Abstände	Länge [pm]	Winkel	[°]
Na1 – O2A	233.9(3)	O2A – Na1 – O2	178.4(1)
Na1 – O2	236.3(3)	O2A – Na1 – O5	89.6(1)
Na1 – O5	236.3(2)	O2 – Na1 – O5	89.1(1)
Na1 – O1	243.5(4)	O2A – Na1 – O1	111.0(1)
Na1 – O4AA	247.4(4)	O2 – Na1 – O1	70.2(1)
Na2 – O5	210.6(5)	O5 – Na1 – O1	98.7(1)
Na2 – O3A*	245.9(4)	O2A – Na1 – O4A	109.4(1)
Na2 – O3	245.9(4)	O5 – Na1 – O4A	95.8(1)
Na2 – O4A*	271.4(3)	O1 – Na1 – O4A	165.4 (1)
Na2 – O4	271.4(3)		
Na2 – O1	279.1(3)		
Na2 – O1*	279.1(3)		

3.3.4. NMR – spektroskopische Charakterisierung von **45**

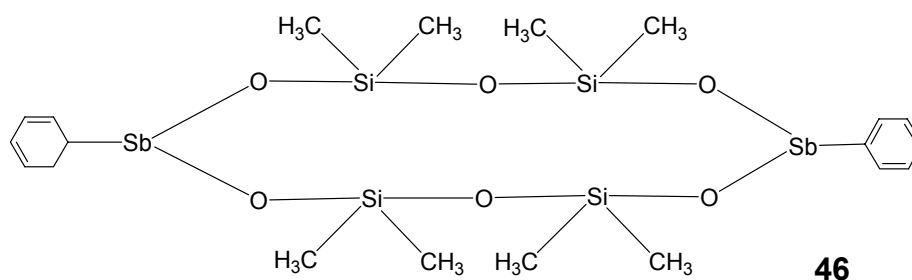
45 wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Im ^1H -Spektrum (C_6D_6) von **45** wurde insgesamt nur ein Singulett bei $\delta\ ^1\text{H} = 0,36$ (84 H) beobachtet. Die Wasserstoff-Atome aus der an das Gallium gebundenen Tris(trimethylsilyl)-Gruppe und die Wasserstoff-Atome der SiMe_2 -Gruppen sind somit isochron.

Bei der Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums (C_6D_6) konnte ebenfalls nur ein Signal bei $\delta\ ^{13}\text{C} = 1,98$ beobachtet werden. Auch hier konnte keine Unterscheidung zwischen den beiden unterschiedlichen CH_3 -Gruppen (SiMe_3 -Gruppe und SiMe_2 -Gruppe) beobachtet werden.

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können 3 verschiedene Singulettts beobachtet werden. Das intensivste Signal bei $\delta\ ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\} = -21,4$ konnte den Silicium-Atomen im Ring zugeordnet werden. Des Weiteren können zwei Singulettts bei $\delta\ ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\} = -8,8$ [$(\text{SiMe}_3)_3\text{Si}$] und bei $\delta\ ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\} = -115,7$ [$(\text{SiMe}_3)_3\text{Si}$] beobachtet werden, die den beiden chemisch verschiedenen Silicium-Atomen der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe zugeordnet werden.

In NMR-Messungen an einer von Wieber et. al.[77] beschriebenen Antimonverbindung **46**, die eine Phenylgruppe anstatt der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe trägt, und die dem hier dargestellten 12-Ring ähnlich ist, wurde für die Wasserstoff-Atome der SiMe_2 -Gruppen im Ring eine chemischen Verschiebung von $\delta(^1\text{H}; \text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,17$ (s, 24H) und für die Ringsilicium-Atome $\delta(^{29}\text{Si}; \text{CH}_2\text{Cl}_2) = -13,7$ (s) gefunden.

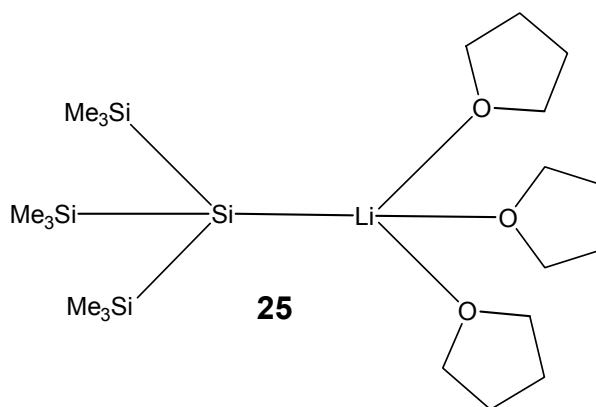


Kapitel 4

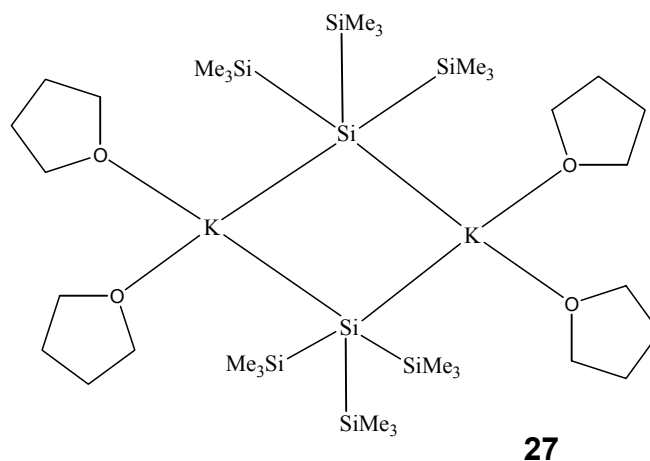
Reaktionen von Galliumhalogeniden mit Kaliumtris(trimethylsilyl)silanid **27**

4.1. Einleitung

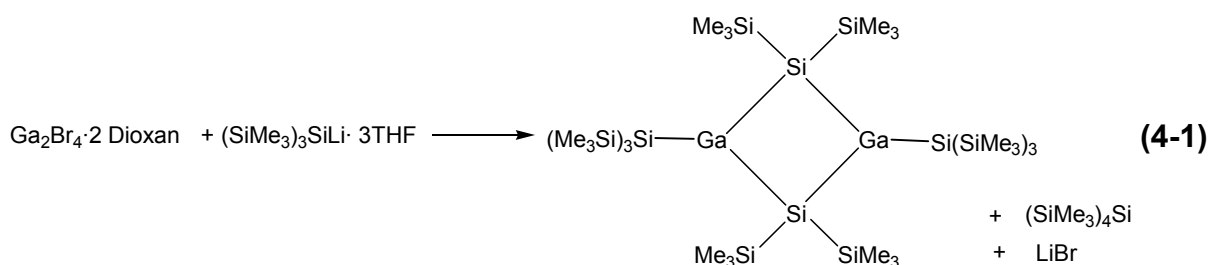
Die Fortschritte, die in den letzten 10 Jahren in der Clusterchemie des Galliums gemacht wurden [8, 62], basieren unter anderem auf dem Einsatz von solvatisiertem Lithiumtris(trimethylsilyl)silanid **25** als Liganden, dessen Struktur 1993 aufgeklärt werden konnte [43].



In diesem Kapitel sind Reaktionen beschrieben, die die Eignung von solvatisiertem Kaliumtris(trimethylsilyl)silanid **27**, welches wie schon in Kapitel 2 beschrieben als Dimer vorliegt, zur Synthese von Gallium-Clustern, ausloten sollen.



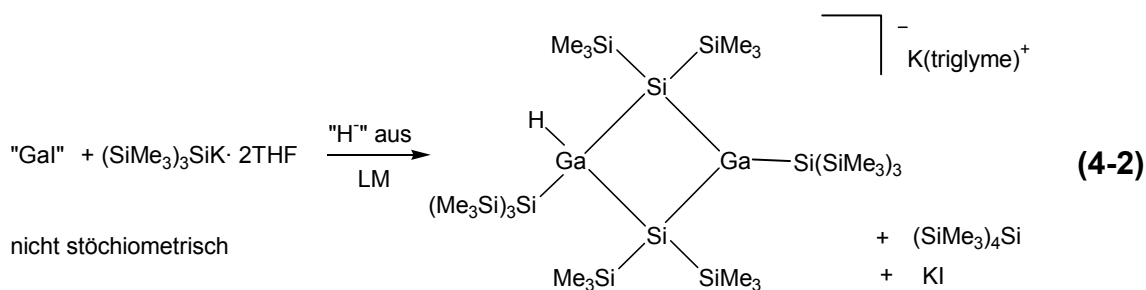
Lässt man Lithiumtris(trimethylsilyl)silanid **25** mit einem Gallium(II)halogenid wie beispielsweise $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$ Dioxan reagieren (Gl. 4-1), so erhält man aus der Pentanfraktion neben dem Hauptprodukt Tetrakis[tris(trimethylsilyl)silylgallium] als Nebenprodukt den Ga_2Si_2 -Ring 2,4-Bis[(trimethylsilyl)-silyl]-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-disila-2,4-digallean **47** [12, 78].



(nicht stöchiometrisch)

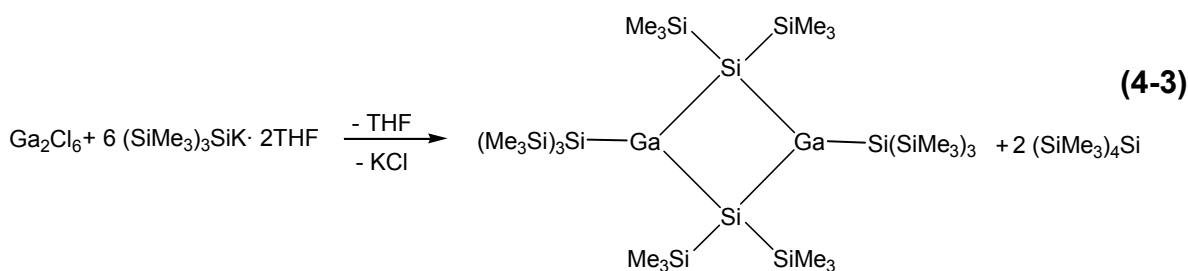
47

Setzt man hingegen Kaliumtris(trimethylsilyl)silanid mit „Gal“ [61] um (Gl.4-2), so erhält man aus der Pentanfraktion neben dem Digallan $\text{Ga}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ den Ga_2Si_2 -Ring 2-Hydrido-2,4-Bis[(trimethylsilyl)silyl]-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-disilagaallagallatacyclobutan • K(triglyme) **48** [57, 79].



48

Im Zuge dieser Arbeit wurde **27** mit Galliumtrichlorid umgesetzt. Dabei wurde als Hauptprodukt der Ga_2Si_2 – Ring **47** isoliert (Gl. 4-3)



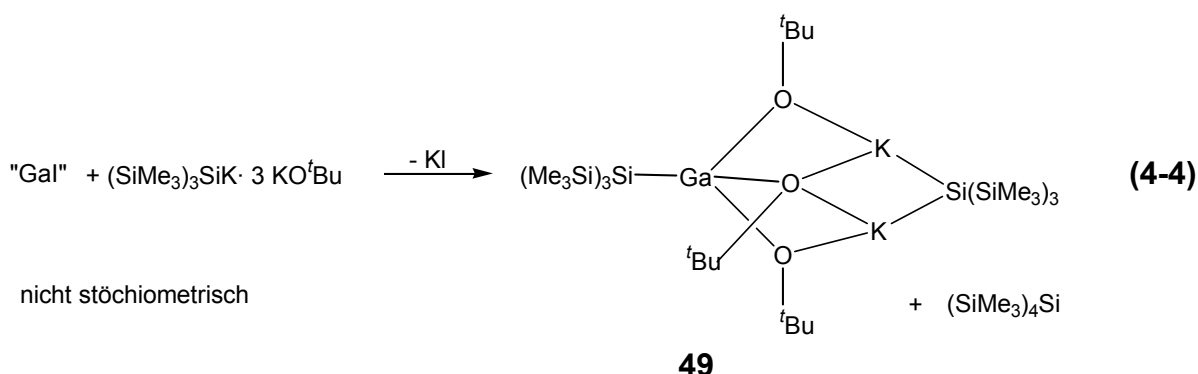
47

NMR-spektroskopische Messungen der Reaktionslösungen geben Hinweise, dass sowohl bei der Umsetzung von **27** mit „Gal“, als auch mit Ga₂Cl₄ noch weitere Produkte entstehen. Diese konnten jedoch trotz mehrfacher Wiederholungen der Reaktionen und dem Arbeiten mit den unterschiedlichsten Lösungsmitteln bisher noch nicht isoliert werden.

4.2. Synthese von **49**

4.2.1 Reaktionen

Bei der Umsetzung von mit **29** verunreinigtem **27** mit „Gal“ entsteht unter Disproportionierung **49** (Gl. 4-4). NMR-Spektren der Reaktionslösung weisen auf weitere Produkte hin. Diese waren aber bisher trotz Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht isolierbar.



4.2.2. NMR – spektroskopische Charakterisierung von **49**

49 konnte ¹H - , ¹³C – und ²⁹Si – NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum konnten neben den Signalen für **29** (δ¹H = 0.31; δ¹H = 1.13) zwei verschiedene Singulets beobachtet werden, wobei das Singulett bei δ(¹H) = 0.22 (s, 27H, (Si(CH₃)₃)) von der Trimethylsilyl-Gruppe in **49** stammt, während das Signal bei δ(¹H) = 1.29 (s, 9H, (C(CH₃)₃)) der *tert.*Butyl-Gruppe zugeordnet wird. Die Auswertung der Integrale ergibt ein Verhältnis von 3:1 (**29:49**)

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **20** zeigt drei verschiedene Signale. Das Signal bei $\delta(^{13}\text{C}) = 4.7$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) stammt vom Kohlenstoff-Atom der Trimethylsilyl-Gruppe, die chemischen Verschiebungen für die *tert.*Butyl-Gruppe liegen bei $\delta(^{13}\text{C}) = 69.3$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) für das tertiäre C-Atom und bei $\delta(^{13}\text{C}) = 35.0$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) für die primären C-Atome der Gruppe. Auch hier werden neben den Signalen für **49** die für **29** (Kapitel 2.2.2) beobachtet.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können neben den Signalen für **29** vier weitere Signale beobachtet werden. Hierbei unterscheidet man zwischen der an das Gallium gebundenen Tris(trimethylsilyl)-Gruppe und der an die beiden Kaliumatome gebundenen Tris(trimethylsilyl)-Gruppe:

$$\begin{array}{ll} \delta(^{29}\text{Si}) = -5.2 \text{ K-Si}(\text{SiMe}_3)_3 & \delta(^{29}\text{Si}) = -130.3 \text{ K-Si}(\text{SiMe}_3)_3 \\ \delta(^{29}\text{Si}) = -9.8 \text{ Ga-Si}(\text{SiMe}_3)_3 & \delta(^{29}\text{Si}) = -116.1 \text{ Ga-Si}(\text{SiMe}_3)_3 \end{array}$$

4.2.3. Röntgenographische Charakterisierung von **49**

49 kristallisiert aus Toluol in farblosen Kristallen in der Raumgruppe $R\bar{3}$ des trigonalen Kristallsystems mit $Z = 6$. Im Kristall liegt **49** neben $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ vor (Abb. 4-1). In den Tabellen 4-1 und 4-2 sind einige der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel von **49** zusammengefasst.

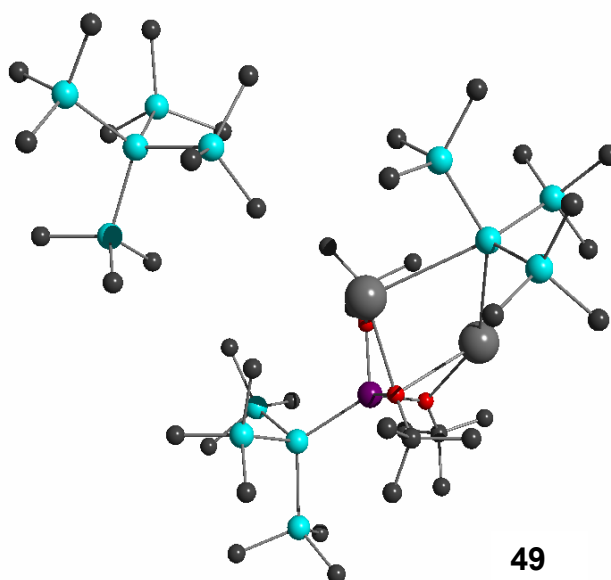


Abbildung 4-1: Molekülstruktur von **49** $\cdot \text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ (ohne Wasserstoffatome)

49 kann als aus mehreren Ringen aufgebaut betrachtet werden, einem sechsgliedrigen und zwei viergliedrigen Ringen. Der sechsgliedrige Ring wird hierbei von einem Gallium-Atom, zwei Sauerstoff-Atomen, zwei Kalium-Atomen und einem Silicium-Atom aufgespannt. Die viergliedrigen Ringe bestehen aus Gallium-Atomen, zwei Sauerstoff-Atomen und einem Kalium-Atom (Abb. 4-2).

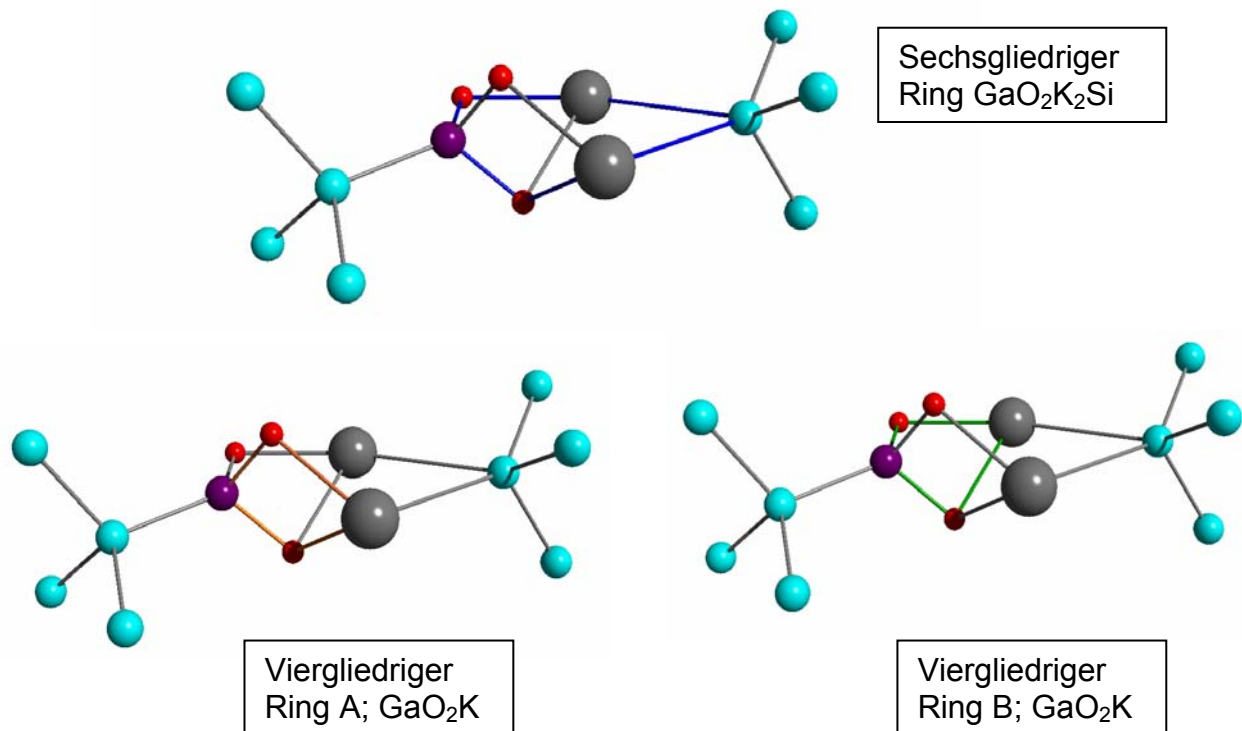


Abbildung 4-2: Vier – und sechsgliedrige Ringe in **49**. Die Ringe sind jeweils farblich hervorgehoben.

Die Abstände zwischen den Kalium-Atomen und dem Gallium-Atom sind mit 333.7(2) und 360.7(2) pm größer als die Summe der van der Waals Radien.

Das Gallium-Atom ist tetraedrisch von den drei Sauerstoff-Atomen der *tert.*Butanolat-Gruppen und von dem zentralen Silicium-Atom der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe umgeben. Eine weitere Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe ist an beide Kalium-Atome gebunden.

Der Abstand zwischen den beiden Kaliumatomen beträgt 380.3(2) pm. Jedes Kaliumatom ist mit zwei Sauerstoff-Atomen verbunden, wobei eines der Sauerstoff-Atome über der Fläche des durch Gallium und Kalium aufgespannten Dreiecks liegt und mit beiden Kaliumatomen verbunden ist, während sich die beiden anderen Sauerstoff-Atome über der Kante der „Gallium-Kalium-Bindung“ befinden und jeweils nur an ein Kalium-Atom gebunden sind.

Vergleicht man **49** mit [Tris(trimethylsilyl)silyl]triphenoxygallat [(SiMe₃)₃SiGa(OPh)₃] **50**^[80] (Abb. 4-3), so findet man in **50** ebenfalls ein Gallium-Atom, das sowohl an eine Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe als auch an drei Sauerstoff-Atome gebunden ist.

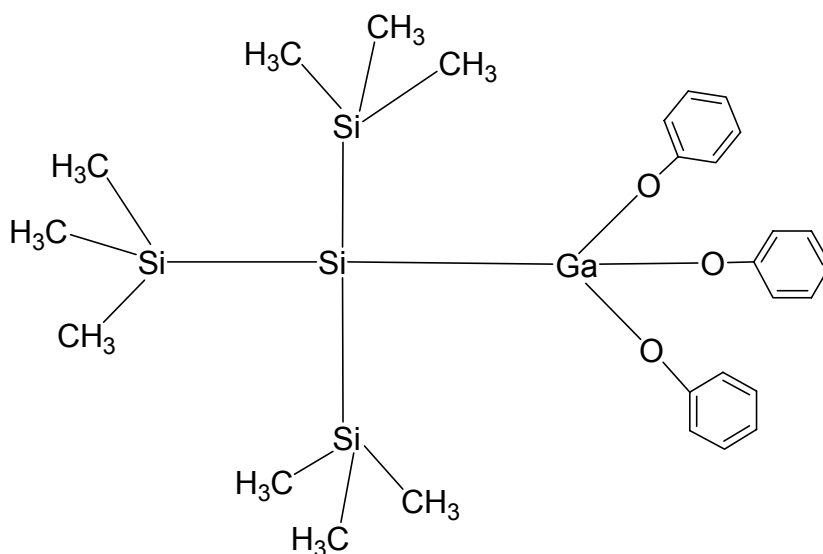


Abbildung 4-3: Valenzstrichformel von **50**

Der Gallium-Silicium-Abstand ist mit 237.0(2) pm in **50** um fast 9 pm kürzer als in **49**. Die Gallium-Sauerstoff-Bindungen sind mit 182.9(4) bis 189.2(4) in **50** im selben Bereich, der auch bei **49** beobachtet werden kann. Die Winkel zeigen, dass das Gallium-Atom in **50** verzerrt tetraedisch von seinen Substituenten umgeben ist, wie auch **49**.

Bei einem Vergleich von **49** mit **29** sind vor allem die Bindungsabstände der Struktureinheit $(\text{SiMe}_3)_3\text{Si-K}_2\text{O}_3$ von Interesse (Abb. 4-4)

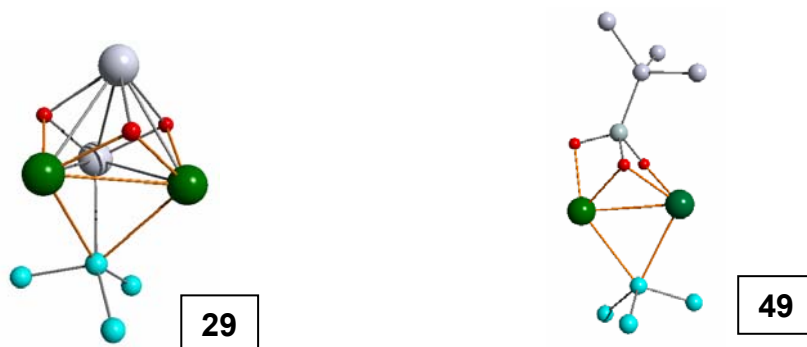


Abbildung 4-4: Struktureinheit $(\text{SiMe}_3)_3\text{Si-K}_2\text{O}_3$ in **29** und **49**, farblich hervorgehoben

Während der K-K-Abstand in **49** um 7 pm kleiner ist als in **29**, findet man die Verhältnisse bei den K-O-Abständen gerade umgekehrt. Hier werden bei **49** im Durchschnitt um 7 pm längere Abstände beobachtet als bei **29**. Interessante Bindungslängen und -winkel beider Strukturen sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

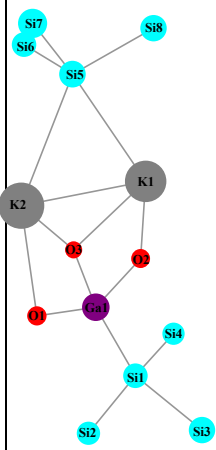
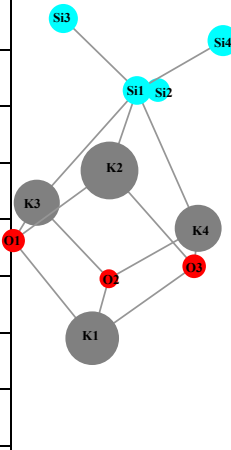
Tabelle 4-1: Die Umgebung des Galliums in **49**

Abstände	Länge [pm]	Winkel	[°]
Ga1 – O1	186.1(4)	O1 – Ga1 – O2	100.4(2)
Ga1 – O2	187.6(3)	O1 – Ga1 – O3	100.0(2)
Ga1 – O3	189.3(3)	O2 – Ga1 – O3	86.5(2)
Ga1 – Si1	245.7(2)	O1 – Ga1 – Si1	124.6(1)
		O2 – Ga1 – Si1	118.4(1)
		O3 – Ga1 – Si1	119.1(1)

Tabelle 4-2: Vergleich ausgewählter Bindungen und Winkel von **49** und **50**

	49	50
Abstände	Länge [pm]	Länge [pm]
Ga1 – O1	186.1(4)	185.3(4)
Ga1 – O2	187.6(3)	189.2(4)
Ga1 – O3	189.3(3)	182.9(4)
Ga1 – Si1	245.7(2)	237.0(2)
Winkel	[°]	[°]
O1 – Ga1 – O2	100.4(2)	96.5(7)
O1 – Ga1 – O3	100.0(2)	97.0(6)
O2 – Ga1 – O3	86.5(2)	103.2(7)
O1 – Ga1 – Si1	124.6(1)	121.4(5)
O2 – Ga1 – Si1	118.4(1)	120.7(5)
O3 – Ga1 – Si1	119.1(1)	114.0(5)

Tabelle 4-3: Vergleich ausgewählter Bindungen und Winkel von **49** und **29**

29	Abstände	Länge [pm]	49	Abstände	Länge [pm]
	K1 – K2	380.3(2)		K2 – K3	387.2(5)
	K1 – O2	262.0(4)		K2 – O1	253.5(10)
	K1 – O3	266.0(4)		K2 – O3	258.8(8)
	K2 – O1	265.6(4)		K3 – O1	258.1(10)
	K2 – O3	283.8(4)		K3 – O2	257.1(9)
	Winkel	[°]		Winkel	[°]
	K1 – O3 – K2	87.46(11)		K2 – O1 – K3	98.4(3)
	O2 – K1 – O3	58.58(11)		O1 – K2 – O3	90.5(3)
	O1 – K2 – O3	63.02(11)		O1 – K3 – O2	89.3(3)
	K1 – Si5 – K2	65.50(4)		K2 – Si1 – K3	66.19(10)

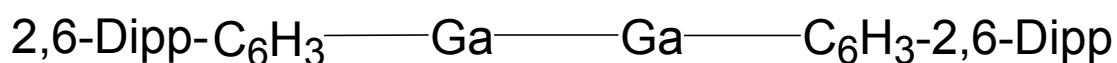
Kapitel 5

Reaktionen von Galliumhalogeniden mit Methyl(bistrimethylsilyl)silyllithium

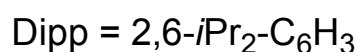
5.1. Einleitung

Der zur Darstellung einiger in Kapitel 1 vorgestellter, interessanter Cluster[13, 42, 81] verwendete Tris(trimethylsilyl)silyl-Rest ist sehr raumerfüllend und ungleich elektronenschiebend und somit ideal zur Stabilisierung von Metallclustern. Er schirmt die Cluster ab und verhindert so die Zusammenlagerung zu größeren Verbänden, also die Bildung des Metalls. Andererseits ist offenbar die Abschirmung so effektiv, dass höhere Cluster vom Typ Ga_nR_n als das Tetraeder ($n = 4$) nicht beobachtet wurden. Eine Verringerung der Raumerfüllung der Substituenten am Cluster bei weitgehender Erhaltung seiner elektronischen Eigenschaften könnte den Zugang zu höheren Clustern des Typs Ga_nR_n ($n > 4$) ermöglichen.

Umgekehrt können mit noch sperrigeren Resten Cluster mit $n = 2$ also Ga_2R_2 **3** erzeugt werden. [82]



3



Gerade bei der Diskussion von Mehrfachbindungen zwischen Galliumatomen ist **3** wichtig.

Der Methylbis(trimethylsilyl)silyl-Rest hingegen erscheint ein geeigneter Kandidat zur Stabilisierung höherer Cluster. Mit **28** konnte ein sehr reaktives Reagenz zur Einführung dieses Substituenten bereitgestellt werden.

In Abb. 5-1 ist anhand von Kraftfeldrechnungen (MM+) optimierten Strukturen, die Raumerfüllung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ - und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$ -Resten einander gegenübergestellt. Als Beispiel dienen GaR_3 **51a**, **51b** und Ga_2R_4 **52a**, **52b**. Die Gallatetrahedrane sind in Abb. 2-3 verglichen.

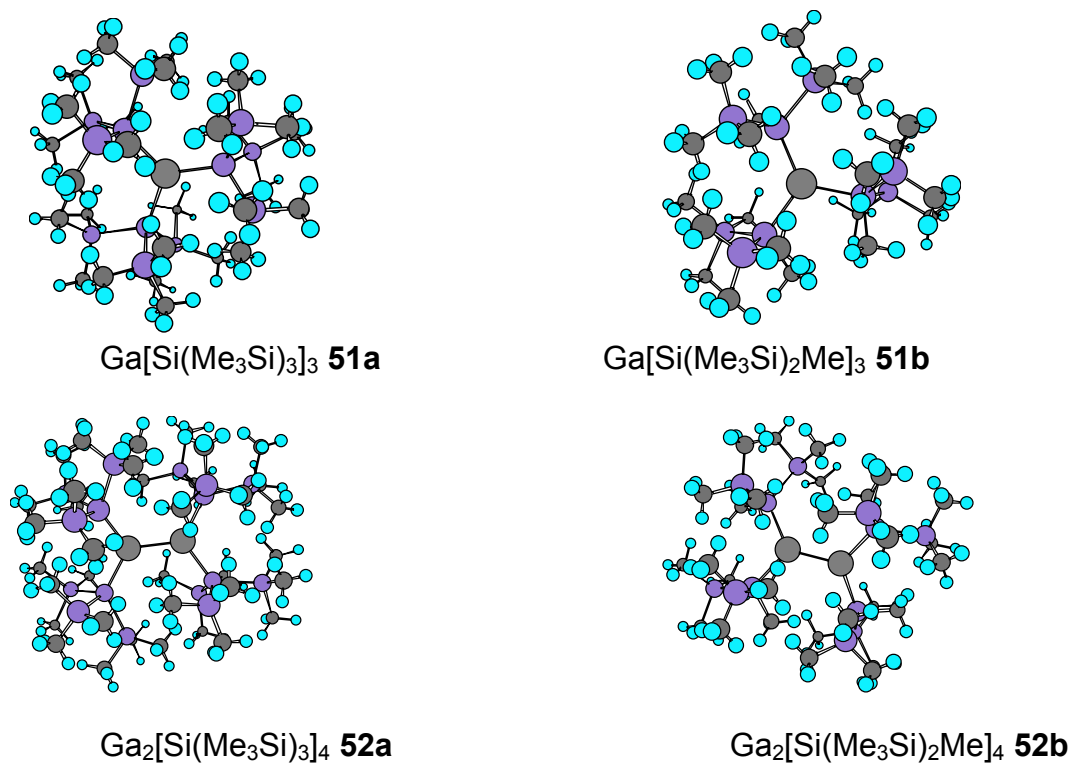


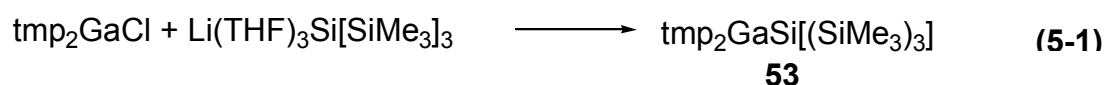
Abbildung 5-1: $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]$ - und $[\text{Me}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]$ - Reste als Substituenten optimierter Strukturen (MM+) von **51a**, **51b**, **52a** und **52b**.

