
Gallium(I)- verbindungen

Niedervalente Gallium-
verbindungen und deren
Reaktionen

Annekathrin Seifert

Niedervalente Galliumverbindungen und deren Reaktionen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

an der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Annekathrin Seifert

eingereicht am 06.November 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerald Linti
2. Gutachter: Prof. Dr. Lutz H. Gade

Tag der Prüfung: 16.12.2008

Geleitwort:

„So befindet sich derjenige, der die Chemie der Cluster untersuchen will, etwa in der Lage von Schmetterlings- oder Meteoriten-Sammlern, die aufmerksam durch die Gegend streifen und einen Entzückungsschrei ausstoßen, wenn sie das Glück haben, auf ein neues Exemplar zu stoßen.“ (1966; F. A. Cotton)

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum zwischen September 2005 und September 2008 unter Anleitung von Herr Prof. Gerald Linti am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.

Herrn Prof. Dr. Gerald Linti bin ich für die, in jeder Hinsicht, großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sehr dankbar.

Eidesstattliche Erklärung

Diese Dissertationsschrift wurde selbstständig verfasst. Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Mannheim, 06.11.2008

(Annekathrin Seifert)

Publikationen:

A. Seifert, G. Linti „ *2,2,6,6-tetramethylpiperidinogallium as terminal and bridging ligand in homo- and heteroleptic chromium, nickel and cobalt complexes*“ *Inorg. Chem.* **2008**, in print.

A. Seifert, G. Linti „*Subvalent gallium triflates. Potentially useful starting material for gallium cluster compounds.*“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634(8), 1312-1320.

A. Seifert, G. Linti „ *A decagallane(6) cluster Ga₁₀[Si(CMe₃)₃]₆ with an unprecedented structure.*“ *Dalton Trans.* **2008**, 28, 3688-3693.

A. Seifert, G. Linti „*Synthesis and structure of tetrameric gallium(I)amides.*“ *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 32, 5080-5086.

R. Fetouaki, A. Seifert, M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel „*Synthesis, immobilization and solid-state NMR of new phosphine linkers with long alkyl chains.*“ *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359(15), 4865-4873.

Vorträge:

“*Synthesis, Structure and Reactivity of Tetrameric Gallium(I)amides*“, XIth International Seminar for Ph. D. Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Sayda, 06.04.-10.04.**2008**.

Posterpräsentationen:

A. Seifert, G. Linti, “*Synthesis, Structure and Reactivity of Gallium(I)amides*“, XXIII ICOMC, Rennes 13.-18.07.**2008**.

A. Seifert, G. Linti, „*Synthesis, Structure and Reactivity of Gallium(I)compounds*“, Renaissance of Main Group Chemistry, Berkeley 23.-25.06.**2008**.

R. Fetouaki, A. Seifert, J. Blümel, „*New Linkers With Ethoxysilane Groups For Catalysts Immobilisation*“, Heidelberg Forum of Molekular Catalysis 2005, Heidelberg, Juli, **2005**.

M. Bogza, A. Seifert, J. Blümel, „*New DPPP-And Tripod-Type Ligands Incorporating Si For Immobilisation*“, Symposium der “Deutschen Akademie der Naturforscher „Leopoldina“ und des Sonderforschungsbereichs 623, der Universität Heidelberg, Heidelberg, März **2005**.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Gerald Linti danke sehr ich für die interessante Themenstellung, für Diskussionen und Anregungen und die gewährten Freiräume bei der Bearbeitung des Themas, für die Lösung der Röntgenstrukturen und die vielen quantenchemischen Rechnungen. Außerdem danke ich ihm für die Möglichkeit die Galliumchemie international zu präsentieren.

Vielen Dank auch allen, die direkt oder indirekt am Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

Frau Dr. Elena Grachova für die hilfreichen Diskussionen zur Chemie der Gallium-Übergangsmetallverbindungen.

Allen Mitarbeitern der chemischen Institute, insbesondere Frau Beate Termin für das Messen der NMR-Spektren und Frau Danuta Gutruf für das Messen der CV-Spektren.

Meinen Forschungspraktikanten: Christoph Kring, Matthias Reinmuth, Dominik Scheidt, Maria Alles und Tobias Petersmann (auch wenns nur Toluol war).

Frau Dr. Kerstin Weigl und Herrn Thomas Zessin für das Korrekturlesen.

Frau Marlies von Schönebeck-Schilli und Frau Karin Stelzer für die Hilfe und Unterstützung bei allen Verwaltungsangelegenheiten.

Dem gesamten AK-Comba und AK-Linti für eine schöne Zeit im Labor und die hervorragende Arbeitsatmosphäre, besonders Tobias Adamzyk für die lustigen Gespräche, Kirill Monakhov und Thomas Zessin bei der Unterstützung von quantenchemischen Rechnungen und Philipp Butzug für das Messen der Röntgenstrukturen und seine Unterstützung im Laboralltag.

Meiner Familie und alle die dazu gehören danke ich für die Unterstützung während der Studien- und Promotionszeit.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	1
Verbindungsverzeichnis	2
Gesamtübersicht	4
1 Einleitung	9
1.1 Galliumhalogenide als Ausgangsstoffe für Galliumcluster	10
1.1.1 Subvalente Galliumhalogenide	10
1.1.2 Sonochemisch hergestelltes „Gal“	11
1.1.3 Weitere Ausgangsstoffe für Galliumcluster	12
1.2 Galliumcluster	13
1.3 Zielsetzung	17
2 Subvalente Triflat-Verbindungen des Galliums	18
2.1 Einleitung	18
2.2 Synthese von Galliumtriflat	18
2.3 Charakterisierung von „GaOTf“	20
2.4 Kristallstrukturanalyse von Komponenten des „GaOTf“	21
2.4.1 Kristallstruktur $[\text{Ga}(\text{OTf})_2(\text{DME})_2]^+[\text{Ga}(\text{OTf})_4\text{DME}]^-$ (1)	21
2.4.2 Kristallstruktur $[\text{Ga}(\text{OTf})_3(\text{THF})_3]$ (2)	22
2.4.3 Kristallstruktur $[\text{HGa}(\text{OTf})(\text{THF})_4][\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{THF})_2]$ (3)	24
2.4.4 Kristallstruktur $[\text{GaCp}^*\text{Ga}(\text{OTf})_2\text{-Ga}(\text{OTf})_2\text{GaCp}^*]$ (4)	25
2.4.5 Kristallstruktur $[\text{Ga}(\text{Toluol})_2]^+[\text{Ga}_5(\text{OTf})_6\text{Cp}^*_2]^-$ (5)	26
2.5 Quantenchemische Berechnungen zu Komponenten des „GaOTf“	27
2.6 „GaOTf“ als Ausgangssubstanz für Cluster	30
2.7 Diskussion zur Herstellung von „GaOTf“	31
2.8 Zusammenfassung	34
3 Gallium(I)amide	36
3.1 Einleitung	36
3.2 Tetramere Gallium(I)amide	37
3.2.1 Synthese der Gallium(I)amide $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (10), $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (11) und $[\text{Li}(\text{THF})][\text{OGa}_6\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6\text{I}]$ (12)	38
3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung	40
3.2.3 Cyclovoltammetrie	42
3.2.4 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (10), $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (11) und $[\text{Li}(\text{THF})][\text{OGa}_6\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6\text{I}]$ (12)	43
3.2.5 Quantenchemische Berechnungen	49
3.2.5.1 Zur Strukturbetrachtung	49
3.2.5.2 Zur Grenzorbitalbetrachtungen	51
3.2.5.3 Zur Bindungssituation tetraedrischer Ga(I)amide	53
3.2.5.4 Zur Aggregatbildung	54
3.2.6 Gallium(I)amide in Lösung	54
3.2.6.1 Kryoskopie	54
3.2.6.2 Temperaturabhängige NMR Untersuchung	55
3.2.6.3 Diskussion zur Aggregation in Lösung	58
3.3 Zusammenfassung	59

4	Gallium(I)amide als Liganden in Übergangsmetallkomplexen	60
4.1	Einleitung	60
4.2	Synthese von Carbonylkomplexen	61
4.2.1	Synthese von $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (20), $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (21), $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (22) und $[(\mu^1\text{-Gatmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Gatmp})_2]$ (23)	63
4.2.2	Spektroskopische Charakterisierung	64
4.2.3	Kristallstruktur von $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (20), $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (21), $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ (22) und $[(\mu^1\text{-Gatmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Gatmp})_2]$ (23)	65
4.2.4	Diskussion zur Struktur und Bindungssituation von Gallium(I)amiden in ÜM-Komplexen	72
4.2.4.1	Bindungen von GaR und CO-Liganden in ÜM-Komplexen	73
4.2.4.2	Quantenchemische Rechnungen an Modellen für $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (20), $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (21), $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (22) und $[(\mu^1\text{-Gatmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Gatmp})_2]$ (23)	74
4.2.4.3	Ein- und zweikernige Chromkomplexe	77
4.2.4.4	Zweikerniger Cobaltkomplex	80
4.2.4.5	Ein und zweikernige Nickelkomplexe	81
4.2.4.6	Vergleichende Diskussion der zweikernigen ÜM-Komplexe	84
4.2.4.7	Bindungssituation durch Populationsanalyse	84
4.3	Zusammenfassung	86
5	Oxidationsreaktionen an Gallium(I)amiden	87
5.1	Einleitung	87
5.1.1	Synthese von Verbindungen $[(\text{NR}_2)_n\text{Ga}_n\text{E}_n]$ 27-31	89
5.1.2	Charakterisierung von $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{S}_4]$ (28), $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (29), $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4\text{Ga}_4\text{S}_4]$ (30) und $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (31)	90
5.1.3	Kristallstruktur von $[(\text{tmp})_6\text{Ga}_6\text{O}_6]$ (27)	91
5.1.4	Kristallstruktur von $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (29)	93
5.1.5	Kristallstruktur von $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (31)	94
5.1.6	Diskussion der Ergebnisse	96
6	Cluster durch Ausstauschreaktionen an Gallium(I)amiden	98
6.1	Einleitung	98
6.2	Synthese	98
6.2.1	Spektroskopische Charakterisierung	100
6.2.2	Kristallstruktur von $[\text{Li}(\text{THF})_3]^+[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ (34)	100
6.3	Zusammenfassung	102
7	Zur Chemie der Gallium(I)-β-diketoiminate	103
7.1	Einleitung	103
7.2	Gallium(I)- β -diketoiminate als Liganden in ÜM-Komplexen	106
7.2.1	Synthese von $[(\text{Ga}\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (36)	107
7.2.2	Spektroskopische Charakterisierung von $[(\text{Ga}\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (36)	108
7.2.3	Kristallstruktur von $[(\text{Ga}\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (36)	108
7.2.4	Quantenchemische Berechnung an Verbindung 36	110
7.3	Aktivierung von Element-Wasserstoffbindungen an Gallium(I)- β -diketoiminat	113
7.3.1	Einleitung	113
7.3.2	Oxidative Addition von Wasser an Gallium(I)- β -diketoiminat	113
7.3.3	Oxidative Addition von Ethanol an Gallium(I)- β -diketoiminat	114

7.3.3.1	Spektroskopische Charakterisierung von [HGa(OEt){(NdippCMe) ₂ CH}] (38a), [MeGa(OEt){(NdippCMe) ₂ CH}] (38b) und [MeGa(I){(NdippCMe) ₂ CH}] (38c)	115
7.3.4	Oxidative Addition von Triphenylzinnhydrid mit Gallium(I)- β -diketoiminat	116
7.3.4.1	Spektroskopische Betrachtung von [HGa(SnPh ₃){(NdippCMe) ₂ CH}] (39)	116
7.3.5	Kristallstrukturanalyse der Gallium(III)- β -diketoiminate	118
7.3.5.1	Kristallstruktur des Kations [Li(THF) ₃ HGa(OH){(NdippCMe) ₂ CH}] ⁺ (37)	118
7.3.5.2	Kristallstruktur von [HGa(OEt){(NdippCMe) ₂ CH}] (38a), [MeGa(OEt){(NdippCMe) ₂ CH}] (38b) und [MeGa(I){(NdippCMe) ₂ CH}] (38c)	119
7.3.5.3	Kristallstruktur von [HGa(SnPh ₃){(NdippCMe) ₂ CH}] (39) und [IGa(SnPh ₃){(NdippCMe) ₂ CH}] (39a)	122
7.3.6	Quantenchemische Berechnungen an 37, 38a und 39a	124
7.3.7	DFT-Studien zur Bindungsaktivierung an Verbindung 35	125
7.4	Zusammenfassung	128
8	Experimenteller Teil	129
8.1	Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden	129
8.2	Beschreibung der Versuche	130
8.2.1	Versuche zu Kapitel 2	131
8.2.1.1	Darstellung von [Ga(OTf) ₂ (DME) ₂] ⁺ [Ga(OTf) ₄ DME] ⁻ (1)	131
8.2.1.2	Darstellung von [Ga(OTf) ₃ (THF) ₃] (2), [HGa(OTf)(THF) ₄][Ga(OTf) ₄ (THF) ₂] (3), [GaCp ⁺ Ga(OTf) ₂ -Ga(OTf) ₂ GaCp ⁺] (4) und [Ga(Toluol) ₂] ⁺ [Ga ₅ (OTf) ₆ Cp ²⁻] ⁻ (5)	131
8.2.1.3	Darstellung von [Ga ₁₀ {Si(SiMe ₃) ₃] ₆] (7) und [Ga ₂ {Si(SiMe ₃) ₃] ₄] (8)	132
8.2.1.4	Darstellung von [Ga ₆ {Si(SiMe ₃) ₂ Me} ₆] (9)	132
8.2.2	Versuche zu Kapitel 3	132
8.2.2.1	Darstellung von [Ga ₄ {N(SiMe ₃)dipp} ₄] (10)	132
8.2.2.2	Darstellung von [Ga ₄ (tmp) ₄] (11)	133
8.2.2.3	Darstellung von [Li(THF)][OGa ₆ {N(SiMe ₃) ₂] ₆] (12) und 12a	133
8.2.2.4	Kryoskopische Molmassenbestimmung von [Ga ₄ {N(SiMe ₃)dipp} ₄] (10)	133
8.2.2.5	Temperaturabhängiges ²⁹ Si-NMR Untersuchung von [Ga ₄ {N(SiMe ₃)dipp} ₄] (10)	136
8.2.3	Versuche zu Kapitel 4	137
8.2.3.1	Darstellung von [(CO) ₅ CrGatmp] (20), [(CO) ₃ Cr(μ^2 -Gatmp) ₃ Cr(CO) ₃] (21)	137
8.2.3.2	Darstellung von [(CO) ₃ Co(μ^2 -Gatmp) ₂ Cr(CO) ₃] (22)	138
8.2.3.3	Darstellung von [(μ^1 -Gatmp) ₂ Ni(μ^2 -Gatmp) ₃ Ni(μ^1 -Gatmp) ₂] (23)	138
8.2.4	Versuche zu Kapitel 5	139
8.2.4.1	Darstellung von [(tmp) ₄ Ga ₄ Se ₄] (28)	139
8.2.4.2	Darstellung von [(tmp) ₄ Ga ₄ Se ₄] (29)	139
8.2.4.3	Darstellung von [{N(SiMe ₃)dipp} ₄ Ga ₄ Se ₄] (30)	139
8.2.4.4	Darstellung von [{N(SiMe ₃)dipp} ₄ Ga ₄ Se ₄] (31)	140
8.2.5	Versuch zu Kapitel 6	140
8.2.5.1	Darstellung von [Ga ₄ Si(SiMe ₃) ₃] ₄] (32), [Li(THF) ₄] ⁺ [Ga ₄ Si(SiMe ₃) ₃ SiMe ₃] ⁻ (33) und [Li(THF) ₃] ⁺ [Ga ₁₃ {Si(SiMe ₃) ₃] ₆] ⁻ (34)	140
8.2.6	Versuche zu Kapitel 7	141
8.2.6.1	Darstellung von [(Ga{(NdippCMe) ₂ CH}) ₂ Co(CO) ₃] ⁺ [Co(CO) ₄] ⁻ (36)	141
8.2.6.2	Darstellung von [Li(THF) ₃ HGa(OH){(NdippCMe) ₂ CH}] ⁺ [Ga ₃ {Si(SiMe ₃) ₃ -(SiMe ₃) ₃] ⁻ (37)	141
8.2.6.3	Darstellung von [HGa(OEt){(NdippCMe) ₂ CH}] (38a), [MeGa(OEt){(NdippCMe) ₂ CH}] (38b), [MeGa(I){(NdippCMe) ₂ CH}] (38c)	142
8.2.6.4	Darstellung von [HGa(SnPh ₃){(NdippCMe) ₂ CH}] (39), [IGa(SnPh ₃){(NdippCMe) ₂ CH}] (39a)	142
9	Literaturverzeichnis	144
10	Anhang	152

Abkürzungen

abs.	absolut (wasser- und sauerstofffrei)
1,5-COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien
Cp*	Pentamethylcyclopentadienid
dipp	2,6-Isopropylphenyl
DME	Dimethoxyethan
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl
h	<i>Plancksches</i> Wirkungsquantum
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HV	Hochvakuumanlage
IR	Infrarot
k	Geschwindigkeitskonstante
k _B	<i>Boltzmann</i> konstante
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
M ⁺	Molekülionenpeak
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MS	Massenspektrum
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OTf	Trifluormethansulfonat
Ph	Phenyl
R	RI-DFT berechnete Struktur
SEN	Shared Electron Number
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
tmp	2,2,6,6-tetramethylpiperidino
ÜM	Übergangsmetall
WW	Wechselwirkung
δ	Chemische Verschiebung [ppm]
VE	Valenzelektronen
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

Verbindungsverzeichnis¹

[Ga(OTf) ₂ (DME) ₂] ⁺ [Ga(OTf) ₄ DME] ⁻	(1)
[Ga(OTf) ₃ (THF) ₃]	(2)
[HGa(OTf)(THF) ₄][Ga(OTf) ₄ (THF) ₂]	(3)
[HGa(OTf)(THF) ₄] ⁺	(3R)
[GaCp*Ga(OTf) ₂ -Ga(OTf) ₂ GaCp*]	(4)
[GaCp*Ga(OTf) ₂ -Ga(OTf) ₂ GaCp*]	(4R)
[Ga(Toluol) ₂] ⁺ [Ga ₅ (OTf) ₆ Cp* ₂] ⁻	(5)
[Ga ₅ (OTf) ₆ Cp* ₂] ⁻	(5R)
[(TfO) ₃ GaGaGa(OTf) ₃] ⁻	(6R)
[Ga ₁₀ {Si(SiMe ₃) ₃ }] ₆	(7)
[Ga ₂ {Si(SiMe ₃) ₃ }] ₄	(8)
[Ga ₆ {Si(SiMe ₃) ₂ Me}] ₆	(9)
[Ga ₄ {N(SiMe ₃)dipp}] ₄	(10), (10R)
[Ga ₄ (tmp) ₄]	(11), (11R)
[Li(THF)][OGa ₆ {N(SiMe ₃) ₂ }] ₆ ^l	(12)
[LiLi(THF) ₃][OGa ₆ {N(SiMe ₃) ₂ }] ₆ ^l	(12a)
[H ₂ GaNH ₂]	(13R)
[GaNH ₂]	(14R)
[GaNMe ₂]	(15R)
[Ga{N(SiMe ₃)dipp}]	(16R)
[Ga(tmp)]	(17R)
[Ga ₄ (NH ₂) ₄]	(18R)
[Ga ₄ (NMe ₂) ₄]	(19R)
[(CO) ₅ CrGatmp]	(20)
[(CO) ₅ CrGaNMe ₂]	(20R)
[(CO) ₃ Cr(μ ² -Gatmp) ₃ Cr(CO) ₃]	(21)
[(CO) ₃ Cr(μ ² -GaNMe ₂) ₃ Cr(CO) ₃]	(21R)
[(CO) ₃ Co(μ ² -Gatmp) ₂ Co(CO) ₃]	(22)
[(CO) ₃ Co(μ ² -GaNMe ₂) ₂ Co(CO) ₃]	(22R)
[(μ ¹ -Gatmp) ₂ Ni(μ ² -Gatmp) ₃ Ni(μ ¹ -Gatmp) ₂]	(23), (23R)

¹ Die mit dem Zusatz „R“ gekennzeichneten Ziffern, stellen Modellverbindungen dar, die mittels RI-DFT Methoden berechnet wurden.