Im Folgenden werden Umsetzungen beschrieben, in denen **28** mit verschiedenen Galliumhalogeniden zur Reaktion gebracht wird.

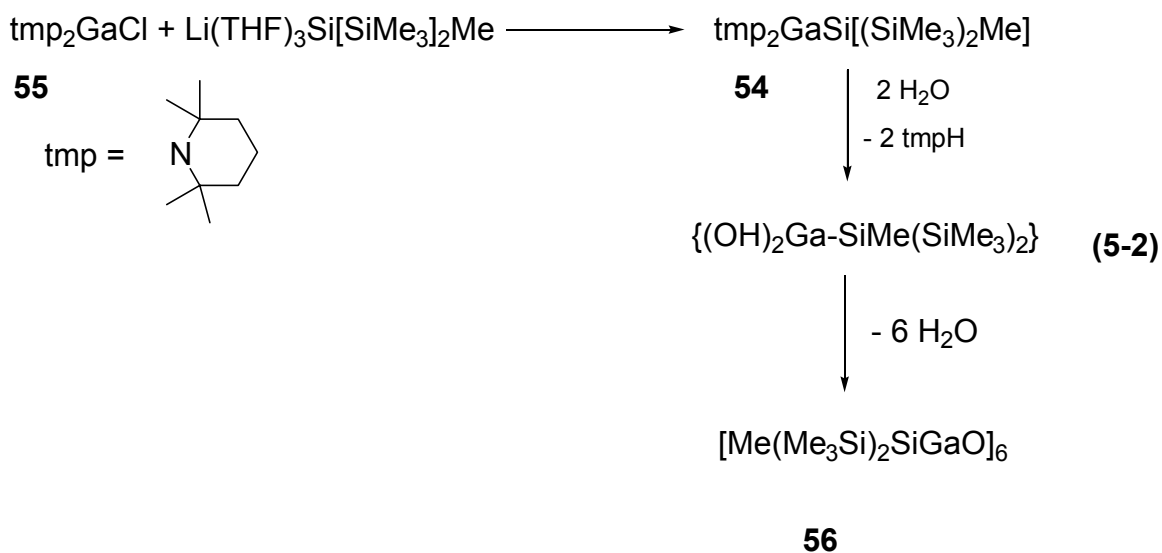
5.2. Umsetzung von tmp₂GaCl mit 28

5.2.1. Reaktionen

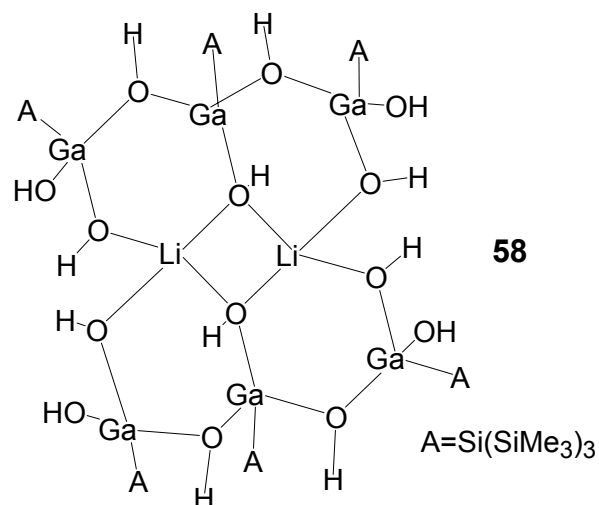
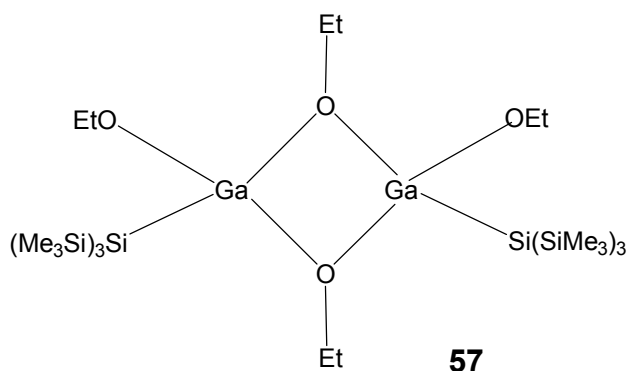
Die Verbindung tmp₂Ga[Si(SiMe₃)₃] **53** ist eine der ersten strukturell untersuchten Verbindungen mit Ga-Si-Bindung (Gl. 5-1). Um nun den (Me₃Si)₂MeSi-Substituenten im Vergleich mit dem (Me₃Si)₃Si-Substituenten einschätzen zu können, sollte die zu **53** analoge Verbindung tmp₂Ga[Si(SiMe₃)₂Me] **54** dargestellt werden.



Wird **28** mit dem Bis(amino)galliumchlorid tmp₂GaCl **55** zur Reaktion gebracht (Gl. 5-2), kann nicht das erwartete Substitutionsprodukt **54** erhalten werden. Die Aminogruppen werden sehr leicht abhydrolisiert, so dass durch Spuren von Feuchtigkeit im Lösungsmittel [Me(SiMe₃)₂SiGaO]₆ **56** als alleiniges Produkt isoliert werden kann.



Auch **55** reagiert mit Brönsted-aciden Verbindungen unter Abspaltung der Aminogruppen, wie die Produkte der Ethanolyse **57**[80, 83] und der Hydrolyse in Gegenwart von LiCl **58**[80] zeigen.



Die hexamere Struktur von **56** zeigt im Vergleich mit tetramerem $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGaO}]_4$ **14c** bereits die in Kap.2.1. diskutierten Auswirkungen der geringeren Raumerfüllung des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$ -Rests.

5.2.2. NMR – spektroskopische Charakterisierung von **56**

56 wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum können nur zwei Singulets beobachtet werden. Das Signal bei $\delta(^1\text{H}) = -0.03$ (Ga – Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃)) kann der Methyl-Gruppe des Ga-gebundenen Silicium-Atoms zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung der SiMe₃-Gruppen Wasserstoff-Atome liegt bei $\delta(^1\text{H}) = 0.15$ (Ga – Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃)). Demnach sind die $[\text{Me}(\text{Me}_3\text{Si})_2]\text{Si}$ -Reste in **56** chemisch äquivalent. ((SiMe₃)₂MeSiLi • 3 THF **28** : $\delta(^1\text{H}) = 0.54$ (s, 18H, [SiMe₃]), 0.16 (s, 3H, Si-CH₃); (SiMe₃)₃SiMe **33**: (C₆D₆): $\delta(^1\text{H}) = 0.19$ (s, 27H, [SiMe₃]), 0.10 (t, 3H, Si-CH₃))

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum können zwei Signale beobachtet werden. Die chemische Verschiebung des Kohlenstoff-Atoms, das direkt an das zentrale Silicium gebunden ist, liegt bei $\delta(^{13}\text{C}) = -2.0$ (Ga – Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃)). Das Signal des Kohlenstoff-Atoms der SiMe₃-Gruppe ist bei $\delta(^{13}\text{C}) = 13.8$ (Ga – Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃)) zu beobachten. ((SiMe₃)₂MeSiLi • 3 THF **28**: 3.5 ([SiMe₃]), -10.0 (Si-CH₃); (SiMe₃)₃SiMe **33**: (C₆D₆): $\delta(^{13}\text{C}) = 0.5$ ([SiMe₃]); -13.3 (Si-CH₃))

Die chemische Verschiebung des zentralen Silicium-Atoms im ^{29}Si -NMR-Spektrum liegt bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -45.2$ (Ga – **Si**(Si(CH₃)₃)₂(CH₃)), das Signal des Siliciums der SiMe₃-Gruppe konnte bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -16.6$ (Ga – Si(**Si**(CH₃)₃)₂(CH₃)) gefunden werden. ((SiMe₃)₂MeSiLi • 3 THF **28**): $\delta^{29}\text{Si} = -7.36$ ([**SiMe₃**]), -124.77 ((SiMe₃)₃**Si**); (SiMe₃)₃SiMe **33**: (C₆D₆): $\delta^{29}\text{Si} = -12.51$ (**[SiMe₃]**), -88.04 ((SiMe₃)₂Me**Si**))

5.2.3. Röntgenographische Charakterisierung von **56**

[Me(SiMe₃)₂SiGaO]₆ **56** (Abb. 5-2) kristallisiert in Form kleiner, farbloser Kristalle triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In den Tabellen 5-1 und 5-2 sind einige der wichtigsten Bindungslängen und –winkel zusammengestellt.

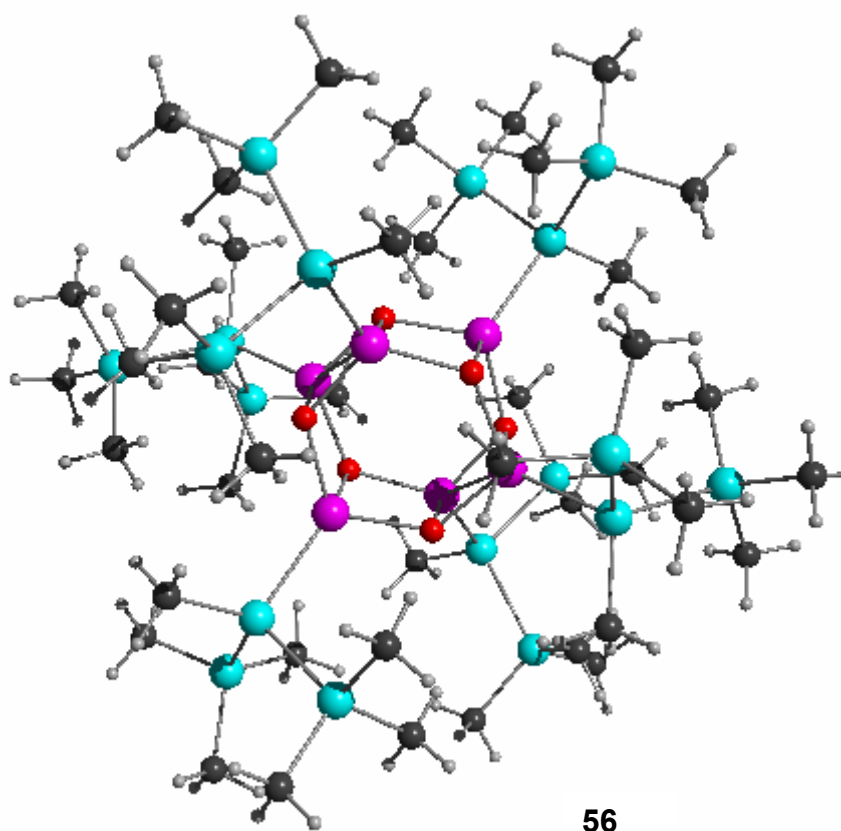


Abbildung 5-2: Molekülstruktur von **56**

Zentrale Struktureinheit dieses Hexamers von $[\text{Me}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}]\text{-GaO}$ sind zwei übereinander liegende sechsgliedrige Ringe, die durch jeweils drei Gallium-Atome und drei Sauerstoff-Atome aufgespannt werden. Jedes Galliumatom ist zusätzlich noch an eine Methyl[bis(trimethylsilyl)]silyl-Einheit gebunden.

Beide Sechsringe sind nahezu planar und so übereinander angeordnet (Abb.5-3), dass einem Gallium-Atom immer ein Sauerstoff-Atom gegenüberliegt. In der ausgebildeten „Trommel-Struktur“ ist jedes der Sauerstoff-Atome 3-fach koordiniert. Die Gallium-Sauerstoff-Abstände in den Sechsringen liegen bei 188.7(7)-193.6(6) pm, zwischen den beiden Ringen werden 5-10 pm längere Gallium-Sauerstoff-Abstände von 197.4(8)-197.7(8) pm beobachtet.

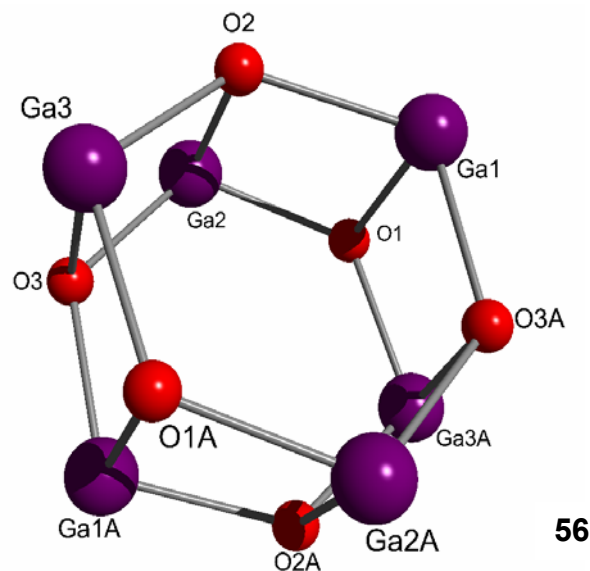


Abbildung 5-3: Ansicht der beiden Sechsringe in **56**

Die Gallium-Silicium-Abstände liegen im mit 238.8(3) – 240.0(4) pm eher im Bereich von kurzen Gallium-Silicium-Abständen, die jedoch nicht selten beobachtet werden [45, 80]. Der Ligand ist so um das Gesamtmolekül angeordnet, dass eine effektive Abschirmung gegeben ist (Abb.5-4).

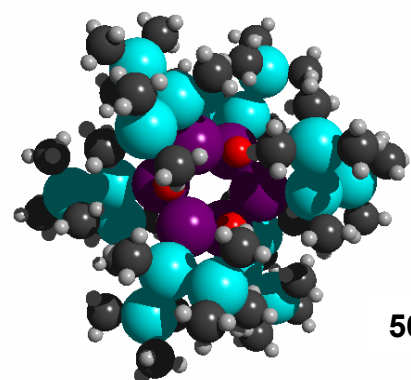


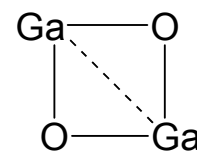
Abbildung 5-4: Kalottenmodell von **56** – Abschirmung der beiden inneren Ringe durch die Liganden.

Betrachtet man nur die Gallium-Atome des Moleküls, so sind diese in Form eines stark verzerrten Oktaeders angeordnet (Abb.5-5). Man beobachtet sechs Abstände bei 285 pm und sechs Abstände bei 305 pm.



Abbildung 5-5: „oktaedrische“ Anordnung der Gallium-Atome in **56** – verschiedene Betrachtungsweisen

Ein Vergleich mit dem Gallium-Gallium Abstand im Ga_2O_2 -Ring von $\{[(\text{SiMe}_3)_3\text{Si}\{\text{EtO}\}\text{GaOEt}]_2$ **59**^[80] zeigt, dass der Abstand der Gallium-Atome im Ring mit 296.7pm um mehr als 10 pm größer ist als die „kurzen“ Abstände in **56**, im Vergleich zu anderen bekannten Ga_2O_2 -Ringen ist der Abstand jedoch klein. Üblicherweise werden hier Abstände von 300 pm und mehr erwartet, je nach der Raumerfüllung der am Ring gebundenen Substituenten. Die Ga-Si-Abstände liegen bei **59** bei 238.8(2) pm.



Vergleichbar mit **56** sind die Verbindungen $(\text{MesGaO})_9$ **17** und $(\text{RGaO})_4$ **14** (Kap. 1.2.) die ebenfalls käfigartige Strukturen aufweisen. In **17** können Ga-O-Abstände von 187.4 bis 195.8 pm beobachtet werden, die Ga-Ga-Abständen liegen zwischen 278.6 („kürzere Abstände“) und 348.4 pm („längere Abstände“). Von **14** sind 3 verschiedene Verbindungen bekannt. In **14c** werden Ga-O-Abstände von 193.4 – 195.0 pm beobachtet, die Ga-Ga-Abstände sind in dieser Verbindung alle ähnlich. Sie liegen bei 280.4 – 281.5 pm. Die Ga-Si-Bindungslängen sind mit 235.8 – 237.9 pm um nochmals 3 pm kürzer als in **56**.

Tabelle 5-1: Bindungsverhältnisse in den Ringen

Bindungslänge	[pm]	Bindungswinkel	[°]
Ga1 – O1	197.4(8)	O3A – Ga1 – O2	113.1(3)
Ga1 – O2	193.6(7)	O3 – Ga2 – O1	113.2(3)
Ga1 – O3A	190.1(6)	O2 – Ga3 – O1A	113.8(3)
Ga2 – O1	190.2(7)	Ga1A – O3 – Ga2	126.7(4)
Ga2 – O2	197.7(8)	Ga2 – O2 – Ga1	125.8(3)
Ga2 – O3	190.2(7)	Ga2 – O1 – Ga3A	126.6(6)
Ga3 – O1A	190.4(6)		
Ga3 – O2	188.7(7)		
Ga3 – O3	197.5(1)		

Tabelle 5-2: Gallium-Silicium-Abstände in **56**

Bindungslänge	[pm]
Ga1 – Si1	238.8(3)
Ga2 – Si4	238.8(3)
Ga3 – Si7	240.0(4)

5.3.2. Charakterisierung von **63**

Röntgenographische Charakterisierung von **63**

Die Struktur von $\text{LiI} \cdot 3 \text{ THF}$ **63** konnte in dieser Arbeit aufgeklärt werden. Es wurde bereits eine Struktur von **63** von Nöth et. al. 1998^[86] bestimmt (**63a**). Hier lag eine monokline Zelle ($a = 9.030(6)\text{Å}$, $b = 13.306(1)$, $c = 13.251(1)\text{Å}$ und $\beta = 95.73(2)^\circ$) vor. Bei -32°C kristallisiert **63** (Abb. 5-6) in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1cd$.

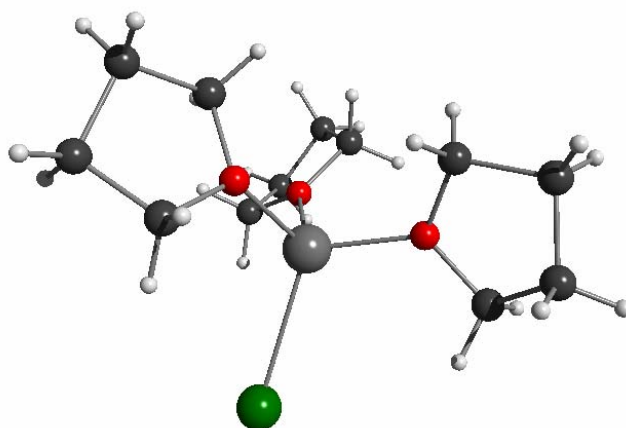


Abbildung 5-6: Molekülstruktur von **63**

In Tabelle 5-3 sind einige der wichtigen Bindungslängen und Bindungswinkel auch im Vergleich zu der von Nöth et. al. bestimmten aufgelistet.

Tabelle 5-3: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **63** und **63a** im Vergleich

63		63a	
Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]
Li – I	272.6(4)	Li – I	274.1(7)
Li – O1	192.7(5)	Li – O1	192.7(7)
Li – O2	194.0(4)	Li – O2	191.5(8)
Li – O3	196.4(5)	Li – O3	194.7(7)

63		63a	
Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]
O1 – Li – I	112.0(2)	O1 – Li – I	114.5(3)
O2 – Li – I	113.9(2)	O2 – Li – I	111.2(3)
O3 – Li – I	114.1(2)	O3 – Li – I	113.3(3)
O1 – Li – O2	105.1(2)	O1 – Li – O2	105.0(4)
O1 – Li – O3	104.4(2)	O1 – Li – O3	105.6(3)
O2 – Li – O3	106.5(2)	O2 – Li – O3	106.7(3)

5.3.3. Charakterisierung von **66**

Röntgenographische Charakterisierung von **66**

66 (Abb. 5-7) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ in farblosen kleinen Würfeln. Pro Elementarzelle findet man 4 Moleküle.

In den Tabellen 5-4 und 5-5 sind einige der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel zusammengefasst.

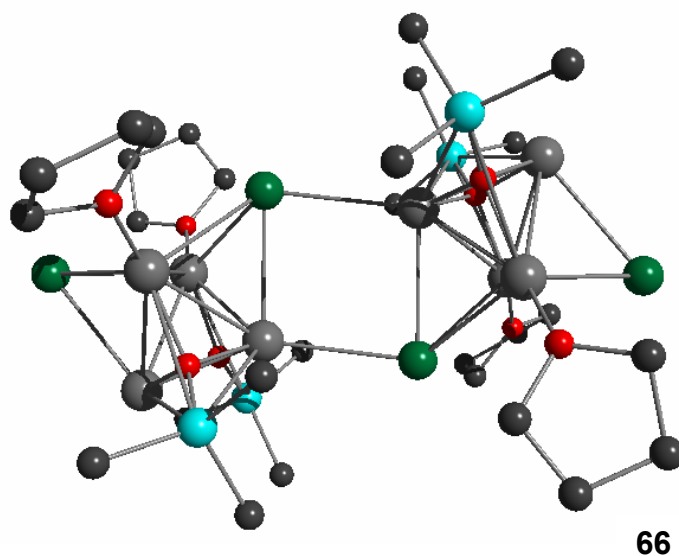


Abbildung 5-3: Molekülstruktur von **66** (ohne Wasserstoffatome)

66, als gemischtes Lithiumsilanolat und Lithiumiodid (Abb.5-3), hat als kennzeichnendes Strukturelement ein verzerrtes Tetraeder aus vier Lithium-Atomen. Zwei Flächen sind durch OSiMe_3 -Einheiten und zwei durch Iod-Atome überkappt.

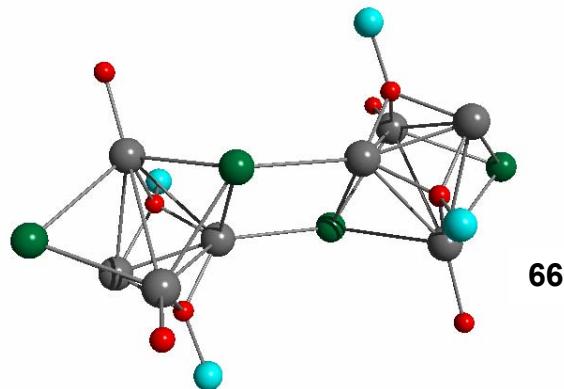


Abbildung 5-4: Die zentralen Struktureinheiten von **66** (Li – I – Vierring und Li – Tetraeder)

Zwei Lithium sind durch jeweils ein THF koordiniert, die beiden anderen bilden Li_2I_2 -viergliedrige Ringe, wodurch Tetraederketten entstehen (Abb. 5-4 und Abb. 5-5)

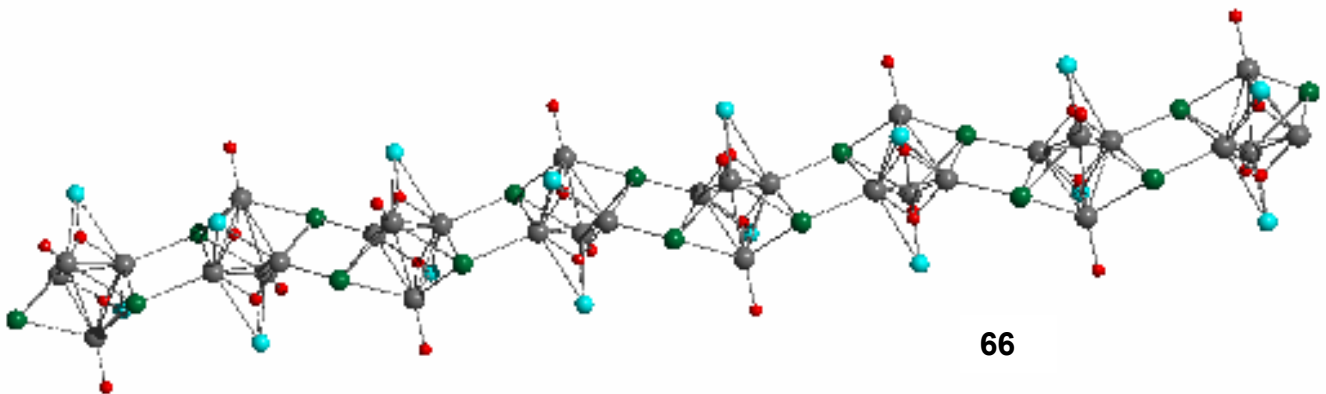


Abbildung 5-5: Tetraederketten von **66** im Kristall

Einen Teil dieser Struktur findet man auch in anderen Verbindungen. So beobachtet man in der kristallinen Form des THF-Addukts von Methyllithium **67** isolierte Lithium-Tetraeder, mit Methylgruppen über den Flächen und THF an den Lithium-Atomen.

Diese von Ogle et. al. 1993 beschriebene Struktur [87] konnte auch im Verlauf dieser Arbeit nochmals bestätigt werden.

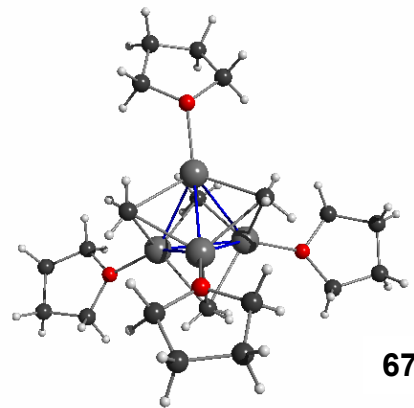


Abbildung 5-6: Molekülstruktur von **67**

Vergleicht man die Tetraeder in **66** und **67** miteinander, so findet man bei **67** Abstände zwischen 251.4(7) und 253.8(7) pm, während die Abstände in **66** zwischen 250(3) und 339(3) pm variieren. Dies zeigt die Aufweitung der Struktur durch die zusätzliche Ausbildung der LiI-Vierringe und die weniger hohe Symmetrie dieser Struktur.

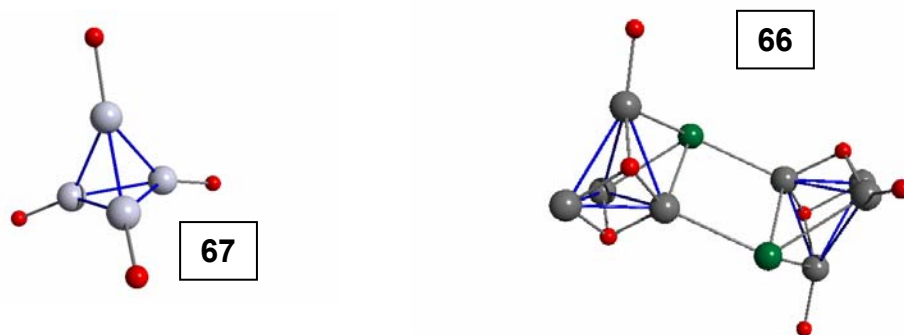


Abbildung 5-7: Vergleich der Li – Tetraeder von **67** und **66**

Vergleicht man die Abstände im Ring mit anderen Li_2I_2 – Ringen, so liegen die Abstände mit 287(2) – 295(2) pm im normalen, von den schon bekannten Verbindungen her erwarteten Bereich (276.6-282.0 pm)^[88] , (283.9-284.0 pm)^[89] , (277.2-291.6 pm)^[89] , (276.7-286.8 pm)^[90] . Der Ring selbst ist planar, die Summe der Winkel im Ring beträgt 360° (Abb.5-8).

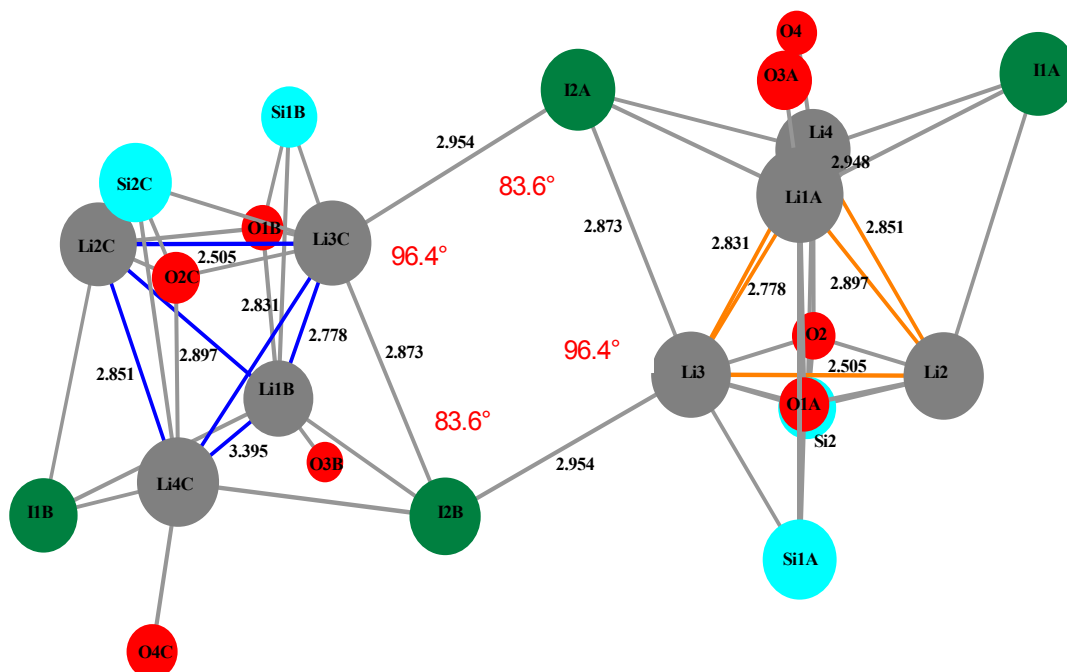


Abbildung 5-8: Bindungsverhältnisse in **66**, Molekülstruktur mit Labels und einigen wichtigen Abständen und Winkeln

Tabelle 5-4: Bindungsverhältnisse im Vierring von **66**

Bindungslänge	[pm]	Bindungswinkel	[°]
I2A – Li3	287(2)	Li3 – I2B – Li3C	83.6(6)
I2A – Li3C	295(2)	I2B – Li3 – I2A	96.4(6)
Li3C – I2B	287(2)		
Li3 – I2B	295(2)		

Tabelle 5-5: Lithium-Sauerstoff-Abstände in **66**

Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]
O1B-Li1A	186(3)	O3B-Li1A	194(3)
O1B-Li3C	187(2)	O4C-Li4C	189(3)
O1B-Li2C	200(3)	Li2-O1A	200(3)
O2C-Li4C	183(4)	Li3-O1A	187(2)
O2C-Li3C	189(2)		
O2C-Li2C	190(2)		

NMR – spektroskopische Charakterisierung von 66

66 wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch in C_6D_6 -Lösung charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum können insgesamt drei Signale beobachtet werden, wobei die beiden Multipletts bei $\delta(^1\text{H}) = 3.71$ und $\delta(^1\text{H}) = 1.38$ den in der Verbindung angelagerten THF-Molekülen zugeordnet werden konnten. Das Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 0.31$ ppm ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ist die chemische Verschiebung der Wasserstoffkerne der SiMe_3 -Gruppen.

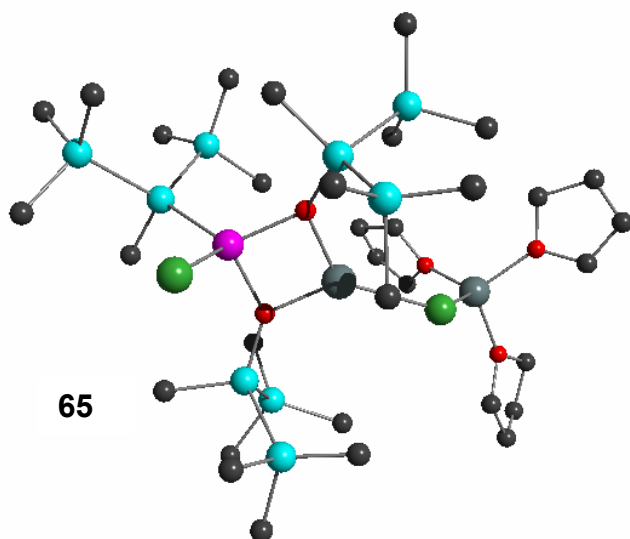
Wie im ^1H -NMR-Spektrum können auch im ^{13}C -NMR-Spektrum die beiden Signale der chemischen Verschiebung der THF – Gruppe beobachtet werden. Man findet die Multipletts bei $\delta(^{13}\text{C}) = 68.5$ (OCH₂) und $\delta(^{13}\text{C}) = 25.0$ (CH₂). Das Signal für die chemische Verschiebung der Methyl-Gruppen der OSiMe_3 -Reste liegt bei $\delta(^{13}\text{C}) = 4.3$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum kann nur ein einzelnes Signal für das Silicium-Atom der SiMe_3 -Gruppe bei $\delta(^{29}\text{Si}) = 2.6$ ppm ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) beobachtet werden.

5.3.4. Charakterisierung von 65

Röntgenographische Charakterisierungen von 65

65 monoklin kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ in kleinen farblosen Kristallen. Man findet 12 Moleküle pro Elementarzelle. In den Tabellen 5-5 und 5-6 sind einige der wichtigen Bindungslängen und Bindungswinkel zusammengefasst.



65

Abbildung 5-9: Molekülstruktur von **65**
(ohne Wasserstoffatome)

Zentrale Struktureinheit des Moleküls **65** (Abb. 5-9) ist ein viergliedriger Ring, der von einem Gallium-Atom, zwei Sauerstoff-Atomen und einem Lithium-Atom aufgespannt wird. Gebunden an das Gallium-Atom ist zudem noch ein Iod-Atom und eine Methylbis(trimethylsilyl)silyl-Gruppe. Jeweils eine weitere Methylbis(trimethylsilyl)silyl-Gruppe findet man an den beiden Sauerstoff-Atomen des Rings. An das Lithium-Atom ist über Iodid an eine Li • 3 THF – Gruppe koordiniert. Es handelt sich bei **65** somit um ein Lithiumsilylbis(silanolato)iodogallat Lithiumiodid Addukt.

Der zentrale Ring ist annähernd planar, was durch die Winkelsumme von 359.9° bestätigt wird. Die Abstände liegen alle in den erwarteten Bereichen.

Tabelle 5-5: Bindungsverhältnisse im Ring (Nummerierung s. Abb. 5-10)

Bindungslänge	[pm]	Bindungswinkel	Winkel [°]
Ga1 – O1	188(1)	O1 – Ga1 – O2	89.9(5)
Ga1 – O2	189(1)	Li2 – O1 – Ga1	91(1)
O1 – Li2	185(3)	Ga1 – O2 – Li2	88(1)
O2 – Li2	192(4)	O1 – Li2 – O2	89(1)

Tabelle 5-6: Weitere ausgewählte Bindungen

Bindungslänge	[pm]
Ga1 – I1	260.9(2)
Ga1 – Si1	243.1(6)
Si1 – C1	189 (2)
Li2 – I2	261(3)
I2 – Li1	274(3)
Si4 – O1	164(1)
Si4 – C8	184(2)
Si7 – O2	163(1)
Si7 – C15	191(2)

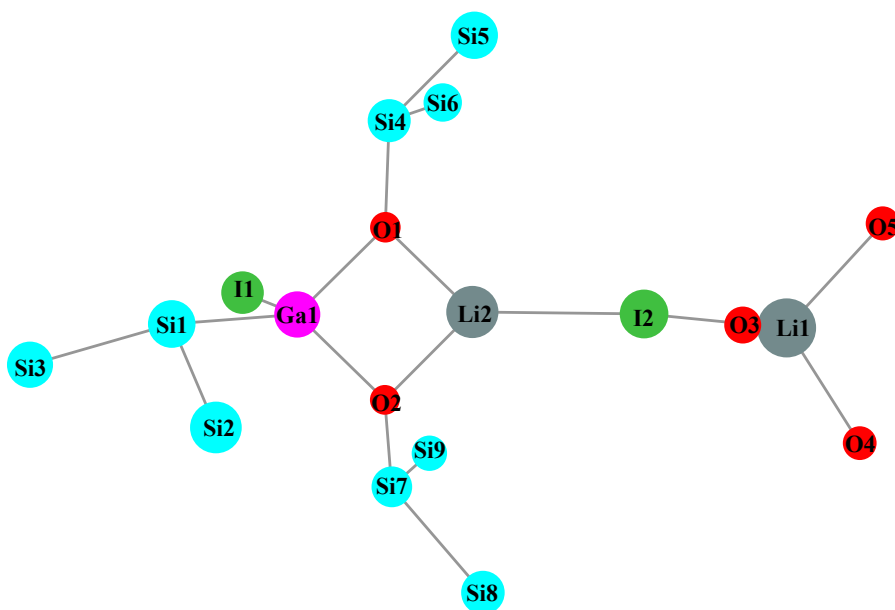


Abbildung 5-10: Molekülstruktur von **65** mit Labels (ohne Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen)

NMR – spektroskopische Charakterisierung von 65

65 wurde ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch in C_6D_6 -Lösung charakterisiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann kein Unterschied zwischen der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$ -Gruppe, die an Gallium gebunden ist, und der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSiO}$ -Gruppe beobachtet werden. Man findet insgesamt vier Signale, wobei die beiden Multipletts bei $\delta(^1\text{H}) = 3.86$ (OCH_2) und $\delta(^1\text{H}) = 1.35$ (CH_2) dem an das Lithium gebundenen THF zugeordnet werden könnten. Die beiden Singulets stammen von der Methyl-Gruppe die, direkt an das zentrale Silicium-Atom gebunden ist [$\delta(^1\text{H}) = 0.14$ $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3))$], und den SiMe_3 -Gruppen [$\delta(^1\text{H}) = 0.28$ $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3))$].

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die beiden Signale für die THF-Kohlenstoff-Atome bei $\delta(^{13}\text{C}) = 68.9$ (OCH_2) und $\delta(^{13}\text{C}) = 25.0$ (CH_2). Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die Silyl- und Silanolat-Reste, anders als beim ^1H -NMR-Spektrum, unterschieden werden. Man beobachtet insgesamt vier Signale, für die an das Gallium-Atom gebundene Gruppe werden Signale bei $\delta(^{13}\text{C}) = 3.8$ ($\text{Ga-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$) und $\delta(^{13}\text{C}) = -7.5$ ($\text{Ga-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$) gemessen. Für die an Sauerstoff gebundene Silyl-Gruppe findet man hingegen Signale bei $\delta(^{13}\text{C}) = 1.3$ ($\text{O-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$) und $\delta(^{13}\text{C}) = -1.5$ ($\text{O-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$).

Auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum können für die beiden verschiedenen Silyl-Gruppen getrennte Signale beobachtet werden. Die Konzentration der Probe war jedoch für die Beobachtung der chemischen Verschiebung der zentralen Silicium – Atome zu gering. Man beobachtet für die an Gallium gebundene Gruppe ein Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -9.6$ ($\text{Ga-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$) und für die an Sauerstoff gebundene Gruppe wird ein Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -21.8$ ($\text{O-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$) gefunden.

5.3.5. Charakterisierung von **60**

Röntgenographische Charakterisierung von **60**

Die erste der reinen Gallium-{bis(trimethylsilyl)methyl}silyl-Verbindungen, die röntgenographisch charakterisiert werden konnte, ist **60**. Die Verbindung kristallisiert in Form gelber Blättchen orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, in einer Elementarzelle sind 12 Ionenpaare (Abb.5-11), also drei unabhängige pro asymmetrischer Einheit, enthalten. Da die Unterschiede sowohl in den Bindungsabständen als auch bei den Torsionswinkeln sehr gering sind, wird im Folgenden die Diskussion auf ein Anion beschränkt. Die Tabellen 5-7 und 5-8 zeigen einige der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung.

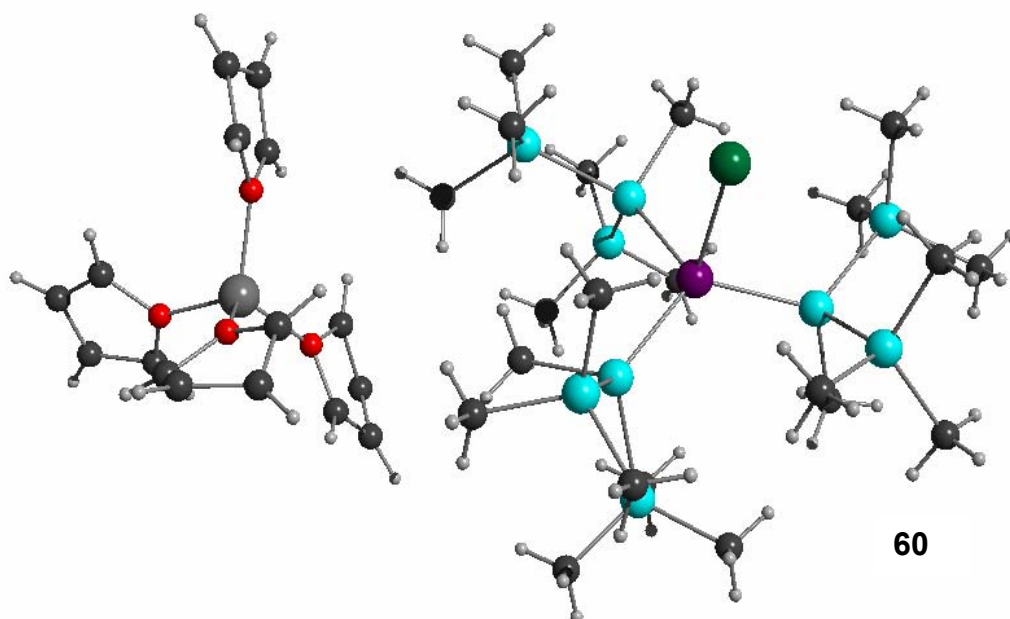


Abbildung 5-11: Molekülstruktur von **60**

60 ist ionisch aufgebaut. Das Anion enthält als Zentralatom ein Galliumatom, an das drei Methyl{bis(trimethylsilyl)}silyl-Einheiten und ein Iod-Atom gebunden sind. Das Gegenion dieses negativ geladenen Moleküls ist das positiv geladene $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$, das auch schon aus anderen ionischen Gallium-Verbindungen wie beispielsweise $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{IGaSiPh}_3)_3]$ [48] **68** und $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ga}_3(\text{GePh}_3)_6]$ [48] **9** bekannt ist.

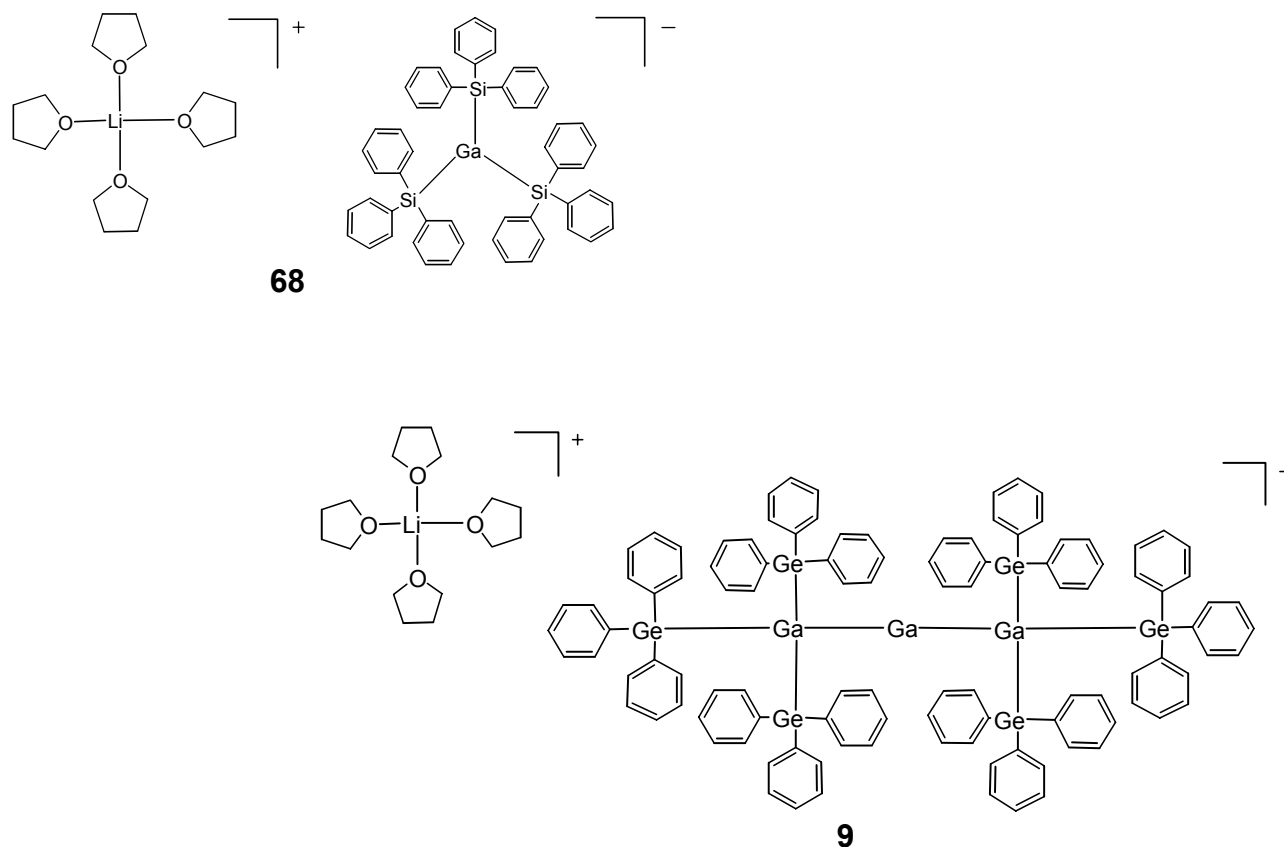


Abbildung 5-12: Valenzstrichformeln von **68** und **9**

Die Gallium-Silicium-Abstände liegen zwischen 242.6(5) und 244.4(6) pm. Der Abstand zum Iod beträgt 272.9(2) bis 276.2(2) pm und ist damit um rund 14 pm länger als bei **65** (260.9(2) pm), was wohl auf die sterisch größeren Ansprüche der Methylbis(trimethylsilyl)silyl-Einheiten, die hier ebenfalls an das Gallium gebunden sind, zurückzuführen ist. Vergleicht man die Ga-I-Abstände mit denen im **68** so findet man dort mit 271.8 pm ähnlich lange Abstände wie in **60**. Auch die Ga-Si-Bindungslängen sind in **68** mit 243.8 bis 245.0 pm nur unwesentlich länger als in **60**. Während jedoch in **60** Si_3Ga fast planar ist, liegt das Gallium in **68** 45 pm über Si_3 -Ebene

In der Elementarzelle (Abb. 5-13) sind die einzelnen so angeordnet, dass das Iod-Atom immer in Richtung des Kations zeigt.

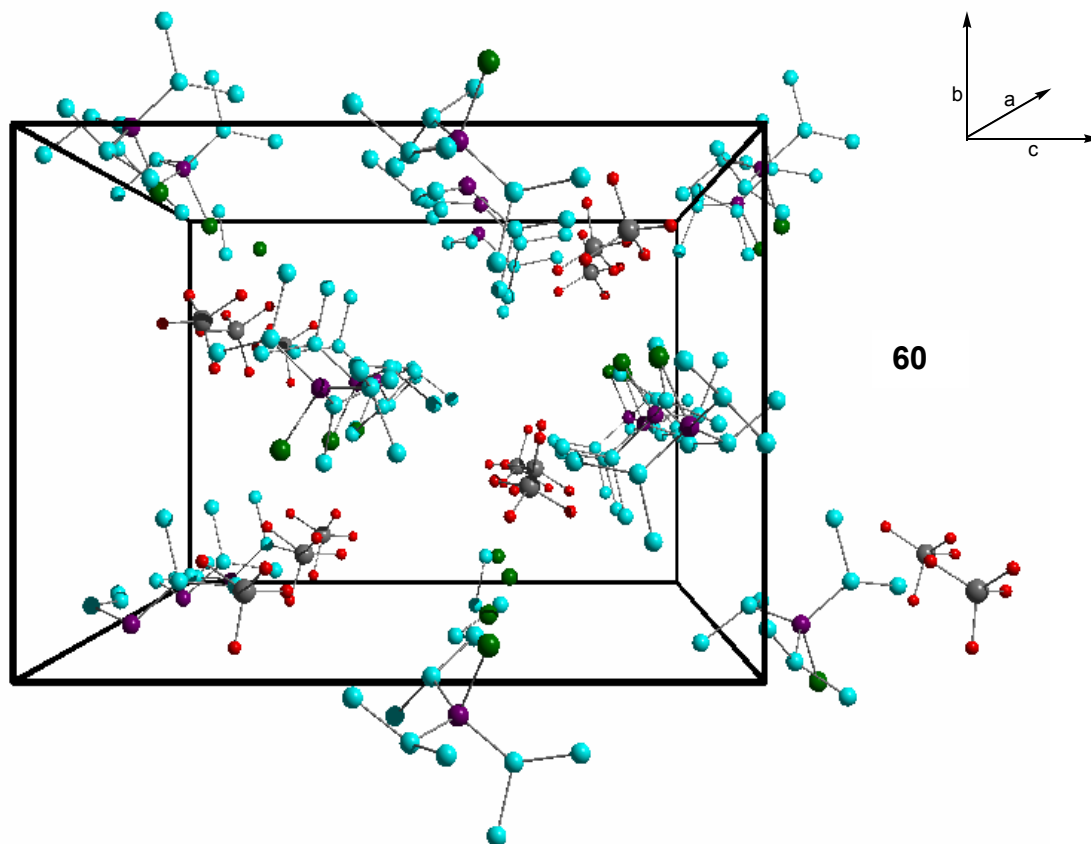


Abbildung 5-13: Elementarzelle von **60**

Tabelle 5-7: Die Umgebung des Galliums in **60**

Bindungslänge	[pm]	Bindungswinkel	[°]
Ga1 – I1	274.1(2)	Si1 – Ga1 – Si3	119.2(2)
Ga2 – I2	272.9(2)	Si1 – Ga1 – Si2	111.5(2)
Ga3 – I3	276.2(2)	Si3 – Ga1 – Si2	119.2(2)
Ga1 – Si1	242.6(5)	Si1 – Ga1 – I1	97.8(1)
Ga1 – Si2	244.4(6)	Si3 – Ga1 – I1	95.2(1)
Ga1 – Si3	243.7(5)	Si2 – Ga1 – I1	109.3(2)

Tabelle 5-8: Die Umgebung des Lithiums in **60**

Bindungslänge	Länge [pm]	Bindungswinkel	Winkel [°]
Li1 – O1	194(4)	O2 – Li1 – O4	109.4(17)
Li1 – O2	188(2)	O2 – Li1 – O3	106.0(19)
Li1 – O3	191(4)	O4 – Li1 – O3	111.3(19)
Li1 – O4	189(4)	O2 – Li1 – O1	108.4(19)
Li2	185(3) – 194(4)	O4 – Li1 – O1	107(2)
Li3	186(5) – 195(4)	O3 – Li1 – O1	114.3(17)

NMR-spektroskopische Charakterisierung von **60**

60 konnte ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die beiden Signale für die an das Lithium gebundenen THF-Gruppen bei $\delta(^1\text{H}) = 3.39$ (OCH_2) und $\delta(^1\text{H}) = 1.39$ (CH_2) zu beobachten. Die chemische Verschiebung für die Wasserstoffatome der Trimethylsilyl-Gruppe findet man beim Wert $\delta(^1\text{H}) = 0.47(\text{s})$ ($\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$). Das Signal der chemischen Verschiebung der direkt an das zentrale Silicium gebundenen Methylgruppe kann aufgrund der zu geringen Konzentration der Probe nicht beobachtet werden.

Auch im ^{13}C – Spektrum von **60** können die Signale der THF – Gruppe $\delta(^{13}\text{C}) = 67.6(\text{OCH}_2)$ und $\delta(^{13}\text{C}) = 25.2(\text{CH}_2)$ und das der SiMe_3 – Gruppe $\delta(^{13}\text{C}) = 3.6$ [$\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$] beobachtet werden. Wie schon im ^1H -NMR-Spektrum ist auch hier die Konzentration der Probe zu gering, so dass das Signal der direkt an das zentrale Silicium-Atom gebundene C-Atom ($\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$) nicht beobachtet werden kann.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum kann das Signal der chemischen Verschiebung der SiMe_3 – Gruppe bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -9.8$ ($\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$) das der quartären Silicium-Atome bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -130.3$ ($\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$) beobachtet werden.

5.3.6. Charakterisierung von **61**

Röntgenographische Charakterisierung von **61**

61 (Abb. 5-14) kristallisiert in kleinen, gelben Blättchen orthorhombisch in der Raumgruppe Pbcn mit $z = 4$. Das Molekül liegt auf einer Spiegelebene, durch das Galliumatom, wodurch eine Fehlanordnung der Substituenten resultiert (Abb. 5-15). Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist dadurch nur eingeschränkt möglich. In Tabelle 5-9 sind einige der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel zusammengestellt sowie in Tabelle 5-10 ein Vergleich zum ionischen Analogon **60** und der wie **61** neutralen Verbindung $\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3$ **51a** aufgeführt.

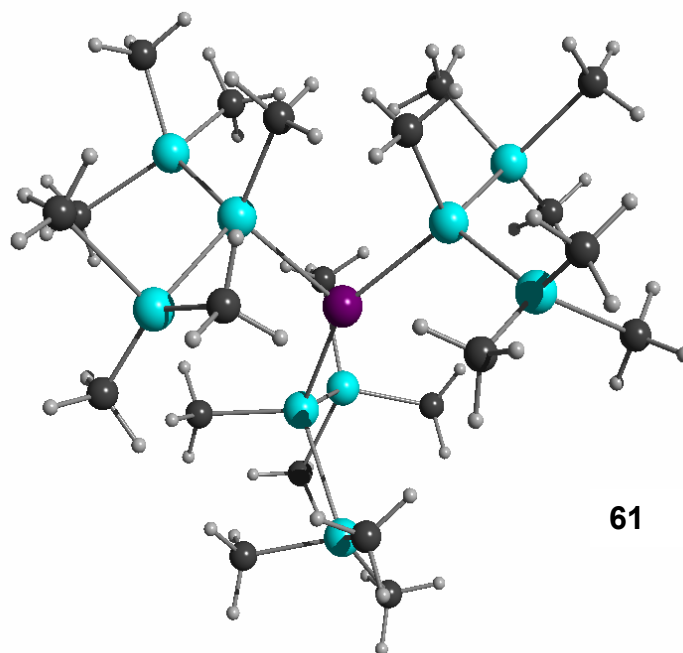


Abbildung 5-14: Molekülstruktur von **61**

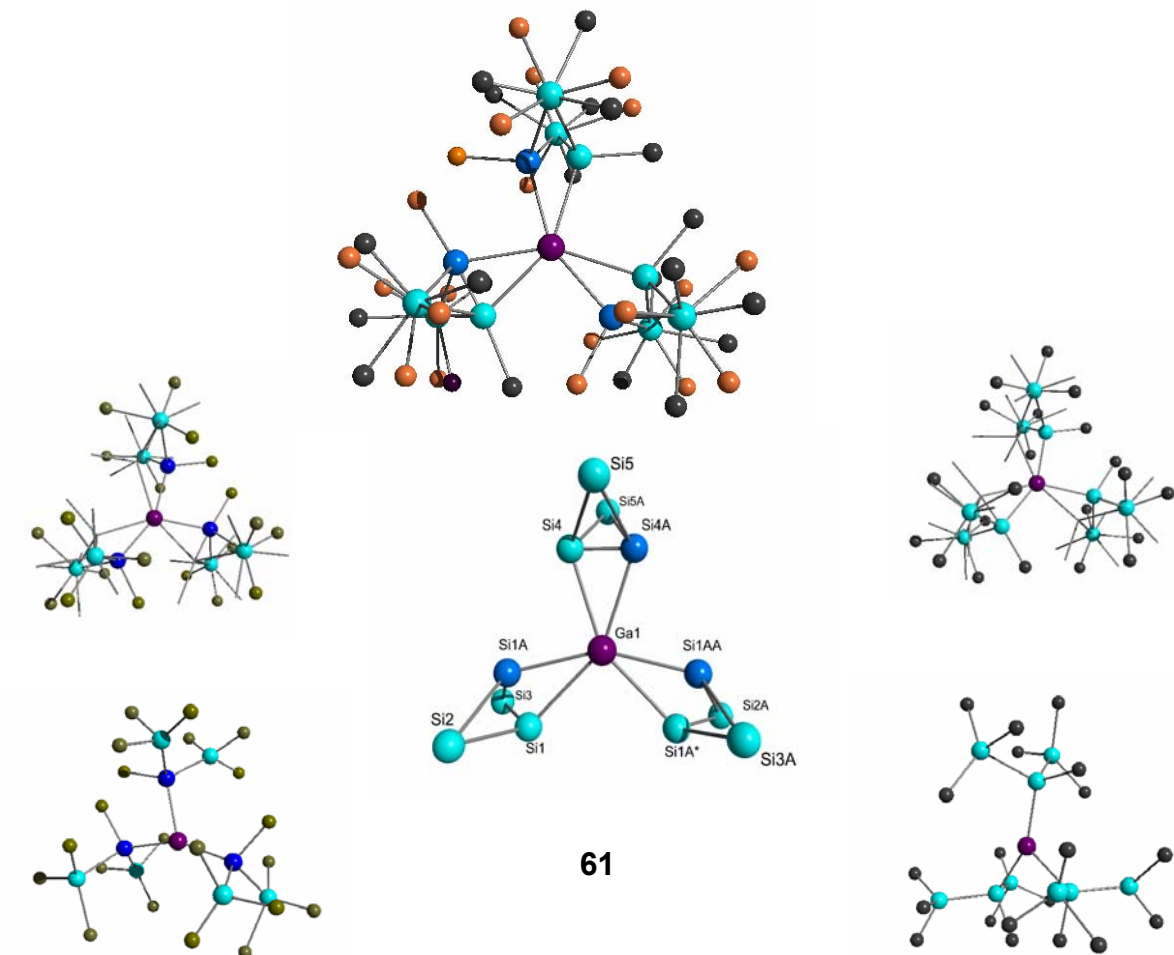
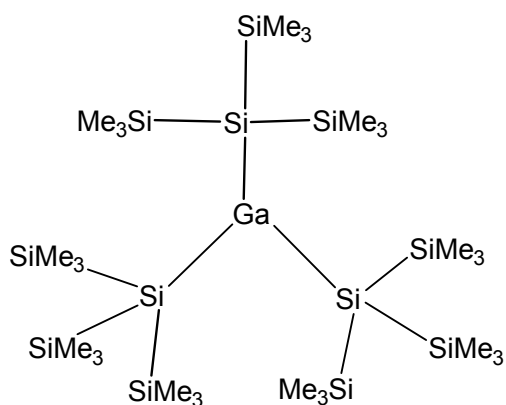


Abbildung 5-15: Veranschaulichung der Fehlordnung in **61**

In **61** ist ein Gallium-Atom von drei Methyl{bis(trimethylsilyl)}silyl-Gruppen trigonal planar umgeben. Dies wird sowohl durch die Winkelsumme, die 360° beträgt, als auch durch die Torsionswinkel, die im Bereich von 2° oder noch darunter liegen, bestätigt.

Die Gallium-Silicium-Abstände variieren zwischen $233.67(15) - 247.50(15)$ pm sehr stark.



51a

In $\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3$ **51a**^[91] sind die Gallium-Silicium-Bindungen mit 249.6(3) – 250.1(2) pm generell um mindestens 2 pm länger als in **61**, was auf den größeren Raumanspruch der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe zurückgeführt werden kann. Die Winkelsumme des GaSi_3 -Skeletts beträgt 360° (118.25(8)-122.42(9)°), **51a** ist ebenso wie **61** trigonal planar.

Tabelle 5-9: Die Umgebung des Galliums in **61**

Bindungslänge	[pm]	Bindungswinkel	[°]
Ga1 – Si1	247.5(2)	Si4 – Ga1 – Si1AA	121.09(5)
Ga1 – Si4	244.2(2)	Si4 – Ga1 – Si1	116.07(5)
Ga1 – Si1AA	233.7(2)	Si1 – Ga1 – Si1AA	122.84(5)
Ga1 – Si1A	247.5(2)	Si4A – Ga1 – Si1A*	121.09(5)
Ga1 – Si4A	244.2(2)	Si4A – Ga1 – Si1A	116.07(5)
Ga1 – Si1A*	233.7(2)	Si1A – Ga1 – Si1A*	122.84(5)

Tabelle 5-10: Vergleich von **60**, **61** und **51a**

Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]	Bindungslänge	[pm]
61		60		51a	
Ga1 – Si1	247.5(2)	Ga1 – Si1	242.6(5)	Ga-Si1	249.6(3)
Ga1 – Si4	244.2(2)	Ga1 – Si2	244.4(6)	Ga-Si2	249.8(3)
Ga1 – Si1AA	233.7(2)	Ga1 – Si3	243.7(5)	Ga-Si3	250.1(2)

Fortsetzung Tabelle 5-10

Bindungswinkel 61	[°]	Bindungswinkel 60	[°]	Bindungswinkel 51a	[°]
Si4 – Ga1 – Si1AA	121.09(5)	Si1 – Ga1 – Si3	119.2(2)	Si1-Ga-Si2	122.42(9)
Si4 – Ga1 – Si1	116.07(5)	Si1 – Ga1 – Si2	111.5(2)	Si1-Ga-Si3	119.29(8)
Si1 – Ga1 – Si1AA	122.84(5)	Si3 – Ga1 – Si2	119.2(2)	Si2-Ga-Si3	118.25(8)
		Si1 – Ga1 – I1	97.8(1)		
		Si3 – Ga1 – I1	95.2(1)		
		Si2 – Ga1 – I1	109.3(2)		

NMR-spektroskopische Charakterisierung von 61

61 konnte ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Aufgrund der geringen Ausbeuten war es jedoch nicht möglich, konzentrierte Lösungen für die NMR-Spektren-Aufnahmen herzustellen, weshalb in den Spektren nur die intensivsten Signale zu sehen sind.

Für **61** konnte im ^1H -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung bei $\delta(^1\text{H}) = 0.35$ [(Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃))] für die Wasserstoff-Atome der SiMe₃-Gruppe beobachtet werden. Ein Signal für die direkt an das zentrale Silicium gebundene Methylgruppe [(Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃))] konnte aufgrund der geringen Konzentration der Probe auch hier nicht beobachtet werden.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte nur ein Signal bei $\delta(^{13}\text{C}) = 2.54$ [(Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃))] für die SiMe₃-Gruppe beobachtet werden. [(Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃))-Signal nicht sichtbar]

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum konnte der Wert bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -10.14$ [(Si(**Si**(CH₃)₃)₂(CH₃))] der chemischen Verschiebung der SiMe₃-Gruppe zugeordnet werden. In einem Spektrum war auch schwach das Signal der chemischen Verschiebung des zentralen Silicium – Atoms bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -136.0$ [(**Si**(Si(CH₃)₃)₂(CH₃))] sichtbar.

5.3.7. Charakterisierung des Hexagallans **62**

Röntgenographische Charakterisierung von **62**

Zuletzt kann hier noch ein silylsubstituierter Gallium(I)-Cluster^[92] vorgestellt werden. Hierbei handelt es sich um einen Cluster des Typs Ga_nR_n . Von diesem Typ Cluster wurden bereits in Kap. 1.1. einige schon bekannten Moleküle beschrieben. Das hier vorgestellte Hexagallan ist eines der fehlenden Glieder dieser Reihe. **62** (Abb. 5-16) kristallisiert hexagonal in kleinen sechseckigen, gelben Kristallen, die extrem luftempfindlich sind, in der Raumgruppe $P6_3$ mit $Z = 3$. In der Elementarzelle sind zwei voneinander unabhängige Cluster, von denen einer fehlgeordnet ist (Atom mit $\text{SOF} = 0.5$). Diskutiert wird hier nur der nicht-fehlgeordnete Cluster.