$[(\mu^1\text{-GaNMe}_2)_2\text{Ni}(\mu^2\text{-GaNMe}_2)_3\text{Ni}(\mu^1\text{-GaNMe}_2)_2]$	(24R)
$\text{Ni}(\text{GaNMe}_2)_4$	(25R)
$[(\text{CO})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-GaNMe}_2)_3\text{Ni}(\text{CO})_2]$	(26R)
$[(\text{tmp})_6\text{Ga}_6\text{O}_6]$	(27)
$[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{S}_4]$	(28)
$[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$	(29)
$\{[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}]_4\text{Ga}_4\text{S}_4\}$	(30)
$\{[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}]_4\text{Ga}_4\text{Se}_4\}$	(31)
$[\text{Ga}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$	(32)
$[\text{Li}(\text{THF})_4]^+[\text{Ga}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\text{SiMe}_3^-$	(33)
$[\text{Li}(\text{THF})_3]^+[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$	(34)
$[\text{Ga}\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]$	(35)
$[\text{Ga}\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}\text{Co}(\text{CO})_3\text{Ga}\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	(36)
$[\text{Ga}\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}\text{Co}(\text{CO})_3\text{Ga}\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]^+$	(36R)
$[\text{Li}(\text{THF})_3\text{HGa}(\text{OH})\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]^+[\text{Ga}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3(\text{SiMe}_3)_3]^-$	(37)
$[\text{Li}(\text{THF})_3\text{HGa}(\text{OH})\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]^+$	(37R)
$[\text{HGa}(\text{OEt})\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]$	(38a)
$[\text{HGa}(\text{OEt})\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]$	(38aR)
$[\text{MeGa}(\text{OEt})\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]$	(38b), (38bR)
$[\text{MeGa}(\text{I})\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]$	(38c)
$[\text{HGa}(\text{SnPh}_3)\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]$	(39), (39R)
$[\text{IGa}(\text{SnPh}_3)\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]$	(39a)

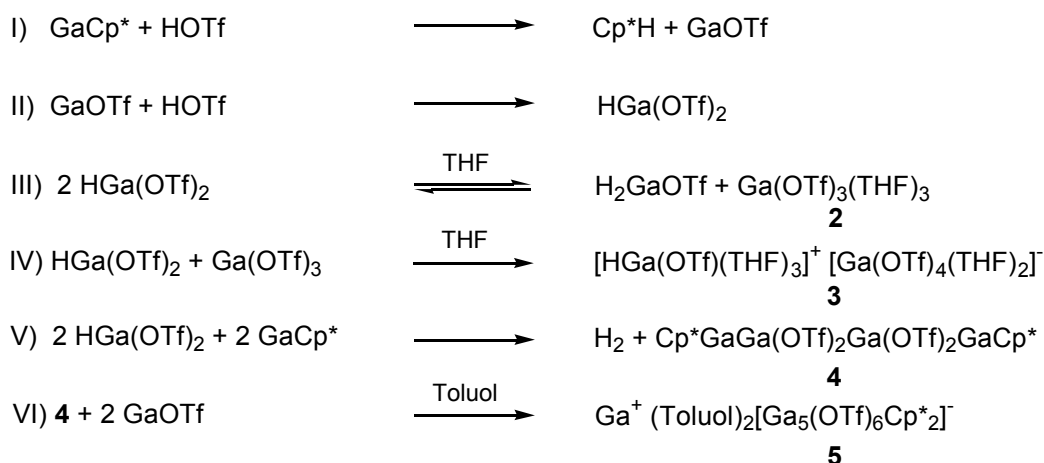
Gesamtübersicht

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von Gallium(I)-Verbindungen eingehend untersucht. Es konnte ausgehend von GaCp^* subvalentes Galliumtriflat synthetisiert werden. Aus der komplexen Reaktionsmischung konnten verschiedene Verbindungen charakterisiert werden unter anderem $[\text{Ga}_4(\text{OTf})_4\text{Cp}^*_2]$ und $[\text{Ga}_6(\text{OTf})_6\text{Cp}^*_2]$. Tetramere Gallium(I)-amide $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{dipp})$; 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) konnten synthetisiert und kristallographisch charakterisiert werden. Die beobachtete Monomerisierung in Lösung, erlaubte $[\text{Gatmp}]$ als Ligand in Übergangsmetallkomplexen einzusetzen. Dabei diente $[\text{Gatmp}]$ als terminaler oder verbrückender Ligand. In dem homoleptischen Komplex $[\text{Ni}_2(\text{Gatmp})_7]$ wurde diese Eigenschaft am Besten gezeigt. Für diese Komplexe als auch für die Gallium(I)-amide wurde die Bindungssituation mittels DFT-Methoden untersucht. $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ konnte durch elementare Chalkogene zu den Cubanen $[\text{E}_4\text{Ga}_4\text{R}_4]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), oder zu dem hexagonalen Prisma $[\text{O}_6\text{Ga}_6\text{R}_6]$ oxidiert werden. Durch Reaktion von sterisch anspruchsvollen Lithiumsilaniden mit Galliumtriflat als auch mit Gallium(I)-amid konnten Galliumcluster z.B. $[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_6]^-$ synthetisiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass Gallium(I)- β -diketoimidinate in der Lage sind, Reaktionen mit Element-Wasserstoff-Bindungen einzugehen. Somit konnte exemplarisch erstmalig ein stabiles Stannylgallan dargestellt werden.

Abstract

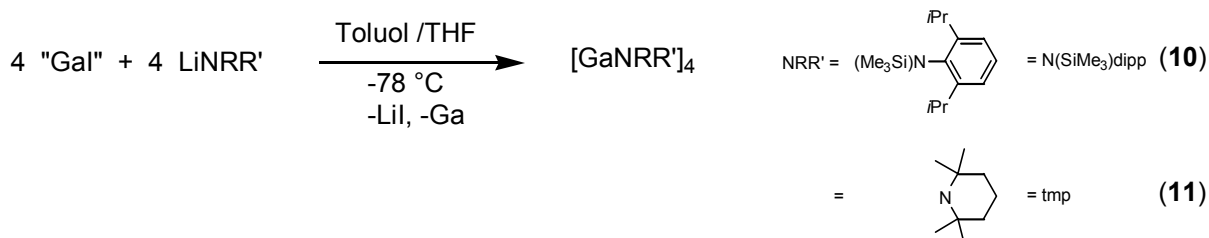
This work focuses on reactivity studies of gallium(I) compounds. A low valent gallium triflate could be synthesized starting from GaCp^* . From the complex mixture several compounds could be characterized, for example $[\text{Ga}_4(\text{OTf})_4\text{Cp}^*_2]$ and $[\text{Ga}_6(\text{OTf})_6\text{Cp}^*_2]$. The tetrameric gallium(I) amides $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{dipp})$; 2,2,6,6-tetramethylpiperidino) were synthesized and structurally characterized. The observed monomerization in solution allowed the formation of $[\text{Gatmp}]$ transition metal complexes, where $[\text{Gatmp}]$ can act as terminal and bridging ligand. This is demonstrated best in the homoleptic complex $[\text{Ni}_2(\text{Gatmp})_7]$. Bonding in these complexes and in the tetrameric gallium(I) amides was studied by DFT-methods. $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ is oxidized with chalcogenes to the cubanes $[\text{E}_4\text{Ga}_4\text{R}_4]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) and the hexagonal prism $[\text{O}_6\text{Ga}_6\text{R}_6]$. Gallium triflate and gallium(I) amides react with bulky lithium silanides forming gallium clusters like $[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_6]^-$. It has been demonstrated that gallium(I)- β -diketoiminate undergoes oxidative addition reaction with element-hydrogen-bonds, allowing the first preparation of a stable stannyl gallane, for example.

Der synthetische Zugang zu subvalentem „GaOTf“ gelingt ausgehend von GaCp* und Trifluormethansulfonsäure. Aus dem erhaltenen komplexen Reaktionsgemisch konnten die vier Verbindungen [Ga(OTf)₃(THF)₃] (**2**), [HGa(OTf)(THF)₄] [Ga(OTf)₄(THF)₂] (**3**), [GaCp*Ga(OTf)₂-Ga(OTf)₂GaCp*] (**4**) und [Ga(Toluol)₂] [Ga₅(OTf)₆Cp*₂] (**5**) kristallographisch charakterisiert werden. Dabei wird ein Schema zur Reaktionsfolge von GaCp* mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf, Tf = SO₂CF₃) vorgeschlagen, das alle isolierten Verbindungen **2-5** plausibel erklären kann:



Es konnte gezeigt werden, dass sich „GaOTf“ als geeignetes Startmaterial in einer homogenen Reaktionsführung zur Herstellung von Galliumclustern einsetzen läßt. Es konnten so die Verbindungen [Ga₁₀{Si(SiMe₃)₃}₆] (**7**), [Ga₂{Si(SiMe₃)₃}₄] (**8**) und [Ga₆{Si(SiMe₃)₂Me}₆] (**9**) aus einer Reaktion von „GaOTf“ mit Lithiumorganosilaniden erhalten werden.

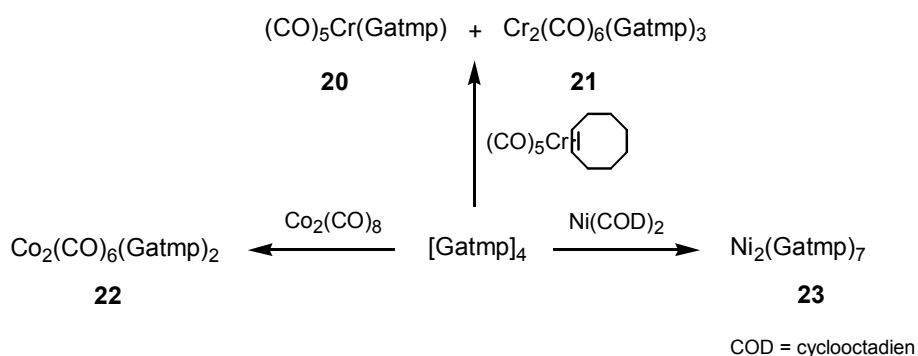
Die Gallium(I)amide [Ga₄{N(SiMe₃)dipp}]₄ (**10**) und [Ga₄(tmp)]₄ (**11**) konnten durch Reaktion von sterisch gehinderten Lithiumamidliganden wie N(SiMe₃)(2,6)-Diisopropylphenyl (dipp) bzw. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (tmp) mit „Gal“ erhalten werden.



Diese wurden durch NMR-Spektroskopie, UV-Vis-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Ebenso wurde das Vorliegen von **10** in

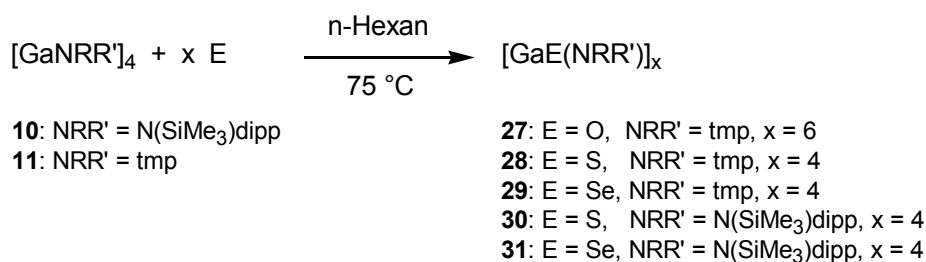
Lösung mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie und Kryoskopie untersucht. Aus den temperaturabhängigen NMR-Studien kann ein Gleichgewicht zwischen dem Tetramer und einer weiteren (monomeren) Spezies nachgewiesen werden. Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{\text{Cl}}^{\text{R}}$ beträgt 20 kJ/mol bei 40 °C.

Das [Gatmp]-Fragment eignet sich als Ligand in Übergangsmetallkomplexen. So konnten die Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\mu^1\text{-Gatmp})]$ (**20**), $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**), $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**22**) und $[(\mu^1\text{-Gatmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Gatmp})_2]$ (**23**) dargestellt werden.

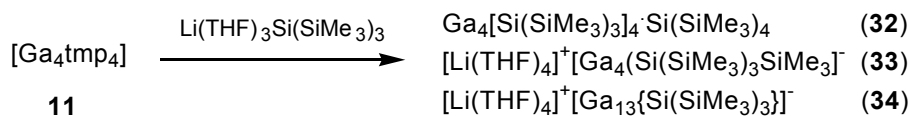


Diese Verbindungen wurden durch NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es werden unterstützend quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um die Bindungssituation zwischen dem Galliumatom und dem Übergangsmetall unter dem Einfluss des Amidrests aufzuklären. In Galliumamid-Übergangsmetallkomplexen wird eine ausgeprägte σ -Donor Bindung vom Gallium zum Übergangsmetall gefunden; es liegt ein vergleichsweise geringer π -Rückbindungsanteil vom Übergangsmetall zum Gallium vor.

Weiterhin konnten die Verbindungen $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**) und $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (**11**) mit den reinen Chalcogenen Sauerstoff, Schwefel und Selen oxidiert werden. Dabei konnten die Verbindungen **27-31** durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

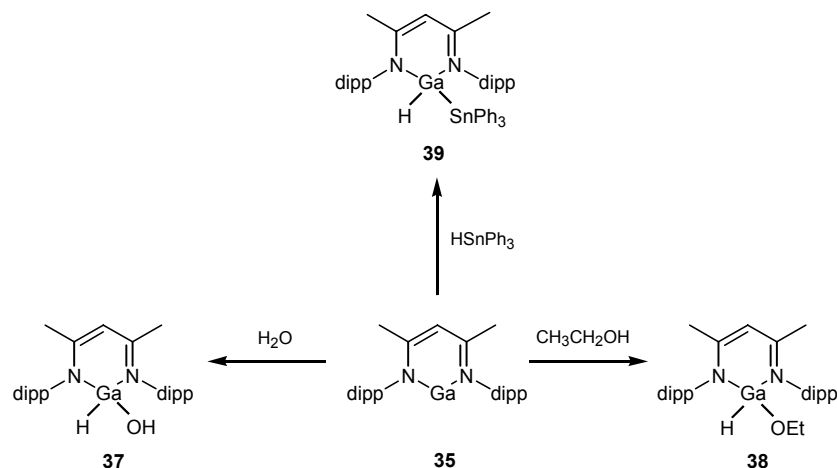


Die Reaktion von $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (**11**) mit dem starken Nukleophil $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ führte zu drei Verbindungen. Neben den bekannten Verbindungen $[\text{Ga}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ (**32**) und $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+[\text{Ga}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\text{SiMe}_3]^-$ (**33**) wurde der metalloide Galliumcluster $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ (**34**) gebildet.



Durch Umsetzung des Gallium(I)- β -diketiminatokomplex (**35**) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gelang es die Familie der Gruppe 13- β -diketoiminat-ÜM-Komplexe um ein weiteres Mitglied zu erweitern. Es konnte der gelbe, ionische Komplex $[(\text{Ga}\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**36**) erhalten werden. Der Komplex **36** wurde spektroskopisch und kristallographisch charakterisiert. Darüberhinaus wurden quantenchemische Rechnungen zur Ladungslokalisation im trigonal-bipyramidalen Kation durchgeführt. Die positive Ladung ist am Galliumatom lokalisiert, wobei eine Ladungsverteilung in den Heterozyklus stattfindet.

Die Verbindung **35** reagiert unter oxidativer Addition mit Wasser, Ethanol und Triphenylstannan zu den Verbindungen **37-39**.



Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse. Da die Verbindungen **38** und **39** z.T. als Mischkristalle vorliegen, wurden Berechnungen zur Strukturbestätigung durchgeführt. Die beobachtete oxidative Addition an dem monomeren Gallium(I)komplex **35** verweist auf die Möglichkeit zur Übertragung von H-X (X = SnPh_3 , OEt , ...) auf organische Substrate wie Ketone und Olefine. Ob monomere Gallium(I)komplexe als Komponente in elementaren Teilschritten

potentieller Reaktionszyklen in Frage kommen, wurde an einem Fallbeispiel näher erörtert.

1 Einleitung

Bei Betrachtung der III. Hauptgruppe denkt man zuerst an Bor mit seinen vielfältigen Clusterverbindungen, oder das Aluminium, aufgrund seiner vielen Einsatzmöglichkeiten in Industrie und Alltag. In den letzten Jahrzehnten kam ein gesteigertes Interesse an höheren Homologen, darunter Gallium, so dass deren Chemie – besonders in ungewöhnlichen Oxidationsstufen – genauer studiert wurde. Historisch sagten Mendelejeff¹ und Meyer² im Jahr 1870 nahezu zeitgleich die Existenz und die Eigenschaften des Elementes, das als Eka-aluminium, dem Aluminium ähnlich, bezeichnet wurde voraus. Fünf Jahre später gelang es Lecoq de Boisbaudran Gallium spektralanalytisch nachzuweisen. Das Halbmetall konnte durch Abscheidung an einer Platinelektrode aus einer ammoniakalischen $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung isoliert werden.³

Galliumvorkommen sind in der Natur rar. Hauptsächlich ist es in vielen Zinkblenden angereichert. Gallium wird auch als Nebenprodukt (z. B. bei der Fabrikation von Aluminium) gewonnen. Durch Elektrolyse einer alkalischen Hydroxidlösung wird das reine Halbmetall gewonnen.⁴ Da Gallium nicht in reinen Mineralien vorkommt, aus denen es billig gewonnen werden könnte, ist es relativ teuer (400 €/kg, Vgl. Silber 235 €/kg; August 2008) und somit dessen Verwendung schnell unwirtschaftlich.

Verwendung findet Gallium als ungiftiger und nichtflüchtiger Quecksilberersatz in Thermometern. Populär wurde das Halbmetall durch die Entdeckung der Halbleitereigenschaften der Verbindungen GaE (E = N, P, As, Sb). Aus GaN und GaP werden blaue Leuchtdioden hergestellt. GaAs ist eine wichtige Verbindung für die Herstellung von elektronischen Hochfrequenzbauteilen. Ein weiteres Einsatzgebiet von GaAs sind hocheffiziente Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden von > 20 %, sowie in Konzentratorzellen, die zur Stromversorgung von Satelliten benötigt werden. Gallium findet auch als Legierungsmetall im Dentalbereich Anwendung. In der Nuklearmedizin werden Komplexe des radioaktiven ⁶⁸Ga-Isotopes zur Diagnostik für Positronen-Emissionen-Tomographie verwendet. Konzentrierte GaCl_3 -Lösung kommt in Neutrinodetektoren zum Einsatz. Beim GALLEX-Experiment wurden 300 t Gallium (mehrere Weltjahresproduktionen an Gallium) benötigt.⁵

Chemisch tritt Gallium im Allgemeinen in der Oxidationsstufe +III auf. Gallium(I)-verbindungen sind hingegen oftmals instabile Verbindungen und

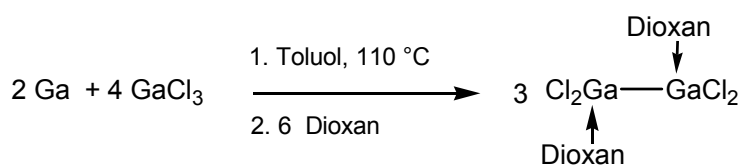
disproportionieren leicht zu metallischem Gallium und Gallium(III). Hierin liegt wohl auch der Grund, dass bis in die frühen 90er Jahre die Chemie des Gallium von der Oxidationsstufe +III dominiert wurde.⁶

1.1 Galliumhalogenide als Ausgangsstoffe für Galliumcluster

Für die Synthese von Galliumclustern haben sich Galliumverbindungen in der Oxidationsstufe < 3 besonders bewährt. So konnten durch den Einsatz subvalenter Galliumhalogenide, also von $[\text{Ga}_2\text{X}_4]$ -Dioxan-Komplexen,⁷ metastabilen GaX-Lösungen⁸ (X = Cl, Br, I) und sonochemisch hergestelltem „GaI“⁹, eine Vielzahl von Clusterverbindungen synthetisiert werden.

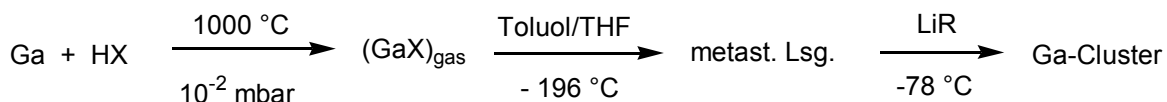
1.1.1 Subvalente Galliumhalogenide

Der Gallium(II)chlorid-Dioxan-Komplex⁷ ist leicht zugänglich. Durch Synproportionierung von GaCl_3 und elementarem Gallium kann diese Verbindung auf vergleichsweise einfachen Weg erhalten werden (Gleichung 1). Es zeigt sich aber, dass diese Verbindungen zum Aufbau höherer Cluster ($\text{Ga} > 4$) wenig geeignet ist. Die Reaktion mit organischen Lithiumsiliziden führt zu Digallanderivaten $[\text{Ga}_2\text{R}_4]$ (R = $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$,¹⁰ $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ¹¹) oder zu tetraedrischen Galliumclustern $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ (R = $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$,¹² $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ¹³). Bisher konnten so noch keine höheren Cluster synthetisiert werden.



Gleichung 1: Reaktion von Ga mit GaCl_3 zur Darstellung von Tetrachlorodigallandioxan-Komplexes.

Die Synthese von donorlösungsmittel-stabilisierten Ga(I)halogeniden gelingt in speziellen Apparaturen durch Gasphasenreaktionen und anschließender Kondensation in gekühlten organischen Solventien, meist Toluol/THF-Gemisch (Gleichung 2).¹⁴ Mit metastabilen Lösungen dieser Subhalogenide ist eine homogene Reaktionsführung möglich. So konnten auf diesem Weg metalloide Cluster, wie $[\text{Ga}_{18}\{\text{Si}(\text{CMe}_3)_3\}_8]$,¹⁵ $[\text{Ga}_{22}\text{R}_8]$ [R = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$,¹⁶ $\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$,¹⁵ $[\text{Ga}_{51}\text{Br}_6(\text{P}^t\text{Bu}_2)_{14}]^{3-}$,¹⁷ $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{3-}$,^{18,19} dargestellt werden.



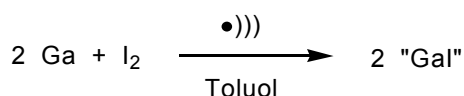
Gleichung 2: Herstellung metastabiler GaX-Lösung und anschließender Reaktion mit Nucleophilen zur Galliumclusterdarstellung.

Die notwendige, spezielle Ausrüstung zur Synthese der Ga(I)halogenide ist jedoch nur einem kleinen Kreis an Wissenschaftlern zugänglich, daher wurde schon früh nach Wegen zur Herstellung einfach zugänglicher Galliumsubhalogenide geforscht.

1.1.2 Sonochemisch hergestelltes „Gal“

Durch heterogene Reaktionsführung von elementarem Gallium mit Jod im Molverhältnis 1:1 in inerten aromatischen Lösungsmitteln ist eine nichtdaltonische Verbindung „Gal“ zugänglich. Diese unlösliche, grüne Verbindung unterscheidet sich fundamental von Galliumhalogeniden, die durch Gasphasenreaktionen erhalten wurden. Trotzdem ist die grüne Verbindung als Einsatzstoff attraktiv, weil die Zugänglichkeit dieser Ga(I)quelle ohne großen technischen Aufwand möglich ist.

Die erste Synthese von „Gal“ gelang *Corbett* und *McMullan* 1955.²⁰ Sie erhitzen beide Elemente drei Tage lang im Vakuum auf 350°C. *Wilkinson* und *Worral* modifizierten die Methode, indem sie die Elemente nur 24 Stunden auf 240°C erhitzen.²¹ 1990 entwickelte *Green* eine Methode die „Gal“ leicht zugänglich macht.⁹ Die Verbindung „Gal“ wird dabei aus den Elementen bei der Schmelztemperatur des Galliums auf sonochemischen Weg hergestellt (Gleichung 3).



Gleichung 3: Sonochemische Reaktion von elementarem Gallium mit Iod zur Gewinnung von „Gal“.

Durch Raman-Spektroskopische Messungen zeigten bereits *Wilkinson* und *Worral*, dass Gal keine definierte Zusammensetzung besitzt, sondern aus einem Gemisch von Ga₂I₃ und Ga₂I₄ besteht. *Gerlach* zeigte später, dass die Daten der Pulverdiffraktometrie von *McMullans* und *Corbetts* „Gal“ mit Ga₂I₃ identisch sind.²² *Çoban* analysierte *Greens* „Gal“ mit Hilfe der Ramanspektroskopie und identifizierte ein Salz in der Zusammensetzung von [Ga]₂[Ga₂I₆] mit Gallium in der mittleren

Oxidationstufe von +1.5) als Hauptbestandteil in einem Gemisch von weiteren subvalenten Ga-Iodiden.²³

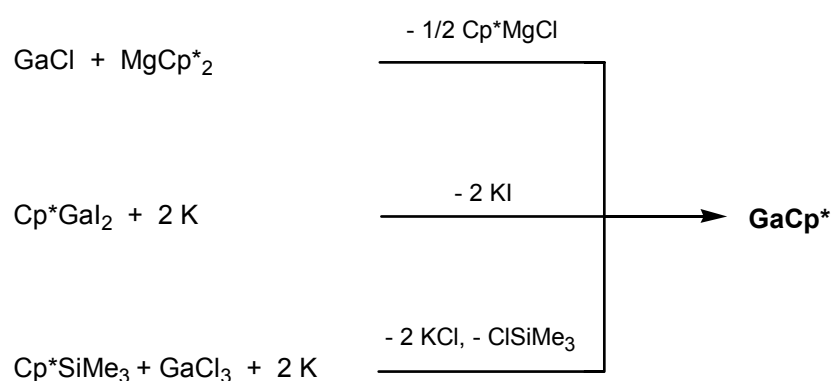
Es zeigt sich, dass „Gal“ thermisch stabil, aber äußerst oxidationsempfindlich ist. Die Verbindung ist in allen gängigen nicht-kordinierenden Lösungsmitteln unlöslich. In koordinierenden Lösungsmitteln wie THF disproportioniert „Gal“ sofort zu metallischem Gallium, Ga(II)- und Ga(III)- Verbindungen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass ausgehend von „Gal“ eine Vielzahl von Clustern zugänglich wird.

1.1.3 Weitere Ausgangsstoffe für Galliumcluster

Sollen für Galliumclusterverbindungen definierte und lösliche Gallium(I)verbindungen eingesetzt werden beschränkt sich die Wahlmöglichkeit schnell. Eine der wenigen Verbindungen, neben den Galliumhalogeniden aus Hochtemperatur-Gasphasenreaktion ist GaCp*.²⁴

Die Verbindung GaCp* ist leicht aus „Gal“ durch Reaktion mit Alkalisalzen oder Magnesiumsalzen der entsprechenden Cyclopentadienylverbindung zu gewinnen.

Weitere Syntheserouten gehen von trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienen aus, wobei durch Reaktion mit GaCl₃ zunächst die entsprechende GaCl₂-Verbindung erhalten wird. Anschließend erfolgt eine Reduktion der Gallium(III)verbindung mittels Kalium oder anderen starken Reduktionsmitteln zur GaCp* (Schema 1).^{25,26}



Schema 1: Darstellungsmöglichkeiten von GaCp*.

Die bei 25 °C flüssige Verbindung kann unzersetzt destilliert werden und sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und n-Hexan löslich. In Lösung und in der Gasphase wird die monomere Form gefunden, hingegen liegt im Festkörper eine hexamere Struktur vor.^{25,27,28,29}

Vergleicht man GaCp* mit dem homologen Indiumkomplex werden deutliche Unterschiede in der Stabilität sichtbar, die sich auch in deren unterschiedlicher chemischer Reaktivität zeigen. Aus quantenchemischen Rechnungen ist bekannt, dass GaCp* um 63 kJ/mol stabiler als InCp* ist. Auch wurden für GaCp* ein kürzerer Metall-Zentroid Abstand ermittelt, die eine vergleichsweise starke Bindungsdissoziationsenergie induziert. Chemische Reaktionen, die eine Bindungslösung zwischen Gallium und dem Cp*-Ring involvieren, sollten daher vergleichsweise schwieriger durchzuführen sein.³⁰

So gelang es bislang nur InCp* als Startmaterial bei der homoleptischen Clustersynthese erfolgreich zu verwenden.³¹ Dabei konnten die Indiumcluster [In₄R₄] (R = Si(SiMe₃)₃³²), [In₈R₆] (R = Si^tBu₃^{33,34}) und [In₈R₈] (R = SiPh₃³⁵) synthetisiert werden. Hingegen reagiert GaCp* selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen nicht mit vergleichbaren Silaniden, wie eigene Versuche zeigten. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von GaCp* und InCp* wird auch an andere Stelle bei der Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure erkennbar (Kapitel 2.2).

1.2 Galliumcluster

Der Begriff Cluster (Haufen, Klumpen) beschränkt sich nicht nur auf das Gebiet der Chemie. Cluster findet man auch in der Kunst, Musik und im täglichen Leben. In der Chemie formulierte Albert Cotton im Jahr 1966 eine Definition für Clustermoleküle: „Metallatom-Clusterverbindungen enthalten eine begrenzte Anzahl von Metallatomen, welche ausschließlich, hauptsächlich oder zumindest signifikant durch Bindungen zwischen Metallatomen zusammengehalten werden, wobei auch einige Nichtmetallatome mit dem Cluster assoziiert sein können.“³⁶ Inzwischen wurde diese Definition erweitert. Cluster sind Verbindungen die durch Verknüpfungen von zwei, mehreren oder sehr vielen miteinander, gleichen oder ungleichen Elementatomen bestehen.³⁷ Durch die Einführung des Begriffs metalloider (elementoider) Cluster durch *Schnöckel* können Clusterverbindungen noch genauer spezifiziert werden.³⁸ Metalloide Cluster sind Verbindungen, bei denen die Anzahl der Metall-Metall-Bindungen größer ist, als die Metall-Ligand-Bindungen. In einer Übersicht werden eine Reihe von bekannten Galliumclusterverbindungen E_nR_m (Tabelle 1) aufgeführt. Darin werden zwei Verbindungstypen gefunden. Zum einen die polyboran-analogen Polyhedrane (n ≤ m) und zum anderen die metalloiden Cluster (n > m).

Tabelle 1: Übersicht über Galliumclusterverbindungen $[\text{Ga}_n\text{R}_m]^{x-}$ mit $n > 2$.

	Ladung	Rest	Farbe	Referenz
$[\text{Ga}_3\text{R}_4]^-$	einfach negativ	R^*	dunkelblau	39
$[\text{Ga}_3\text{R}_4]$	Radikal	R^*	dunkelgrün	39
$[\text{Ga}_3\text{R}_3]^{2-}$	zweifach negativ	DMP	rot	40
$[\text{Ga}_3\text{R}_4\text{P}_4]$	neutral	trisyl	gelb	13
$[\text{Ga}_4\text{R}_4]$	neutral	R^*	tiefviolett	41
	neutral	trisyl	dunkelrot	42
	neutral	R^1	dunkelviolett	43
	neutral	R^2	dunkelviolett	44
	neutral	trisyl'	dunkelrot	45
$[\text{Ga}_4\text{R}_4]^{2-}$	zweifach negativ	R^*	rot	46
$[\text{Ga}_4\text{R}_4\text{X}_4]$	neutral	trisyl	farblos (X = S, Se); gelb (X = Te)	47
$[\text{Ga}_4\text{R}_4\text{I}_3]^-$	einfach negativ	R^1	gelb	48
$[\text{Ga}_4\text{R}_6]$	neutral	Tip	hellorange	49
$[\text{Ga}_4\text{R}_6]^{2-}$	zweifach negativ	Tip	dunkelrot	49
$[\text{Ga}_4\text{R}_2]^{2-}$	zweifach negativ	Tip*	rotbraun	50
$[\text{Ga}_5\text{X}_7\text{D}_5]$ X = Cl, Br	neutral	Et_2O , THF	gelb	51,52
$[\text{Ga}_6\text{R}_6]$	neutral	Cp^*	farblos	29
$[\text{Ga}_6\text{R}_6]$	neutral	$\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2$	braun	53
$[\text{Ga}_6\text{R}_8]^{2-}$	zweifach negativ	$\text{Si}(\text{Ph}_2\text{Me})_3$	orange	54
$[\text{Ga}_8\text{R}_6]$	neutral	R^*	dunkelblau	55
	neutral	trisyl	schwarz	56
$[\text{Ga}_8\text{R}_6\text{I}_8]$	neutral	PEt_3	orange	57
$[\text{Ga}_8\text{R}_6]^{2-}$	zweifach negativ	R^*	rot	55
$[\text{Ga}_8\text{R}_6]^+$	einfach positiv	R^*	dunkelblau	15
$[\text{Ga}_8\text{R}_8]^{2-}$	zweifach negativ	Fl	orange	58
$[\text{Ga}_8\text{R}_8\text{Cl}_2]$	neutral	$\text{P}(\text{tBu})_2$	rot	59
$[\text{Ga}_8\text{R}_8\text{Cl}_2]$	neutral	$\text{P}(\text{tPr})_2$	gelb	59
$[\text{Ga}_8(\text{R}^3)_2(\text{R}^4)_4(\text{R}^5)_2\text{OLi}]$	einfach negativ		orange-braun	59
$[\text{Ga}_9\text{R}_6]$	einfach negativ	R^1	schwarz	48
$[\text{Ga}_9\text{R}_9]$	neutral	CMe_3	schwarzgrün	60
$[\text{Ga}_{10}\text{Br}_{10}]\text{D}_{10}$	neutral	4-tert-Butylpyridin	dunkelrot	61
$[\text{Ga}_{10}\text{R}_6]$	neutral	R^1	schwarz	62
	neutral	R^*	schwarz	63
$[\text{Ga}_{10}\text{R}_6]^-$	einfach negativ	R^*	rot	62
$[\text{Ga}_{12}\text{R}_{10}]^{2-}$	zweifach negativ	Fl	dunkelrot	64
$[\text{Ga}_{13}\text{R}_6]^-$	einfach negativ	R^*	schwarz	62
	einfach negativ	R^1	dunkelviolett	65
$[\text{Ga}_{16}\text{R}_{10}]$	neutral	$\text{P}(\text{tBu})_2$	schwarz	66
$[\text{Ga}_{18}\text{R}_8]$	neutral	R^*	schwarz	15
$[\text{Ga}_{18}\text{R}_{10}]^{3-}$	dreifach negativ	$\text{P}(\text{tBu})_2$	schwarz	38
$[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^-$	einfach negativ	trisyl	schwarz	38,67
$[\text{Ga}_{22}\text{R}_8]$	neutral	R^*	schwarz	15
	neutral	R^1	schwarzblau	16
	neutral	R^2	schwarz	44
$[\text{Ga}_{22}\text{Br}_{11}\text{R}_{10}]^{3-}$	dreifach negativ	DSA	dunkelrot	16
$[\text{Ga}_{22}\text{Br}_{12}\text{R}_{10}]^{2-}$	zweifach negativ	DSA	gelb	16,68
$[\text{Ga}_{22}\text{R}_{12}]$	neutral	$\text{P}(\text{tBu})_2$	schwarz	69
$[\text{Ga}_{23}\text{R}_{11}]$	neutral	DAS	schwarz	70
$\text{Ga}_{24}\text{R}_{22}$	neutral	Br	orange	71
$\text{Ga}_{24}\text{R}_{22}(\text{THF})_{10}$	neutral	Br	orange	71
$[\text{Ga}_{24}\text{R}_{18}\text{Se}_2]$	neutral	Br	gelb	72
$[\text{Ga}_{26}\text{R}_8]^{2-}$	zweifach negativ	R^1	schwarz-silbrig	73
$[\text{Ga}_{51}\text{R}_{14}\text{Br}_6]^{3-}$	dreifach negativ	$\text{P}(\text{tBu})_2$	schwarz	17
$[\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}]^{4-}$	vierfach negativ	DSA	schwarz	18
$[\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}]^{3-}$	dreifach negativ	DSA	schwarz	18

$\text{R}^* = \text{Si}(\text{tBu})_3$, DMP = 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Mes}_2$ (Mes = 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), trisyl = $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{R}^1 = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{R}^2 = \text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{R}^3 = \text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{dipp})$, $\text{R}^4 = \text{NH}(\text{dipp})$; $\text{R}^5 = \text{Ndipp}$, trisyl' = $\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Et})_3$, Tip = 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{tPr}_3$, Tip* = 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Tip}_2$, Fl = flourenyl = C_{13}H_9 , DAS = $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$,

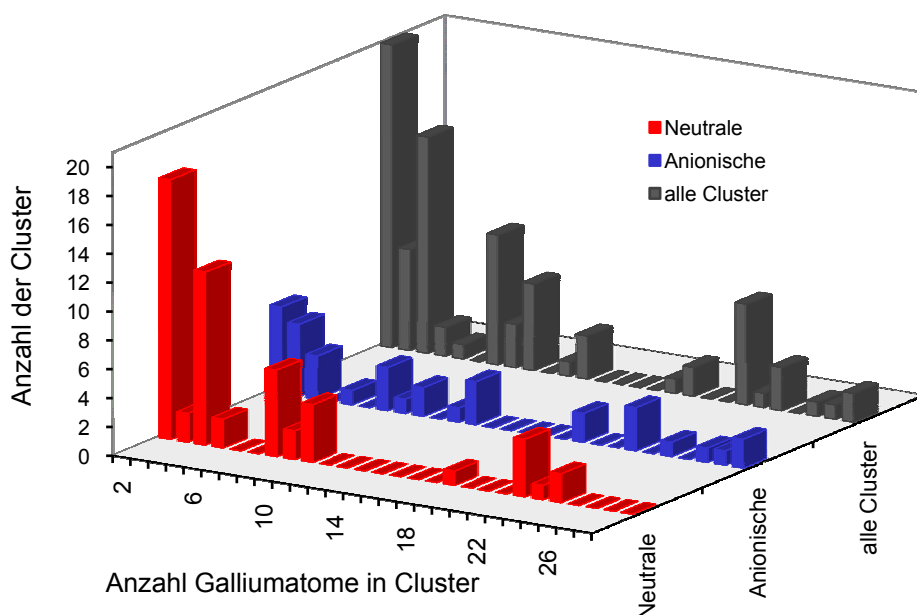


Diagramm 1: Statistische Darstellung neutraler und anionischer Galliumclusterverbindungen in Abhängigkeit zur Ladung. Für die Auswertung wurden 89 Clusterverbindungen herangezogen.