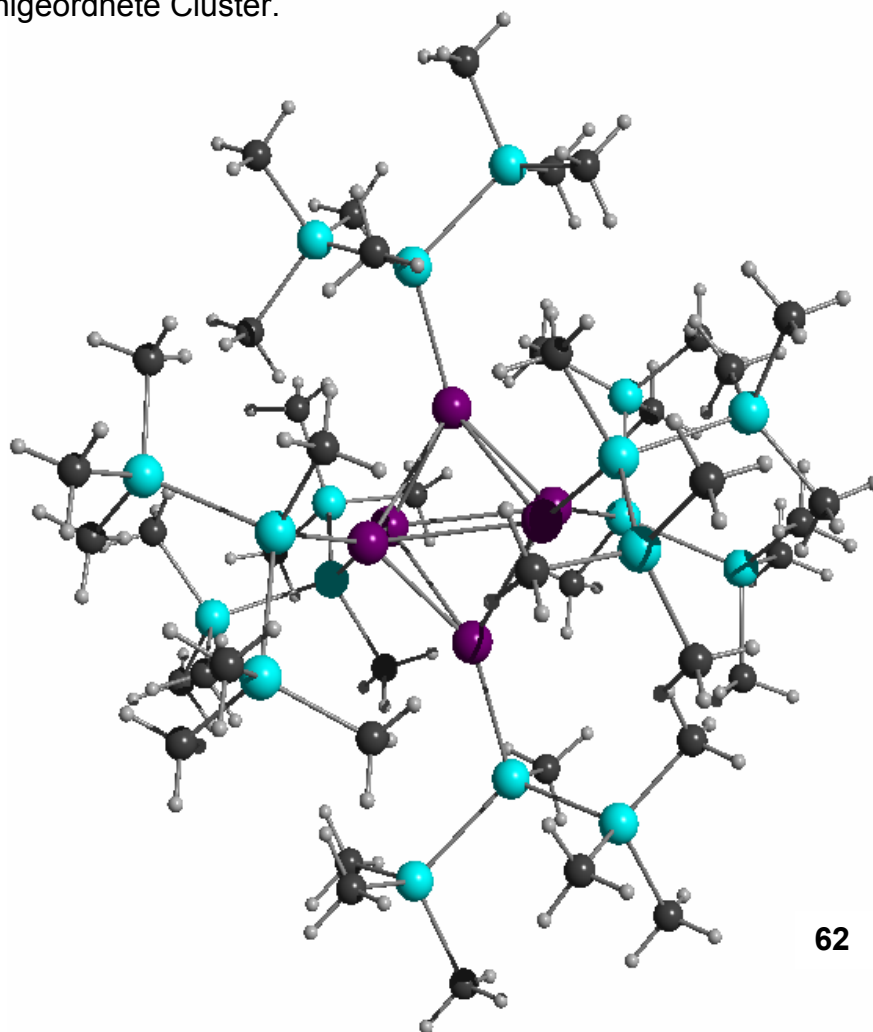
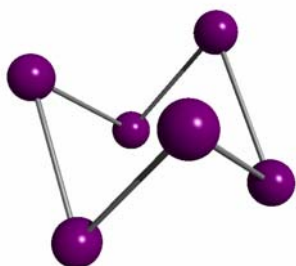


Abbildung 5-16: Molekülstruktur von **62**

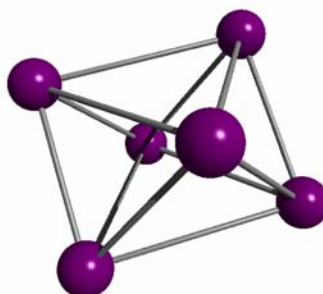
Zentrale Struktureinheit dieses Clusters ist ein aus 6 Galliumatomen aufgebautes, verzerrtes Oktaeder, wobei an jedes Galliumatom zusätzlich eine Methyl{bis(trimethylsilyl)}silyl-Gruppe gebunden ist. Hierbei sind die Liganden so angeordnet, dass sie die Metallatome des Clusters fast vollkommen einschließen.

Betrachtet man nun das Galliumgerüst näher, so stellt man fest, dass man sechs kurze Gallium-Gallium-Abstände um 250 pm (249.6(2) – 251.8(2) pm) und sechs lange Abstände um 296 pm (296.0(2) – 296.3(2) pm) findet.

Es bestehen also zwei Möglichkeiten die Grundstruktur des Clusters zu beschreiben: Man kann das Gerüst, betrachtet man nur die kurzen Abstände als Bindungen, als sehr stark gefalteten sesselförmigen Ga_6R_6 – Ring beschreiben (Abb. 5-17a). Lässt man jedoch die langen Gallium – Gallium – Abstände als “Bindungen” oder zumindest als schwache Wechselwirkungen zu, so kann die Struktur als “oktaedrischer” *precliso* – Cluster mit sechs Gerüstelektronenpaaren beschrieben werden (Abb. 5-17b).



a. Gallium – Gerüst von **62** dargestellt als stark verzerrter sesselförmiger Ring



b. Gallium – Gerüst von **62** dargestellt als „oktaedrischen“ *precliso* - Cluster

Abbildung 5-17: Die Struktur des Gallium-Gerüsts – zwei verschiedene Betrachtungsweisen

Bei schon bekannten Gallium-Verbindungen sind Abstände von 250 pm und länger durchaus typisch für Ga-Ga-Einfachbindungen. So wird beispielsweise im Digallan $\text{Ga}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4$ **52a**[11, 57] eine Bindungslänge von 260,2 pm und im Tetragallan $\text{Ga}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4$ **5a**[85] werden Ga-Ga-Abstände von 256 –259 pm beobachtet.

Anders ist es bei den langen Abständen. Gallium-Gallium-Abstände um 290 pm findet man beispielsweise in Ga_2O_2 -Ringen wie $\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}\{\text{EtO}\}\text{GaO}\{\text{Et}\}\}_2$ **57a**[80] mit 296.7 pm, wobei in diesen Verbindungen keine Ga-Ga-Wechselwirkungen vorhanden sind. Aber auch in größeren Clustern wie Ga_{10} ^[6], Ga_{13} ^[6], Ga_{22} ^[7], Ga_{26} ^[10] werden Gallium-Gallium-Abstände in diesem Bereich beobachtet und diese können durchaus noch als schwache Gallium-Gallium-Wechselwirkung gedeutet werden.

Zur besseren Deutung der Struktur wurden einige quantenmechanische Berechnungen an dem stark vereinfachten System Ga_6H_6 sowie an dem *closo* – Cluster $[\text{Ga}_6\text{H}_6]^{2-}$ durchgeführt (Abb. 5-18).

Für die Sesselform von Ga_6H_6 **I** kann bei den durchgeführten Dichtefunktionalrechnungen (BP86-Funktional def-SVP-Basis) [93] ein lokales Minimum beobachtet werden, das jedoch um 71kJ/mol ungünstiger ist als die Cluster – Struktur **II**, die wie **62** sechs kurze ($d_{\text{Ga-Ga}} = 247.7$ pm) und sechs lange ($d_{\text{Ga-Ga}} = 289.0$ pm) Abstände aufweist, womit sich auch bei **II** das Gallium – Gerüst zu einem verzerrten Oktaeder anordnet. Die Struktur stellt jedoch kein Minimum auf der Energiehyperfläche dar.

Zur Bewertung der Wechselwirkungen zwischen den Galliumatomen werden NBO-Analysen [94] durchgeführt. Die erhaltenen „natural atomic orbital“ – Bindungsordnungen ergeben für die kurzen Abstände Werte von 0.84. Mit einem Wert von 0.48 für die langen Abstände kann auch hier zu Recht von vorhandenen Wechselwirkungen gesprochen werden. Auch die Populationsanalyse nach Alrichs und Heinzmann bestätigt nach Auswertung der **Shared-Electron-Numbers** (SEN) die Folgerungen aus der NBO – Analyse.

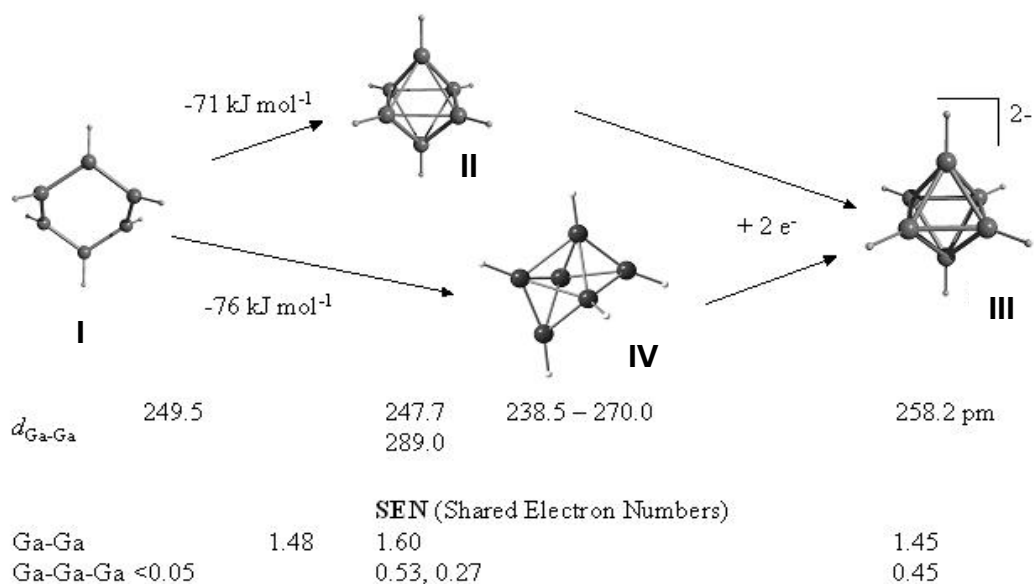


Abbildung 5-18: Ergebnisse der DFT-Berechnungen an I bis IV (BP86, def – SVP)

Zur Deutung der gefundenen Struktur mit aufeinander folgenden kurzen und langen Abständen zwischen den Gallium – Atomen ist die nähere Betrachtung der Orbitale hilfreich.

Überführt man die in Abb. 5-18 dargestellte sesselförmige Struktur I gedanklich durch eine 2 – Elektronen – Reduktion in einen regulären *cuso* – Cluster $[\text{Ga}_6\text{H}_6]^{2-}$ III mit 7 Gerüstelektronenpaaren, so beobachtete man hier einen Ga –Ga –Abstand von $d_{\text{Ga-Ga}} = 258.2$ pm. Das HOMO der sieben clusterbindenden MO's müsste demnach dreifach entartet sein.

Entfernt man aus diesem System zwei Elektronen, so wird die dreifache Entartung des HOMO's aufgehoben. Eines der HOMO's geht in ein LUMO über, die verbleibenden HOMO's sind nunmehr nur noch zweifach entartet. Man erhält die Struktur II, in der durch den Übergang eines HOMO's in das LUMO eine Jahn-Teller-Verzerrung des Oktaeders eintreten muss. Das LUMO ist dann genau über den Flächen zentriert, die von den langen Ga-Ga-Kanten in II begrenzt sind. (Abb.5 –19)

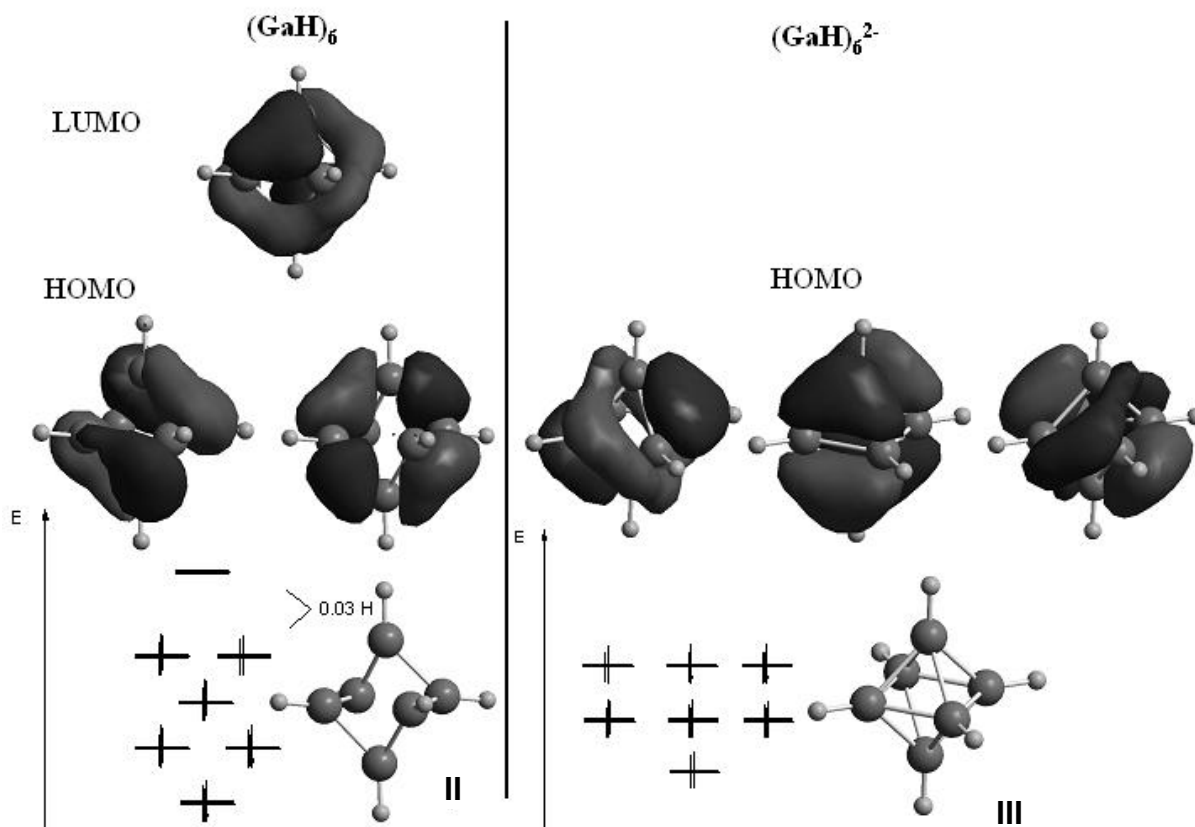


Abbildung 5-19: HOMO – LUMO Übergang von **III** nach **II**

Der Ga_6 -Cluster wird nach diesen Überlegungen also durch sechs $3c2e$ – Bindungen zusammengehalten. Überträgt man die für B_6H_6 vorhergesagte Struktur [95] einer überkappten trigonalen Bipyramide auf Ga_6H_6 **IV**, so ergibt sich daraus eine nur um 5 kJ/mol stabilere Struktur als **II**. Aufgrund der in **62** vorhandenen Substituenten wird deshalb die experimentell gefundene Struktur einer zu **IV** analogen Struktur vorgezogen.

Zum Abschluss der Diskussion bietet sich noch ein Vergleich der beiden Strukturen **56** und **62** an (Abb. 5-20).

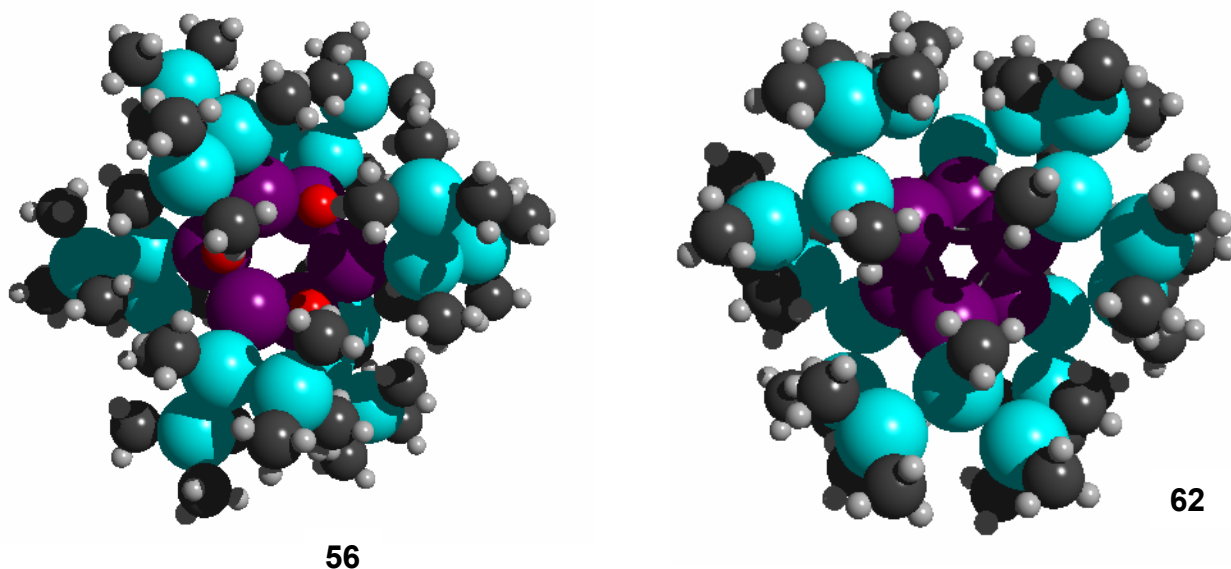


Abbildung 5-20: Kalottenmodell von **56** und **62**

Offensichtlich handelt es sich bei **56** um die oxidierte Form von **62**. In beiden Strukturen findet sich das Galliumoktaeder mit sechs kurzen und sechs langen Abständen, wobei die „kurzen“ Abstände bei **56** bei 285 pm liegen, da hier der Sauerstoff insertiert ist. Die Gallium-Silicium-Abstände sind hingegen bei beiden Verbindungen mit durchschnittlich 240 pm im selben Bereich.

In den Tabellen 5-11 und 5-12 sind einige der wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel von **62** aufgeführt. In Tabelle 5-13 wird ein Vergleich der Verbindungen **56** und **62** mit dem *closo*-Hexagallanat $[\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{CMe}_3)_3\}_4(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2-}$ **69**[92] angestellt.

Tabelle 5-11: Das Gallium – Gerüst in **62**

Bindungslänge	[pm]	Bindungswinkel	[°]
Ga1C – Ga2A	249.6(2)	Ga2A – Ga1 – Ga2	72.46(7)
Ga1 – Ga2	251.8(2)	Ga2A – Ga1 – Ga1C	90.25(6)
Ga2A – Ga1A	251.8(2)	Ga2 – Ga1 – Ga1C	53.46(6)
Ga1C – Ga2C	251.8(2)	Ga2A – Ga1 – Ga1A	54.16(6)
Ga1 – Ga2C	249.6(2)	Ga2 – Ga1 – Ga1A	89.82(6)
Ga2 – Ga1C	249.6(2)	Ga1C – Ga1 – Ga1A	60.0
Ga1 – Ga1A	296.0(2)	Ga1C – Ga2 – Ga1	72.37(7)
Ga2 – Ga2C	296.3(2)	Ga1C – Ga2 – Ga2C	54.12(6)
Ga2 – Ga2A	296.3(2)	Ga1 – Ga2 – Ga2C	89.75(6)
Ga1 – Ga1C	296.0(2)	Ga1C – Ga2 – Ga2A	90.18(6)
Ga2A – Ga2C	296.3(2)	Ga1 – Ga2 – Ga2A	53.42(6)
Ga1A – Ga1C	296.0(2)	Ga2C – Ga2 – Ga2A	60.0

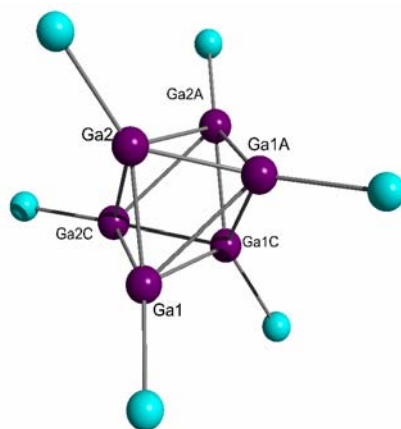


Abbildung 5-21:
Gallium-Gerüst von **62**
mit Labels

Tabelle 5-12: Gallium – Silicium – Abstände in **62**

Bindungslänge	[pm]
Ga1 – Si1	240.5(4)
Ga2 – Si4	241.4(4)

Tabelle 5-13: Ausgewählte Bindungslängen zum Vergleich von **62**, **56** und **33**

Bindungslänge 62	[pm]	Bindungslänge 56	[pm]	Bindungslänge 69	[pm]
Ga1 – Ga2A	249.6(2)	Ga1 – Ga2	282.3(2)	Ga1 – Ga2	258.8(1)
Ga1 – Ga2	251.8(2)	Ga1 – Ga3A	283.3(2)	Ga1 – Ga3	262.7(1)
Ga2 – Ga1A	249.6(2)	Ga2 – Ga3	283.8(2)	Ga1 – Ga5	263.9(1)
Ga1C – Ga2C	251.8(2)	Ga3 – Ga1A	283.3(2)	Ga2 – Ga3	254.9(1)
Ga1 – Ga2C	249.6(2)	Ga1A – Ga2A	282.3(2)	Ga2 – Ga4	265.3(1)
Ga2 – Ga1C	249.6(2)	Ga2A – Ga3A	282.3(2)	Ga2 – Ga5	252.9(1)
Ga1 – Ga1A	296.0(2)	Ga1 – Ga3	340.4	Ga3 – Ga4	259.9(1)
Ga2 – Ga2C	296.3(2)	Ga1 – Ga2A	339.8	Ga3 – Ga6	255.8(1)
Ga2 – Ga2A	296.3(2)	Ga3 – Ga2A	340.1	Ga4 – Ga5	257.2(1)
Ga1 – Ga1C	296.0(2)	Ga2 – Ga3A	340.1	Ga4 – Ga6	261.3(1)
Ga2A – Ga2C	296.3(2)	Ga2 – Ga1A	339.8	Ga5 – Ga6	252.7(1)
Ga1A – Ga1C	296.0(2)	Ga1A – Ga3A	340.4		

NMR-spektroskopische Charakterisierung von **62**

62 konnte ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Auch bei dieser Verbindung waren die Ausbeuten so gering, dass keine NMR-Proben von genügend hoher Konzentration angefertigt werden konnten, weshalb zum Teil nur die intensiven Signale zu erkennen sind.

Im Ga_6 -Cluster werden für das ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale erwartet. Man beobachtet das Singulett der SiMe_3 -Gruppe bei $\delta(^1\text{H}) = 0.28$ $[(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)]$ und das Singulett der direkt am zentralen Silicium gebundenen Methylgruppe bei $\delta(^1\text{H}) = 0.18$ $[(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)]$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden ebenfalls zwei unterschiedliche Signale erwartet. Man beobachtet jedoch nur ein Signal, das der SiMe_3 -Gruppe zugeordnet werden kann bei $\delta(^{13}\text{C}) = 1.07$ $[(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)]$, das Signal der an das zentrale Silicium direkt gebundenen Methylgruppe $[(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)]$ kann, vermutlich auch hier aufgrund der zu geringen Konzentration der Probe, nicht beobachtet werden.

Auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden zwei Signale erwartet, aber auch hier beobachtet man nur das Signal der SiMe_3 -Gruppe $[(\text{Si}(\mathbf{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)]$ bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -21.57$, wohingegen das Signal der „Si – Me“-Gruppe $[(\mathbf{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)]$ nicht beobachtet werden kann.

Massenspektroskopische Charakterisierung von 62

Im Massenspektrum von **62** (EI, 70 eV, 180°C direkter Einlass) kann der Molekülpeak bei $m/z = 1554$ nicht beobachtet werden. Das Signal bei höchster Masse entspricht Ga_6R_5^+ bei $m/z = 1364$ (6%), das durch die Abspaltung eines Methyl(bistrimethylsilyl)silyl-Radikals (R^*) entsteht. Ein weiteres Fragment, das auf die formale Abspaltung eines R-SiMe_3 -Moleküls zurückzuführen ist, ist $\text{Ga}_6\text{R}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^{*+}$ bei $m/z = 1291$ (77%). Wird von dem Kation Ga_6R_5^+ ein R-SiMe_3 -Molekül abgespalten, führt dies zum Basispeak dieses Spektrums bei $m/z = 1102$ (100%), dem Molekülkation $\text{Ga}_6\text{R}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^+$.

Es können außerdem zwei weitere Fragmente beobachtet werden, bei denen das Ga_6 -Gerüst erhalten bleibt. Der eine Peak liegt bei $m/z = 1175$ (45%) und konnte dem Kation $\text{Ga}_6\text{R}_4^{*+}$ zugeordnet werden, der andere Peak, der bei $m/z = 986$ (42%) beobachtet wird, stammt von dem Radikalkation $\text{Ga}_6\text{R}_3^{*+}$.

Der Hauptfragmentierungsweg von **62** ist somit durch die Abspaltung verschiedener Fragmente des Liganden unter Erhaltung des Oktaedergerüsts gekennzeichnet. Es können jedoch keine Fragmente beobachtet werden, die weniger als drei Liganden R erhalten.

Der weitere Abbau des Hexagallans findet über das Kation $\text{Ga}_4\text{R}_4^{*+}$, $m/z = 1033$ (5%) und über das Fragment $\text{Ga}_4\text{R}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^+$, $m/z = 958$ (12%) statt.

Des Weiteren findet man auch die Fragmente $\text{Ga}_4\text{R}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}^{*+}$ bei $m/z = 944$ (0.5%) und $\text{Ga}_4\text{R}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$ bei $m/z = 1017$ (14%). Der weitere Abbau dieses Fragments erfolgt über die Abspaltung einer Ga-R^* -Einheit zu $\text{Ga}_3\text{R}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$ $m/z = 756$ (11%)

Ein alternativer Abbauweg führt über den Zerfall zu dem Fragment $\text{Ga}_2\text{R}_2^{\bullet+}$ bei $m/z = 517$ (4%). Von diesem Fragment aus können dann verschieden Fragmente, die ein bzw. zwei Galliumatome enthalten, beobachtet werden. Über eine Methylradikalabspaltung erhält man beispielsweise $\text{Ga}_2\text{R}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$ $m/z = 502$ (1%). Betrachtet man das Massenspektrum von **5a** Ga_4R_4 , so bleibt dort die Struktur des Gallium-Tetraeders ebenfalls zunächst trotz Abspaltung eines Tris(trimethylsilyl)silyl-Radikals erhalten. Erst danach erfolgt der weitere Abbau zu einem Fragment mit drei Gallium-Atomen und zur monomeren Einheit.

In Abb. 5-22 sind mögliche Fragmentierungswege von **62** aufgezeigt. Die wichtigsten im Spektrum beobachteten Fragmente mit den zugehörigen Massenzahlen m/z und Intensitäten sind in Tabelle 5-14 aufgeführt.

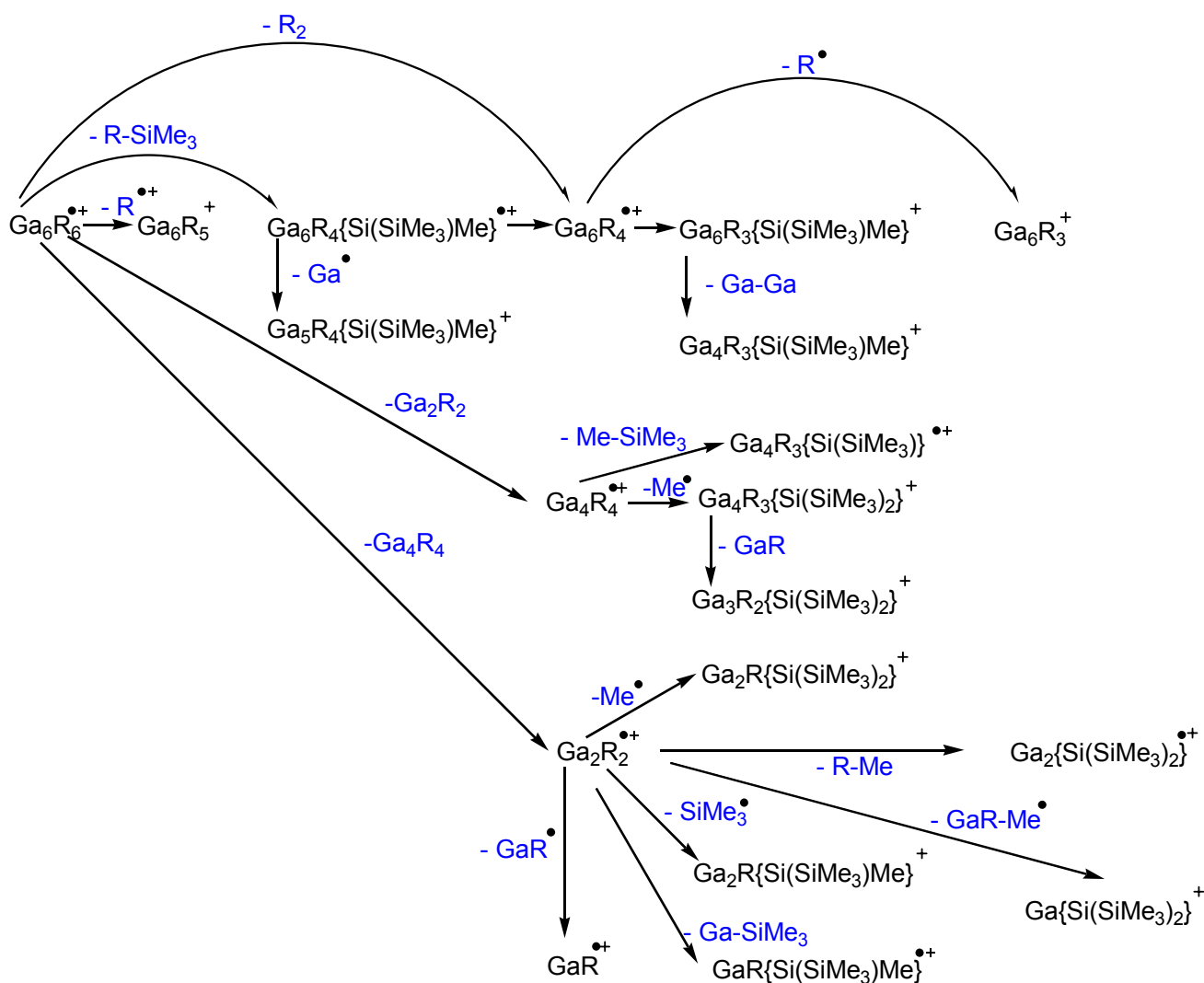


Abbildung 5-22: Fragmentierungswege des Hexagallans **62**

Tabelle 5-14: Fragmente des Hexagallans mit m/z – Werten

Fragment	M/z	% Intensität
$\text{Ga}_6\text{R}_6^{\bullet+}$	1554	0
Ga_6R_5^+	1364	6
$\text{Ga}_6\text{R}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^{\bullet+}$	1291	77
$\text{Ga}_6\text{R}_4^{\bullet+}$	1175	45
$\text{Ga}_6\text{R}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^+$	1102	100
Ga_6R_3^+	986	42
$\text{Ga}_5\text{R}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^+$	1218	18
$\text{Ga}_4\text{R}_4^{\bullet+}$	1033	5
$\text{Ga}_4\text{R}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^+$	958	4
$\text{Ga}_4\text{R}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}^{\bullet+}$	944	0.5
$\text{Ga}_4\text{R}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$	1017	14
$\text{Ga}_3\text{R}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$	756	11
$\text{Ga}_2\text{R}_2^{\bullet+}$	517	4
$\text{Ga}_2\text{R}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$	502	1
$\text{Ga}_2\text{R}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^+$	443	4
$\text{Ga}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}^{\bullet+}$	313	10
$\text{GaR}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^{\bullet+}$	389	3
$\text{GaR}^{\bullet+}$	258	7
$\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$	243	2

Um die Zuordnung der Peaks zu bestätigen, wurden von einigen Fragmenten die Isotopenmuster berechnet. In Tabelle 5-15 ist das im Spektrum gemessene Isotopenmuster für das Fragment $\text{Ga}_6\text{R}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}$, dem berechneten Isotopenmuster gegenübergestellt und die Ergebnisse in Form von Diagrammen in den Abbildungen 5-23 und 5-24 dargestellt.