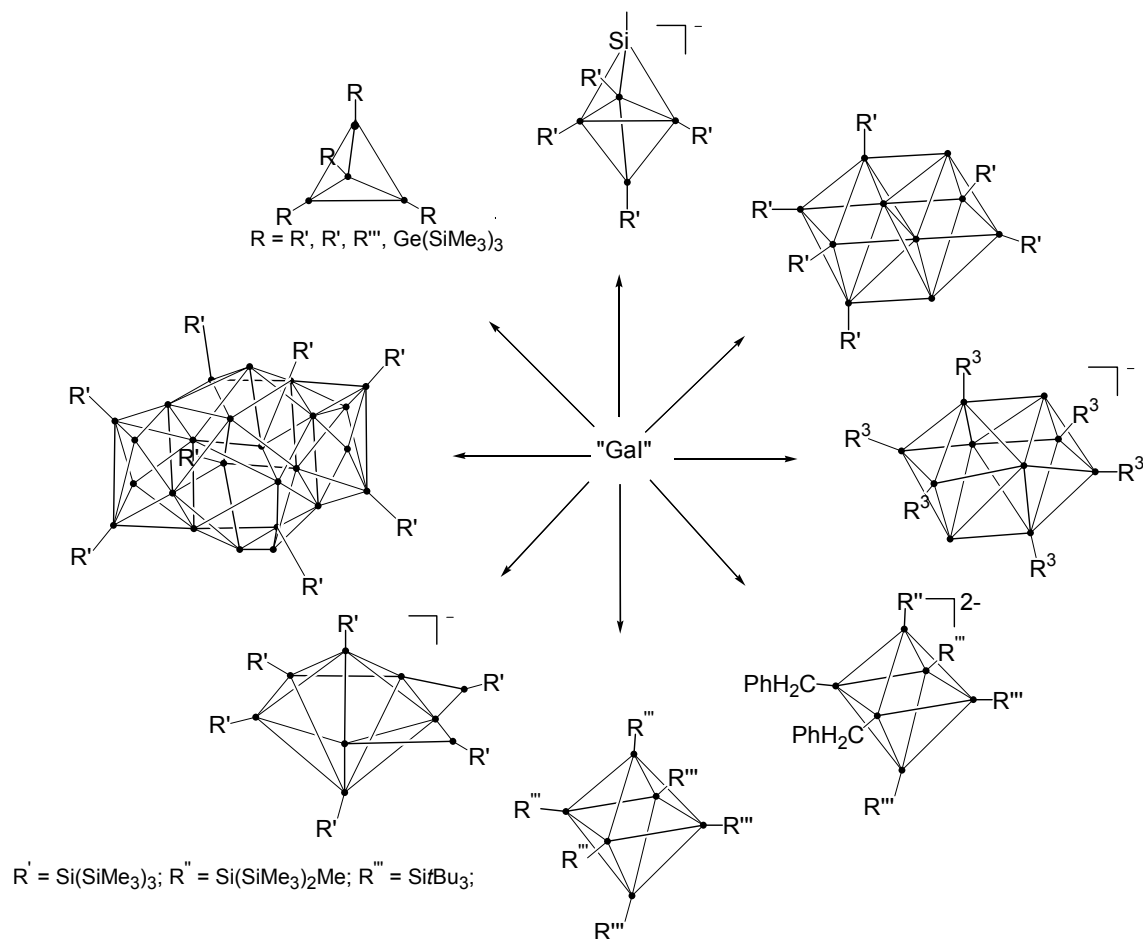
Für die Übersicht wurden bis Fertigstellung der Arbeit 89 Clusterverbindungen mit $[\text{Ga}_n\text{R}_m]^{x-}$ mit mindestens zwei Galliumatomen berücksichtigt. Kategorisiert man in neutrale und anionische Cluster liegen 54 Verbindung in neutraler Form, 35 hingegen in anionischer Form vor. Diagramm 1 zeigt das Verhältnis der neutralen und ionischen Clusterverbindung zur Gesamtclusteranzahl. Es können darüberhinaus 29 Cluster als metalloid eingestuft werden. Die Cluster mit einer Galliumanzahl von 8, gleich gefolgt von 10 treten am häufigsten auf.

Die Galliumcluster werden durch sterisch anspruchsvolle Reste stabilisiert. Die für Boran geltenden Abzählregeln (Wade-Mingos-Regeln)⁷⁴ können nicht nur auf die boranähnlichen Cluster übertragen werden, sondern werden so erweitert, dass sie für kleinere metalloide Cluster anwendbar sind. Zusätzliche Konzepte, wie das Jellium-Model wurden entwickelt, um größere Clusterverbindungen zu beschreiben. Die großen metalloiden Galliumcluster spiegeln dabei oft strukturelle und geometrische Eigenheiten im atomaren Aufbau des Metalls in der Elementform wider.¹⁴

Neben der Oxidationszahl des Galliums kann auch die Zahl der Galliumatome und deren Verknüpfung im Vergleich zum reinen Metall herangezogen werden. Trotzdem steht ein befriedigendes Ordnungsprinzip zur Beschreibung der Galliumcluster, wie es bei den Boranen gefunden wird, noch aus.

Die metalloiden Galliumcluster mit einer Galliumatomanzahl $n > 26$ konnten bislang nur ausgehend von einer metastabilen GaCl-Lösung hergestellt werden.

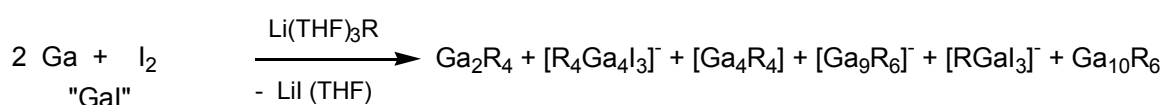
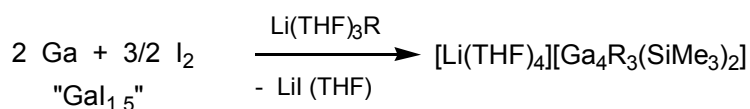
Andere Synthesewege zu metalloiden Clustern, wie z.B. dem Ga₂₆-Cluster, führen über „Gal“⁹. Durch Reaktionen von „Gal“ mit sterisch anspruchsvollen Nucleophilen wie z.B. Li(THF)₃Si(SiMe₃)₃ können eine ganze Reihe unterschiedlicher Cluster mit einer großen Strukturvielfalt erhalten werden. Einige solcher Strukturtypen von Galliumclustern sind beispielhaft in Schema 2 dargestellt.



Schema 2: Beispiele von Galliumclusterverbindungen ausgehend von „Gal“.

Im Gegensatz zu den metastabilen GaX-Lösungen liegt bei „Gal“, wie eingangs erwähnt, eine Unlöslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln vor, die auf eine fundamental andere chemische Zusammensetzung des „Gal“ hinweist. Umsetzungen können daher nur in heterogener Reaktionsführung erfolgen. Dies führt dazu, dass die Ausbeuten oft recht gering sind und meist Gemische verschiedener Verbindungen erhalten werden.

Bedingt durch die heterogene Reaktionsführung und das Vorliegen des „Gal“ als nichtdaltonische Verbindung hängt das Produktspektrum in der Clustersynthese stark von den Randbedingungen ab. Allein durch leichte Veränderungen der stöchiometrischen Zusammensetzung von „Gal“, werden unterschiedlichste Produkte erhalten (Gleichung 4).^{62,75}



Gleichung 4: Reaktion von elementarem Gallium mit Iod in unterschiedlich-stöchiometrischem Verhältnis zur Herstellung von Clustern (R = Si(SiMe₃)₃).

Bei der Einführung von neuen organischen Resten in der Clustersynthese müssen deshalb ausführliche Studien durchgeführt werden, um das gesamte Produktspektrum zu erfassen und die optimalen Bedingungen für die Clustersynthese zu ermitteln.

1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer Gallium(I)-verbindungen. Es sollen Untersuchungen der niedervalenten Galliumverbindungen in Lösung und im Festkörper erfolgen, sowie Studien zu deren Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen, Reduktions- und Oxidationsmitteln durchgeführt werden. Durch quantenchemische Rechnungen werden zum einen die synthetischen Ergebnisse bestätigt, zum anderen können die Bindungsverhältnisse und Ladungsverteilungen in diesen neuartigen Komplexen bestimmt werden. Nicht zuletzt wird die Eignung von neuen subvalenten Galliumverbindungen als Ausgangsstoffe in der Galliumclustersynthese beurteilt.

2 Subvalente Triflat-Verbindungen des Galliums

2.1 Einleitung

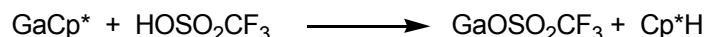
Subvalente Triflatsalze der Gruppe 13 sind sehr wenig untersucht. Außer den Triflatsalzen der Elemente in der Oxidationsstufe III,⁷⁶ wurde bislang nur Indium(I)triflat ausführlich beschrieben. Diese Verbindung ist durch vollständigen Umsatz von InCp^* mit Trifluormethansulfonsäure unter Freisetzung von Cp^*H erhältlich (Gleichung 5).⁷⁷ Die Syntheseroute stellt einen speziellen Fall zur Herstellung von Triflatverbindungen aus Metallsalzen mit schwachen Säuren dar (Austauschreaktion). Die direkte Umsetzung von Metallen der Gruppe 13 mit Trifluormethansulfonsäure führt lediglich zu Triflaten in der Oxidationsstufe +III.



Gleichung 5: Darstellung von InOTf ausgehend von InCp^* und Trifluormethansulfonsäure, $\text{Tf} = \text{SO}_2\text{CF}_3$.

InOTf ist ein in Toluol lösliches, stabiles Indiumsalz, das bereits erfolgreich als lösliches Indium(I)salz als Reaktant mit Nukleophilen eingesetzt wurde.³² Allerdings gelang es bislang nicht, die Verbindung in der Clustersynthese zu etablieren.

Eine entsprechende Syntheseroute wurde auch für die Synthese von GaOTf gewählt und soll im weiteren Verlauf vorgestellt werden. Es zeigt sich, dass die Reaktion von GaCp^* mit Trifluormethansulfonsäure nicht idealisiert gemäß Gleichung 6 zu GaOTf verläuft.



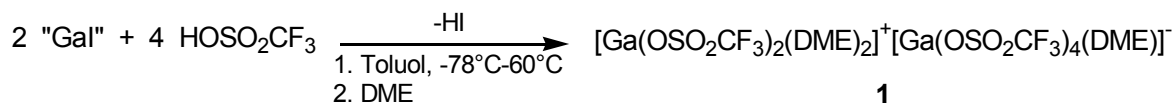
Gleichung 6: Idealisierte Gleichung zur Darstellung von GaOTf ($\text{Tf} = \text{SO}_2\text{CF}_3$).

Vielmehr wird ein Gemisch von unterschiedlichen Triflatverbindungen erhalten, das im Folgenden als „ GaOTf “ bezeichnet wird.

2.2 Synthese von Galliumtriflat

Zunächst wurden naheliegende Versuche unternommen subvalentes GaOTf direkt durch Umsetzung von „Gal“ mit Trifluormethansulfonsäure unter Freisetzung von Iodwasserstoff bzw. mit Silbertriflat unter Abspaltung von AgI zu erhalten (Gleichung 7). Die Reaktion erfolgte in Toluol. Es wurde ein weißer in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff erhalten. Versuch den Feststoff in THF zu lösen

fürten zu einer sofortigen Polymerisation des Lösungsmittels. Daher wurde DME als Lösungsmittel herangezogen.

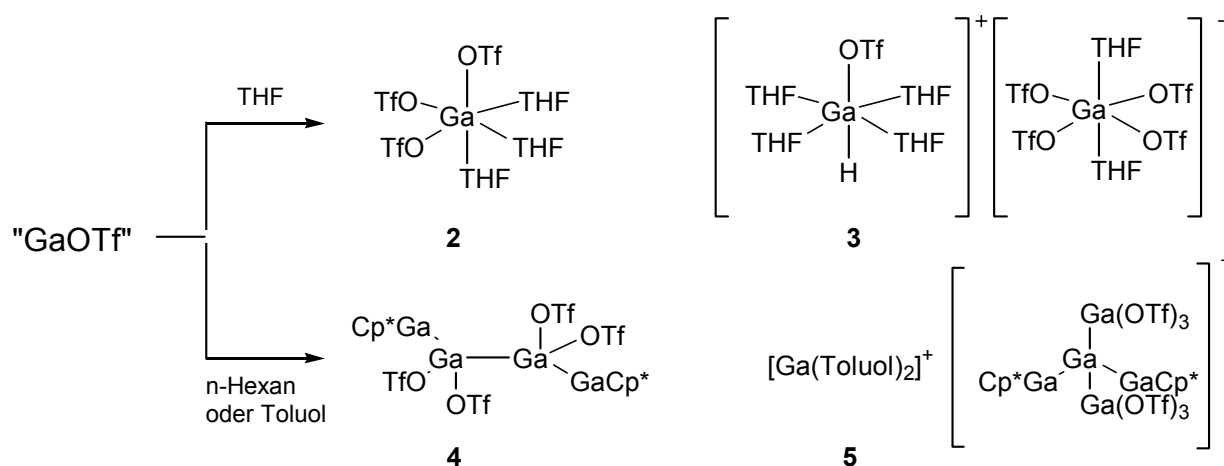


Gleichung 7: Umsetzung von „Gal“ mit Trifluormethansulfonsäure.

Es gelang die ionische Verbindung **1** aus DME zu isolieren und röntgenografisch zu charakterisieren. In Verbindung **1** liegen die Galliumatome formal in der Oxidationsstufe +III vor. Offensichtlich gelingt es jedoch nicht unter den gewählten Reaktionsbedingungen mittels einfacher Austauschreaktion der Säurereste subvalentes GaOTf zu erhalten. Monomeres GaOTf sollte – vergleichbar zu InOTf – in Toluol löslich sein.

Ein weiterer Ansatz für die Darstellung von subvalentem GaOTf war die Reaktion von GaCp* mit Trifluormethansulfonsäure. Die Versuche wurden in homogener Lösung und in stöchiometrischen Vorgaben der Reaktanden konzipiert.

Bei der Umsetzung von GaCp* mit Trifluormethansulfonsäure in n-Hexan im Molverhältnis 1:1 bildete sich ein gelblicher Niederschlag („GaOTf“). Der hellgelbe Feststoff ist in Toluol und THF löslich. Durch Kristallisation unter verschiedenen Bedingungen und Lösungsmittelvariationen konnten vier Komponenten des Gemisches röntgenografisch charakterisiert werden. Es handelt sich dabei um die Produkte **2-5** (Schema 3).



Schema 3: Darstellung der Kristallisationsprodukte **2-5** ausgehend von „GaOTf“ (Tf = SO₂CF₃).

Versuche, einen vollständigen Umsatz von GaCp* mit Trifluormethansulfonsäure im Überschuss (Verbindungen **4** und **5**) zu erzwingen, schlugen fehl. Es wird angenommen, dass intermediär gebildetes GaOTf mit Trifluormethansulfonsäure unter oxidativer Addition weitere Verbindungen in der Oxidationsstufe +III bildet (siehe Abschnitt 2.7).

Zu den Verbindungen **2-5** wurden quantenchemischen Rechnung durchgeführt. Zum einen konnten die Struktur bestätigt werden. Zum anderen konnten substanzspezifische Eigenschaften von **2** geklärt werden. Außerdem wurde eine mögliche Reaktion zur Bildung von **5** berechnet.

2.3 Charakterisierung von „GaOTf“

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Niederschlags bestätigt, dass noch Cp*-Reste vorhanden sind und entsprechend der Umsatz, trotz stöchiometrischen Einsatz der Trifluormethansulfonsäure, nicht vollständig war. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden einfache Signalsätze für Cp*-Reste beobachtet. Dies deutet auf eine Adduktbildung hin, wobei GaCp* als Donor unter Beibehalt der η^5 -Koordination des Cp*-Restes wirkt. Im ^{71}Ga -NMR-Spektrum wird dabei ein breites Signal bei $\delta = -689$ beobachtet. Dies ist im Unterschied zu GaCp*²⁹ um 40 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Im ^{19}F -NMR ist die Resonanz der Fluoratome der Triflatgruppe bei -77 ppm zu erkennen.

Theoretisch ergäbe sich bei vollständigem Umsatz zu GaOTf ein Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehalt von 5.49% bzw. 0.0%. Tatsächlich wurde ein viel höherer Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehalt von 22.58% bzw. 2.87% gefunden. Das deutet ebenfalls auf einen unvollständigen Umsatz hin, was im Einklang mit den Vorliegen von Verbindungen **4** und **5** im Reaktionsgemisch ist. Unter Annahme, dass nur **4** und **5** gebildet werden, ergibt sich eine durchschnittlichen Zusammensetzung, die den Komplexen **4** ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{Ga}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$; M: 1145.37 g/mol) bzw. **5** (ohne Lösungsmittel $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{F}_{18}\text{Ga}_6\text{O}_{18}\text{S}_6$; M: 1582.83 g/mol) Rechnung tragen soll. Es berechnet sich eine konstitutionelle Zusammensetzung des „GaOTf“ als $\text{Ga}_{2-3}(\text{OTf})_{2-3}(\text{Cp}^*)$ mit einem theoretischen Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehalt von 22.44% bzw. 2.27%, die den gefundenen Werten nahe kommen.

2.4 Kristallstrukturanalyse von Komponenten des „GaOTf“

Um die Zusammensetzung des Gemisches zu charakterisieren, wurden verschiedene Kristallisationsansätze unternommen. Der Feststoff kristallisiert aus unterschiedlichen Lösungsmitteln wie THF, THF/n-Pentan, Toluol/n-Hexan und Toluol. Bislang konnten vier Produkte $\text{Ga}(\text{OTf})_3 \cdot 3\text{THF}$ (**2**), $[\text{HGa}(\text{OTf})(\text{THF})_4][\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{THF})_2]$ (**3**), $[\text{GaCp}^*\text{Ga}(\text{OTf})_2\text{-Ga}(\text{OTf})_2\text{GaCp}^*]$ (**4**), $[\text{Ga}(\text{Toluol})_2]^+[\text{Ga}_5(\text{OTf})_6\text{Cp}^*_2]^-$ (**5**) gewonnen und röntgenografisch untersucht werden.

2.4.1 Kristallstruktur $[\text{Ga}(\text{OTf})_2(\text{DME})_2]^+[\text{Ga}(\text{OTf})_4\text{DME}]^-$ (**1**)

Die Verbindung **1** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 1). Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen. Die ionische Verbindung kristallisiert mit zwei Ionenpaaren in der asymmetrischen Einheit. Beide Ionenpaare haben sehr ähnliche Bindungsparameter. Daher wird hier nur ein unabhängiges Paar von **1** diskutiert.

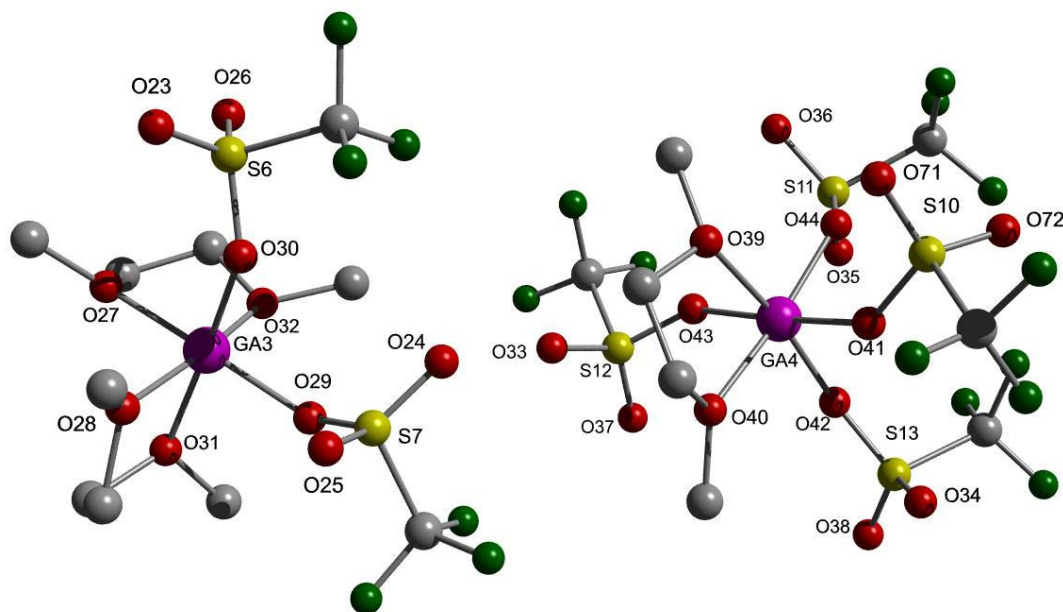


Abbildung 1: Ansicht des Ionenpaares **1**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(3)-O(29) 1.908(5), Ga(3)-O(30) 192.2(5), Ga(3)-O(28) 200.8(4), Ga(3)-O(31) 201.9(5), Ga(3)-O(27) 200.0(5), Ga(3)-O(32) 200.0(4), O(29)-S(7) 149.9(5), O(30)-S(6) 150.7(5), Ga(4)-O(43) 196.5(5), Ga(4)-O(41) 195.5(5), Ga(4)-O(44) 193.87(4), Ga(4)-O(42) 194.8(4), Ga(4)-O(40) 202.1(4), Ga(4)-O(39) 203.5(5), O(43)-S(12) 147.5(5), O(41)-S(10) 149.1(5), O(44)-S(11) 151.31(4); O(30)-Ga(3)-O(29) 192.3(3), O(27)-Ga(3)-O(32) 97.6(1), O(28)-Ga(3)-O(31) 81.3(1), O(39)-Ga(4)-O(40) 79.3(1), O(44)-Ga(4)-O(41) 89.9(1).

Im Kation ist das Galliumatom oktaedrisch von zwei Triflatresten und zwei DME Molekülen umgeben. Im Anion wird das Galliumatom sechsfach von vier Triflatresten und einem DME-Molekül koordiniert.

Die Gallium-Sauerstoff-Bindungsabstände der Triflatreste zum Gallium [$d_{\text{Ga-OTf}}$ (Kation): 190.8(5)-192.3(4) pm; $d_{\text{Ga-OTf}}$ (Anion): 194.3(4)-196.55(5) pm] sind wesentlich kürzer als die Gallium-Sauerstoff-Bindungsabstände der DME-Gruppen zum Gallium [$d_{\text{Ga-DME}}$ (Kation): 200.8(5), 201.9 (4) pm; $d_{\text{Ga-DME}}$ (Anion): 202.0(4)-203.5(4) pm]. Gleichzeitig liegen kürzere Gallium-Sauerstoff-Abstände zu den Triflatliganden im kationische Teil im Vergleich zum Anion vor, was der Erwartung entspricht.

Betrachtet man die drei Schwefel-Sauerstoff-Abstände in den jeweiligen Triflat-Gruppen liegt stets eine längere Schwefel-Sauerstoff-Bindung vor, wenn der Sauerstoff an das Gallium gebunden ist [$d_{\text{S-O(Ga)}}$ (Mittelwert): 150 pm]. Die nicht an Gallium gebundenen Sauerstoffatome weisen zum Schwefel einen durchschnittlichen kürzeren Abstand auf [$d_{\text{S=O}}$ (Mittelwert): 143 pm].

2.4.2 Kristallstruktur $[\text{Ga}(\text{OTf})_3(\text{THF})_3]$ (**2**)

Obwohl Galliumtriflat als Katalysator z.B. bei Friedel-Crafts-Alkylierungen⁷⁶ und für die Glykosierung von Glycopyranosylfluoriden⁷⁸ eingesetzt wurde, sind sonst bislang keine Kristallstrukturen bekannt.

Verbindung **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit $Z = 2$ (Abbildung 2). Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

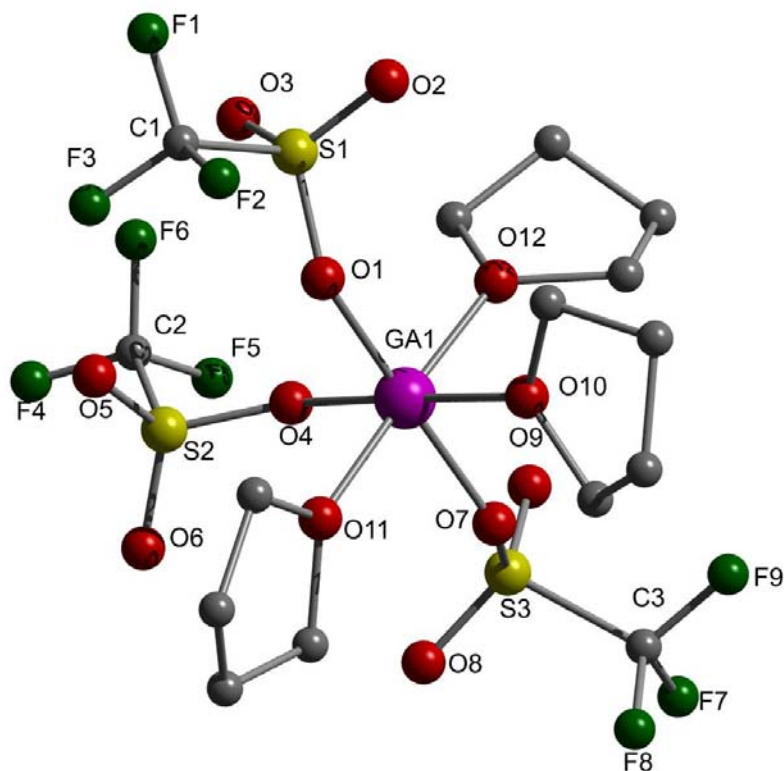


Abbildung 2: Ansicht eines Moleküls von **2**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-O(1) 193.2(4), Ga(1)-O(4) 194.2(4), Ga(1)-O(7) 196.0(4), Ga(1)-O(10) 201.0(4), Ga(1)-O(11) 200.4(4), Ga(1)-O(12) 199.6(4), S-O(Ga) 150.2(4), S-O(term.) 142.5(5)-144.8(5), O(1)-Ga(1)-O(4) 93.1(2), O(1)-Ga(1)-O(7) 175.2(2), O(4)-Ga(1)-O(10) 177.9(2), O(4)-Ga(1)-O(19) 92.4(2).

Das Galliumatom ist sechsfach von drei Triflatresten und drei THF-Molekülen in meridionaler Anordnung koordiniert.

Die Gallium-Sauerstoff-Abstände zu den Triflatresten [$d_{\text{Ga-OTf}}$ (Mittelwert): 194.3 pm] sind dabei erwartungsgemäß kürzer als zu den THF-Gruppen. EXAFS-Studien an solvatfreiem $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ ⁷⁹ ergaben Gallium-Sauerstoff-Abstände von 196 pm, also ähnlich denen in **2**. Vergleichbare Abstände findet man auch im Anion von **1**. Im dimeren $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\text{OTf})_2]_2$ ⁸⁰ mit verbrückenden Triflatresten und Koordinationszahl vier an den Galliumatomen, sind die Gallium-Sauerstoff-Abstände [$d_{\text{Ga-O}}$: 204.0(4) pm] um etwa 10 pm länger als in **2**. Im $[2,6-(\text{Me}_2\text{HNCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ga}(\text{H})(\text{OTf})_2]^+[(\text{OTf})]^{-81}$ sind die Gallium-Sauerstoff-Abstände denen in **2** vergleichbar.

Die Schwefel-Sauerstoff-Abstände zu den galliumgebundenen Sauerstoffatomen [$d_{\text{S-O(Ga)}}$: 150.1(4)-150.3(4) pm] sind im Vergleich zu den entsprechenden Schwefel-Sauerstoff-Abständen der endständigen Sauerstoffatome [$d_{\text{S=O}}$: 142.5(5)-144.8(5) pm] erwartungsgemäß verlängert. Eine ähnliche Situation findet man in $[2,6-(\text{Me}_2\text{HNCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ga}(\text{H})(\text{OTf})_2]^+[(\text{OTf})]^-$. Im Dimer $[\text{tBu}_2\text{GaO}_3\text{SCF}_3]_2$ sind die Schwefel-Sauerstoff-Abstände dagegen ausgeglichen.

2.4.3 Kristallstruktur [HGa(OTf)(THF)₄][Ga(OTf)₄(THF)₂] (3)

Die Verbindung **3** bildet Kristalle des triklinen Systems, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 3). Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen. Die ionische Verbindung kristallisiert zusammen mit einem halben Äquivalent THF, das fehlgeordnet vorliegt.

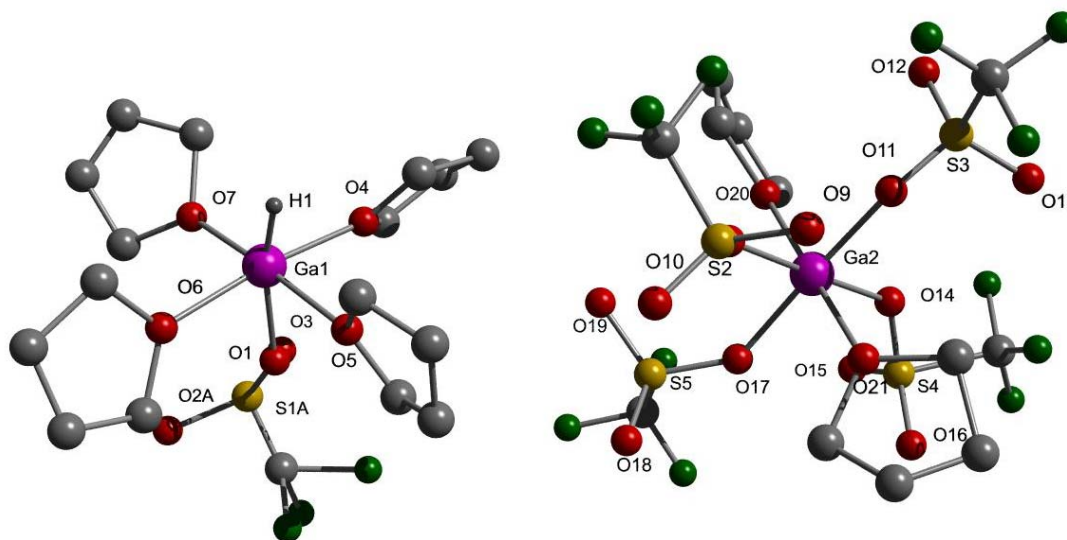


Abbildung 3: Molekülstruktur des Ionenpaares **3** a) Kation, b) Anion. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: a): Ga(1)-O(1) 192.4(7), Ga(1)-O(4) 207.0(9), Ga(1)-O(5) 209.2(7), Ga(1)-O(6) 207.3(8), Ga(1)-O(7) 204.5(13), S(1)-O(1) 146(1), S(1)-O(2) 149(2), S(1)-O(3) 150(1), Ga(1)-H(1) 133. b): Ga(2)-O(8) 194.7(8), Ga(2)-O(11) 195.5(9), Ga(2)-O(14) 194.0(7), Ga(2)-O(17) 198.8(9), Ga(2)-O(20) 194.7(9), Ga(2)-O(21) 198.8(9), S(2)-O(8) 147.6(8), S(2)-O(9) 145.7(12), S(2)-O(10) 140.5(10).

Im Kation ist das Galliumatom sechsfach quadratisch-bipyramidal koordiniert, wobei die vier Sauerstoffatome der THF-Moleküle die Äquatorebene aufspannen. An den Spitzen sitzen ein η^1 -gebundener Triflatrest und ein Wasserstoffatom. Die Gallium-Sauerstoff-Abstände zu den THF-Molekülen [$d_{\text{Ga-O(THF)}}$ (Mittelwert): 207 pm] sind deutlich länger als der Gallium-Sauerstoff-Abstand der Triflatgruppe [$d_{\text{Ga-OTf}}$: 192.4(7) pm]. Der O(1)-Ga(1)-H(1) Winkel [167.7°] weicht nur wenig von der Linearität ab. Die Bindungswinkel in der Ga(1)-O₄-Ebene liegen zwischen 83.5 und 97.2°. Die THF-Moleküle sind dabei um 48.5°-76.5° gegen die GaO₄-Ausgleichsebene geneigt. Die Schwefel-Sauerstoff-Abstände der fehlgeordneten Triflatgruppe sind innerhalb der Fehlergrenzen als ausgeglichen anzusehen. Der Gallium-Wasserstoff-Abstand (132 pm) liegt im üblichen Bereich, wie er auch in dem Komplex [2,6-(Me₂HNCH₂)₂C₆H₄Ga(H)(OTf)₂]⁺[(OTf)]⁻ vorliegt.⁸¹

Im Anion ist das Galliumatom von vier η^1 -gebundenen Triflatresten und zwei THF-Molekülen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die beiden THF-Moleküle sind dabei

trans-ständig. Die Gallium-Sauerstoff-Abstände [$d_{\text{Ga-OTf}}$: 194.7(9)-198.8(9) pm] der Triflat-Reste sind hier im Mittel nur unwesentlich kürzer als die der THF-Gruppen [$d_{\text{Ga-O(THF)}}$: 194.7(9), 198.6(9) pm]. Die Schwefel-Sauerstoff-Bindungen zu den Gallium gebundenen Sauerstoffatomen [$d_{\text{S-O(Ga)}}$ (Mittelwert): 143 pm] sind etwas länger als die terminalen Schwefel-Sauerstoff-Bindungen [$d_{\text{S=O}}$ (Mittelwert): 144 pm]. Die Schwefel-Sauerstoff-Abstände in den Triflat-Gruppen sind damit ausgeglichener als in **1** und **2**.

2.4.4 Kristallstruktur [GaCp*Ga(OTf)₂-Ga(OTf)₂GaCp*] (**4**)

Die Verbindung **4** bildet farblose Kristalle des orthorhombischen Systems, Raumgruppe *Pnmm* (Abbildung 4). Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen. Das Molekül ist über die Spiegelebene stark fehlgeordnet, so dass eine exakte Diskussion der Struktur erschwert wird.⁸²

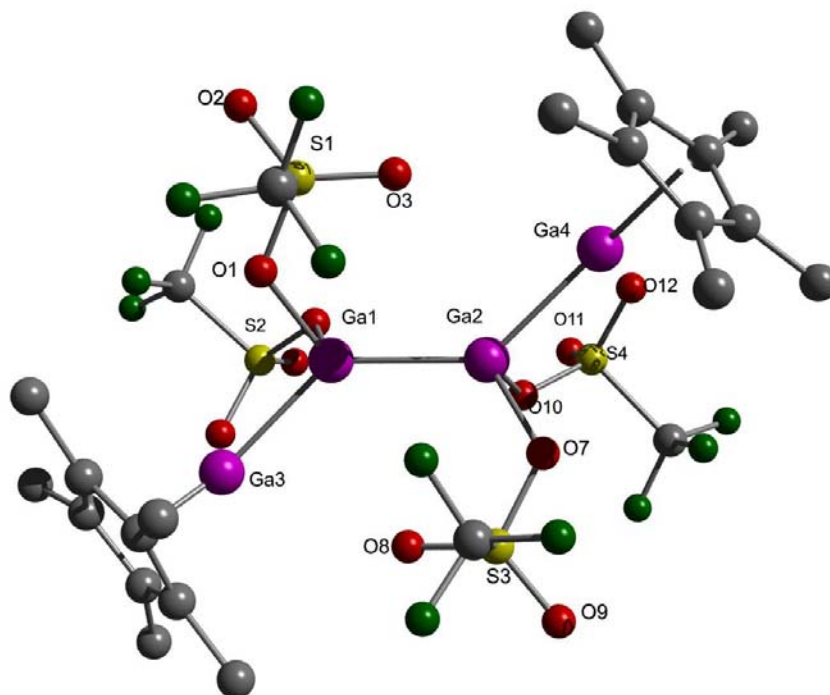


Abbildung 4: Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-Ga(2) 242.3(2), Ga(1)-Ga(3) 243.5(2), Ga(2)-Ga(4) 240.8(2), Ga(3)-Cp*Zentrum 181.9, Ga(4)-Cp*Zentrum 181.9, Ga(1)-O(1) 195.3(11), Ga(1)-O(4) 194.7(8), Ga(2)-O(8) 197.7(8), Ga(2)-O(11) 190.6, (12), Ga(3)-Ga(1)-Ga(2) 128.27(7), Ga(1)-Ga(2)-Ga(4) 130.46(6), O(1)-Ga(1)-O(4) 92.8(4), O(8)-Ga(2)-O(11) 92.3(4).