Tabelle 5-15: Vergleich des gemessenen und berechneten Isotopenmusters des Fragments $\text{Ga}_6\text{R}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^{*+}$

$\text{Ga}_6\text{R}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}$			
gemessen		Berechnet	
<i>m/z</i>	Intensität [%]	<i>m/z</i>	Intensität [%]
1286	7,1	1286	7,3
1287	12,1	1287	7,8
1288	33,9	1288	37,1
1289	38,4	1289	34,2
1290	78,1	1290	80,5
1292	100	1292	100
1293	79,9	1293	78,6
1294	85,8	1294	79,5
1295	59,1	1295	55,4
1296	47,1	1296	42,1
1297	28,2	1297	25,8
1298	21,3	1298	12,1
1299	0	1299	5,3

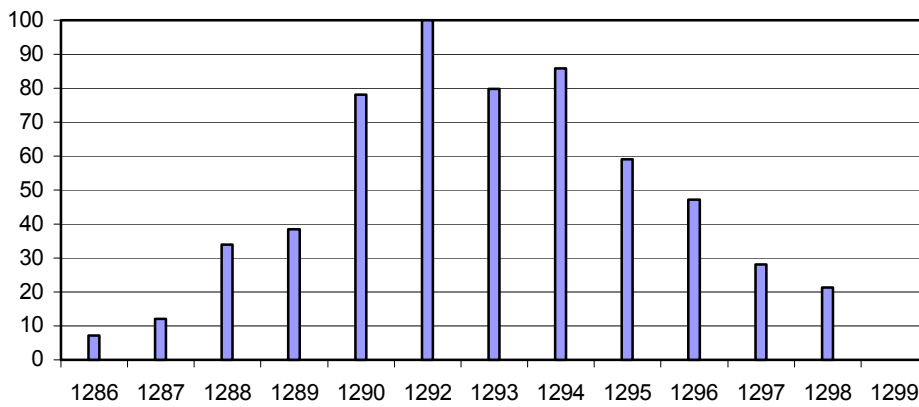


Abbildung 5-23:
Diagramm des
gemessenen
Isotopenmusters des
Fragments
 $\text{Ga}_6\text{R}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^{*+}$

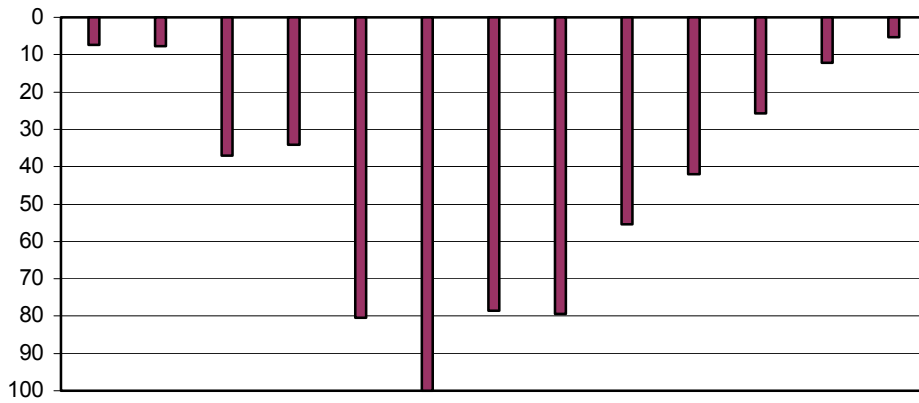
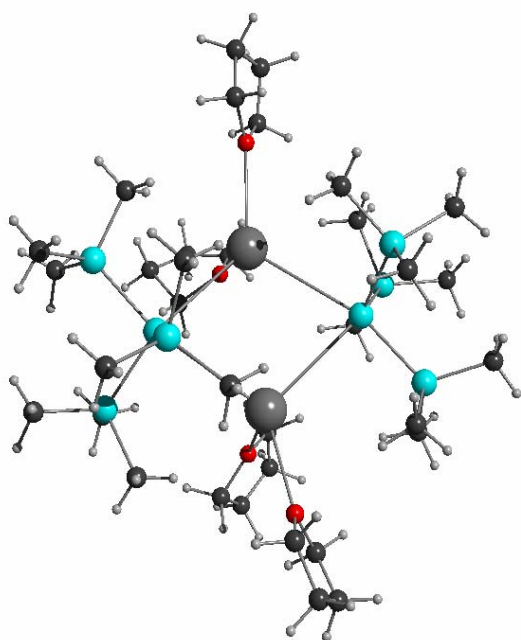


Abbildung 5-24:
Diagramm des
berechnete
Isotopenmusters des
Fragments
 $\text{Ga}_6\text{R}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\text{Me}\}^{*+}$

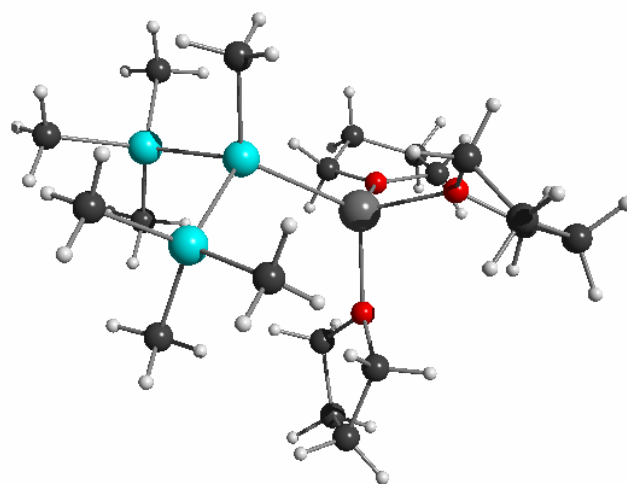
Kapitel 6

Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit war zunächst einmal die Synthese maßgeschneiderter Silanide. Dieses Ziel konnte durch die Darstellung sowie die röntgenographische und NMR-spektroskopische Charakterisierung von Tris(trimethylsilyl)silylkalium **27** und Methyl(bis(trimethylsilyl))silyllithium **28** erreicht werden.

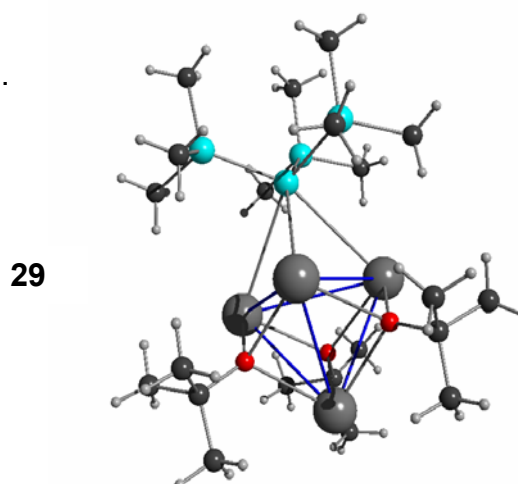


27



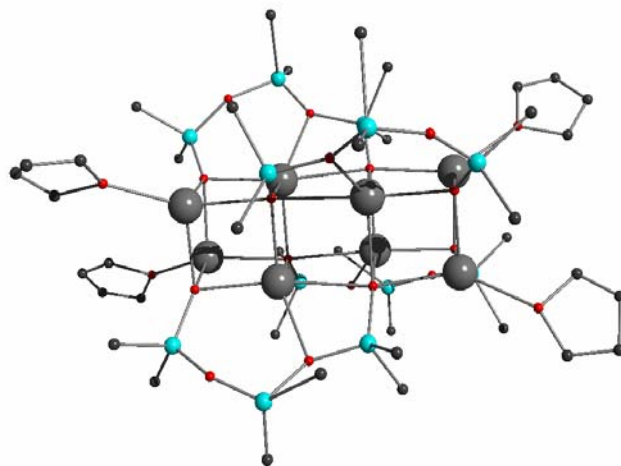
28

Im Verlaufe der Synthesen der Liganden konnte ebenfalls eines der Nebenprodukte **29**, das bei der Darstellung von **27** anfällt, röntgenographisch charakterisiert werden.

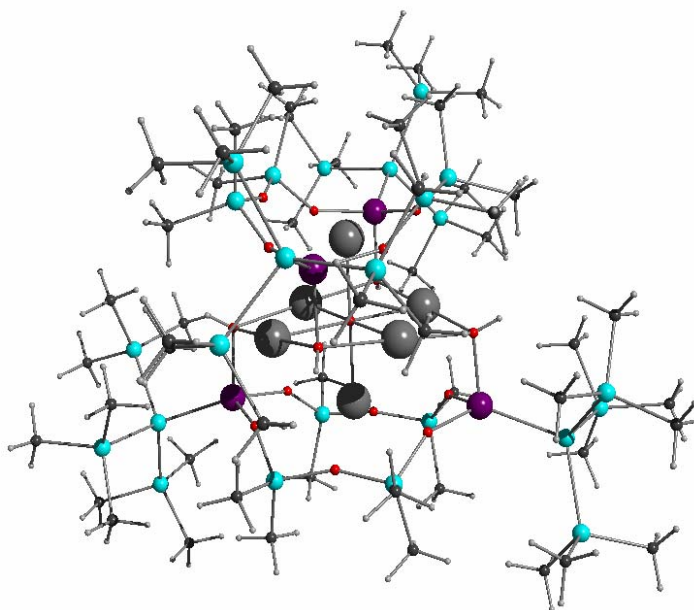


29

Bei der Umsetzung der entstandenen Cluster mit elementarem Natrium konnten statt der erwarteten heteroatomaren polyedrischen Verbindungen des Galliums zwei Oligosiloxan-Verbindungen **44** und **45** synthetisiert und charakterisiert werden.

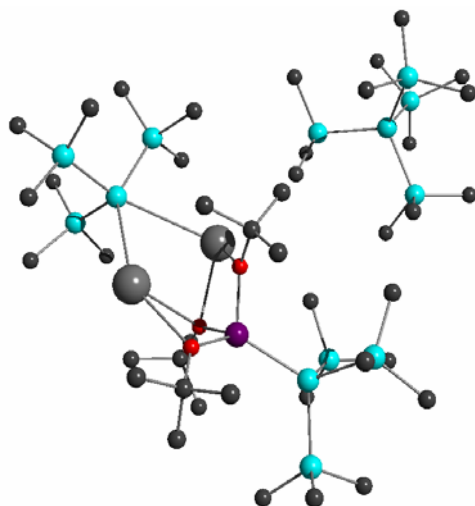


44



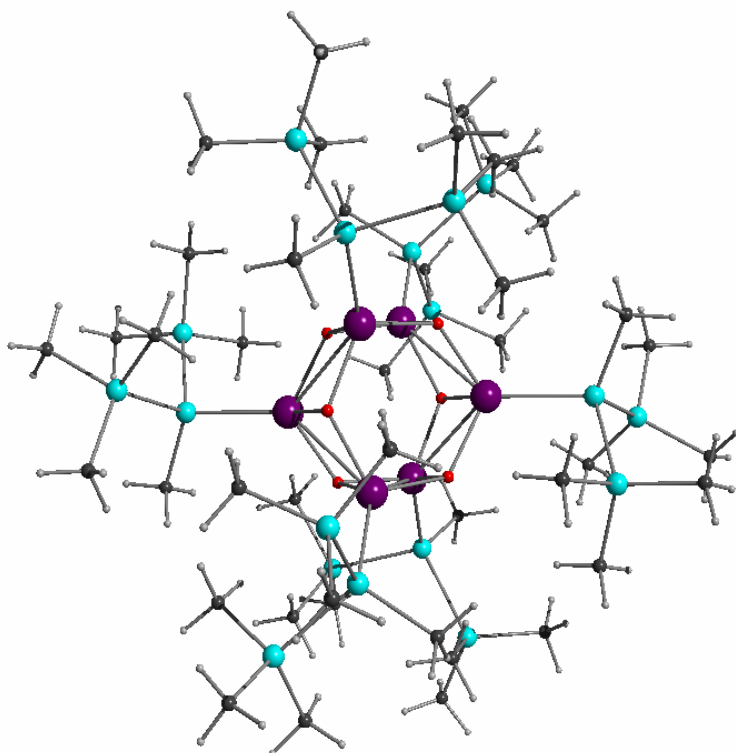
45

Die zweite Möglichkeit zur Synthese neuer polyedrischer Galliumverbindungen und Galliumcluster ist der Einsatz der maßgeschneiderten Liganden. Hierbei wurde beim Metall vor allem auf das schon aus vorangegangenen Arbeiten als gut geeignet bekannte Green'sche „Gal“ als Quelle niedervalenten Galliums zurückgegriffen. Bei den Reaktionen mit Tris(trimethylsilyl)silylkalium **27** konnte sowohl ein neuer Zugang zu der heterocyclischen Ga_2Si_2 - Verbindung **47** gefunden, als auch mit **49** eine neue Käfigstruktur, die sowohl Gallium als auch Kalium enthält, aufgeklärt werden.



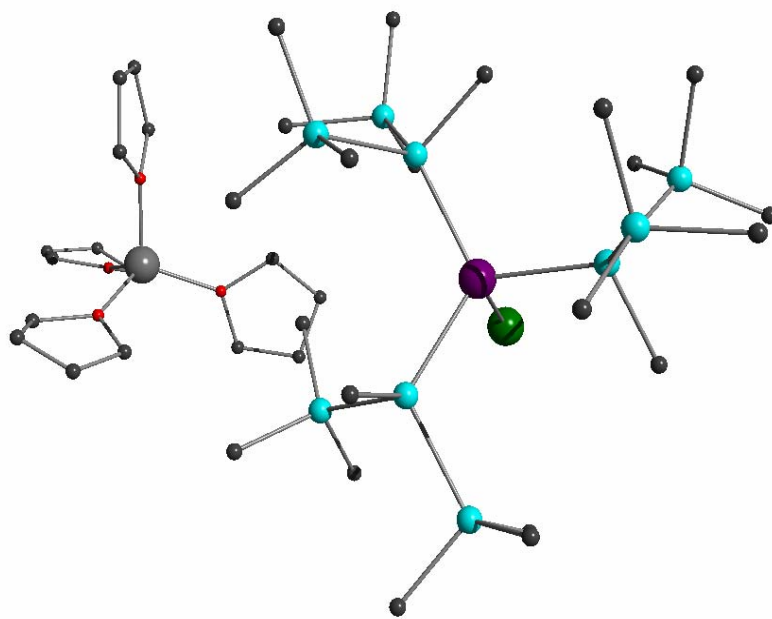
49

Ein weiterer GaO-Käfig **56** bildete sich durch Hydrolyse

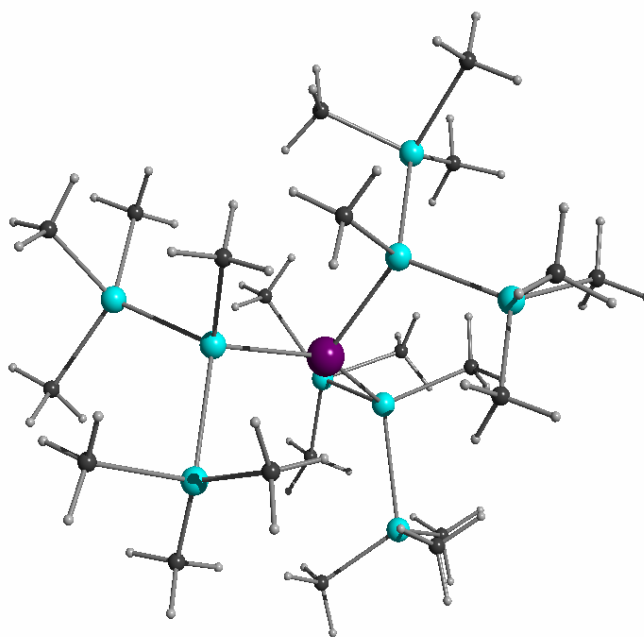


56

Bis zu drei $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMe}$ -Reste konnten an ein Galliumzentrum gebunden werden, wie **60** und **61** zeigen.

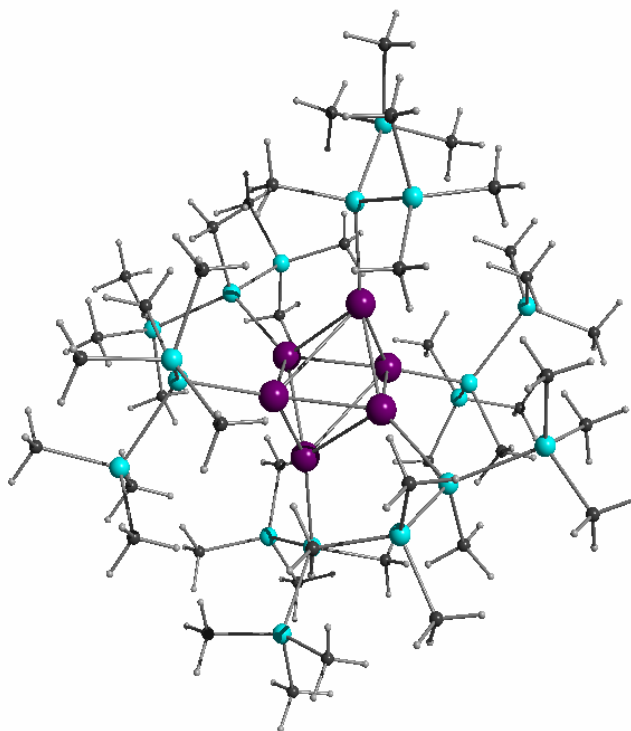


60



61

Schließlich ist es auch gelungen, einen oktaedrischen Cluster zu synthetisieren, der als das fehlende Bindungsglied zwischen den bislang beschriebenen kleineren Clustern Ga_3 , Ga_4 und höheren Clustern wie Ga_9 , Ga_{10} und Ga_{13} angesehen werden kann. Das Hexagallan **62** konnte sowohl röntgenographisch als auch massenspektroskopisch charakterisiert werden.



62

Ein Vergleich von **62** mit **56** hat gezeigt, dass es sich bei **56** um die oxidierte Form des Clusters **62** handelt.

Die Synthese und Strukturaufklärung der Silanide **27** und **28** lieferte eine neue Möglichkeit, bisher noch nicht zugängliche Galliumsilanide darzustellen. Das in dieser Arbeit benutzte, sehr reaktive Methylbis(trimethylsilyl)silyllithium **28** hat den Erwartungen entsprochen, sein Potential zur Bildung weiterer interessanter Cluster ist jedoch mit Sicherheit noch nicht ausgeschöpft. Es war möglich, im Verlauf der Arbeit sowohl sauerstoffhaltige, käfigartige, wie auch reine Galliumsilanide darzustellen, die für das Verständnis der Reaktionsabläufe bei der Bildung von Gallium – Clustern von Bedeutung sind. Schließlich konnte durch die Synthese und Strukturaufklärung von **62** ein nach den klassischen Wade-Regeln nicht beschreibbarer Cluster vorgestellt werden.

Kapitel 7

Experimenteller Teil

7.1. Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden

Alle Versuche wurden aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Inertgasatmosphäre durchgeführt. Vor Beginn des jeweiligen Versuchs wurden die verwendeten Glasgeräte im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und daraufhin mit nachgereinigtem Stickstoff befüllt. Die Arbeiten wurden mittels Schlenk-Technik durchgeführt.

Alle Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden mit Natriumsand (Tetrahydrofuran, Pentan, Hexan, Toluol sowie Diethylether) getrocknet, destilliert, entgast und unter Stickstoff aufbewahrt.

NMR-Spektroskopie

Zur kernresonanzspektroskopischen Charakterisierung standen die Geräte BRUKER AC/SC 250 und BRUKER AMX 300 zur Verfügung. Als Standards dienten internes C_6D_6 (1H , ^{13}C) und externes TMS (^{29}Si). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebungen im Vergleich zum Standard ein positives Vorzeichen. Sofern erforderlich, wurden die Integrale von den Spektrometern automatisch berechnet. Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte angegeben.

Massenspektroskopie

Die Massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem FINNIGAN MAT8200 – Spektrometer. Die Proben wurden mit Hilfe eines Glasrohres vor die Ionenquelle (Elektronenstoßionisation) gebracht. Alle m/z – Angaben beziehen sich auf die jeweils häufigsten natürlichen Isotope. Bei komplexen Isotopenmustern ist jeweils (vom häufigsten natürlichen Isotop) das m/z größter Intensität angegeben.

Röntgenographische Strukturbestimmung

Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Diffraktometer STOE IPDS bzw. Brucker AXS durchgeführt, in denen die Kristalle in perfluoriertem Polyethanol unter Stickstoff montiert wurden. Die Strukturauflösung wurde mit Hilfe der PC-Version des SHELXTL Paket Version (Siemens) gelöst und verfeinert bzw. mit SHELXS gelöst und mit SHELXL verfeinert. Die Wasserstoff – Atome wurden, wenn nicht anders angegeben, berechnet und als „riding model“ in die Strukturverfeinerung mit einbezogen. Zur graphischen Darstellung wurden die Programme RESVIEW [96] und POV-Ray für Windows Version 3.5 verwendet.

Die Strukturen wurden größtenteils von Prof. G. Linti gelöst. Die Strukturen **63** und **40** wurden von Herrn Dr. Thomas Oeser(Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg) gelöst.

Die Daten zur Strukturanalyse von **62** wurden im Arbeitskreis Schnöckel (Anorganisches Institut der Universität Karlsruhe) von Dr. Elke Baum gemessen.

Quantenmechanische Berechnungen

Die quantenmechanischen Berechnungen erfolgten mit dem Programm TURBOMOLE 5.6 auf einem PC-Cluster. Es wurde ein SV(P) – Basissatz für alle Atome verwendet [B-P86 funktional; exchange: LDA + Becke (B88), correlation LDA (VWN) + Perdew (P86); Basis def-SV(P), RI – Näherung^[97]). NBO – Analysen^[93] wurden mit dem Programm Gaussian98 W berechnet^[98] . Alle Berechnungen wurden von Herrn Prof. Linti durchgeführt.

Verwendete Ausgangsverbindungen

Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt:

„GaI“^[61] , tmp_2GaCl ^[99]

Verwendete Handelsprodukte:

Ga-Metall, Li-Granulat, I₂, Na-Sand, K, Me₃SiCl, SiCl₄, MeSiCl₃, InI, InCl, GaCl₃, MeLi/Et₂O, Pentan, Toluol, THF, Benzophenon, C₆D₆, Cr(CO)₆

7.2. Beschreibung der Versuche

7.2.1. Versuche zu Kapitel 2

Darstellung von [K{Si(SiMe₃)₃}•2THF]₂ **27**

In einen 250 ml Rundkolben werden 11.076 g Tetrakis(trimethylsilyl)silan (34.5 mmol) und 6.789 g Kalium*tert*butanolat (60.5 mmol) eingewogen und anschließend ca. 100 ml THF zugegeben, worauf die Reaktionsmischung nach ca. 5 min gelb wird. Nun wird über Nacht gerührt und dann zur Kontrolle der Vollständigkeit der Reaktion aus der Reaktionsmischung ca. 0.5 ml Lösung für eine NMR-spektroskopische Bestimmung entnommen.

Zur Reinigung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in wenig Pentan gelöst. Das Produkt wird bei 0°C kristallisiert und das Pentan abdekantiert (mittels Kanülentechnik). Mehrfache Wiederholung dieser Vorgehensweise ergibt das reine Produkt **27**.

Man erhält 5.3 g (12.3 mmol, 35.7%) weißes, pyrophores, kristallines Kaliumtris(trimethylsilyl)silanid•2 THF.

NMR-Daten:

δ ¹H (C₆D₆): 0.42 – 0.54^(*)(s, 27H, SiMe₃); 1.38(m, 8H, THF); 3.48(m, 8H, THF)

δ ¹³C (C₆D₆): 7.3(SiMe₃); 67.9 (THF); 25.6 (THF)

δ ²⁹Si (C₆D₆): - 5.7 (**Si**Me₃); - 191.8 **Si**(SiMe₃)

^(*)in Abhängigkeit der Konz.

Darstellung von $K_4[Si(SiMe_3)_3][O^tBu]_3$ **29**

Zu einer Lösung von 16.04 g (50 mmol) $Si(SiMe_3)_4$ in 50 ml THF gibt man unter heftigem Rühren 16.83 g (150 mmol) Kaliumtertbutanolat, in 50 ml THF gelöst zügig zu und rührt die Reaktionsmischung über Nacht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das erhaltene weiße Pulver in Pentan/THF umkristallisiert. Anschließend wird das Produkt in wenig Pentan gelöst. Man erhält nach 2 Tagen bei 0°C farblose Kristalle von **29**.

Ausbeute: 4.3 g (6.8 mmol = 18 % bezogen auf K)

NMR-Daten (C_6D_6):

$\delta^1H = 0.30 - 0.32$ (s, 27 H, $SiMe_3$). und $\delta^1H = 1.09 - 1.16$ (s, 27 H, O^tBu)

$\delta^{13}C = 7.3$ ($SiMe_3$) und $\delta^{13}C = 66.1$ (O^tBu) ; $\delta^{13}C = 37.3$ (O^tBu)

$\delta^{29}Si = -6.4$ ($SiMe_3$) $\delta^{29}Si = -194.6$ $Si(SiMe_3)_3$

Darstellung von $[Me(SiMe_3)_2Si]Li \cdot 3THF$ **28**

Die Darstellung von $[Me(SiMe_3)_2Si]Li \cdot 3THF$ erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird Methyltris(trimethylsilyl)silan **33** dargestellt. Hierzu legt man in einen zuvor evakuierten und mit Argon befüllten 500ml Dreihalskolben 63 ml (54.3 g; 0.5 mol) Me_3SiCl und 6.6 g (0.95 mol) Lithium in ca. 300 ml abs. THF vor. Die Suspension wird auf -10°C gekühlt und nun langsam 19 ml (23.9 g; 0.16 mol) $MeSiCl_3$ in ca. 200 ml THF unter heftigem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur weiter über Nacht gerührt. Anschließend erfolgt die Entnahme einer Probe für ein NMR-Spektrum zur Kontrolle der Vollständigkeit der Reaktion. Das Lösungsmittel wird (bei ca. 100 mbar) abgezogen und das Rohprodukt mittels Sublimation in der Kugelrohrdestille gereinigt. Man erhält 20.0 g (0.08 mol; 47.5%) **33**
NMR-Daten: $\delta^1H(C_6D_6) = 0.15$ (s, 3H, $Si-CH_3$); $\delta^1H = 0.25$ (s, 27H, $Si(Si(CH_3)_3)_3$);

Von **33** werden nun 5.0 g (19 mmol) in einem 250 ml Dreihalskolben in ca. 30 ml abs. THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Nun gibt man unter Argon zügig 19 ml (32 mmol) MeLi (in THF) zu (Reaktionslösung sollte sich hierbei nicht merklich erwärmen) und rührt die sofort gelblich werdende, trübe Reaktionsmischung für 5 Tage. Zur Kontrolle der Vollständigkeit der Reaktion wird eine Probe für die Aufnahme eines NMR-Spektrums entnommen.

Nach vollständiger Umsetzung wird das Lösungsmittel unter Schutzgas abgezogen und das sehr luftempfindliche und pyrophore Produkt **28** aus wenig Pentan in der Kälte umkristallisiert. Man erhält 12.8 g (31 mmol; 97.2%) **28**.

NMR-Daten (C₆D₆):

$\delta^1\text{H} = 0.16 - 0.18$ (s, 3H, Si-**CH**₃); $\delta^1\text{H} = 0.48 - 0.54$ (s, 18H, Si(Si(**CH**₃)₃)₂);

$\delta^1\text{H} = 1.34 - 1.45$ (m, 8H, THF) $\delta^1\text{H} = 3.35 - 3.54$ (m, 8H, THF)

$\delta^{13}\text{C} = -9.9$ (Si-**CH**₃); $\delta^{13}\text{C} = 3.6$ (Si(Si(**CH**₃)₃)₂); $\delta^{13}\text{C} = 67.5$ (THF); $\delta^{13}\text{C} = 25.3$ (THF)

$\delta^{29}\text{Si} = -7.4$ (Si(**Si**(CH₃)₃)₂); $\delta^{29}\text{Si} = -124.8$ (**Si**(Si(CH₃)₃)₂)

7.2.2. Versuche zu Kapitel 3

Darstellung von Li(THF)₄⁺ {Ga₂[Si(SiMe₃)₃]₂}⁻ **40**

Setzt man „Gal“ (3 mmol) mit **25** im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man nach Aufarbeitung eine violette Pentanfraktion, die Ga₄-Cluster enthält und eine dunkelbraune Toluolfraktion, in der zum Großteil der Ga₂₂-Cluster **6a** enthalten ist.

Die Toluolfraktion wird in einem Schlenkkolben vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Mittels eines Tropftrichters werden 0,5 mmol frisch dargestelltes Cr(CO)₅•THF in wenig THF langsam unter heftigem Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam aufgetaut und für mehrere Stunden weiter gerührt. Der Reaktionsverlauf wird durch NMR-Spektren verfolgt. Es werden zwei Singulets beobachtet, von denen das eine bei $\delta^1\text{H} = 0.28$ sich im Verlauf der Reaktion nicht verändert, während das Singulett bei $\delta^1\text{H} = 0.54$ hochfeldverschoben wird und nach Beendigung der Reaktion bei $\delta^1\text{H} = 0.67$ beobachtet wird. Die beiden Verbindungen können mittels fraktionierter Kristallisation getrennt werden. Die Verbindung **40**, die das Signal bei $\delta^1\text{H} = 0.28$ ergibt, kristallisiert aus Pentan. Die zweite Verbindung, die in Toluol löslich ist, konnte bisher noch nicht kristallisiert werden.

Aus der gelben Pentanfraktion kristallisieren nach einigen Tagen bei 4°C farblose Kristalle von **40**, die wie die NMR-Spektren zeigen, schon bei der Darstellung der Cluster in der Reaktionslösung vorhanden sein mussten. Man erhält 20 mg (0.02 mmol) **40**.

NMR-Daten (C₆D₆):

$\delta^1\text{H} = 3.79$ (m, THF) und $\delta^1\text{H} = 1.40$ (m, THF); $\delta^1\text{H} = 0,28$ (s, Si(CH₃)₃)

$\delta^{13}\text{C} = 3.6\text{-}3.9$ (Si(CH₃)₃), $\delta^{13}\text{C} = 68.2$ (THF), 24.7 (THF)

Darstellung von Na₈(Me₆Si₃O₄)₄ • 4THF **44**

0.14g (0.09 mmol) Ga₄{Si(SiMe₃)₃}₄ **5a** [49] werden in 10 ml Toluol gelöst und im Eisbad auf 0°C abgekühlt. Unter heftigem Rühren werden nun 6 mg (0.25 mmol) Na (Na-Sand in Toluol) zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat, wird sie noch eine Stunde im Wasserbad auf ca. 80°C erwärmt und dann für 48 h weiter gerührt. Die violette Farbe der Lösung verschwindet, man erhält eine dunkelbraune Lösung. Diese wird mit Hilfe einer G4-Fritte vom entstandenen Niederschlag getrennt. Die Hälfte des Toluols wird abkondensiert und die verbleibende Lösung zur Kristallisation in den Gefrierschank gelegt. Nach 2 Wochen bei -18°C erhält man farblose Kristalle von **44**. (0.04 g; 0.03 mmol = 89,7% bezogen auf Na)

NMR-Daten:

$\delta^1\text{H} = 0.26$ (s, [(H₃C)₆Si₃O₄]₄); $\delta^1\text{H} = 1.42$ (m, THF); $\delta^1\text{H} = 3.54$ (m, THF)

Darstellung von Na₆{Ga[Si(SiMe₃)₃]}₄(SiMe₂)₈O₁₃(OH)₄ **45**

0.13g (0.09 mmol) Silatetragallan **26** werden in 5 ml Toluol gelöst. Hierzu werden unter heftigem Rühren 5 Tropfen Na-Sand in Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird im Wasserbad 1h auf 80°C erwärmt und anschließend für 24 h weiter gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich hierbei von violett nach dunkelbraun. Nach etwa 2 Wochen erhält man aus der Reaktionslösung farblose, nadelförmige Kristalle von Na₆{Ga[Si(SiMe₃)₃]}₄(SiMe₂)₈O₁₃(OH)₄ **45**

Ausbeute: 0.05 g (0.02 mmol; 22% bezogen auf Ga)

NMR-Daten:

$\delta^1\text{H} = 0.36$ (84 H, Si(CH₃)₂)

$\delta^{13}\text{C} = 2.0$ (Si(CH₃)₂)

$\delta^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\} = -21.4$ (Si im Ring); $\delta^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\} = -8.8$ [(SiMe₃)₃Si];

$\delta^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\} = -115.7$ [(SiMe₃)₃Si]

7.2.3 Versuche zu Kapitel 4

Darstellung von $\{\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3](\text{Si}(\text{SiMe}_2)_2\}_2$ **47**

In einem Schlenkkolben werden 0,18 g (1 mmol) GaCl_3 in 15 ml Toluol vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Anschließend gibt man langsam unter heftigem Rühren 3 mmol Tris(trimethylsilyl)silykalium in 10 ml Toluol gelöst mittels Tropftrichter zu. Die Reaktionslösung wird nun langsam unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur gebracht.

Von der rotbraunen Lösung wird, nach der Entnahme einer Probe für ein NMR-Spektrum, das Lösungsmittel im Hochvakuum abkondensiert. Zu dem erhaltenen Niederschlag gibt man nun 10 ml Pentan. Mittels G4-Fritte werden die Verunreinigungen von der Lösung getrennt. Aus dem orange-gelben Filtrat erhält man innerhalb eines Tages gelbe Kristalle in Form kleiner Stäbchen von **47**. Ausbeute: 0.39 g (0.4 mmol; 78.5%)

NMR-Daten: $\delta^1\text{H} = 0.45$ (s, CH_3)

Darstellung von $\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{Ga}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{K}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\cdot\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ **49**

In einem Schlenkkolben werden 6 mmol frisch dargestelltes „Gal“ in 20 ml Toluol vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Mittels Tropftrichter werden nun unter heftigem Rühren 6.46 g (7.5 mmol) Tris(trimethylsilyl)silykalium **27** in 20 ml Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam unter ständigem Rühren aufgetaut und noch für vier weitere Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgetrennt.