Die Verbindung **4** besitzt als zentrales Strukturelement eine gewinkelte Ga₄-Kette, wobei die terminalen Galliumatome η^5 -gebundene Cp*-Reste tragen, die beiden mittleren Galliumatome je zwei η^1 -gebundene Triflatgruppen [$d_{\text{Ga-OTf}}$ (Mittelwert): 195 pm]. Die Verbindung **4** kann somit als zweifaches Addukt von GaCp* an das Digallan Ga₂(OTf)₄ angesehen werden, entspricht also dem

1,4-Dioxanaddukt an Ga_2Cl_4 . Die Gallium-Gallium-Abstände [$d_{\text{Ga-Ga}}$: 242.3(2) pm] sind relativ kurz, verglichen mit den organyl- und alkoxy-substituierten Digallanen,⁸³ aber vergleichbar dem in $\text{Ga}_2\text{Cl}_4(1,4\text{-Dioxan})_2$ [$d_{\text{Ga-Ga}}$: 240.6 pm]. Der Gallium-Zentroid-Abstand zum Cp^* -Ring [$d_{\text{Ga-Z}(\text{Cp}^*)}$: 185 pm] ist in **4** um 20 pm kürzer als in GaCp^* .²⁹

2.4.5 Kristallstruktur $[\text{Ga}(\text{Toluol})_2]^+[\text{Ga}_5(\text{OTf})_6\text{Cp}^*_2]^-$ (**5**)

Die Verbindung **5** bildet farblose Kristalle des monoklinen Systems, Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 5). Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

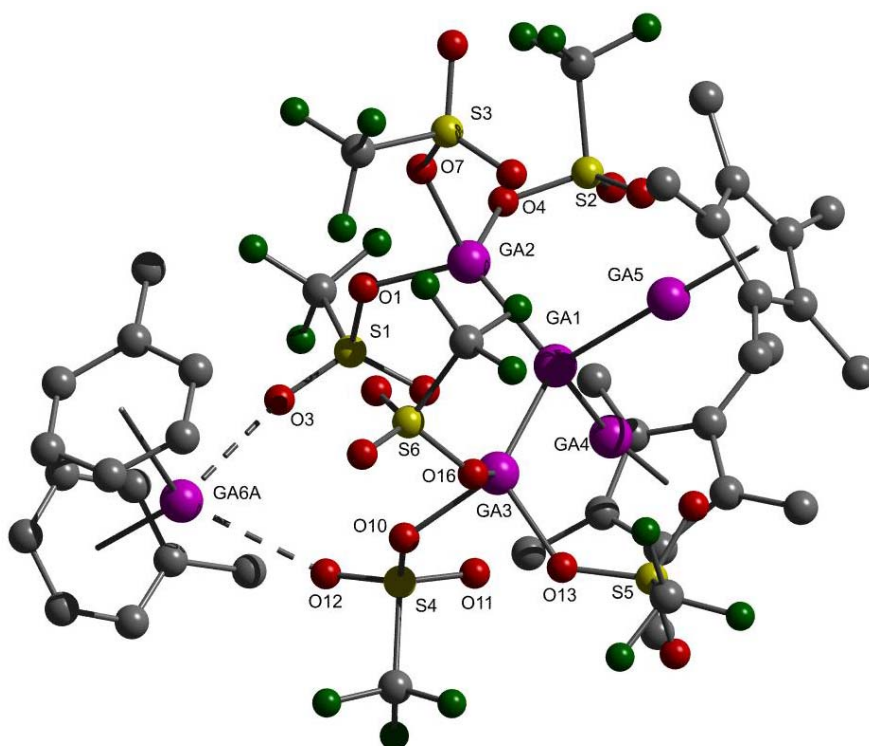


Abbildung 5: Molekülstruktur von **5**. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-Ga(3) 242.5(1), Ga(1)-Ga(2) 242.6(1), Ga(1)-Ga(5) 244.1(1), Ga(1)-Ga(4) 245.7(1), Ga(2)-O(7) 192.2(5), Ga(2)-O(1) 193.9(5), Ga(2)-O(4) 194.3(6), Ga(3)-O(13) 194.7(7), Ga(3)-O(16) 196.3(11), Ga(3)-O(19) 196.2(7), S(1)-O(2) 143.0(6), S(1)-O(3) 144.6(6), S(1)-O(3) 144.6(6), S(1)-O(1) 149.3(5), S(1)-C(1) 181.6(1), Ga(3)-Ga(1)-Ga(2) 120.17(5), Ga(3)-Ga(1)-Ga(5) 112.15(5), Ga(2)-Ga(1)-Ga(5) 109.22(5), Ga(3)-Ga(1)-Ga(4) 104.12(5), Ga(2)-Ga(1)-Ga(4) 103.96(5), Ga(5)-Ga(1)-Ga(4) 107.11(5), O(7)-Ga(2)-Ga(1) 128.64(17), O(1)-Ga(2)-Ga(1) 121.68(17), O(4)-Ga(2)-Ga(1) 120.41(18).

Das Kation der ionischen Hexagallium-Verbindung **5** ist ein Gallium(I)ion, das von zwei Toluol-Molekülen jeweils η^6 -artig koordiniert wird [$d_{\text{Ga-C}}$: 305.1-318 pm]. Der Abstand Gallium-Zentroid beträgt 277.5 bzw. 279.0 pm. Dies ist ähnlich zu Gallium(I)aren-Komplexen wie Verbindung $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$

[$d_{\text{Ga-Ring}} = 276.4, 292.9 \text{ pm}$].⁸⁴ Die Ebenen der Toluol-Moleküle sind um 126° gegeneinander geneigt, was auf zusätzliche Wechselwirkungen des Galliumkations mit den Triflat-Gruppen des Anions hindeutet. Die kürzesten Abstände sind zu zwei Sauerstoffatomen zweier Triflat-Gruppen [$d_{\text{Ga(6)-O(3)}}: 263.3 \text{ pm}$, $d_{\text{Ga(6)-O(12)}}: 267.1 \text{ pm}$]. Das Anion von **5** besitzt ein Gerüst aus fünf Galliumatomen. Das zentrale Atom Ga(1) ist dabei verzerrt tetraedrisch [Winkel Ga-Ga(1)-Ga $103.96(5)$ - $120.17(5)^\circ$] von vier weiteren Galliumatomen umgeben. Zwei dieser Metallatome tragen je einen η^5 -Cp*-Rest, die anderen je drei Triflat-Reste. Die Gallium-Kohlenstoff-Abstände im GaCp*-Teil betragen zwischen 220.3 und 224.7 pm, was einem Gallium-Zentroid-Abstand von 187 pm entspricht. Dies ist sehr ähnlich wie in **4** beobachtet und wiederum deutlich kürzer als in GaCp*. Die Verkürzung des Gallium-Zentroid-Abstandes durch Anbindung von GaCp* an eine Lewis-Säure wurde z.B. auch bei Cp*Ga \rightarrow B(C₆F₅)₃ [$d_{\text{Ga-Z(Cp*)}}: 186.5 \text{ pm}$]⁸⁵ und Cp*GaFe(CO)₄ [$d_{\text{Ga-Z(Cp*)}}: 186.4 \text{ pm}$]⁸⁶ beobachtet. Die Bindung der Cp*Ga-Einheiten an das zentrale Galliumatom Ga(1) ist dabei etwas länger [$d_{\text{Ga-Ga}}: 244.1(1), 245.8(1) \text{ pm}$] als die der (OTf)₃Ga-Einheiten [$d_{\text{Ga-Ga}}: 242.5(1), 242.6(1) \text{ pm}$]. Das ist vergleichbar mit dem Gallium-Gallium-Abstand in Cp*GaGaI₂Cp* [$d_{\text{Ga-Ga}}: 243.8$], dem Zwischenprodukt der GaCp*-Synthese.⁸⁶ Auch dort ist der Gallium-Zentroid Abstand kürzer als in GaCp*.

2.5 Quantenchemische Berechnungen zu Komponenten des "GaOTf"

Das Kation von **3** wurde mit RI-DFT-Methoden (Basis: def-SVP, Funktional: BP86)^{87,88} geometrieoptimiert (**3R**, Abbildung 6). Die wichtigsten Bindungen sind außer der Ga-OTf-Bindung etwas länger als im Kristall. Die Ladungsverteilung nach Mulliken ($\delta_{\text{H(1)}} = -0.15$, $\delta_{\text{Ga(1)}} = +1.32$) legt eine Interpretation als ionensepariertes Ga₂(OTf)₅(H) mit Galliumatomen der Oxidationsstufe +III und hydridischem Wasserstoffatom nahe und steht gegen ein protoniertes Gallium(I)triflat.

Die Struktur von **4** wurde mit RI-DFT-Methoden (Basis: def-SVP, Funktional: BP86) geometrieoptimiert (**4R**)

Abbildung 7). Die Ergebnisse der Rechnungen bestätigen diese Struktur.

Die Gallium-Gallium-Bindungen sind alle nahezu gleich lang. Die Gallium-Kohlenstoff(Cp*)-Abstände sind im Mittel mit 230 pm etwas länger als in der Kristallstrukturanalyse gefunden, der Gallium-Zentroid-Abstand [$d_{\text{Ga-Z(Cp*)}}: 195.9 \text{ pm}$] ist aber deutlich kürzer als im GaCp*. Dies ist eine Folge davon, dass das freie

Elektronenpaar am Gallium des GaCp^* in **4** in eine Gallium-Gallium-Bindung involviert ist. Die Gallium-Sauerstoff-Abstände in **4R** [$d_{\text{Ga-O}}$ (Mittelwert): 197.5 pm] sind länger als für das Kation **3R** berechnet, die Schwefel-Sauerstoff-Abstände sind aber sehr ähnlich. Die Ga-Ga-Ga Bindungswinkel betragen um 130° und sind somit gegenüber einem Tetraederwinkel stark aufgeweitet. Entsprechend klein sind die O-Ga-O Winkel (92.8°).

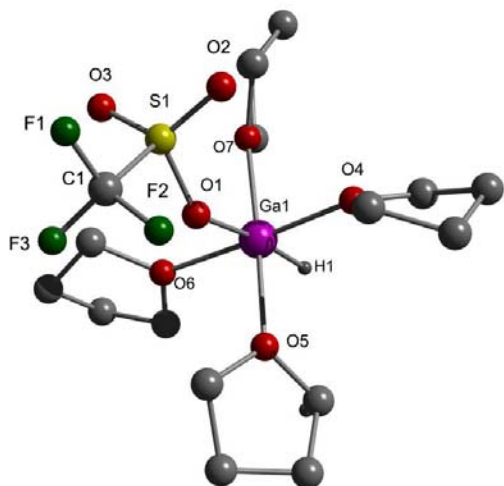


Abbildung 6: Berechnete Struktur des Kations aus **3R** mit RI-DFT (BP86, defSVP). Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] Ga(1)-O(1) 191.1, Ga(1)-O(THF) 213.5-217.6, Ga(1)-H(1) 157.9, S-O(1) 158.5, S-O(2) 147.5, S-O(3) 147.8.

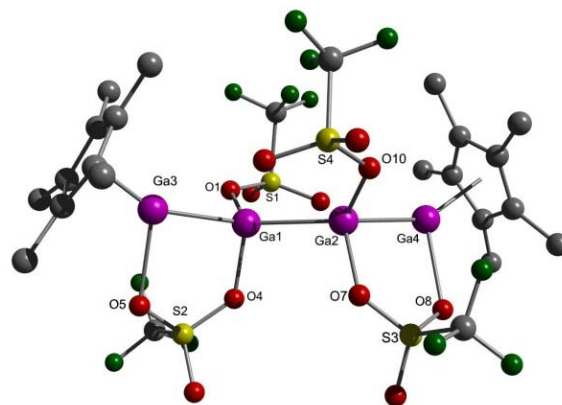
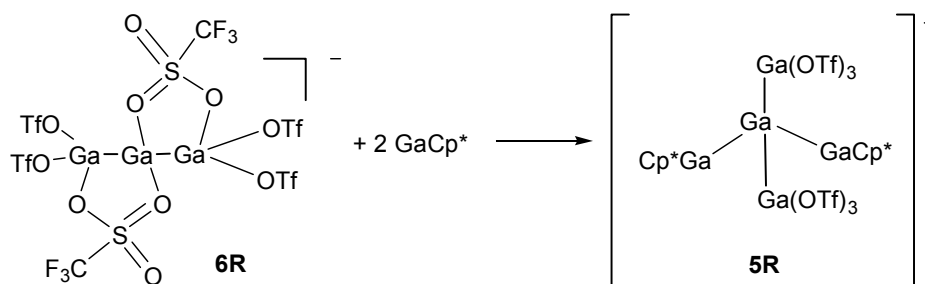


Abbildung 7: Berechnete Struktur von **4R** mit RI-DFT-Rechnung. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]. Ga(1)-Ga(2) 245.8, Ga(1)-Ga(3) 246.4, Ga(2)-Ga(4) 246.6, Ga-C 217.6 – 243.6, Ga(3)-Cp*_{Zentrum} 194.8, Ga(4)-Cp*_{Zentrum} 196.0, Ga(1)-O(1) 195.9, Ga(1)-O(4) 199.1, S(1)-O(1) 157.4, S(1)-O(2) 146.7, S(1)-O(3) 148.7, S(2)-O(4) 155.8, S(2)-O(5) 151.2, S(2)-O(6) 146.3; Ga(3)-Ga(1)-Ga(2) 135.8, Ga(1)-Ga(2)-Ga(4) 134.2, O(1)-Ga(1)-O(4) 98.7, O(7)-Ga(2)-O(10) 98.5, O(1)-Ga(1)-Ga(3) 97.3, O(1)-Ga(1)-Ga(2) 117.2, O(4)-Ga(1)-Ga(3) 96.0, O(4)-Ga(1)-Ga(2) 104.4.

Um ein Verständnis zur Bildung des Anions $[\text{Ga}_5(\text{OTf})_6\text{Cp}^*_2]^-$ in **5** aufzubauen, wurden eine hypothetische Modellreaktion angenommen (Gleichung 8). Dabei wird von einer Adduktbildung von GaCp^* an das Triflatoderivat $[(\text{TfO})_3\text{GaGaGa}(\text{OTf})_3]^-$ ausgegangen. Trigalliumverbindungen des Typs $[\text{R}_3\text{GaGaGaR}_3]^-$ ($\text{R} = \text{GePh}_3$) wurden bereits früher beschrieben, so dass deren prinzipielle Existenz vorausgesetzt werden kann.⁸⁹



Gleichung 8: RI-DFT berechnete Reaktion zur Darstellung von **5R**.

Es wurden also zunächst RI-DFT Berechnungen (Basis: def-SVP, Funktional: BP86) für das entsprechende Triflatoderivat $[(\text{TfO})_3\text{GaGaGa}(\text{OTf})_3]^-$ (**6R**, Abbildung 8) durchgeführt. Die Verbindung **6R** besitzt eine leicht abgewinkelte Ga_3 -Kette ($\text{Ga-Ga-Ga } 157.8^\circ$) mit relativ kurzen Gallium-Gallium-Bindungen (244.5 pm), wobei zwei der sechs Triflatreste je eine Gallium-Gallium-Bindung überbrücken. Die beiden resultierenden $\text{Ga}_2\text{O}_2\text{S}$ -Ringe stehen dabei nahezu orthogonal zueinander. Mit zwei Äquivalenten GaCp^* wird in exothermer Reaktion ($\Delta E_{\text{elektr.}} = -111 \text{ kJ mol}^{-1}$) die Struktur **5R** ausgebildet, also zwei Gallium-Sauerstoff-Bindungen durch zwei Gallium-Gallium-Bindungen ersetzt.

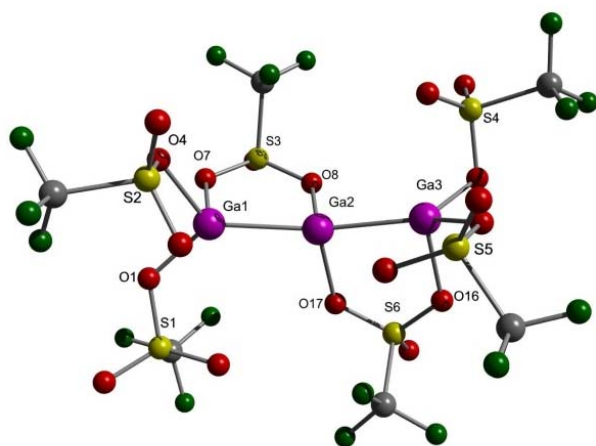


Abbildung 8: Berechnete Struktur (RI-DFT, BP86, def-SVP) des Trigallanats $[(\text{TfO})_6\text{Ga}_3]^{6-}$, **6R**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Ga(1)-Ga(2) 245.0, Ga(2)-Ga(3) 243.9, Ga(1)-O(1) 190.8, Ga(1)-O(4) 195.6, Ga(1)-O(7) 208.3, Ga(2)-O(8) 205.8, Ga(2)-O(17) 204.3, S(1)-O(1) 158.9, S(1)-O(2,3) 147.0, S(3)-O(7) 153.0, S(3)-O(8) 154.1, S(3)-O(9) 146.2, Ga(1)-Ga(2)-Ga(3) 157.8.

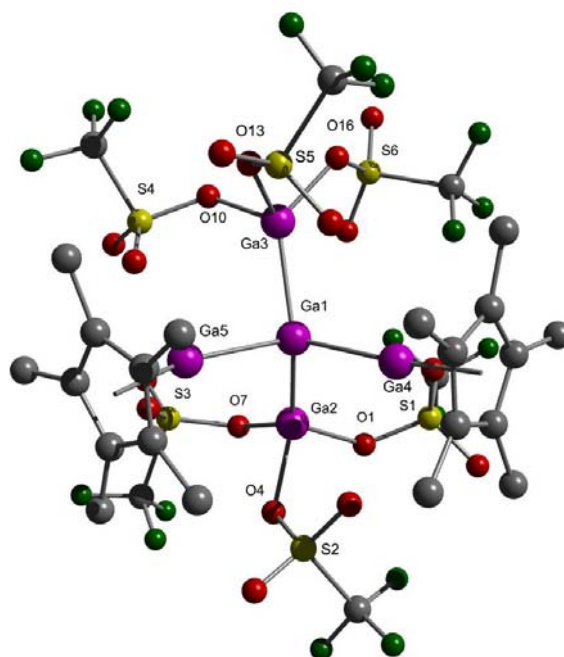
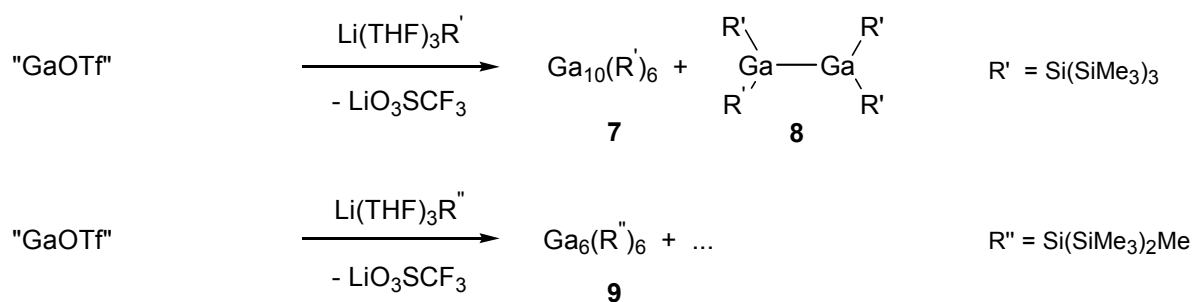


Abbildung 9: Berechnete Struktur (RI-DFT, BP86, def-SVP) des Pentagalliumkations **5R**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-Ga(2) 246.2, Ga(1)-Ga(3) 246.9, Ga(1)-Ga(4) 253.0, Ga(1)-Ga(5) 253.7, Ga(2)-O 193.9, 195.9, 199.1, Ga(3)-O 193.7, 196.1, 198.8, Ga(4)-Cp*_{Zentrum} 195.5, Ga(5)-Cp*_{Zentrum} 196.3.

Die nach RI-DFT berechnete Struktur des Anions (Abbildung 9) **5R** zeigt dabei eine leichte Verlängerung der Bindungen in der ehemaligen Ga_3 -Einheit an ($d_{\text{Ga-Ga}} = 246.6$ pm). Der Ga-Ga-Ga Winkel wird dabei von 157° auf 128° verkleinert. Die Triflatreste sind nun alle η^1 -gebunden [$d_{\text{Ga-O}} = 193.9\text{-}199.1$ pm].

2.6 „GaOTf“ als Ausgangssubstanz für Cluster

Auf Grund der Löslichkeit von „GaOTf“ in Toluol kann eine Umsetzung mit nukleophilen Agenzien, wie $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}$ (Gleichung 9) in homogener Reaktionsführung erfolgen.

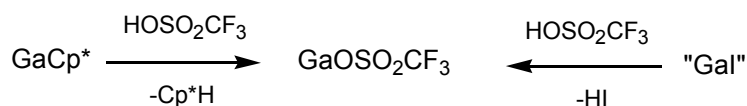


Gleichung 9: Umsetzung von „GaOTf“ mit Lithiumsilaniden zur Darstellung von **7-9**.