Zu dem erhaltenen Niederschlag gibt man 15 ml Pentan und rührt die entstandene dunkelbraune Lösung für 30 min. Nach Abtrennen der Pentanfraktion gibt man zum Rückstand 15 ml Toluol und rührt die entstandene braune Lösung wiederum für 30 min, ehe man sie mittels G4-Fritte vom verbleibenden Niederschlag abtrennt. Aus der Toluolfraktion erhält man nach zwei Wochen bei -25°C farblose Kristalle von **49**. Ausbeute: 0.8g (0,7 mmol; 11.5% bez. auf „Gal“)

NMR-Daten von **49**:

$$\delta(^1\text{H}) = 0.22 \text{ (s, 27H, (Si(CH}_3)_3); \delta(^1\text{H}) = 1.29 \text{ (s, 9H, (C(CH}_3)_3))}$$

$$\delta(^{13}\text{C}) = 4.7 \text{ (Si(CH}_3)_3); \delta(^{13}\text{C}) = 69.3 \text{ (C(CH}_3)_3); \delta(^{13}\text{C}) = 35.0 \text{ (C(CH}_3)_3)}$$

$$\delta(^{29}\text{Si}) = -5.2 \text{ K-Si(SiMe}_3)_3 \quad \delta(^{29}\text{Si}) = -130.3 \text{ K-Si(SiMe}_3)_3$$

$$\delta(^{29}\text{Si}) = -9.8 \text{ Ga-Si(SiMe}_3)_3 \quad \delta(^{29}\text{Si}) = -116.1 \text{ Ga-Si(SiMe}_3)_3$$

7.2.4 Versuche zu Kapitel 5

Darstellung von Ga₆{Si(SiMe₃)₂Me}₆O₆ **56**

In einem Schlenkkolben werden 1.85 mmol tmp₂GaCl in 15 ml Hexan gelöst und im Eisbad auf 0°C abgekühlt. Dann wird langsam unter heftigem Rühren eine Lösung von 1.47 g (4.08 mmol) Methylbis(trimethylsilyl)silyllithium **28** in Hexan zugetropft. Die entstandene Reaktionslösung wird unter ständigem Rühren langsam aufgetaut und anschließend noch eine weitere Stunde gerührt. Nach Absetzen des entstandenen Niederschlags wird die überstehende, dunkelrote Lösung mit Hilfe einer Kanüle von dem ockerfarbenen Niederschlag abgetrennt.

Zur besseren Kristallisation wird das Hexan im Ölpumpenvakuum entfernt und durch ein Pentan/THF Gemisch (10 ml/0,1 ml) ersetzt. Nach 3 Wochen bei 0°C erhält man gelbe Kristalle von **56**.

Ausbeute: 0.15 g (0.09 mmol; 28.5% bez. auf tmp₂GaCl)

NMR-Daten:

$$\delta(^1\text{H}) = -0.03 \text{ (Ga - Si(Si(CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3))}$$

$$\delta(^1\text{H}) = 0.15 \text{ (Ga - Si(Si(CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3))}$$

$$\delta(^{13}\text{C}) = -2.0 \text{ (Ga - Si(Si(CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)).}$$

$$\delta(^{13}\text{C}) = 13.8 \text{ (Ga - Si(Si(CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3))}$$

$$\delta(^{29}\text{Si}) = -45.2 \text{ (Ga - Si(Si(CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3))}$$

$$\delta(^{29}\text{Si}) = -16.6 \text{ (Ga - Si(Si(CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3))}$$

Darstellung von Lithiumiodid $\text{LiI} \cdot 3\text{THF}$ **63**, $\text{Li}_4\text{I}_2(\text{OSiMe}_3)_2(\text{THF})_2$ **66**,

$\text{Li}\{\text{O}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]\}_2\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}] \cdot \text{Li}(\text{THF})_3$ **65**, $\text{Ga}\{(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me})_3$ **61**,

$\text{Ga}\{(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me})_3\}^- \cdot \text{Li}(\text{THF})_4^+$ **60** und $\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}_6$ **62**

Die Umsetzung von Green'schem „Gal“ mit Methylbis(trimethylsilyl)silyllithium **28** wurde mehrfach durchgeführt:

- A 3 mmol „Gal“ in 15 ml Toluol + 4 mmol **28** in 5 ml Toluol
- B 3 mmol „Gal“ in 15 ml Toluol + 3.5 mmol **28** in 10 ml Toluol
- C 3 mmol „Gal“ in 15 ml Toluol + 3 mmol **28** in 20 ml Toluol
- D 5 mmol „Gal“ in 15 ml Toluol + 6.7 mmol **28** in 10 ml Toluol

Durch die Variation der Konzentration von Metallhalogenid und Substituent war es möglich, aus dem bei dieser Reaktion anfallenden Produktgemisch mit Hilfe der fraktionierten Kristallisation verschiedene Produkte zu isolieren. Die Durchführung der Umsetzung erfolgte nach dem folgenden Standardverfahren.

In einem Schlenkkolben wird frisch dargestelltes „Gal“ in Toluol vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. In die Suspension wird nun mittels Tropftrichter in Toluol gelöstes $\text{Me}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiLi} \cdot 3\text{THF}$ **28** langsam unter heftigem Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wird dann langsam aufgetaut und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert.

Zum Rückstand werden 15 ml Pentan zugegeben, die Lösung wird für 30 min gerührt und dann mit Hilfe einer Fritte vom verbleibenden Rückstand abgetrennt. Aus der Pentanfraktion erhält man **61(C)**, **65(D)** und **63(A)**.

Der verbleibende Niederschlag wird mit 15 ml Toluol gelöst und diese Lösung wird wiederum 30 min gerührt und vom unlöslichen Rückstand mittels Fritte abgetrennt.

Aus der Toluolfraction erhält man **66(B)**, **60(C)** und **62(C)**.

$\text{Ga}\{(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me})_3$ **61**:

Farblose Kristalle (einige Tage), Ausbeute: 0.07 g (0.1 mmol; 3,4% bez. auf „Gal“)

NMR-Daten:

$\delta(^1\text{H}) = 0.35$ [$(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)]$

$\delta(^{13}\text{C}) = 2.5$ [$(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)]$

$\delta(^{29}\text{Si}) = -10.14$ [$(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)]$; $\delta(^{29}\text{Si}) = -136.0$ [$(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)]$

$\text{Li}\{\text{O}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]\}_2\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}] \cdot \text{Li} (\text{THF})_3\text{I}$ **65**

Farblose Kristalle (ca. 4 Wochen); Ausbeute: 0.69 g (0.9 mmol; 17.3% bez. auf Ga)

NMR-Daten:

$\delta(^1\text{H}) = 3.86$ (m, OCH_2); $\delta(^1\text{H}) = 1.35$ (m, CH_2); $\delta(^1\text{H}) = 0.14$ (s, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3))$);

$\delta(^1\text{H}) = 0.28$ (s; $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3))$).

$\delta(^{13}\text{C}) = 68.9$ (OCH_2); $\delta(^{13}\text{C}) = 25.0$ (CH_2); $\delta(^{13}\text{C}) = 3.8$ ($\text{Ga-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$);

$\delta(^{13}\text{C}) = -7.5$ ($\text{Ga-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$)

$\delta(^{13}\text{C}) = 1.3$ ($\text{O-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$); $\delta(^{13}\text{C}) = -1.5$ ($\text{O-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$)

$\delta(^{29}\text{Si}) = -9.6$ ($\text{Ga-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$; $\delta(^{29}\text{Si}) = -21.8$ ($\text{O-Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$)

Lithiumiodid $\text{LiI} \cdot 3\text{THF}$ **63**

Farblose, nur bei -25°C beständige Kristalle (nach 1 Tag); Ausbeute: 0.52 g (1.5 mmol; 36.8% bez. auf „Gal“)

$\text{Li}_4\text{I}_2(\text{OSiMe}_3)_2(\text{THF})_2$ **66**

Farblose Kristalle (ca. 4 Wochen); Ausbeute: 0,294g (0,49mmol; 13,9% bez. auf „Gal“)

NMR-Daten:

$\delta(^1\text{H}) = 3.71$ (m, THF); $\delta(^1\text{H}) = 1.38$ (m, THF); $\delta(^1\text{H}) = 0.31$ (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$)

$\delta(^{13}\text{C}) = 68.5$ (OCH_2); $\delta(^{13}\text{C}) = 25.0$ (CH_2); $\delta(^{13}\text{C}) = 4.3$ ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$) .

$\delta(^{29}\text{Si}) = 2.6$ pm ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$\text{Ga}\{(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me})_3\text{I} \cdot \text{Li}(\text{THF})_4$ **60**

Gelbe Kristalle (ca. 4 Wochen); Ausbeute: 0.09 g (0.08 mmol; 2.8% bez. auf „Gal“)

NMR-Daten:

$\delta(^1\text{H}) = 3.39$ (OCH_2); $\delta(^1\text{H}) = 1.39$ (CH_2); $\delta(^1\text{H}) = 0.47$ (s) ($\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$).

$\delta(^{13}\text{C}) = 67.6$ (OCH_2); $\delta(^{13}\text{C}) = 25.2$ (CH_2); $\delta(^{13}\text{C}) = 3.6$ [$\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$]

$\delta(^{29}\text{Si}) = -9.8$ ($\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$) $\delta(^{29}\text{Si}) = -130.3$ ($\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{CH}_3)$)

$\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}_6$ **62**

Gelbe, nadelförmige Kristalle (einige Tage; Ausbeute: 0.19 g (0.12 mmol; 24.8% bez. auf „Gal“)

NMR-Daten:

$\delta(^1\text{H}) = 0.28$ ((Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃)); $\delta(^1\text{H}) = 0.18$ ((Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃)).

$\delta(^{13}\text{C}) = 1.07$ ((Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃)),

$\delta(^{29}\text{Si}) = -21.57$ ((Si(Si(CH₃)₃)₂(CH₃))

MS-Daten:

MS(EI, 70 eV ⁶⁹Ga): m/z (%) = 1364 (6) [Ga₆R₅]⁺, 1291 (77) [Ga₆R₄{Si(SiMe₃)Me}]^{•+},
1175 (45) [Ga₆R₄]^{•+}, 1102 (100) [Ga₆R₃{Si(SiMe₃)Me}]⁺, 986 (42) [Ga₆R₃]⁺, 1218 (18)
[Ga₅R₄{Si(SiMe₃)Me}]⁺, 1033 (5) [Ga₄R₄]^{•+}, 958 (4) [Ga₄R₃{Si(SiMe₃)Me}]⁺, 944 (0.5)
[Ga₄R₃{Si(SiMe₃)Me}]^{•+}, 1017 (14) [Ga₄R₃{Si(SiMe₃)₂}]⁺, 756 (11)
[Ga₃R₂{Si(SiMe₃)₂}]⁺, 517 (4) [Ga₂R₂]^{•+}, 502 (1) [Ga₂R{Si(SiMe₃)₂}]⁺, 443 (4)
[Ga₂R{Si(SiMe₃)Me}]⁺, 313 (10) [Ga₂{Si(SiMe₃)₂}]^{•+}, 389 (3) [GaR{Si(SiMe₃)Me}]^{•+},
258 (7) [GaR]^{•+}, 243 (2) [Ga{Si(SiMe₃)₂}]⁺

Kapitel 8

Literaturliste

- [1] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B.*, **1988**, 43, 1113.
- [2] W. Uhl, M. Layh, T. Hildebrand, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 364, 289.
- [3] X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7578.
- [4] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 2966.
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2842.
- [5] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, J. Knizek, T. Habereeder, W. Kaim, M. Wanner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1719.
- [6] G. Linti, W. Köstler, M. Kehrwald, A. Rodig, T. Blank, N. Wiberg, *Organomet.*, **2001**, 20, 860.
- [7] G. Linti, A. Rodig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 127.
- [8] H. Nöth, M. Driess, *Molecular Clusters of the Main Group Elements*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [9] A. Schnepf, G. Stoesser, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9178.
- [10] G. Linti, A. Rodig, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 3076. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 2952.
- [11] G. Linti, *Habilitationsschrift*, Universität Karlsruhe **1995**.
- [12] G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 745.
- [13] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 2758. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997 36, 2644-2646.
- [14] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 734. *Int. Ed. Engl.* 2001, 40, 711.
- [15] H. Schnöckel, A. Donchev, A. Schnepf, E. Baum, G. Stosser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 157.
- [16] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 341.
- [17] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 574, 246.
- [18] W. Uhl, M. Benter, aus *"Molecular Clusters of the Main Group Elements"* von H. Nöth und M. Driess, **2004**, .
- [19] H. Urban, G. Linti, *unpublished results; unveröffentlichte Ergebnisse*, .
- [20] G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1319.
- [21] H. W. Schnitter, Roesky, T. Albers, H.-G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, G. M. Sheldrick, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1783.
- [22] J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, R. Fleischer, D. Stalke, *Organomet.*, **1997**, 16, 3074.
- [23] C. C. Landry, C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1201.
- [24] C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6465.
- [25] P. Jutzi, U. Schubert, *Silicon Chemistry - From the Atom to Extended Systems*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**.

- [26] W. Malisch, B. Schmiedeskamp, D. Schuhmacher, H. Jehle, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *in press*, aus "Molecular Clusters of the Main Group Elements" von H. Nöth und M. Driess.
- [27] M. Veith, H. Vogelgesang, V. Huch, *Organomet.*, **2002**, *21*, 380.
- [28] W. Malisch, D. Schumacher, N. Nieger, aus "Molecular Clusters of the Main Group Elements" von H. Nöth und M. Driess.
- [29] J. F. Janik, R. L. Wells, V. G. Young Jr., J. A. Halfen, *Organomet.*, **1997**, *16*, 3022.
- [30] R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 210.
- [31] K. Wade, *Chem. Commun.*, **1971**, 792.
- [32] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, *18*, 1.
- [33] R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 1974.
- [34] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, *9*, 446.
- [35] D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.*, **1972**, 236, 99.
- [36] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 311.
- [37] M. Mingos, T. Slee, L. Zhenyang, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 383.
- [38] W. Uhl, L. Cuyppers, K. Harms, W. Kaim, M. Wanner, R. Winter, R. Koch, W. Saak, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 589. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 566.
- [39] W. Hönle, Y. Burckhardt, A. Wedig, U. Schultheiss, M. v. Schnering, H. G. Kallner, R. Binder, *J. Solid State Chem*, **1997**, *133*, 59.
- [40] M. M. Baslakrishnarajan, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4516.
- [41] M. M. Baslakrishnarajan, E. D. Jemmis, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4313.
- [42] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 3578. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381-3383.
- [43] D. Stalke, A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2694.
- [44] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *163*, 217.
- [45] G. Linti, W. Köstler, H. Piotrowski, A. Rodig, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 2331. *Angew. Chem. Int. Ed.* (1998) *37*, 2209-2211.
- [46] K. W. Klinkhammer, R. Wochele, W. Schwarz, K. Locke, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 1963.
- [47] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 221.
- [48] A. Rodig, *Dissertation*, Universität Heidelberg **2000**.
- [49] Köstler, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **1998**.
- [50] Chem3D, *Chem 3D Molecular Modeling and Analysis*, **1993 -1998**, CS Chem 3D 5.0 für Windows; Cambridge Soft.
- [51] Henry Gilman, C. L. Smith, *J. Organometal. Chem*, **1967**, *8*, 245 .
- [52] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *14*, 91 .
- [53] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *225*, 1.
- [54] M. E. Lee, M. A. North, P. P. Gaspar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1991**, *56*, 203 .
- [55] G. Kollegger, K. Hassler, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, *485*, 233.

- [56] D. M. Jenkins, W. Teng, U. Englich, D. Stone, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics*, **2001**, *20*, 4600.
- [57] S. Çoban, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe **1999**.
- [58] W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, *6119*, 1777 .
- [59] W. Klinkhammer, *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart **1997**.
- [60] A. G. Brook, F. Abdesaken, H. Söllradl, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *299*, 9.
- [61] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2763.
- [62] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 3683. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, *41*, 3532-3552.
- [63] W. Uhl, *Rev. Inorg. Chem.*, **1998**, *18*, 239.
- [64] W. Uhl, M. Benter, *Chem. Commun.*, **1999**, 771.
- [65] W. Uhl, M. Benter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3133.
- [66] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, M. Suter, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 929 .
- [67] N. Wiberg, T. Blank, M. Westerhausen, S. Schneidebauer, H. Schnöckel, I. Krossing, A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 351 .
- [68] W. Uhl, M. Benter, M. Prött, *J. Chem. Soc.*, **2000**, 643 .
- [69] G. Linti, W. Köstler, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 942.
- [70] G. Linti, G. Li, H. Prizkow, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *626*, 82.
- [71] G. Li, *Dissertation*, University of Heidelberg **2002**.
- [72] G. Huttner, G. Renner, P. Kircher, P. Rutsch, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *4*, 973.
- [73] G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 1465.
- [74] A. H. Cowley, A. M. Arif, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, *24*, 1776 .
- [75] G. Linti, H. Schnöckel, A. Schnepf, E. Weckert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38(22)*, 3381.
- [76] O. T. J. Beachley, M. R. Churchill, C. H. Lake, C. S.H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, *20*, 1577.
- [77] M. Wieber, S. Markus, U. Simonis, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1995**, *104*, 215.
- [78] Rodig, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe **1997**.
- [79] G. Linti, S. Çoban, A. Rodig, N. Sandholzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 1329 .
- [80] G. Linti, R. Frey, W. Köstler, H. Urban, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 561.
- [81] A. Rodig, G. Linti, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 3076. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000, *39*, 2952.
- [82] P. P. Power, N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 2966. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*
- [83] F. Schwan, S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4183.
- [84] P. Jutzi, M. Bangel, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *Organomet.*, **1996**, *15*, 4559.
- [85] G. Linti, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *520*, 107.
- [86] N. Nöth, R. Waldhör, *Z. Naturforsch.*, **1998**, *53B*, 1525.
- [87] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. J. IV, P. F. Sims, S. D. Winslow, *Organomet.*, **1993**, *12*, 1960.

- [88] C. J. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 991.
- [89] C. L. Raston, W. T. Robinson, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, *Aust. J. Chem.*, **1990**, *43*, 1163.
- [90] Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorg. CHem.*, **2003**, *42*, 2125.
- [91] R. Wochele, W. Schwarz, K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 833.
- [92] G. Linti, S. Çoban, D. Dutta, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 319 .
- [93] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 346.
- [94] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*.
- [95] M. L. McKee, Z.-X. Wang, P. v. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4781.
- [96] RESVIEW, Copyright Holger Schwenk **1998**.
- [97] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *242*, 652.
- [98] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. Montgomery, J. A. , R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, , Gaussian Inc., Pittsburgh **1998**.
- [99] R. Frey, G. Linti, K. Polborn, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 101.

Kapitel 9

Kristallstrukturdaten

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von 27

Summenformel: $[\text{K}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{THF}\}_2]_2$

Table 1. Crystal data and structure refinement for 27.

Identification code	COB34
Empirical formula	$\text{C}_{34} \text{H}_{86} \text{K}_2 \text{O}_4 \text{Si}_8$
Formula weight	861.95
Temperature	200(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	triclinic
Space group	$\text{Pna}2(1)$
Unit cell dimensions	$a = 3500.7(7) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1489.5(3) \text{ pm}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 1073.4(2) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$5.5971(19) \text{ nm}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.023 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.368 mm^{-1}
F(000)	1888
Crystal size	$0,656 \times 0,568 \times 0,315 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	2.22 to 24.13°.
Index ranges	$-39 \leq h \leq 39, -17 \leq k \leq 17, -12 \leq l \leq 12$
Reflections collected	29254
Independent reflections	8053 [R(int) = 0.0808]
Completeness to theta = 24.13°	92.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8053 / 1 / 452
Goodness-of-fit on F ²	0.829
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0997
R indices (all data)	R1 = 0.0854, wR2 = 0.1124
Absolute structure parameter	0.41(7)
Largest diff. peak and hole	0.245 and -0.159 e.Å ⁻³

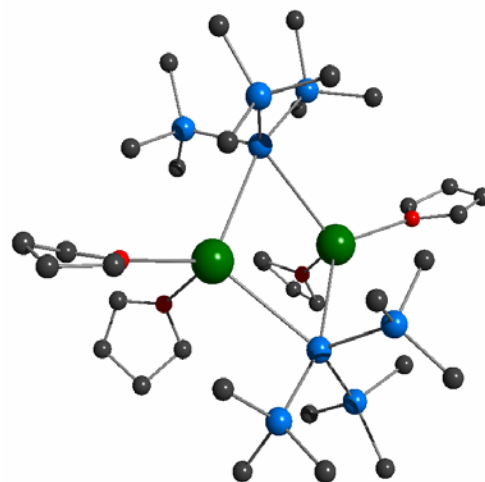


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **27**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
K(1)	1865(1)	-7328(1)	2341(1)	70(1)
K(2)	687(1)	-7453(1)	2324(2)	77(1)
Si(1)	1307(1)	-9181(1)	2998(1)	62(1)
Si(2)	787(1)	-10131(1)	3360(2)	86(1)
Si(3)	1644(1)	-9352(1)	4866(2)	81(1)
Si(4)	1663(1)	-10045(1)	1592(2)	72(1)
Si(5)	1228(1)	-5542(1)	2701(1)	60(1)
Si(6)	1020(1)	-5395(1)	4761(2)	89(1)
Si(7)	769(1)	-4734(1)	1604(2)	90(1)
Si(8)	1737(1)	-4520(1)	2678(2)	82(1)
O(1)	1908(2)	-7275(4)	-130(6)	127(2)
O(2)	2643(1)	-7408(3)	2582(4)	90(1)
O(3)	-62(1)	-7718(4)	2800(5)	101(2)
O(4)	515(2)	-7562(5)	-91(6)	136(2)
C(1)	532(3)	-10378(8)	1857(8)	151(4)
C(2)	884(3)	-11242(6)	4066(8)	124(3)
C(3)	433(2)	-9576(7)	4428(9)	133(3)
C(4)	1330(2)	-9147(8)	6254(7)	134(3)
C(5)	1884(3)	-10469(7)	5161(8)	138(3)
C(6)	2040(2)	-8499(7)	4991(7)	116(3)
C(7)	2171(2)	-9679(5)	1587(7)	101(2)
C(8)	1492(2)	-9864(5)	-36(6)	108(2)
C(9)	1683(2)	-11286(4)	1811(7)	102(2)
C(10)	1420(3)	-5571(7)	5888(7)	149(4)
C(11)	790(2)	-4330(6)	5278(8)	129(3)
C(12)	667(3)	-6300(7)	5149(9)	152(4)
C(13)	832(3)	-4896(6)	-127(7)	133(3)
C(14)	268(2)	-5168(6)	1980(10)	143(4)
C(15)	740(2)	-3489(5)	1904(8)	116(3)
C(16)	1819(3)	-4036(5)	1081(9)	133(3)
C(17)	1695(2)	-3526(4)	3691(7)	103(2)
C(18)	2196(2)	-5095(6)	3112(11)	141(4)

C(19)	2145(4)	-7645(10)	-1044(12)	199(7)
C(20)	2241(3)	-6976(10)	-1903(10)	155(4)
C(21)	2060(3)	-6116(8)	-1366(13)	157(4)
C(22)	1732(3)	-6540(9)	-733(9)	157(5)
C(23)	2902(2)	-7828(8)	1794(10)	160(5)
C(24)	3271(2)	-7845(7)	2372(10)	140(4)
C(25)	3266(2)	-7202(7)	3294(8)	118(3)
C(26)	2857(2)	-7063(6)	3597(8)	104(2)
C(27)	-303(2)	-8207(10)	2038(10)	190(7)
C(28)	-651(3)	-8365(11)	2699(13)	227(9)
C(29)	-656(2)	-7804(9)	3700(11)	160(5)
C(30)	-276(2)	-7451(8)	3806(11)	168(5)
C(31)	721(5)	-8129(15)	-849(16)	267(12)
C(32)	494(5)	-8314(19)	-1793(19)	355(19)
C(33)	216(4)	-7720(13)	-1934(13)	217(8)
C(34)	242(3)	-7143(8)	-929(13)	187(7)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von 29

Summenformel: $\{K_3(O^tBu)_3\}\{KSi(SiMe_3)_3\}$

Table 1. Crystal data and structure refinement for 29

Identification code	cob28a	
Empirical formula	$C_{21} H_{54} K_4 O_3 Si_4$	
Formula weight	623.40	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 994.2(2)$ pm	$\alpha = 74.55(3)^\circ$.
	$b = 1228.1(3)$ pm	$\beta = 84.27(3)^\circ$.
	$c = 1744.3(4)$ pm	$\gamma = 70.16(3)^\circ$.
Volume	$1.9308(7)$ nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.072 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.602 mm ⁻¹	
F(000)	672	
Crystal size	$0,480 \times 0,160 \times 0,100$ mm ³	
Theta range for data collection	1.82 to 20.93° .	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9$, $-12 \leq k \leq 12$, $-17 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	9250	
Independent reflections	3859 [R(int) = 0.1210]	
Completeness to theta = 20.93°	94.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3859 / 0 / 307	
Goodness-of-fit on F ²	0.960	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0900, wR2 = 0.2445	
R indices (all data)	R1 = 0.1607, wR2 = 0.2692	
Largest diff. peak and hole	0.486 and -0.498 e.Å ⁻³	

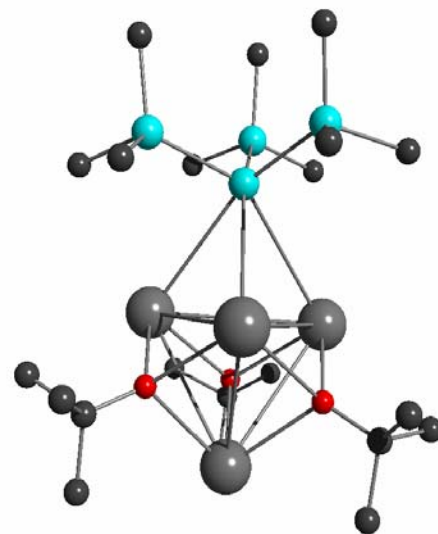


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **29**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

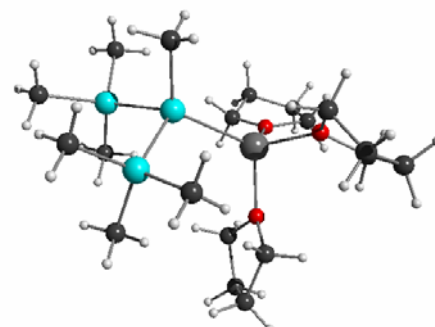
	x	y	z	U(eq)
K(1)	8948(4)	94(3)	7193(2)	86(1)
K(2)	6534(3)	2960(2)	7477(2)	75(1)
K(3)	10019(4)	2761(2)	6231(2)	80(1)
K(4)	10267(3)	1405(2)	8507(2)	71(1)
Si(1)	8855(4)	4496(3)	7664(2)	61(1)
Si(2)	10981(5)	4723(3)	7926(3)	84(1)
Si(3)	7820(5)	6226(3)	6690(3)	77(1)
Si(4)	7469(5)	4858(3)	8797(3)	73(1)
O(1)	7733(10)	2192(7)	6284(6)	78(3)
O(2)	11195(10)	756(7)	7225(6)	81(3)
O(3)	7963(9)	970(6)	8428(5)	63(2)
C(1)	10870(30)	6100(20)	8190(20)	270(20)
C(2)	12300(20)	4570(30)	7077(14)	188(12)
C(3)	11910(20)	3540(20)	8772(14)	173(10)
C(4)	7780(30)	7694(11)	6842(12)	178(12)
C(5)	5930(17)	6385(17)	6542(12)	135(8)
C(6)	8683(19)	6179(13)	5696(10)	105(6)
C(7)	5556(17)	4874(19)	8731(12)	129(7)
C(8)	8160(20)	3607(17)	9695(11)	137(7)
C(9)	7200(30)	6283(17)	9054(13)	181(12)
C(10)	6960(20)	2353(13)	5602(10)	83(5)
C(11)	5320(30)	3110(20)	5736(14)	166(9)
C(12)	7430(20)	3070(20)	4874(12)	145(8)
C(13)	6890(30)	1182(17)	5527(14)	179(11)
C(14)	12535(17)	5(13)	7091(12)	87(5)
C(15)	13480(30)	0(40)	7610(20)	350(30)
C(16)	12450(30)	-1160(20)	7040(20)	254(19)
C(17)	13060(20)	470(20)	6240(20)	201(13)
C(18)	7262(15)	381(10)	9026(9)	61(4)
C(19)	7150(30)	-711(18)	8861(15)	198(13)
C(20)	5670(20)	1205(18)	9136(16)	175(11)
C(21)	7850(30)	120(20)	9833(12)	153(9)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von 28

Summenformel: $(\text{SiMe}_3)_3(\text{Me})\text{SiLi}(\text{THF})_3$

Table 1. Crystal data and structure refinement for **28**.