Bei der Reaktion von „GaOTf“ mit $\text{Li(THF)}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ in Toluol bildete sich der Ga_{10} -Cluster $[\text{Ga}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$ (**7**) sowie das Digallan $[\text{Ga}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ (**8**). Im Idealfall sollten sich pro Mol **7** zwei Mol Digallan bilden. Die Bildung von elementarem Gallium während der Reaktion deutet auf einen komplexeren Reaktionsverlauf hin. Weitere Galliumcluster, wie sie bei der Reaktion von „Gal“ mit $\text{Li(THF)}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ entstehen, konnten jedoch nicht beobachtet werden (Gleichung 4). In einer analogen Reaktion von „GaOTf“ mit $\text{Li(THF)}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}$ ⁹⁰ (Gleichung 9) wurde der Cluster $[\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}_6]$ (**9**) isoliert. Der Cluster **9** wurde ebenfalls schon durch die Umsetzung von „Gal“ mit $\text{Li(THF)}_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}$ dargestellt.⁵³

2.7 Diskussion zur Herstellung von „GaOTf“

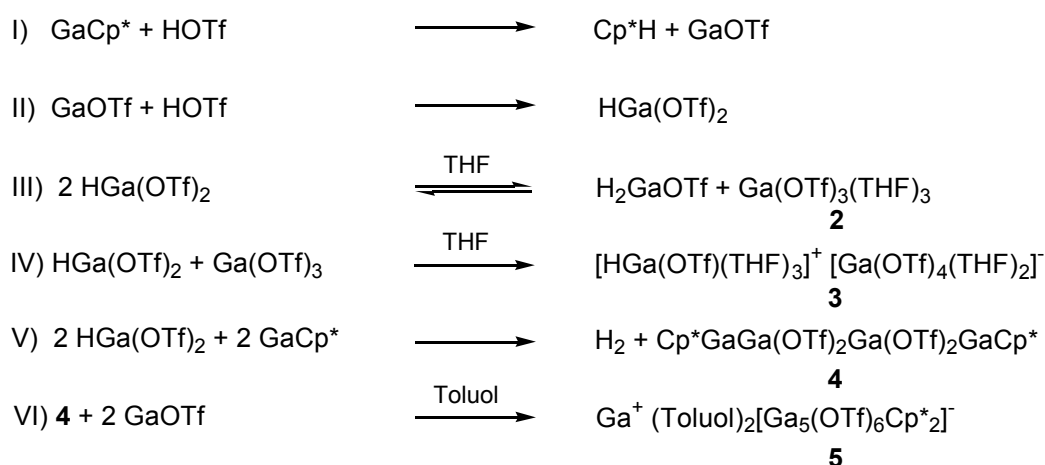
Zur Herstellung von Gallium(I)triflaten wurde zwei Synthesestrategien verfolgt, wobei einerseits von „Gal“ andererseits von GaCp^* ausgehend durch Freisetzung der korrespondierenden Säuren Iodwasserstoff bzw. Pentamethylcyclopentadien mittels Trifluormethansulfonsäure GaOTf erhalten werden sollte.



Schema 4: Synthesestrategien zur Herstellung von GaOTf.

Es zeigt sich, dass bei der Reaktion von „Gal“ mit Trifluormethansulfonsäure unter vollständiger Oxidation des Galliums die ionische Verbindung $[\text{Ga}(\text{OTf})_2(\text{DME})_2]^+[\text{Ga}(\text{OTf})_4\text{DME}]^-$ (**1**) erhalten wurde. Die Reaktion von GaCp^* mit Trifluormethansulfonsäure verläuft unter teilweiser Protolyse zu einem Gemisch von Galliumtriflaten verschiedener Oxidationsstufen. Die Erkenntnisse aus den analytischen Daten und Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass durch die Reaktion

von GaCp^* mit Trifluormethansulfonsäure eine Mischung teils subvalenter Galliumtriflate entsteht. Obwohl alle isolierten Produkte **2-5** auf Redoxreaktionen beruhen, wurde eine Abscheidung von elementarem Gallium während der Reaktion nicht beobachtet. Über den Reaktionsablauf kann nur spekuliert werden. Unter Berücksichtigung der erhaltenen Verbindungen und den bekannten Reaktionen von Gallium-Halogeniden kann ein Reaktionsablauf wie in Schema 5 vorgeschlagen werden



Schema 5: Mögliche Reaktionsfolge von GaCp^* mit Trifluormethansulfonsäure ($\text{Tf} = \text{SO}_2\text{CF}_3$).

GaCp^* wirkt zum Teil als Lewis-Base gegenüber den aciden Galliumtriflaten.

Eine ebenfalls unvollständig ablaufende Protolyse von GaCp^* erfolgt mit $[\text{HOEt}_2][\text{B}(\text{Aryl})_4]$ [$\text{Aryl} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$]⁹¹, wobei hier mit dem schwach koordinierenden Anion $[\text{B}(\text{Aryl})_4]^-$ ein inverser Doppeldeckerkomplex $[\text{GaCp}^*\text{Ga}]^+$ gebildet wird. Mit dem besser koordinierenden Triflation werden hingegen Verbindungen ausgebildet, bei denen GaCp^* über das freie Elektronenpaar des Galliumatoms als Donor fungiert.

Vergleicht man die gebildeten Triflate mit entsprechenden Halogeniden des Galliums, wird bei den dreiwertigen Verbindungen **1**, **2** und **3** eine Bevorzugung der Koordinationszahl sechs beobachtet. GaCl_3 bildet mit THF oder 1,4-Dioxan dagegen in der Regel Addukte der Koordinationszahl vier⁹² oder fünf⁹³.

Löst man „ GaOTf “ in reinem THF, kristallisiert das bekannte $\text{Ga(OTf)}_3 \cdot 3\text{THF}$ (**2**).⁷⁹ Gallium liegt hier in der Oxidationsstufe +III vor. An dieser Stelle kann nicht entschieden werden, ob das Ga(III) -Salz durch Disproportionierung, initiiert durch THF, gebildet wurde oder bereits vorlag. Ein metallischer Niederschlag, wie er beim Lösen von „ Ga “ in THF gefunden wird, war nicht sichtbar.

Wird der Feststoff in THF gelöst und mit n-Pentan überschichtet, konnten im Gegensatz zu **2** Kristalle eines komplexen Galliumsalzes $[\text{HGa}(\text{OTf})(\text{THF})_4]^+[\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{THF})_2]^-$ (**3**) isoliert werden. Wie in **2** liegt auch in **3** Gallium in der Oxidationszahl +III vor. Neben dem Hydrido-trifluormethansulfonat-Gallium(III)-Kation wird das Tetra-(trifluormethansulfonato)gallium(III)-Anion jeweils mit koordinierten Solventmolekülen erhalten. Die Verbindung **3** kann durch oxidative Addition der OH-Bindung der Säure an Gallium gedeutet werden.

Im Unterschied zu den Kristallisaten aus THF-haltigen Lösungen konnten aus unpolaren Lösungsmitteln Galliumverbindungen in niederen Oxidationsstufen erhalten werden. Aus dem Lösungsmittelgemisch Toluol/n-Hexan konnte das Tetragallan $[\text{GaCp}^*\text{Ga}(\text{OTf})_2\text{-Ga}(\text{OTf})_2\text{GaCp}^*]$ (**4**) isoliert werden. Hier liegt Gallium formal in der Oxidationsstufe +I und +II vor. Diese Verbindung kann als Digallan, stabilisiert durch zwei GaCp^* -Einheiten, gedeutet werden und ist strukturell mit den bekannten Digallanhalogeniden vergleichbar. In Abbildung 10 wird die Ähnlichkeit der beiden Moleküle verdeutlicht. Die beiden Galliumatome in der Oxidationsstufe +II werden jeweils durch Donoren stabilisiert.

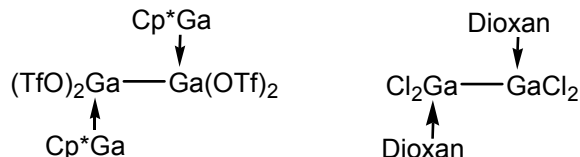


Abbildung 10: Gegenüberstellung von $[\text{GaCp}^*\text{Ga}(\text{OTf})_2\text{-Ga}(\text{OTf})_2\text{GaCp}^*]$ (**4**) und $[(1,4\text{-Dioxan})\text{GaCl}_2\text{-GaCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$.

Aus Toluol konnte die ionische Verbindung $[\text{Ga}(\text{Toluol})_2]^+[\text{Ga}_5(\text{OTf})_6(\text{Cp}^*)_2]^-$ (**5**) isoliert werden. In dem Komplex findet man Oxidationsstufen des Galliums von 0 bis +II. Das Anion von Verbindung **5** weist gewisse strukturelle Ähnlichkeiten mit Subhalogeniden $\text{Ga}_5\text{X}_7(\text{Do})_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Do} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$)⁵² auf, die aus metastabilen GaX -Lösungen⁸ kristallisiert werden konnten. Um die strukturelle Beziehung zwischen Verbindung **5** und den donorstabilisiertem Galliumsubchlorid zu verdeutlichen, werden die Strukturen in Abbildung 11 gegenübergestellt.

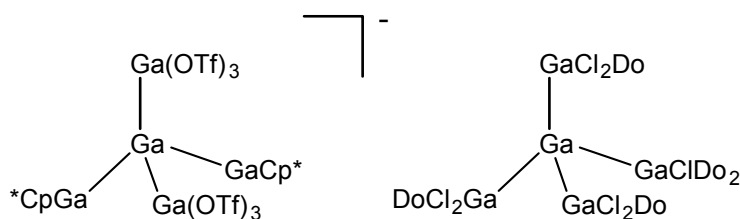


Abbildung 11: Gegenüberstellung des Anions von **5** mit dem donorstabilisierten Galliumsubchlorid.

In beiden Komplexen ist jeweils ein zentrales Galliumatom (Oxidationsstufe 0) verzerrt tetraedrisch von vier Galliumzentren umgeben. Vergleicht man die beiden Komplexe miteinander, so wird im Anion von **5** das Zentralmetallatom von zwei Ga(III)- und zwei Ga(I)-Liganden umgeben. Andererseits liegen im Subchlorid drei Ga(II)- und ein Ga(I)-Ligand vor. Formal liegt in beiden Komplexen Gallium in der durchschnittlichen Oxidationsstufen 1.4 vor. Die Verbindung **5**, als Galliumsalz eines ionischen Pentagalliumkations, besitzt in der Gallium-Halogenidchemie bislang keine vergleichbares Analogon. Man könnte **5** wie **4** als zweifaches Addukt von GaCp* an ein Oligogallan(at) auffassen, hier ein Trigallanat $[R_3Ga-Ga-GaR_3]^-$ (R = OTf).

Ähnlich wie sonochemisch hergestelltes Galliumsubiodid „Gal“ ist das „GaOTf“ als Quelle für Galliumcluster nutzbar. Ein großer Vorteil zum unlöslichen „Gal“ besteht sicherlich in der Möglichkeit einer homogenen Reaktionsführung.

In einem größeren Zusammenhang gesehen zeigen sich die spezifischen Eigenheiten von korrespondierenden Gallium(I). bzw. Indium(I)salzen. So werden für Indium jeweils definierte Verbindungen als Halogenide und Trifalt isoliert. Gallium hingegen zeigt sowohl für „Gal“ als auch für „GaOTf“ eine nichtdaltonischen Zusammensetzung.

2.8 Zusammenfassung

Der synthetische Zugang zu subvalentem „GaOTf“ gelingt ausgehend von GaCp* und Trifluormethansulfonsäure in n-Hexan. Der Versuch durch Freisetzung von Iodwasserstoff aus „Gal“ und Trifluormethansulfonsäure GaOTf zu erhalten führt nicht zum Ziel. Es wird nach Kristallisation aus DME die Verbindung $[Ga(OTf)_2(DME)_2]^+[Ga(OTf)_4DME]^-$ (**1**) erhalten.

Je nach Kristallisationsbedingungen zur Charakterisierung des „GaOTf“ werden einerseits komplexe Verbindungen mit Gallium in der Oxidationsstufe $< +III$ oder in aprotisch polaren Lösungsmitteln Gallium(III)triflatverbindungen isoliert.

Es konnten auf diese Weise aus dem Gemisch des hellgelben „GaOTf“ die vier Verbindungen $[\text{Ga}(\text{OTf})_3(\text{THF})_3]$ (**2**), $[\text{HGa}(\text{OTf})(\text{THF})_4][\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{THF})_2]$ (**3**), $[\text{GaCp}^*\text{Ga}(\text{OTf})_2\text{-Ga}(\text{OTf})_2\text{GaCp}^*]$ (**4**), $[\text{Ga}(\text{Toluol})_2]^+[\text{Ga}_5(\text{OTf})_6\text{Cp}^*_2]^-$ (**5**) kristallographisch charakterisiert und diskutiert werden.

In **3** wird der hydridische Charakter der GaH-Bindung durch Rechnung untersucht. Es gelingt an **5** mittels quantenchemischer Modellierung eine Aufklärung zu dessen Bildung zu erhalten. Insgesamt wird ein Schema zur Reaktionsfolge von GaCp* mit Trifluormethansulfonsäure vorgeschlagen, der alle isolierten Verbindungen **2-5** plausibel erklärt.

Es konnte gezeigt werden, dass sich „GaOTf“ als geeignete Verbindung in einer homogenen Reaktionsführung zur Herstellung von Galliumclustern eingesetzt werden kann.

3 Gallium(I)amide

3.1 Einleitung

Verbindungen aus den Elementen der III und V Hauptgruppe haben in den letzten Jahren großes Interesse erlangt. Das liegt unter anderem daran, dass solche Moleküle sich als Ausgangsverbindungen zur Abscheidung dünner Schichten von Halbleitern auf Trägermaterial eignen.⁹⁴

Vor allem GaN findet in der Halbleitertechnologie und Optoelektronik Verwendung. Gallium(III)aminaddukte⁹⁵ und Gallium(III)amide^{96,97,98} wurden eingehend untersucht. Galliumamide treten in Form cyclischer Dimere und Trimere auf. Darüber hinaus sind monomere Imide von großem Interesse, da sie formal eine Ga-N-Dreifachbindung aufweisen und somit als Vorstufe dem Galliumnitrid nahekommen.

Die Stickstoffverbindungen der III. Hauptgruppe können in die Klassen Amin-Addukte, Amide, Imide und Nitride eingeordnet werden. In Abbildung 12 wird dargestellt, wie aus Aminaddukten durch sukzessive Eliminierung organischer Reste R-R' Galliumnitrid erhalten wird.

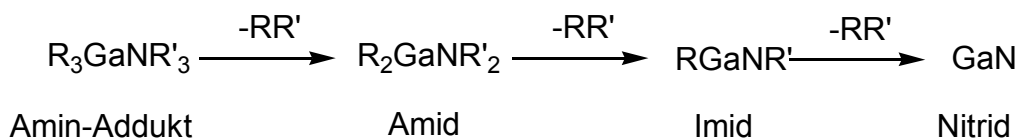


Abbildung 12: Sukzessiver Abbau eines Aminaddukts zu einem Nitrid durch Eliminierung von RR'.

Durch sterisch anspruchsvolle Reste, wie z.B. terphenyl-Substituenten (C₆H₃-2,6(Xyl-4-tBu₂; C₆H₃-2,6-dipp₂) konnten monomere Imide des Galliums oder Indiums in der Oxidationstufe +I synthetisiert werden.⁹⁹ Diese Verbindungen haben mit 170.1 pm vergleichsweise kurze Gallium-Stickstoff-Bindungen (typische Ga-N-Einfachbindung: 190 pm), zeigen aber gleichzeitig *trans*-bent Abwinkelung der Substituenten, was auf eine schwache Gallium-Stickstoff-Bindung hinweist.¹⁰⁰

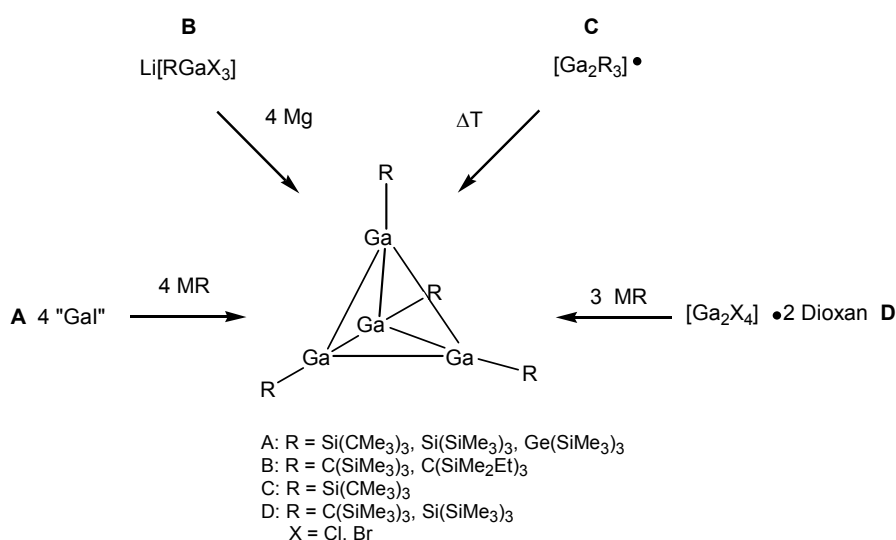
Gallium(I)amide sind wenig beschrieben. Gründe dafür liegen in der geringen Stabilität der Gallium-Stickstoff-Einfachbindung. So kann monomeres Ga(I)NH₂ nur in einer gefrorenen Matrix generiert werden.¹⁰¹ Andererseits ist es möglich durch sterisch anspruchsvolle Reste wie silylierte Amine, monomere Gallium(I)amide zu stabilisieren wie *Power et al.* kürzlich zeigten.¹⁰²

3.2 Tetramere Gallium(I)amide

Im Verlauf der Arbeit konnten durch Reaktion von „GaI“ mit Lithiumsalzen sterisch belasteter Amine wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und HN(SiMe₃)dipp neuartige Gallium(I)amide hergestellt werden. Die gelben Feststoffe konnten spektroskopisch und röntgenografisch untersucht werden. Zudem wurde deren elektrochemisches Potential sowie deren Aggregation in Lösung bestimmt. Es zeigte sich, dass diese Verbindungen im Gegensatz zu dem von *Power et al.* dargestellten Galliumamid [GaN(SiMe₃)(2,6-Mes₂C₆H₃)] als Tetramere vorliegen. Durch quantenchemische Rechnungen zum Studium der Tetramerisierung wurde ein stabiler tetraedrischer Aufbau der Galliumamide [Ga₄{N(SiMe₃)dipp}₄] (**10**) und [Ga₄(tmp)₄] (**11**) bestätigt. Die Amide **10** und **11** zeigten ein für Ga(I)-verbindungen typisches Reaktionsmuster. So gelang es Gallium(I)tmp als Ligand in Übergangsmetallkomplexen zu koordinieren. Außerdem konnten Oxidationen mit Chalkogenen durchgeführt, sowie Cluster durch nucleophile Austauschreaktion des Amidrestes erhalten werden.

Die Bildungsreaktion der neuen tetrameren Galliumamide ist dabei Teil eines allgemeineren Reaktionsweges zur Bildung tetramer vorliegender Ga(I)-verbindungen, das in Schema 6 vorgestellt wird.

Tetraedrische Galliumclusterverbindungen des Typs [Ga₄R₄] können auf verschiedene Wege dargestellt werden. In Schema 6 sind die vier bisher bekannten Synthesemethoden abgebildet.



Schema 6: Darstellungsmethoden der tetraedrische Galliumcluster.