Identification code	cob72e	
Empirical formula	$\text{C}_{19} \text{H}_{45} \text{Li} \text{O}_3 \text{Si}_3$	
Formula weight	415.593	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 1615.1(3) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 1763.4(4) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 1914.0(4) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$5.4511(19) \text{ nm}^3$	
Z	9	
Density (calculated)	1.329 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.225 mm^{-1}	
F(000)	2412	
Theta range for data collection	1.57 to 22.42° .	
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	31603	
Independent reflections	7012 [R(int) = 0.5410]	
Completeness to theta = 22.42°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7012 / 0 / 483	
Goodness-of-fit on F^2	0.777	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1521, wR2 = 0.1632	
R indices (all data)	R1 = 0.3156, wR2 = 0.2297	
Absolute structure parameter	-0.8(10)	
Largest diff. peak and hole	0.440 and $-0.294 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	



Bem.: Die überaus schlechte Kristallqualität erlaubt keine Interpretation der Struktur

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von 40

Summenformel: $\{\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{I}_2\}^-\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^+$

Table 1. Crystal data and structure refinement for 14

Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{86}\text{Ga}_1\text{I}_2\text{Li}_1\text{O}_4\text{Si}_8$		
Molecular mass [g/mol]	1114.21		
Crystal size [mm]	0.32 * 0.14 * 0.11		
Space group	C2/c		
Crystal system	monoclinic		
a [Å]	20.075(1)	$\alpha = 90^\circ$	
b [Å]	14.8702(9)	$\beta = 90.342(1)^\circ$	
c [Å]	37.721(2)	$\gamma = 90^\circ$	
V [Å ³]	11260(1)		
D_{calc} [Mg/m ³]	1.31		
Z	8		
$F(000)$	4592		
Temperature [K]	100		
$h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$	-26 / 26		
$k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$	-19 / 19		
$l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$	-31 / 49		
θ range [°]	1.70-28.28		
μ [mm ⁻¹]	1.784		
T_{min}	0.599		
T_{max}	0.828		
R_{int}	0.040		
Refl. collected	34807		
Refl. unique	12988		
Refl. observed [$I > 2 \sigma(I)$]	11004		
Variables	481		
$(\Delta\sigma)_{\text{max}}$	0.001		
R	0.030	R_w	0.067
S (Gof)	0.97		
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$ [e Å ⁻³]	1.67	$(\Delta\rho)_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	-0.74

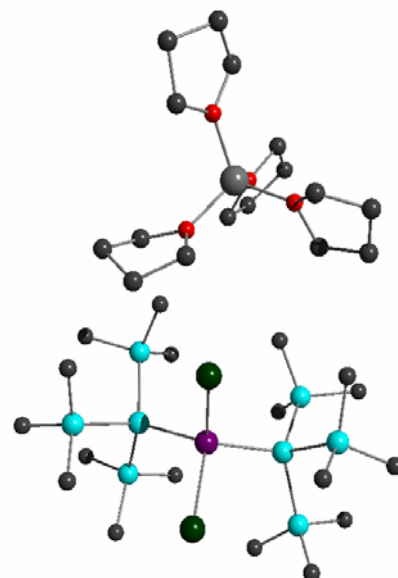


Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for **40**
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ga1	0.227678(11)	0.029025(16)	0.130376(6)	0.01538(6)
I1	0.216296(8)	-0.119591(11)	0.090160(5)	0.02859(5)
I2	0.246902(8)	0.158113(11)	0.081596(4)	0.02507(5)
Si1	0.11279(3)	0.04683(4)	0.149309(16)	0.01593(12)
Si2	0.06041(3)	-0.08829(4)	0.166546(18)	0.02228(14)
Si3	0.04473(3)	0.10215(4)	0.102980(17)	0.01965(13)
Si4	0.10232(3)	0.15387(4)	0.194502(17)	0.02059(14)
Si5	0.33580(3)	0.02188(4)	0.160471(16)	0.01624(13)
Si6	0.33730(3)	-0.09503(4)	0.202187(18)	0.02165(14)
Si7	0.42373(3)	-0.00411(4)	0.120531(18)	0.02094(14)
Si8	0.36548(3)	0.15309(4)	0.191841(17)	0.02029(13)
C1	0.11417(14)	-0.16629(18)	0.19301(8)	0.0420(8)
C2	0.03031(12)	-0.15395(17)	0.12714(7)	0.0296(6)
C3	-0.01338(13)	-0.06201(19)	0.19514(7)	0.0336(6)
C4	0.06035(12)	0.04155(17)	0.06027(6)	0.0268(5)
C5	-0.04611(11)	0.08696(18)	0.11425(7)	0.0280(6)
C6	0.05668(13)	0.22539(16)	0.09448(7)	0.0295(6)
C7	0.01481(12)	0.19709(17)	0.19797(7)	0.0284(6)
C8	0.15670(13)	0.25310(17)	0.18431(7)	0.0310(6)
C9	0.12631(13)	0.10595(18)	0.23881(6)	0.0294(6)
C10	0.26553(12)	-0.08204(19)	0.23346(7)	0.0323(6)
C11	0.33069(14)	-0.20660(17)	0.17933(8)	0.0360(7)
C12	0.41479(12)	-0.09351(18)	0.23066(7)	0.0314(6)
C13	0.40454(12)	-0.09679(18)	0.08862(7)	0.0306(6)
C14	0.50200(12)	-0.04021(19)	0.14443(7)	0.0331(6)
C15	0.44427(13)	0.09975(17)	0.09465(7)	0.0312(6)
C16	0.32063(14)	0.16146(18)	0.23525(7)	0.0321(6)
C17	0.45702(12)	0.15270(17)	0.20282(7)	0.0301(6)
C18	0.34942(12)	0.25770(16)	0.16575(7)	0.0282(6)
Li1	0.2779(2)	0.5040(3)	0.06046(12)	0.0290(9)

O50	0.32376(8)	0.39533(11)	0.04961(5)	0.0275(4)
C50	0.31185(13)	0.34845(17)	0.01659(7)	0.0281(6)
C51	0.36960(14)	0.28382(18)	0.01200(7)	0.0345(6)
C52	0.42367(13)	0.32332(18)	0.03541(8)	0.0362(7)
C53	0.38371(13)	0.36109(18)	0.06562(7)	0.0337(6)
O60	0.32671(9)	0.59895(12)	0.03890(5)	0.0313(4)
C60	0.31853(16)	0.69220(18)	0.04593(7)	0.0398(7)
C61	0.34601(17)	0.7397(2)	0.01383(9)	0.0511(8)
C62	0.40066(15)	0.6787(2)	0.00225(9)	0.0486(8)
C63	0.37114(14)	0.58636(18)	0.00920(8)	0.0371(7)
O70	0.26160(10)	0.52541(12)	0.10941(5)	0.0360(4)
C70	0.2333(7)	0.6065(6)	0.1243(3)	0.023(2)
C71	0.2150(7)	0.5793(7)	0.1627(3)	0.025(2)
C72	0.2565(6)	0.4940(8)	0.1698(3)	0.051(3)
C73	0.2794(6)	0.4539(8)	0.1348(3)	0.021(2)
C70A	0.2567(6)	0.6051(7)	0.1291(3)	0.041(3)
C71A	0.2383(7)	0.5697(10)	0.1676(4)	0.064(4)
C72A	0.2778(6)	0.5277(8)	0.1718(3)	0.048(3)
C73A	0.2828(7)	0.4758(8)	0.1399(3)	0.038(3)
C70B	0.2135(6)	0.5964(8)	0.1228(3)	0.047(4)
C71B	0.1964(7)	0.5804(10)	0.1568(4)	0.064(5)
C72B	0.2127(6)	0.4853(8)	0.1632(3)	0.065(3)
C73B	0.2556(6)	0.4540(10)	0.1346(4)	0.054(4)
O80	0.19157(8)	0.48964(12)	0.03914(5)	0.0323(4)
C80	0.17024(14)	0.5048(2)	0.00346(8)	0.0417(7)
C81	0.09527(15)	0.5055(3)	0.00542(9)	0.0554(9)
C82	0.07996(13)	0.4401(2)	0.03423(8)	0.0394(7)
C83	0.14382(15)	0.4310(3)	0.05541(9)	0.0523(9)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von **44**

Summenformel: $\text{Na}_8(\text{Me}_6\text{Si}_3\text{O}_4)_4 \cdot 4 \text{ THF}$

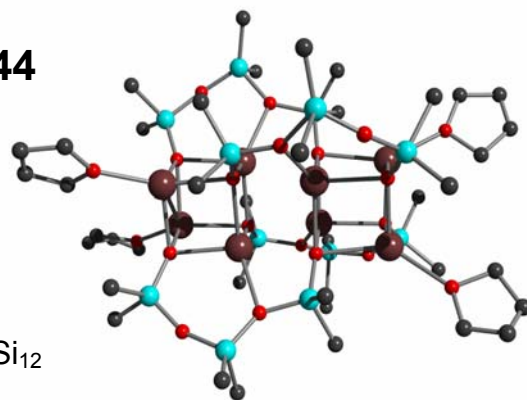


Table 1. Crystal data and structure refinement for **44**.

Identification code	A15
Empirical formula	$\text{C}_{40} \text{H}_{104} \text{Na}_8 \text{O}_{20} \text{Si}_{12}$
Formula weight	1426.23
Temperature	213(2) K
Wavelength	71.073 μm
Crystal system	Tetragonal
Space group	$P4(1)2(1)2$
Unit cell dimensions	$a = 1478.5(2) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1478.5(2) \text{ pm}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 4027.0(8) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$8.80(1) \text{ nm}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.076 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.265 mm^{-1}
F(000)	3040
Crystal size	$0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.71 to 24.17° .
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 13$, $-41 \leq l \leq 45$
Reflections collected	39601
Independent reflections	6931 [R(int) = 0.1392]
Completeness to theta = 24.17°	98.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6931 / 45 / 435
Goodness-of-fit on F^2	0.690
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0652$, $wR2 = 0.1678$
R indices (all data)	$R1 = 0.1843$, $wR2 = 0.2024$
Absolute structure parameter	0.1(3)
Largest diff. peak and hole	0.618 and $-0.232 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **44**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	9314(2)	10848(2)	553(1)	126(1)
Si(2)	11018(8)	10328(7)	976(3)	245(5)
Si(21)	11155(6)	10287(6)	880(3)	195(4)
Si(3)	11770(2)	8348(2)	774(1)	117(1)
Si(4)	8206(2)	7587(2)	624(1)	114(1)
Si(5)	6423(4)	8590(5)	828(2)	118(2)
Si(51)	6175(4)	8202(5)	667(2)	137(3)
Si(6)	5776(2)	10102(2)	328(1)	143(1)
Na(1)	7721(2)	11370(2)	65(1)	97(1)
Na(2)	7796(2)	9232(2)	197(1)	80(1)
Na(3)	10042(2)	9048(2)	320(1)	82(1)
Na(4)	10151(2)	6911(2)	437(1)	93(1)
O(1)	8894(3)	10335(3)	239(1)	80(2)
O(2)	10215(4)	10285(4)	686(2)	145(2)
O(3)	11603(5)	9386(5)	874(2)	177(3)
O(4)	11164(3)	8034(3)	474(1)	83(2)
O(5)	8921(3)	7936(3)	361(1)	77(1)
O(6)	7301(3)	8213(4)	613(2)	117(2)
O(7)	6038(7)	9459(8)	649(3)	109(4)
O(71)	5757(12)	8876(12)	433(4)	181(7)
O(8)	6655(3)	10288(3)	105(1)	95(2)
C(1)	8469(8)	10889(10)	903(3)	222(7)
C(2)	9736(9)	11973(6)	465(4)	240(7)
C(3)	10797(17)	10535(16)	1343(4)	268(11)
C(4)	12031(17)	11199(17)	703(7)	191(12)
C(31)	11590(20)	11279(17)	1046(6)	248(16)
C(41)	11640(40)	11180(30)	524(8)	910(90)
C(5)	11527(11)	7674(9)	1170(3)	257(8)
C(6)	12968(7)	8148(10)	735(4)	276(8)
C(7)	7935(8)	6447(7)	573(5)	304(10)
C(8)	8634(8)	7575(11)	1050(3)	238(8)
C(9)	7590(50)	8390(50)	1079(19)	560(50)
C(10)	5680(20)	7890(20)	858(12)	340(20)
C(91)	6475(17)	8605(15)	1227(5)	204(11)

C(101)	5567(14)	7304(19)	631(9)	215(16)
C(11)	4789(7)	9757(11)	81(4)	247(8)
C(12)	5395(9)	11079(11)	569(4)	290(9)
O(9)	7186(6)	12808(6)	199(2)	88(3)
C(13)	6409(16)	13310(15)	91(8)	2000(400)
C(14)	6409(15)	14077(13)	224(5)	247(16)
C(15)	6875(15)	14042(14)	539(5)	202(11)
C(16)	7439(13)	13394(13)	459(5)	194(11)
O(10)	10648(5)	5702(4)	735(2)	152(3)
C(17)	11529(8)	5429(9)	638(4)	256(9)
C(18)	11750(10)	4776(14)	814(6)	389(17)
C(19)	11080(10)	4495(11)	1047(5)	361(11)
C(20)	10409(8)	4999(12)	941(5)	378(12)
O(91)	7181(15)	13040(20)	223(6)	440(30)
C(21)	6471(14)	13180(14)	-15(5)	173(9)
C(22)	6050(20)	13860(20)	91(6)	390(30)
C(23)	6170(20)	14000(20)	445(6)	320(20)
C(24)	6690(30)	13300(30)	507(6)	950(140)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von **45**

Summenformel: $\text{Na}_6\{\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\}_4(\text{SiMe}_2)_8\text{O}_{13}(\text{OH})_4$

Table 1. Crystal data and structure refinement for **45**.

Identification code	A22
Empirical formula	$\text{C}_{52} \text{H}_{160} \text{Ga}_4 \text{Na}_6 \text{O}_{17} \text{Si}_{24}$
Formula weight	2148.78
Temperature	203(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	tetragonal
Space group	$P4(2)/n$
Unit cell dimensions	$a = 2052.4(3) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$.
	$b = 2052.4(3) \text{ pm}$ $\beta = 90^\circ$.
	$c = 1392.4(3) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$5.8654(17) \text{ nm}^3$
Z	2
Density (calculated)	1.217 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.220 mm^{-1}
F(000)	2268
Crystal size	$0.600 \times 0.200 \times 0.100 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.98 to 24.07° .
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $1 \leq k \leq 23$, $0 \leq l \leq 15$
Reflections collected	4514
Independent reflections	4514 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 24.07°	97.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4514 / 0 / 250
Goodness-of-fit on F^2	0.644
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0369$, $wR2 = 0.0953$
R indices (all data)	$R1 = 0.0586$, $wR2 = 0.1000$
Largest diff. peak and hole	0.292 and $-1.095 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

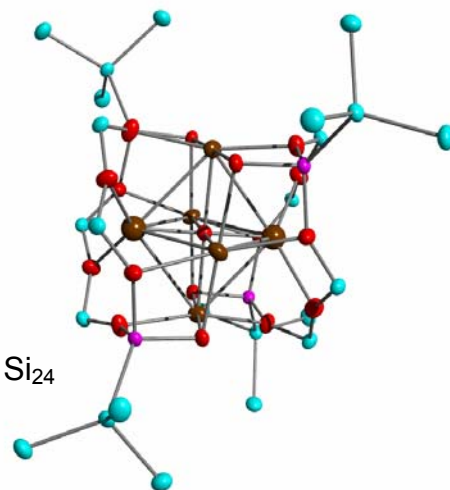


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **45**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

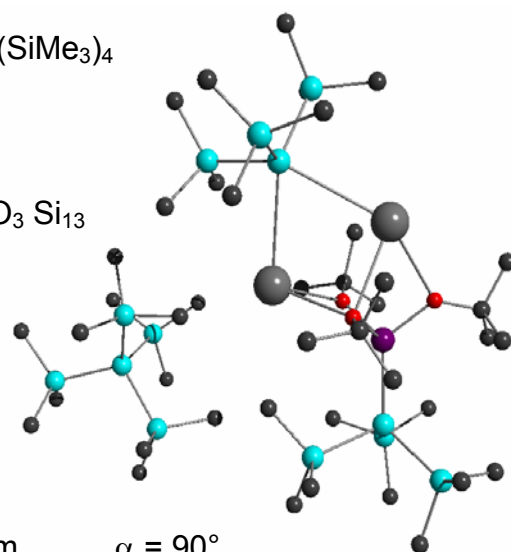
	x	y	z	U(eq)
Na(1)	3263(1)	3363(1)	2486(2)	56(1)
Na(2)	2500	2500	988(4)	111(1)
Ga(1)	2392(1)	4170(1)	978(1)	36(1)
Si(1)	2319(1)	5269(1)	425(1)	43(1)
Si(2)	1655(1)	5769(1)	1585(1)	62(1)
Si(3)	3376(1)	5698(1)	477(1)	62(1)
Si(4)	1854(1)	5463(1)	-1087(1)	65(1)
Si(5)	3622(1)	3354(1)	47(1)	45(1)
Si(6)	3752(1)	1813(1)	102(1)	43(1)
O(1)	3154(2)	3687(2)	811(2)	55(1)
O(2)	2392(1)	4107(2)	2323(2)	44(1)
O(3)	3587(2)	2577(1)	252(3)	61(1)
O(4)	3271(2)	1433(2)	801(2)	61(1)
O(5)	2500	2500	2500	41(1)
C(1)	926(3)	5239(3)	1834(5)	90(2)
C(2)	2116(3)	5878(3)	2751(4)	82(2)
C(3)	1361(4)	6592(3)	1186(6)	107(2)
C(4)	3361(4)	6610(3)	580(6)	101(2)
C(5)	3830(3)	5355(3)	1523(5)	89(2)
C(6)	3826(3)	5474(3)	-648(5)	83(2)
C(7)	1990(4)	6352(3)	-1421(5)	110(3)
C(8)	962(3)	5286(3)	-1040(5)	99(2)
C(9)	2237(3)	4982(3)	-2075(4)	80(2)
C(10)	3369(3)	3506(3)	-1191(5)	93(2)
C(11)	4473(3)	3623(3)	239(6)	92(2)
C(12)	3649(4)	1616(3)	-1164(5)	94(2)
C(13)	4601(3)	1666(3)	470(6)	91(2)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von **49**

Summenformel: $\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{Ga}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{K}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\cdot\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$

Table1. Crystal data and structure refinement for **49**.

Identification code	COB26	
Empirical formula	$\text{C}_{42} \text{H}_{117} \text{Ga} \text{K}_2 \text{O}_3 \text{Si}_{13}$	
Formula weight	1183.446	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	trigonal	
Space group	$R\bar{3}$	
Unit cell dimensions	$a = 2179.5(3) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 2179.5(3) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 2179.5(3) \text{ pm}$	$\gamma = 120^\circ$
Volume	$8.8518(18) \text{ nm}^3$	
Z	6	
Density (calculated)	1.272 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.83 mm^{-1}	
F(000)	4164	
Crystal size	$0.852 \times 0.533 \times 0.473 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.91 \text{ to } 24.02^\circ$.	
Index ranges	$-24 \leq h \leq 24, -24 \leq k \leq 24, -24 \leq l \leq 24$	
Reflections collected	62647	
Independent reflections	9249 [R(int) = 0.0509]	
Completeness to theta = 24.02°	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9249 / 0 / 479	
Goodness-of-fit on F^2	1.090	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0691, wR2 = 0.2084$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0879, wR2 = 0.2207$	
Largest diff. peak and hole	2.442^* and $-1.173 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	



*in $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, dessen Fehlordnung nicht aufgelöst, verfeinert wurde

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **49**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	2947(1)	8733(1)	5995(1)	31(1)
Si(1)	3916(1)	8333(1)	5113(1)	35(1)
Si(2)	4426(1)	7167(1)	5196(1)	57(1)
Si(3)	4854(1)	8770(1)	4859(1)	49(1)
Si(4)	3557(1)	8759(1)	4103(1)	49(1)
Si(5)	218(1)	10438(1)	6757(1)	48(1)
Si(6)	-705(1)	10060(1)	6846(1)	73(1)
Si(7)	-76(1)	10701(1)	7786(1)	67(1)
Si(8)	33(1)	11519(1)	6035(1)	59(1)
Si(9)	2613(1)	12613(1)	2613(1)	47(1)
Si(10)	3110(1)	13110(1)	3110(1)	117(2)
Si(11)	1638(1)	12351(1)	3388(1)	85(1)
K(2)	1601(1)	9092(1)	7250(1)	60(1)
K(1)	1599(1)	10109(1)	5445(1)	51(1)
O(1)	2871(2)	8385(2)	6918(2)	51(1)
O(2)	2656(2)	9661(2)	5940(2)	46(1)
O(3)	2066(2)	8800(2)	5971(2)	41(1)
C(1)	4956(4)	7059(4)	4337(5)	87(3)
C(2)	4997(4)	6807(4)	5780(5)	85(2)
C(3)	3854(4)	6600(3)	5478(5)	84(2)
C(4)	4641(4)	9699(3)	4428(4)	66(2)
C(5)	5178(3)	8620(4)	5607(4)	61(2)
C(6)	5606(3)	8378(4)	4246(4)	75(2)
C(7)	3174(4)	8187(4)	3958(3)	68(2)
C(8)	4257(4)	8930(4)	3327(3)	69(2)
C(9)	2904(4)	9584(4)	4123(3)	70(2)
C(10)	3256(3)	7826(3)	7294(3)	52(2)
C(11)	3231(5)	7187(4)	7196(5)	97(3)
C(12)	2972(5)	7830(6)	8024(4)	113(4)
C(13)	3992(4)	7853(4)	7091(4)	82(2)
C(14)	2884(3)	10105(3)	6112(3)	45(1)
C(15)	2403(4)	10246(4)	6766(4)	80(2)
C(16)	3587(4)	9783(4)	6220(4)	69(2)

C(17)	2873(4)	10748(4)	5562(4)	76(2)
C(18)	1766(3)	8314(3)	5963(3)	49(1)
C(19)	2302(3)	7680(3)	5825(3)	56(2)
C(20)	1266(4)	8148(4)	6634(4)	82(2)
C(21)	1397(4)	8628(4)	5404(5)	84(2)
C(22)	-1560(4)	10688(6)	6907(7)	132(5)
C(23)	-776(6)	9308(6)	7609(6)	125(4)
C(24)	-580(5)	9753(5)	6097(5)	98(3)
C(25)	-1009(5)	11067(5)	8141(4)	99(3)
C(26)	380(7)	11303(5)	7754(5)	118(4)
C(27)	164(5)	9942(5)	8477(4)	103(3)
C(28)	763(5)	11904(4)	5842(4)	87(2)
C(29)	8(4)	11470(4)	5205(4)	76(2)
C(30)	-718(6)	12197(5)	6297(5)	125(4)
C(31)	2610(7)	14068(6)	2965(8)	156(6)
C(32)	1082(5)	12243(5)	2917(6)	113(3)
C(33)	1851(4)	11528(5)	4024(5)	104(3)
C(34)	1166(5)	13057(5)	3848(5)	103(3)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von **63**

Summenformel: LiI(THF)₃

940SC1

Table1. Crystal data and structure refinement for **63**

Empirical formula	C ₁₂ H ₂₄ I ₁ Li ₁ O ₃
Crystal size [mm]	0.48 * 0.36 * 0.34
Molecular mass [g/mol]	350.15
Crystal color	colorless
Crystal shape	irregular
Space group	I4 ₁ cd
Crystal system	tetragonal
<i>a</i> [Å]	18.2757(9)
<i>b</i> [Å]	18.2757(9)
<i>c</i> [Å]	18.480(2)
<i>V</i> [Å ³]	6172.2(7)
<i>D</i> _{calc} [Mg/m ³]	1.51
<i>Z</i>	16
<i>F</i> (000)	2816
Temperature [K]	100
<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-24 / 14
<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-23 / 24
<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-24 / 24
θ range [°]	2.71-28.27
μ [mm ⁻¹]	2.07
<i>T</i> _{min}	0.437
<i>T</i> _{max}	0.540
<i>R</i> _{int}	0.060
Refl. collected	21682
Refl. unique	3826
Refl. observed [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3456
Variables	154
($\Delta\rho$) _{max}	0.004
<i>R</i>	0.025
<i>R</i> _w	0.062
<i>S</i> (Gof)	1.0
($\Delta\rho$) _{max} [e Å ⁻³]	0.43
($\Delta\rho$) _{min} [e Å ⁻³]	-0.31

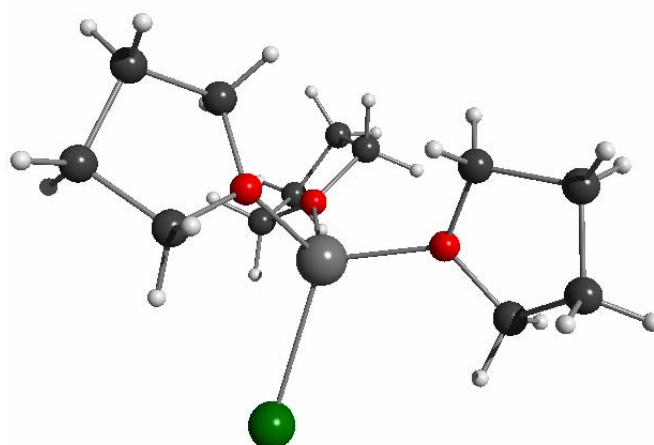


Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for **63**.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
I	0.751614(10)	0.523705(7)	0.74026(3)	0.03230(6)
Li	0.6700(2)	0.4359(2)	0.8279(2)	0.0314(9)
O1	0.58512(10)	0.39769(12)	0.77890(10)	0.0401(5)
O2	0.63197(12)	0.48493(11)	0.91312(10)	0.0333(5)
O3	0.72187(10)	0.34852(11)	0.86256(11)	0.0346(4)
C1	0.51317(19)	0.3887(2)	0.81007(16)	0.0400(8)
C2	0.46380(16)	0.3629(2)	0.7500(2)	0.0538(8)
C3	0.5029(3)	0.3859(2)	0.68322(19)	0.0607(11)
C4	0.58184(17)	0.3847(2)	0.70252(13)	0.0433(7)
C5	0.64314(19)	0.56048(15)	0.93154(15)	0.0431(7)
C6	0.65719(18)	0.56184(16)	1.01117(16)	0.0450(7)
C7	0.6149(2)	0.4979(3)	1.03901(16)	0.0596(10)
C8	0.6209(2)	0.44271(17)	0.97801(16)	0.0492(8)
C9	0.68588(19)	0.27760(16)	0.8645(2)	0.0452(8)
C10	0.74740(17)	0.22116(16)	0.87096(19)	0.0374(7)
C11	0.81105(19)	0.25942(15)	0.83312(16)	0.0358(6)
C12	0.80007(14)	0.33791(14)	0.85802(15)	0.0339(5)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von **66**

Summenformel: $\text{Li}_4\text{I}_2(\text{OSiMe}_3)_2(\text{THF})_2$

Table 1. Crystal data and structure refinement for **66**.

Identification code	COB58	
Empirical formula	$\text{C}_{14} \text{H}_{34} \text{I}_2 \text{Li}_4 \text{O}_4 \text{Si}_2$	
Formula weight	604.15	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 1198.1(2) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 1927.2(4) \text{ pm}$	$\beta = 109.84(3)^\circ$.
	$c = 1230.6(3) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2.6729(9) \text{ nm}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.501 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.454 mm^{-1}	
F(000)	1184	
Crystal size	$0.462 \times 0.355 \times 0.178 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	1.81 to 23.92° .	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -21 \leq k \leq 21, -13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	17804	
Independent reflections	4113 [R(int) = 0.1891]	
Completeness to theta = 23.92°	99.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.8201 and 0.6290,	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4113 / 0 / 241	
Goodness-of-fit on F^2	0.813	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0708, wR2 = 0.1151	
R indices (all data)	R1 = 0.1637, wR2 = 0.1379	
Largest diff. peak and hole	0.766 and $-0.503 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

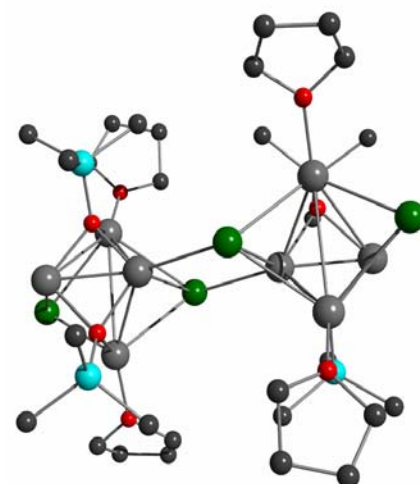


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **66**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	10523(1)	1073(1)	9661(1)	64(1)
I(2)	14250(1)	1037(1)	9665(1)	62(1)
Si(1)	11749(3)	-1076(3)	7990(3)	62(1)
Si(2)	6577(3)	548(2)	7444(3)	59(1)
O(1)	12078(6)	-429(4)	8883(6)	48(2)
O(2)	7063(6)	141(4)	8664(6)	47(2)
O(3)	11404(11)	927(7)	6900(9)	102(4)
O(4)	6520(8)	-1503(5)	7556(7)	69(3)
C(1)	12206(16)	-1905(8)	8778(14)	98(6)
C(2)	10111(11)	-1139(12)	7219(14)	113(7)
C(3)	12485(13)	-946(10)	6867(12)	92(6)
C(4)	6548(15)	1491(8)	7688(12)	83(5)
C(5)	5054(12)	237(9)	6634(12)	82(5)
C(6)	7503(14)	381(11)	6558(11)	100(6)
C(7)	12099(18)	1253(15)	6254(14)	138(10)
C(8)	11608(18)	1903(12)	5836(17)	120(7)
C(9)	10416(19)	1894(14)	5990(20)	143(9)
C(10)	10274(18)	1180(20)	6320(20)	207(17)
C(11)	6997(15)	-1659(12)	6642(13)	110(7)
C(12)	6011(13)	-1883(9)	5628(13)	77(4)
C(13)	4941(11)	-1944(8)	6006(11)	67(4)
C(14)	5478(12)	-1912(9)	7298(11)	75(5)
Li(1)	11920(20)	495(16)	8413(18)	78(8)
Li(2)	8560(19)	320(13)	9817(18)	61(6)
Li(3)	6500(20)	319(12)	9892(19)	61(6)
Li(4)	7070(20)	-810(20)	8700(20)	111(13)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von **56**

Summenformel: $\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Me})\}_6\text{O}_6$

Table 1. Crystal data and structure refinement for **56**.

Identification code	COB50	
Empirical formula	$\text{C}_{42} \text{H}_{126} \text{Ga}_6 \text{O}_6 \text{Si}_{18}$	
Formula weight	1651.36	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	$a = 1268.0(3) \text{ pm}$	$\alpha = 111.98(3)^\circ$
	$b = 1448.5(3) \text{ pm}$	$\beta = 106.97(3)^\circ$
	$c = 1450.0(3) \text{ pm}$	$\gamma = 106.62(3)^\circ$
Volume	$2.1145(7) \text{ nm}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.297 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.172 mm^{-1}	
F(000)	864	
Crystal size	$0.281 \times 0.110 \times 0.086 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	1.69 to 24.11° .	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	15024	
Independent reflections	6269 [R(int) = 0.1264]	
Completeness to theta = 24.11°	93.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6269 / 0 / 346	
Goodness-of-fit on F^2	0.870	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0914, wR2 = 0.2161	
R indices (all data)	R1 = 0.1260, wR2 = 0.2334	
Largest diff. peak and hole	1.611 and $-1.395 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

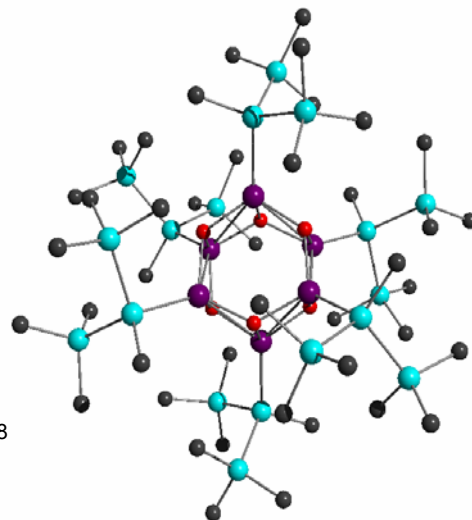


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **56**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	4277(1)	5935(1)	4307(1)	36(1)
Ga(2)	5031(1)	4307(1)	3373(1)	36(1)
Ga(3)	3341(1)	3372(1)	4066(1)	36(1)
Si(1)	3155(3)	6737(3)	3510(2)	40(1)
Si(2)	1124(3)	5320(3)	2422(2)	47(1)
Si(3)	3916(4)	7230(3)	2376(3)	50(1)
Si(4)	5350(3)	3511(3)	1770(2)	40(1)
Si(5)	3463(3)	2379(3)	150(2)	51(1)
Si(6)	6296(3)	2421(3)	2104(2)	47(1)
Si(7)	1419(3)	1772(3)	3262(2)	40(1)
Si(8)	804(3)	2102(3)	4682(2)	47(1)
Si(9)	1689(3)	154(3)	2772(3)	49(1)
O(3)	4953(7)	3482(6)	4128(5)	42(2)
O(2)	3513(7)	4327(6)	3465(5)	41(2)
O(1)	5824(7)	5872(6)	4351(5)	37(2)
C(1)	3176(12)	7997(10)	4615(9)	50(3)
C(2)	34(14)	5895(14)	1985(12)	72(4)
C(3)	666(13)	4708(11)	3251(11)	63(4)
C(4)	977(15)	4170(12)	1161(10)	71(4)
C(5)	2637(16)	7125(15)	1242(12)	86(6)
C(6)	5206(15)	8684(13)	3199(11)	76(5)
C(7)	4520(18)	6262(14)	1775(13)	82(5)
C(8)	6445(12)	4617(11)	1628(9)	51(3)
C(9)	3611(16)	1255(12)	-889(9)	77(5)
C(10)	2997(15)	3192(15)	-503(11)	83(5)
C(11)	2254(15)	1781(15)	499(13)	83(5)
C(12)	6938(14)	1965(13)	1101(10)	65(4)
C(13)	7603(13)	3258(12)	3560(10)	62(4)
C(14)	5164(14)	1151(12)	1997(12)	66(4)
C(15)	177(12)	1614(10)	2020(9)	52(3)

C(16)	923(15)	3542(12)	5275(11)	64(4)
C(17)	-855(13)	1091(12)	4113(11)	65(4)
C(18)	1814(14)	1993(13)	5824(11)	71(4)
C(19)	1480(16)	-506(14)	1311(11)	80(5)
C(20)	3273(16)	498(15)	3734(13)	91(5)
C(21)	492(19)	-897(13)	2858(15)	95(6)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von **65**

Summenformel: $\text{Li}\{\text{O}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]\}_2\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}] \cdot \text{Li}(\text{THF})_3\text{I}$

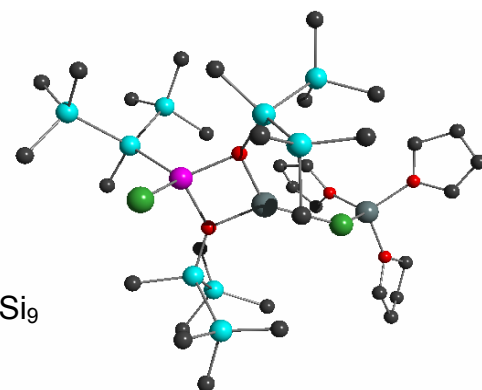


Table 1. Crystal data and structure refinement for **65**.

Identification code	COB30	
Empirical formula	$\text{C}_{26} \text{H}_{66} \text{Ga} \text{I}_2 \text{Li}_2 \text{O}_5 \text{Si}_9$	
Formula weight	795.20	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 1421.4(3) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 2360.7(5) \text{ pm}$	$\beta = 94.48(3)^\circ$.
	$c = 1970.0(4) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$6.59(1) \text{ nm}^3$	
Z	12	
Density (calculated)	1.810 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.988 mm^{-1}	
F(000)	3660	
Crystal size	$0.612 \times 0.194 \times 0.124 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	1.68 to 22.00° .	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -24 \leq k \leq 24, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	36494	
Independent reflections	8065 [R(int) = 0.2208]	
Completeness to theta = 22.00°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8065 / 13 / 518	
Goodness-of-fit on F^2	0.903	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1028, wR2 = 0.2110	
R indices (all data)	R1 = 0.1993, wR2 = 0.2537	
Largest diff. peak and hole	0.739 and $-0.569 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for C30. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
I(1)	5741(1)	2225(1)	9768(1)	96(1)
I(2)	1277(1)	1052(1)	9516(1)	100(1)
Ga(1)	4002(1)	2567(1)	9526(1)	60(1)
Si(1)	3890(4)	3591(2)	9424(3)	81(2)
Si(2)	2597(5)	3861(3)	8724(4)	124(3)
Si(3)	5296(5)	3997(2)	9145(3)	94(2)
Si(4)	3414(3)	2174(2)	11025(3)	70(2)
Si(5)	1964(4)	2367(3)	11460(3)	96(2)
Si(6)	4011(5)	1292(3)	11418(4)	108(2)
Si(7)	3689(4)	1810(3)	8129(3)	82(2)
Si(8)	2308(7)	1776(5)	7385(4)	160(4)
Si(9)	4478(7)	937(4)	8281(6)	154(4)
O(1)	3309(7)	2222(5)	10189(6)	73(3)
O(2)	3424(8)	2078(5)	8856(6)	70(3)
C(1)	3662(19)	3907(9)	10280(10)	115(9)
C(2)	1594(18)	3474(14)	8981(17)	185(15)
C(3)	2750(30)	3741(17)	7833(15)	208(16)
C(4)	2330(20)	4642(11)	8870(20)	204(17)
C(5)	5040(20)	4757(9)	8911(13)	133(10)
C(6)	5843(18)	3650(9)	8399(12)	127(10)
C(7)	6160(15)	3961(10)	9910(12)	124(9)
C(8)	4236(12)	2703(9)	11432(9)	85(6)
C(9)	2174(19)	2577(16)	12372(13)	181(15)
C(10)	1121(19)	1746(14)	11466(15)	183(16)
C(11)	1460(20)	3014(19)	11020(20)	320(30)
C(12)	5303(17)	1259(13)	11432(18)	176(14)
C(13)	3450(30)	722(13)	11070(30)	370(40)
C(14)	3920(50)	1280(20)	12350(20)	420(50)
C(15)	4515(19)	2326(11)	7720(11)	133(10)
C(16)	2560(30)	1970(30)	6543(18)	440(60)
C(17)	1249(19)	2212(16)	7805(16)	193(15)
C(18)	1710(20)	1091(16)	7310(17)	220(20)
C(19)	3950(50)	367(19)	7880(40)	500(70)
C(20)	4400(30)	640(20)	9180(20)	330(40)

C(21)	5720(20)	973(13)	8257(17)	185(14)
O(3)	-938(12)	2052(7)	9365(10)	134(6)
C(22)	-1450(40)	2350(20)	9790(40)	610(100)
C(23)	-1570(30)	2913(16)	9630(30)	280(30)
C(24)	-880(40)	3016(14)	9260(30)	300(30)
C(25)	-560(40)	2461(15)	9020(20)	320(40)
O(4)	-1115(12)	900(9)	8568(10)	122(6)
C(26)	-1210(30)	335(17)	8490(20)	220(20)
C(27)	-1240(60)	142(15)	7840(20)	360(50)
C(28)	-1300(40)	600(20)	7470(18)	270(30)
C(29)	-1140(30)	1092(14)	7933(19)	205(18)
O(5)	-1243(13)	928(9)	10086(12)	142(7)
C(30)	-2250(30)	820(20)	10160(20)	260(30)
C(31)	-2310(60)	760(40)	10890(50)	370(70)
C(32)	-1620(70)	580(30)	11150(30)	320(50)
C(33)	-880(30)	717(18)	10690(20)	204(18)
C(34)	3810(60)	60(30)	14080(40)	220(40)
C(35)	4520(90)	-200(60)	14650(70)	500(180)
C(36)	5260(30)	-190(30)	15280(40)	900(300)
Li(2)	2690(20)	1759(12)	9541(18)	79(9)
Li(1)	-620(20)	1281(17)	9370(18)	98(12)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von **61**

Summenformel: $\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Me})\}_3$

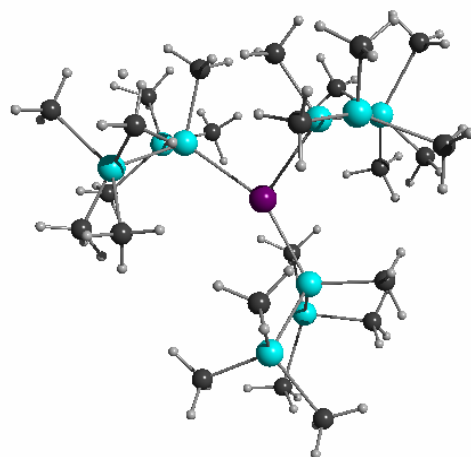


Table 1. Crystal data and structure refinement for **61**.

Identification code	COB69	
Empirical formula	$\text{C}_{21} \text{H}_{63} \text{Ga} \text{Si}_9$	
Formula weight	638.24	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	$a = 991.4(2) \text{ m}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 2181.9(4) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 1916.0(4) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$4.1448(14) \text{ nm}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.023 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.933 mm^{-1}	
F(000)	1384	
Crystal size	$0.730 \times 0.269 \times 0.155 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.87 \text{ to } 24.02^\circ$.	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11, -24 \leq k \leq 24, -21 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	27582	
Independent reflections	3260 [R(int) = 0.0699]	
Completeness to theta = 24.02°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3260 / 0 / 265	
Goodness-of-fit on F^2	0.995	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0469, wR2 = 0.1256$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0686, wR2 = 0.1409$	
Largest diff. peak and hole	$0.631 \text{ and } -0.730 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **61**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	0	2005(1)	2500	37(1)
Si(1A)	492(2)	1768(1)	1338(1)	44(1)
Si(1)	392(2)	1211(1)	1599(1)	41(1)
Si(2)	-1036(1)	1198(1)	715(1)	109(1)
Si(3)	2691(1)	1316(1)	1269(1)	85(1)
Si(4)	188(2)	3067(1)	2112(1)	42(1)
Si(5)	-1862(1)	3601(1)	2245(1)	86(1)
C(1)	90(8)	408(3)	1960(4)	72(2)
C(2)	-308(14)	1684(7)	-126(5)	143(5)
C(3)	-1720(16)	566(5)	366(7)	185(6)
C(4)	-2745(10)	1171(6)	1008(10)	167(6)
C(5)	2894(13)	566(6)	595(7)	154(5)
C(1A)	464(9)	2481(3)	760(3)	72(2)
C(2A)	-557(13)	1097(5)	-186(4)	120(4)
C(3A)	-589(11)	243(4)	1021(6)	107(3)
C(4A)	-2555(10)	1778(7)	852(7)	150(5)
C(5A)	3178(12)	1263(6)	347(5)	140(4)
C(6)	3332(12)	1910(5)	872(10)	216(7)
C(6A)	3789(9)	1988(5)	1663(6)	110(3)
C(7)	3389(14)	906(6)	2019(7)	172(5)
C(7A)	3240(30)	636(9)	1653(17)	334(17)
C(8)	614(9)	3140(3)	1140(3)	69(2)
C(9)	-3111(10)	2908(4)	1858(7)	116(4)
C(9A)	-3181(9)	3390(5)	1724(5)	99(3)
C(10)	-1265(11)	4463(4)	1849(6)	105(3)
C(10A)	-1471(11)	4044(5)	1560(6)	124(4)
C(11)	-2338(10)	3809(4)	3152(5)	93(3)
C(11A)	-3019(11)	3976(4)	2893(6)	109(4)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von **60**

Summenformel: $\{\text{Ga}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Me})]_3\text{I}\}^-\{\text{Li}(\text{THF})_4\}^+$

Table 1. Crystal data and structure refinement for **60**.

Identification code	COB22C
Empirical formula	$\text{C}_{37} \text{H}_{95} \text{Ga} \text{I} \text{Li} \text{O}_4 \text{Si}_9$
Formula weight	1060.50
Temperature	150(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2(1)2(1)2(1)$
Unit cell dimensions	$a = 1778.7(4) \text{ pm}$ $b = 2556.6(5) \text{ pm}$ $c = 3978.1(8) \text{ pm}$
Volume	$18.09(1) \text{ nm}^3$
Z	12
Density (calculated)	1.168 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.177 mm^{-1}
F(000)	6744
Crystal size	$0.600 \times 0.550 \times 0.120 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	$1.25 \text{ to } 20.84^\circ$
Index ranges	$-17 \leq h \leq 16, -25 \leq k \leq 25, -39 \leq l \leq 39$
Reflections collected	77811
Independent reflections	18726 [R(int) = 0.1659]
Completeness to theta = 20.84°	98.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	18726 / 540 / 1495
Goodness-of-fit on F^2	0.840
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0858, wR2 = 0.1572$
R indices (all data)	$R1 = 0.1362, wR2 = 0.1798$
Absolute structure parameter	-0.01(2)
Largest diff. peak and hole	1.450 and $-1.474 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

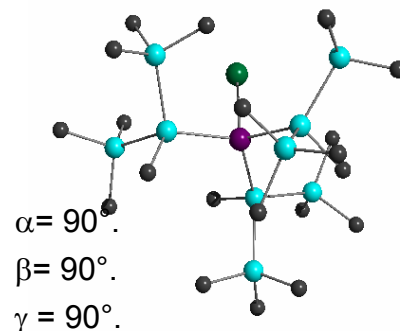
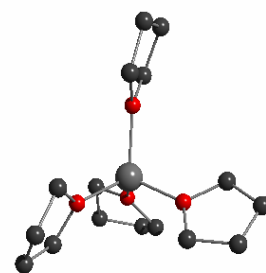


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **60**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	10704(1)	-1274(1)	2589(1)	69(1)
I(2)	4151(1)	1336(1)	788(1)	68(1)
I(3)	4117(1)	1579(1)	4212(1)	74(1)
Ga(1)	9458(1)	-944(1)	2243(1)	42(1)
Ga(2)	5438(1)	939(1)	515(1)	41(1)
Ga(3)	5277(1)	1069(1)	3887(1)	49(1)
Si(1)	10072(3)	-744(2)	1714(1)	49(1)
Si(2)	8578(3)	-1673(2)	2184(1)	59(2)
Si(3)	9157(3)	-233(2)	2628(1)	52(1)
Si(4)	6301(3)	1657(2)	384(1)	58(2)
Si(5)	4895(3)	564(2)	8(1)	49(1)
Si(6)	5757(4)	350(2)	981(1)	52(1)
Si(7)	6210(3)	1761(2)	3961(1)	57(2)
Si(8)	4958(4)	956(2)	3295(1)	80(2)
Si(9)	5286(4)	325(2)	4256(1)	66(2)
Si(11)	10673(4)	-1442(2)	1431(1)	80(2)
Si(12)	9347(3)	-273(2)	1323(1)	58(2)
Si(21)	8729(5)	-2458(2)	2486(2)	101(2)
Si(22)	7326(4)	-1437(2)	2243(2)	84(2)
Si(31)	9923(4)	498(2)	2645(1)	64(2)
Si(32)	9159(5)	-516(2)	3193(1)	84(2)
Si(41)	7552(4)	1437(3)	493(2)	101(2)
Si(42)	6083(5)	2517(2)	552(2)	105(3)
Si(51)	4261(4)	1124(2)	-366(1)	86(2)
Si(52)	5708(4)	49(2)	-322(1)	59(2)
Si(61)	4961(3)	-360(2)	1084(1)	62(2)
Si(62)	5797(4)	833(2)	1482(1)	69(2)
Si(71)	5965(4)	2571(2)	3696(1)	71(2)
Si(72)	7470(4)	1550(2)	3856(1)	68(2)
Si(81)	3806(5)	1138(3)	3064(1)	100(2)
Si(82)	5447(4)	166(3)	3061(1)	85(2)
Si(91)	4063(4)	-37(2)	4249(2)	88(2)
Si(92)	5581(4)	415(2)	4822(1)	73(2)
Li(1)	6690(20)	3112(15)	2219(7)	83(12)

Li(2)	8280(20)	-3283(13)	3837(6)	65(9)
Li(3)	8460(30)	-2982(19)	484(8)	105(15)
C(11)	10888(11)	-300(7)	1799(4)	67(6)
C(12)	11502(17)	-1200(12)	1260(8)	171(15)
C(13)	10920(20)	-1977(11)	1714(5)	180(19)
C(14)	10164(17)	-1740(10)	1078(6)	144(12)
C(15)	8695(12)	-700(9)	1060(5)	95(8)
C(16)	9992(14)	69(12)	1016(5)	137(12)
C(17)	8749(17)	221(10)	1536(5)	139(13)
C(21)	8649(15)	-1914(10)	1723(4)	113(10)
C(22)	8471(17)	-2989(8)	2218(5)	114(10)
C(23)	7920(30)	-2511(15)	2858(9)	250(30)
C(24)	9660(20)	-2570(10)	2657(11)	250(30)
C(25)	7165(18)	-865(10)	1949(8)	159(14)
C(26)	6704(15)	-1985(9)	2094(7)	114(9)
C(27)	7028(17)	-1225(11)	2689(7)	146(12)
C(31)	8180(11)	105(6)	2553(4)	61(6)
C(32)	9604(13)	958(7)	2972(5)	93(7)
C(33)	9827(13)	898(7)	2253(5)	82(6)
C(34)	10954(12)	347(7)	2713(5)	83(7)
C(35)	10097(16)	-395(10)	3402(5)	123(10)
C(36)	8391(17)	-169(10)	3429(5)	124(11)
C(37)	8938(17)	-1184(10)	3235(5)	129(11)
C(41)	6289(16)	1718(9)	-97(4)	115(10)
C(42)	7810(20)	1376(14)	948(10)	220(20)
C(43)	7730(15)	760(10)	296(7)	128(10)
C(44)	8270(20)	1887(14)	307(10)	208(19)
C(45)	6800(30)	2687(13)	924(5)	200(20)
C(46)	6410(20)	2967(9)	225(7)	185(19)
C(47)	5150(20)	2670(9)	723(12)	280(30)
C(51)	4127(13)	72(7)	129(4)	74(6)
C(52)	4849(14)	1333(10)	-734(5)	132(11)
C(53)	3478(16)	815(18)	-542(8)	260(30)
C(54)	4000(20)	1756(13)	-169(7)	187(18)
C(55)	6165(14)	-464(8)	-66(4)	90(8)
C(56)	6469(13)	424(9)	-546(5)	101(8)
C(57)	5145(15)	-283(8)	-661(4)	100(8)
C(61)	6733(11)	-18(7)	940(4)	64(6)
C(62)	5098(10)	-873(6)	770(4)	61(5)

C(63)	3942(11)	-193(8)	1093(5)	75(6)
C(64)	5239(14)	-685(9)	1496(5)	107(9)
C(65)	6536(13)	577(8)	1771(4)	79(7)
C(66)	4864(15)	797(11)	1710(5)	118(10)
C(67)	5985(17)	1538(8)	1404(5)	122(10)
C(71)	6260(16)	1963(9)	4431(5)	113(10)
C(72)	6533(19)	2673(13)	3273(6)	162(15)
C(73)	6398(18)	3078(9)	3930(8)	148(13)
C(74)	4981(13)	2724(9)	3624(7)	110(9)
C(75)	7727(16)	1464(14)	3404(6)	163(14)
C(76)	7724(13)	942(11)	4040(6)	112(9)
C(77)	8131(17)	2052(10)	4052(7)	133(11)
C(81)	5639(19)	1444(12)	3041(5)	164(15)
C(82)	3963(18)	1500(10)	2658(5)	136(11)
C(83)	3233(16)	543(11)	2969(9)	160(14)
C(84)	3243(13)	1579(10)	3337(5)	102(9)
C(85)	4900(20)	-441(8)	3225(6)	145(13)
C(86)	6460(20)	86(19)	3176(8)	250(30)
C(87)	5339(17)	159(10)	2601(5)	133(11)
C(91)	5893(14)	-312(8)	4100(4)	97(8)
C(92)	4240(30)	-787(12)	4252(8)	270(30)
C(93)	3425(16)	235(13)	4602(5)	146(13)
C(94)	3528(14)	126(10)	3855(6)	108(8)
C(95)	5022(15)	943(10)	5046(5)	115(9)
C(96)	5358(15)	-280(10)	5011(5)	120(10)
C(97)	6554(15)	509(10)	4884(5)	109(9)
O(1)	6601(9)	3633(5)	2572(3)	76(4)
C(101)	6004(11)	3952(9)	2659(5)	105(9)
C(102)	6317(17)	4418(9)	2837(7)	156(14)
C(103)	6984(16)	4269(11)	2954(9)	161(15)
C(104)	7191(12)	3804(10)	2765(7)	157(13)
O(2)	7244(8)	3402(6)	1864(3)	83(5)
C(105)	7206(18)	3916(9)	1766(9)	191(18)
C(106)	7797(17)	4025(10)	1522(9)	170(16)
C(107)	8155(13)	3562(9)	1464(5)	102(8)
C(108)	7834(13)	3177(7)	1696(5)	106(9)
O(3)	7204(8)	2492(5)	2350(3)	68(4)
C(109)	7854(12)	2449(8)	2540(6)	99(8)
C(110)	8232(12)	1967(10)	2424(7)	115(9)

C(111)	7676(17)	1655(8)	2307(9)	152(13)
C(112)	7036(14)	1999(8)	2243(7)	118(10)
O(4)	5704(8)	2961(6)	2069(3)	100(5)
C(113)	5415(14)	3006(10)	1745(4)	141(13)
C(114)	4597(13)	2889(13)	1768(7)	149(14)
C(115)	4566(16)	2545(10)	2035(7)	149(14)
C(116)	5140(15)	2755(16)	2259(5)	185(18)
O(5)	7711(10)	-2663(7)	3953(4)	116(6)
C(117)	7540(20)	-2441(12)	4257(5)	260(30)
C(118)	7080(20)	-1962(14)	4206(8)	240(20)
C(119)	7220(30)	-1834(10)	3881(9)	230(30)
C(120)	7310(30)	-2359(14)	3736(5)	520(80)
O(6)	9278(9)	-3061(6)	3778(4)	90(5)
C(121)	9527(15)	-2559(8)	3725(8)	156(13)
C(122)	10346(15)	-2562(10)	3655(9)	144(13)
C(123)	10460(13)	-3064(13)	3550(7)	133(11)
C(124)	9920(15)	-3355(9)	3761(10)	210(20)
O(7)	7878(9)	-3544(5)	3421(3)	78(4)
C(125)	8289(9)	-3876(8)	3209(5)	84(7)
C(126)	7757(13)	-4135(9)	2971(5)	116(10)
C(127)	7111(12)	-4120(11)	3148(6)	163(18)
C(128)	7137(11)	-3623(10)	3339(5)	126(12)
O(8)	8326(11)	-3841(7)	4131(3)	114(6)
C(129)	7977(12)	-4326(8)	4118(4)	99(9)
C(130)	8071(17)	-4575(9)	4458(5)	132(11)
C(131)	8220(20)	-4165(11)	4665(5)	172(17)
C(132)	8635(19)	-3796(12)	4447(5)	200(20)
O(9)	7982(10)	-3336(7)	110(4)	91(5)
C(133)	7529(15)	-2296(10)	895(5)	112(10)
C(134)	7023(15)	-1858(11)	826(8)	127(11)
C(135)	7283(17)	-1597(10)	553(7)	128(11)
C(136)	7910(20)	-1907(12)	427(7)	200(20)
O(10)	7928(8)	-2380(6)	598(3)	83(4)
C(137)	9740(17)	-2428(10)	242(7)	127(11)
C(138)	10529(15)	-2542(11)	144(8)	175(17)
C(139)	10510(30)	-3068(12)	111(11)	300(40)
C(140)	10040(20)	-3211(13)	401(13)	230(30)
O(11)	9471(10)	-2869(7)	360(5)	119(6)
C(141)	7316(16)	-3200(10)	-18(6)	116(10)

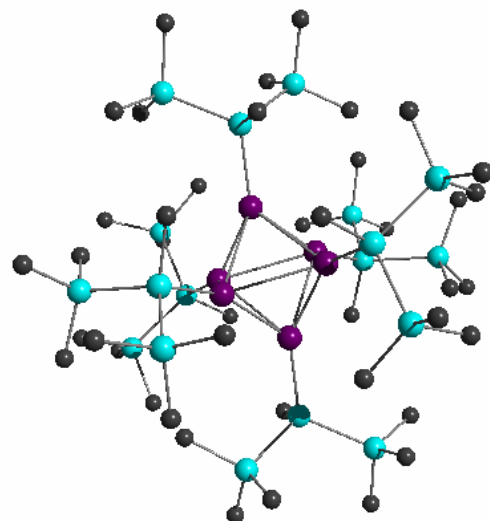
C(142)	7092(16)	-3554(15)	-293(7)	172(16)
C(143)	7630(20)	-3933(10)	-301(8)	166(17)
C(144)	8251(18)	-3736(13)	-97(8)	210(20)
O(12)	8528(11)	-3497(7)	844(4)	122(6)
C(145)	8201(13)	-3979(9)	889(5)	119(11)
C(146)	8469(17)	-4187(10)	1218(5)	139(13)
C(147)	9006(17)	-3834(13)	1325(6)	166(17)
C(148)	8830(30)	-3350(11)	1143(8)	290(40)

Unterlagen zur Kristallstrukturanalyse von **62**

Summenformel: $[\text{Ga}_6\{\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$

Table 1. Crystal data and structure refinement for **62**.

Identification code	liga15	
Empirical formula	$\text{C}_{42} \text{H}_{126} \text{Ga}_6 \text{Si}_{18}$	
Formula weight	1555.37	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	hexagonal	
Space group	$P6_3$	
Unit cell dimensions	$a = 2484.9(3) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 2484.9(3) \text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 1221.4(1) \text{ pm}$	$\gamma = 120^\circ$.
Volume	$6.5314(18) \text{ nm}^3$	
Z	3	
Density (calculated)	1.186 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.101 mm^{-1}	
F(000)	2448	
Crystal size	$0.2 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	1.64 to 22.49° .	
Index ranges	$-23 \leq h \leq 26, -26 \leq k \leq 26, -13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	19855	
Independent reflections	5591 [R(int) = 0.0913]	
Completeness to theta = 22.49°	98.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5591 / 1 / 415	
Goodness-of-fit on F^2	0.771	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0588	
R indices (all data)	R1 = 0.0689, wR2 = 0.0651	
Absolute structure parameter	0.00	
Largest diff. peak and hole	0.255 and $-0.451 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	
Note: merohedral twin, racemic twin (BASF 0.15006 0.36959 0.32703)		



Zwei unabhängige Cluster, von denen einer fehlgeordnet ist (Atom mit $\text{SOF} = 0,5$) Diskutiert wird nur der nicht fehlgeordnete Cluster

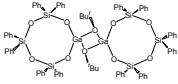
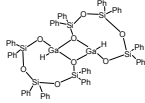
Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for 32. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

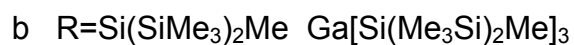
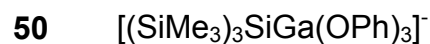
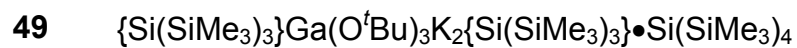
	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	7139(1)	4123(1)	1427(1)	41(1)
Ga(2)	6341(1)	3799(1)	2928(1)	43(1)
Si(1)	7414(2)	4829(2)	-90(3)	50(1)
Si(2)	8466(3)	5354(3)	-625(4)	73(2)
Si(3)	7086(3)	5549(3)	343(4)	77(2)
Si(4)	5912(2)	4076(2)	4455(2)	49(1)
Si(5)	4865(3)	3753(3)	4086(5)	83(2)
Si(6)	6424(3)	5120(3)	4983(5)	80(2)
C(1)	8704(9)	4825(8)	-1363(14)	108(6)
C(2)	8570(10)	5958(10)	-1720(15)	113(7)
C(3)	9000(11)	5707(14)	566(19)	161(11)
C(4)	7078(17)	5960(12)	-980(20)	161(12)
C(5)	6319(10)	5186(10)	925(17)	117(8)
C(6)	7686(12)	6164(9)	1239(18)	154(10)
C(7)	6947(6)	4346(7)	-1358(9)	62(4)
C(8)	4480(9)	2955(10)	3343(15)	112(8)
C(9)	4476(13)	3630(14)	5410(20)	136(10)
C(10)	4786(11)	4336(11)	3284(19)	135(9)
C(11)	7197(13)	5365(10)	5567(19)	172(11)
C(12)	6482(18)	5658(10)	3900(20)	178(15)
C(13)	6019(15)	5205(12)	6152(18)	189(14)
C(14)	5962(7)	3648(8)	5710(11)	86(6)
Ga(3)	9632(1)	9204(1)	-2878(2)	44(1)
Ga(4)	9210(1)	9574(1)	-1382(2)	43(1)
Si(7)	9163(2)	8520(2)	-4639(4)	79(1)
Si(8)	8070(5)	7858(5)	-4002(9)	78(3)
Si(9)	9583(7)	7878(6)	-4999(11)	70(4)
Si(81)	8116(7)	7859(7)	-5268(14)	110(5)
Si(91)	9629(8)	7915(6)	-4355(11)	85(4)
C(15)	7729(14)	8230(20)	-3330(20)	124(17)
C(16)	7600(20)	7610(40)	-5420(40)	180(30)
C(17)	7720(20)	7174(13)	-3670(50)	240(40)
C(18)	8010(18)	7259(14)	-6220(30)	113(15)
C(19)	7680(20)	7420(30)	-4290(90)	390(80)

C(20)	7805(15)	8350(20)	-5700(50)	140(20)
C(21)	9540(30)	7400(20)	-3730(40)	200(30)
C(22)	10432(19)	8390(20)	-5720(40)	135(18)
C(23)	9110(20)	7340(20)	-5920(50)	180(40)
C(27)	9160(11)	8985(11)	-5613(15)	64(8)
C(24)	9670(30)	7410(20)	-5520(50)	210(40)
C(25)	9010(30)	7290(30)	-3160(40)	220(40)
C(26)	10390(20)	8410(30)	-3740(60)	250(30)
C(28)	9266(11)	9077(11)	-3666(16)	62(8)

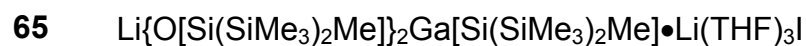
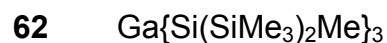
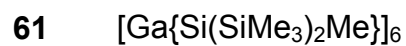
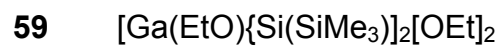
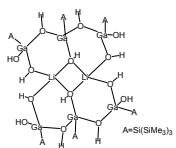
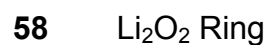
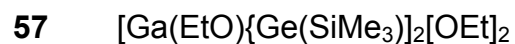
Nummerierung der Verbindungen

- 1 Ga_2R_4 a $\text{R}=(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)$
 b $\text{R}=\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ $\text{Ga}_2[\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_3]_4$
 c $\text{R}=\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}$ $\text{Ga}[\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Me}]_3$
- 2 $\text{Ga}_2\{\text{Si}^t\text{Bu}_3\}_3\text{Na}(\text{thf})_3$
- 3 Ga_2R_2 $\text{R}=2,6\text{-Dipp-C}_6\text{H}_3$ $\text{Dipp}=2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$
- 4 $\text{Ga}_3\text{R}_3\text{Na}_2$ $\text{R}=2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$
- 5 Ga_4R_4 a $\text{R}=\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ $[\text{Ga}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$
 b $\text{R}=\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$ $[\text{Ga}_4\{\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$
 c $\text{R}=\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$ $(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_4\text{Ga}_4$
 d $\text{R}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$
 e $\text{R}=\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Et})_3$
 f $\text{R}=\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}$ $\text{Ga}_4[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]_4$
- 6 Ga_{22}R_8 a $\text{R}=\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ $\text{Ga}_{22}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_8$
 b $\text{R}=\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$
 c $\text{R}=\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$
- 7 $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$ $\text{R}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$
- 8 $\text{Ga}_{26}\text{R}_8^{2-}$ $\text{R}=\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$
- 9 Ga_3R_6 $\text{R}=\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$
- 10 $[\text{Ga}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^- [\text{Li}(\text{THF})_4]^+$
- 11 $[\text{Ga}_{10}\{\text{Si}^t\text{Bu}_3\}_6]^- [\text{Na}(\text{THF})_6]^+$
- 12 $\text{Ga}_{13}\text{R}_6^-$ $\text{R}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$
- 13 $\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}^{4+}$ $\text{R}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$
- 14 $\text{Ga}_4\text{R}_4\text{O}_4$ a $\text{R}=\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$ $[(^t\text{Bu})_3\text{SiGaO}]_4$
 b $\text{R}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$
 c $\text{R}=\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$
- 15 $\text{Ga}_4(\text{OCMe}_3)_8$
- 16 $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4\text{O}_3(\text{OH})_3$ Adamantanstruktur
- 17 $\text{Ga}_9\text{R}_9\text{O}_9$ $\text{R}=\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (Mes)
- 18 $\text{Ga}_{12}\text{R}_{12}\text{O}_{12}$ $[\text{Bu}^t_{12}\text{Ga}_{12}(\mu_3\text{-O})_8(\mu^-)_2(\mu\text{-OH})_4]$
- 19 $\text{Ga}_2\text{O}_2[\text{SiRMe}\{\text{Fecp}(\text{CO})_2\}]_2$ a $\text{R}=\text{Me}$
 b $\text{R}=\text{Ph}$
 c $\text{R}=\text{OH}$

- 20 Ga₂O₂ Ring O-^tBu 
- 21 Ga₂O₂ Ring O-R Ga-H 
- 22 Trommelstruktur Ga₄O₆Si₂Me₆[Fe(CO)₂cp]₂
- 23 Trommelstruktur Ga₄O₆Si₂Me₆[N-2,6-ⁱPr₂-C₆H₃]₂
- 24 Ga₁₀R₆ R=Si(SiMe₃)₃
- 25 Tris(trimethylsilyl)silyllithium•(THF)₃ (Me₃Si)₃SiLi(THF)₃
- 26 Ga₃{Si(SiMe₃)₃}₃{GaSiMe₃}Si(SiMe₃)⁻ [Li(THF)₄]⁺
- 27 KSi(SiMe₃)₃ •2THF a solvensfrei KSi(SiMe₃)₃
- 28 Methylbis(trimethylsilyl)silyllithium [Me(SiMe₃)₂Si]Li(THF)₃
- 29 {K[Si(SiMe₃)₃]}{KO^tBu}₃
- 30 {[K(THF)Si(SiMe₃)₃]}{KO^tBu}₃
- 31 [K[Si(SiMe₃)₃]]•3 C₆H₆
- 32 [K[Si(SiMe₃)₃]]•Kronenether
- 33 MeSi(SiMe₃)₃
- 34 Na₂Ga₄(Si^tBu₃)₄•2THF
- 35 Ga₂R₂[Mn(CO)₄]₂ R = C(SiMe₃)₃
- 36 Ga₂R₂[Fe(CO)₄]₂Fe(CO) R = C(SiMe₃)₃
- 37 {GaR}₂{Fe(CO)₃}₃H R = Si(SiMe₃)₃
- 38 GaCl[CpFe(CO)₂]₂
- 39 a Sn[Cr(CO)₅]₆²⁻ b Ge[Cr(CO)₅]₆²⁻
- 40 Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-bisiogallan•Li(THF)₄ [Ga{Si(SiMe₃)₃]₂]₂⁻Li(THF)₄⁺
- 41 [Ga{SiPh₃}]₃I⁻ Li(THF)₄⁺
- 42 [(Me₃Si)₃Si]₂GaCl₂•Li(thf)₂
- 43 [(Me₃Si)₃Si]₂GaBr₂•Li(thf)₂
- 44 Na₈(Me₆Si₃O₄)₄ • 4 THF
- 45 Na₆{Ga[Si(SiMe₃)₃]₄(SiMe₂)₈O₁₃(OH)₄
- 46 (C₆H₆)Sb[O(SiMe₂)O(SiMe₂)O]₂Sb(C₆H₆) Ring
- 47 Bis[(trimethylsilyl)-silyl]-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-disila-2,4-digallatan
- 48 2-Hydrido-2,4-Bis[(trimethylsilyl)silyl]-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-disilagallagallatacyclobutan•K(triglyme)



52



Kapitel 10

Publikationen

G. Linti, S. Çoban, A. Rodig, N. Sandholzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1329
Siliciumhaltige Ringverbindungen des Galliums und Indiums - Neue Hydridogallanate

G. Linti, S. Çoban, D. Dutta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 319
Das Hexagallan $[\text{Ga}_6\{\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ und das closo – Hexagallanat
 $[\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{CMe}_3)_3\}_4(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2-}$ - der Übergang zu einem ungewöhnlichen precloso –
Cluster