Methode A zeigt die Reaktion von sonochemisch hergestelltem „Gal“ mit Alkylolithiumverbindungen. Die tetrameren Ga(I)alkylverbindungen werden unter Bildung von Lithiumiodid erhalten. Dieser Weg wurde auch in der vorliegenden Arbeit zur Herstellung der Gallium(I)amide **10** und **11** erfolgreich beschrieben.

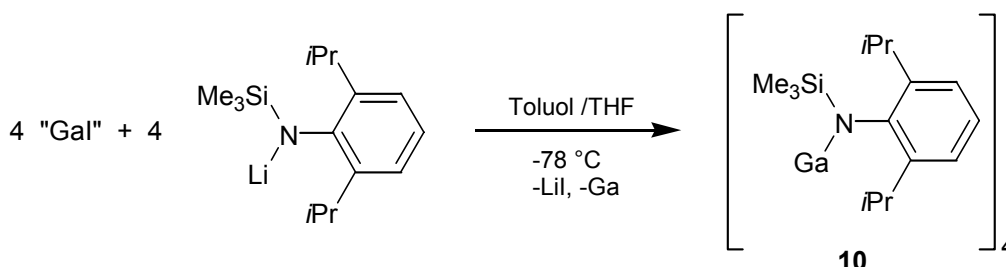
Methode B geht von halogenhaltigen Galliumverbindungen in der Oxidationsstufe +III aus. Diese werden mit geeigneten Reduktionsmitteln zu den entsprechenden Ga(I)organen reduziert, die anschließend zu $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ tetramersieren.

Methode C beschreibt die Thermolyse des Radikals $[\text{Ga}_2\text{R}_3]^\cdot$ zu Galliumtetraedern. Die Radikale werden aus den entsprechenden Digallanen.^{41,103,104}

Methode D bietet die Möglichkeit Galliumtetraeder durch Reaktion von Gallium(II)halogenid-Dioxan-Komplexen mit Alkylolithiumverbindungen darzustellen.

3.2.1 Synthese der Gallium(I)amide $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**), $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (**11**) und $[\text{Li}(\text{THF})][\text{OGa}_6\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ (**12**)

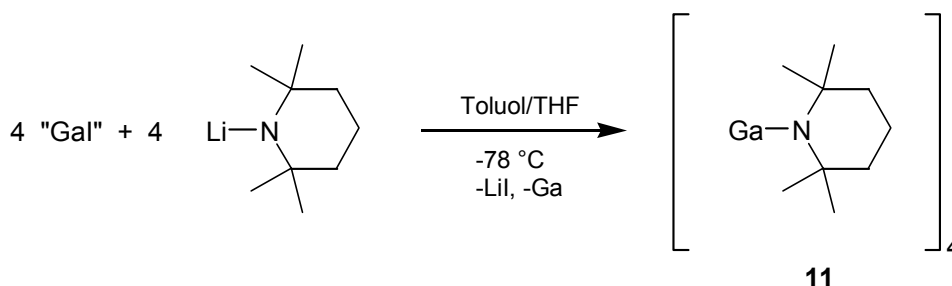
Durch Umsetzung von „Gal“ mit dem sperrigen Lithium-N-Trimethylsilyl-2,6-diisopropylanilid $\text{Li}[\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)]$ in einem Toluol/THF Gemisch (2:1) bei -78°C über 12 h wurde der Tetraeder $[\text{Ga}_4\{\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\}_4]$ (**10**) erhalten (Gleichung 10).



Gleichung 10: Reaktion von „Gal“ mit $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ zur Darstellung von **10**.

Werden Lithiumanilide ohne Orthosubstituenten wie $\text{Li}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SiMe}_3)]$ oder $\text{Li}[\text{N}(4\text{-tBuC}_6\text{H}_4)(\text{SiMe}_3)]$ eingesetzt, gelingt die Stabilisierung eines Ga(I)anilids nicht. Statt dessen können die Ga(III)verbindungen $[\text{Li}(\text{THF}_4)]^+[\text{Ga}_2\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SiMe}_3)\}_2]^-$ bzw. $\text{Ga}[\text{N}(4\text{-tBuC}_6\text{H}_4)(\text{SiMe}_3)]_3$ nachgewiesen werden. Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen im Anhang zu entnehmen.

Die tetramere Verbindung $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) **11** kann in analoger Darstellungsweise zu **10** rein erhalten werden (Gleichung 11). Wird die Reaktionsdauer auf 48 h ausgedehnt findet eine Nebenreaktion statt, die zu $\text{Ga}(\text{tmp})_2\text{CH}_2\text{Ph}$ führt.



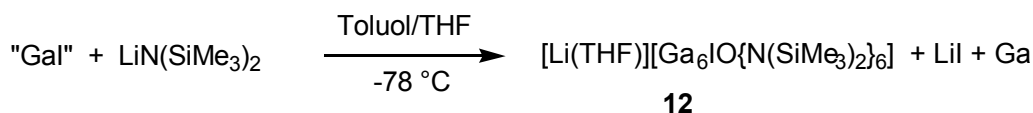
Gleichung 11: Reaktion von „Gal“ mit Litmp zur Darstellung von **11**.

Beide Verbindungen **10** und **11** wurden in mäßigen Ausbeuten zu 24 % bzw. 34 % in Bezug auf Gallium erhalten. Als Nebenprodukte konnten nur LiI und elementares Gallium isoliert werden. Das weist auf Redoxprozesse hin. Lithiumamide haben im Vergleich zu Lithiumsilaniden ein geringeres Reduktionsvermögen; so wurden hier keine unkontrollierte Redoxreaktionen beobachtet und man erhält vergleichsweise hohe Ausbeuten der beiden Tetraeder.

Im Fall von Verbindung $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (**11**) konnte zusätzlich in den NMR-Spektren die Bildung von $\text{Ga}(\text{tmp})_2\text{I}$ und des Digallans $\text{Ga}_2(\text{tmp})_4$ beobachtet werden.

Beide Verbindungen **10** und **11** sind luftempfindliche, gelbe Feststoffe, welche sehr gut in n-Hexan, Toluol und THF löslich sind. Von beiden Verbindungen konnten korrekte elementaranalytische Daten erhalten werden.

„Gal“ wurde mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in einem Toluol/THF Gemisch (2:1) umgesetzt. Es wurde keine analoge tetramerische Verbindung $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ erhalten, sondern nur in sehr geringen Mengen das Disproportionierungsprodukt **12** (Gleichung 12). Neben **12** wurde auch ein Derivat **12a** nachgewiesen, bei dem $\text{LiLi}(\text{THF})_3$ als Kation vorliegt.



Gleichung 12: Reaktion von „Gal“ mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ zur Darstellung von **12**.

Der Rest $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde schon erfolgreich bei der Synthese von Ga_{84} - und Ga_{23} -Clustern verwendet. Verbindung **12** könnte also als Zwischenprodukt zum Aufbau von metalloiden Galliumclustern interpretiert werden. Die Sauerstoffquelle für Verbindung **12** konnte nicht geklärt werden. Spekulativ könnten sowohl THF als auch Wasserspuren in Kombination mit einem auftretenden Nebenprodukt $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{I}$ (analog zu $\text{Ga}(\text{tmp})_2\text{I}$ bei der Bildung von **11**) als Ursache dienen.

Um Sauerstoffquellen zur Bildung von **12** auszuschließen, wurde die Reaktion von „Gal“ mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in reinem Toluol durchgeführt. Dabei konnten jedoch lediglich die beiden Disproportionierungsprodukte elementares Gallium und $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ isoliert werden. Letzteres wurde durch Vergleich der kristallographischen Daten mit direkt synthetisierten $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ identifiziert.¹⁰⁵

3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die Verbindungen $[\text{Ga}_4\{\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\}_4]$ (**10**) und $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (**11**) konnten vollständig durch ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR, UV/VIS, Cyclovoltammetrie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. HMBC-Korrelation unterstützen die Interpretation der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Für Verbindung **10** wird ein charakteristisches Prononensignal für die Methylgruppe der SiMe_3 -Gruppe bei $\delta = 0.09$ beobachtet. Die Protonenresonanz der Isopropylgruppen wird als ein Dublett bei $\delta = 1.26$ (CH_3) und ein Septett bei $\delta = 3.4$ (CH) detektiert. Dies zeigt, dass eine freie Rotation um die Ga-N-Bindung möglich ist. Im ^{29}Si -NMR wird ein Singulett bei $\delta = 3.2$ für das Siliciumresonanzsignal der SiMe_3 -Gruppe beobachtet.

Für Verbindung **11** werden drei Signalgruppen im ^1H -NMR-Experiment gefunden. Die Methylgruppen werden bei $\delta = 1.65$ beobachtet. Für die Protonen des Piperidinrings werden Signale bei $\delta = 1.32$ und 1.55 als Multipletts detektiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Resonanzen von C-4 ($\delta = 18.7$), C-3,5 ($\delta = 41.3$) und C-2,6 ($\delta = 55.6$) in erwarteten Bereichen erfasst. Die Methylgruppen treten bei $\delta = 36.0$ in Resonanz. Die chemische Verschiebung für C-2,6 liegt im typischen Bereich wie er für andere Gatmp-Derivate gefunden wird und erscheint im Vergleich zu 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin zu höheren Frequenzen verschoben. Vergleicht man **11** mit den entsprechenden Signalen der Oxidationsprodukte $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{S}_4]^{106}$ und $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$, so wird C-2,6 für $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4\text{S}_4]$ bei $\delta = 54.9$ und für $[\text{Se}_4\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ bei $\delta = 56.6$ beobachtet. Auch hier kann eine freie Rotation um die Ga-N-Bindung angenommen werden, weil auch hier nur ein Satz von tmp-Signalen erhalten wird.

Im EI-Massenspektrum werden keine Molekülpeaks für **10** und **11** beobachtet. Jedoch kann für **10** ein Peak mit höchster Intensität der Masse $m/z = 419$ dem Bruchstück $[\text{Ga}_2(\text{tmp})_2]^+$, also $M/2$, zugeordnet werden. Durch Abspaltung eines Galliumatoms bildet sich das Fragment $[\text{Ga}(\text{tmp})_2]^+$ ($m/z = 349$). Dies deutet auf eine relativ geringe Stabilität der Tetramere hin. Im Vergleich wurde für $[\text{Ga}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$

der Molekülpeak beobachtet. Für die Verbindung $[\text{Ga}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ konnte im Massenspektrum sogar das Monomer beobachtet werden. Dies wiederum steht im Einklang mit den um 10 pm längeren Gallium-Gallium-Abständen im silylsubstituierten Tetraeder.

Im UV-Vis-Spektrum der Ga(I)amide **10** und **11** gelber n-Hexan Lösungen werden typische Absorptionsbande bei 280 bzw. 268 nm gefunden. Der Extinktionskoeffizient von $996 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für **10** und $155 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für **11** indiziert eine geringe Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs. Vergleichbare rotviolette Silyl- und Organylgalliumtetraeder zeigen hingegen Absorptionsbanden um 500 nm ($[\text{Ga}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Et})_3\}_4]$: 440 nm;⁴⁵ $[\text{Ga}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$: 345 nm;¹² $[\text{Ga}_4\{\text{Si}(\text{CMe}_3)_3\}_4]$: 558 nm⁴¹). In Kapitel 3.2.5.2 wird eine mögliche Erklärung für die vergleichsweise geringen Übergangswahrscheinlichkeiten von **10** und **11** im Vergleich zu den Silyl- und Organylgalliumtetraedern diskutiert.

In Diagramm 2 sind die UV-Vis-Spektren von **10** und **11** abgebildet.

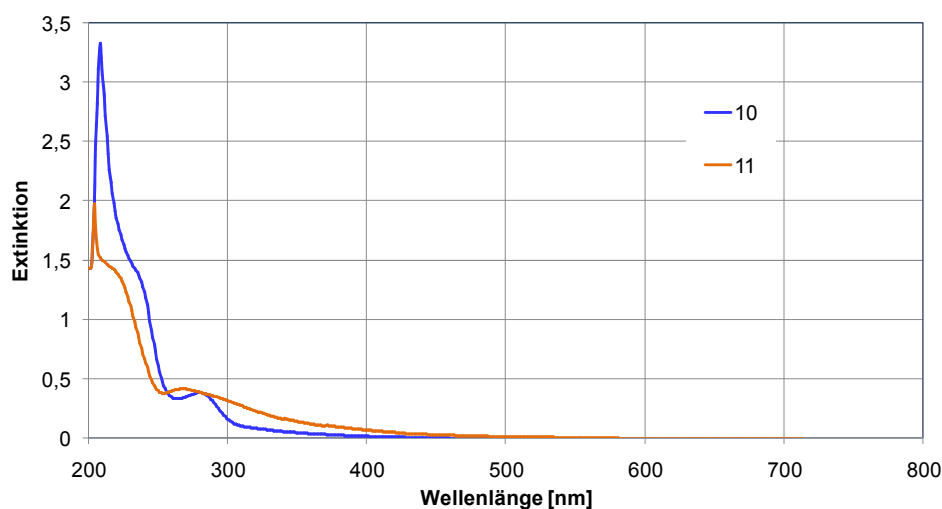


Diagramm 2: UV-Vis-Spektrum von **10** und **11** in n-Hexan.

3.2.3 Cyclovoltammetrie

Zur Komplettierung der Charakterisierung wurde Cyclovoltammogramme der untersuchten Gallium(I)amide angefertigt. Die entsprechenden Cyclovoltammogramme von $[\text{Ga}_4\{\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\}_4]$ (**10**) und $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (**11**) sind in Diagramm 3 bzw. 4 abgebildet, wobei für beide Verbindungen jeweils mehrere Redoxzyklen durchlaufen werden. Der jeweils abnehmende Strom in den Redoxzyklen deutet auf eine geringer werdende Konzentration der reaktiven Galliumspezies hin. Trotzdem bleiben die Redoxpotentiale stabil.

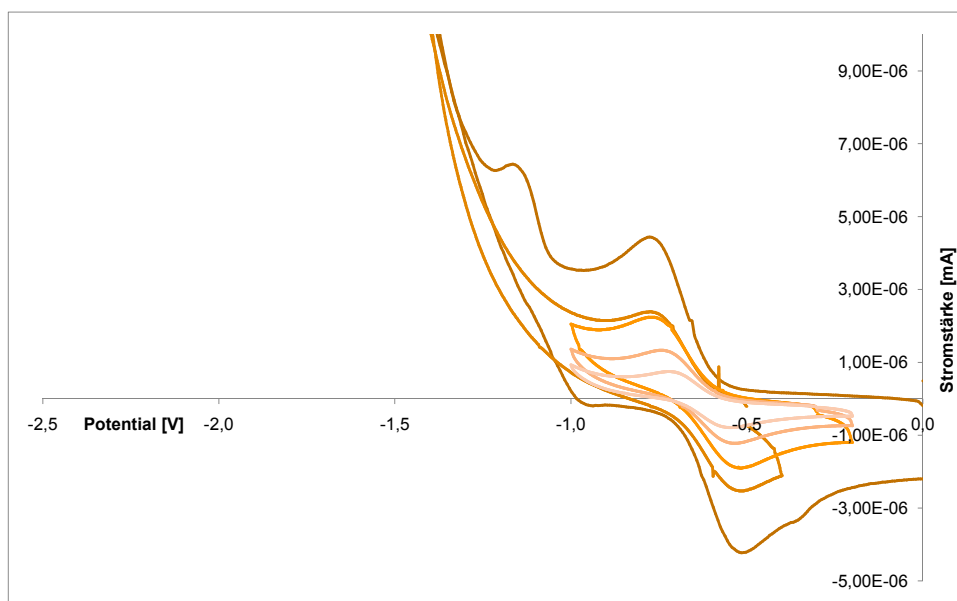


Diagramm 3: Cyclovoltammogramme von **10** nach mehreren Cyclen.

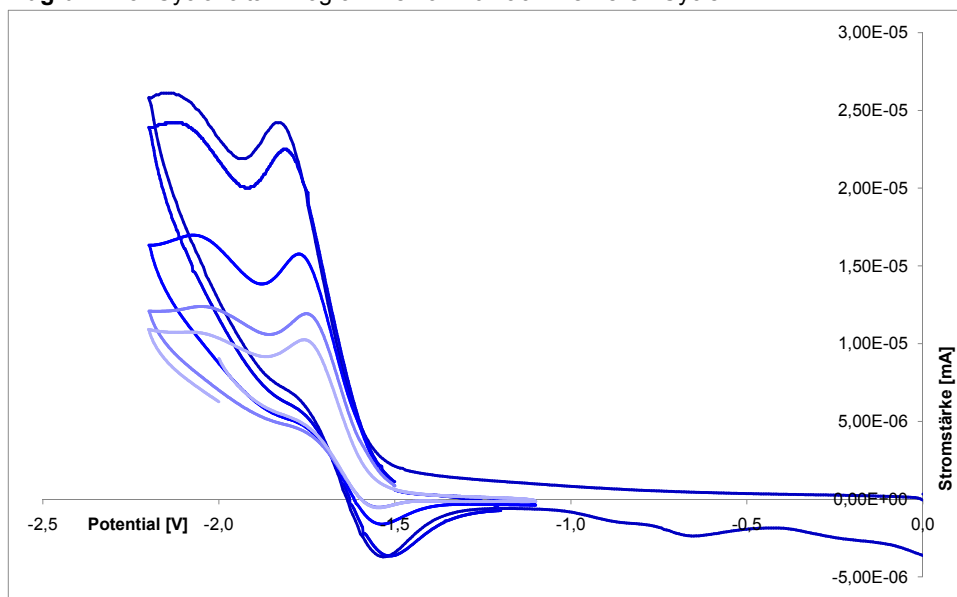


Diagramm 4: Cyclovoltammogramme von **11** nach mehreren Cyclen.

Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Eckdaten der elektrochemischen Charakterisierung der Verbindungen **10** und **11**.

Tabelle 2: Elektrochemische Daten^a der Gallium(I)amide **10** und **11**.

	E_{red}	E_{ox}	ΔE^b
10	$-0,75 \pm 0,03 \text{ V}$	$-0,53 \pm 0,02 \text{ V}$	$0,11 \pm 0,02 \text{ V}$
11	$-1,79 \pm 0,04 \text{ V}$	$-1,53 \pm 0,02 \text{ V}$	$0,13 \pm 0,03 \text{ V}$

a) Referenzelektrode: Ag-Draht//AgCl; bzw. $c[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**) $c[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**): 2,0 g/L; Leitsalz: $c[(\text{N}(\text{Bu})_4)[\text{PF}_6]]$: 0.1 mol/L, Lösungsmittel: THF; T = 25 °C; b) $\Delta E = (E_{\text{red}}/E_{\text{ox}})/2$

Für beide Verbindungen liegt ein quasireversibler Redoxprozess vor, wie die konsistenten ΔE -Werte von 0.13 bzw. 0.11 V zeigen. Typisches Kriterium für reversible Redoxprozesse ist ein ΔE von $>0.058 \text{ V}$. Das Gallium(I)amid **11** hat ein um 1.0 V geringeres Redoxpotential als **10**. Dieser Befund ist unerwartet, da der Einfluss einer Silylfunktion eine erschwerten Elektronenaufnahme (Reduktion) bewirken sollte. Ursächlich könnte eine unterschiedliche Tetramerisierungsenergie im Monomer-Tetramer-Gleichgewicht der Verbindungen **10** bzw. **11** sein, falls der Elektronenübertragungsprozess vorzugsweise direkt an einer der vorliegenden Spezies Monomer bzw. Tetramer stattfindet.

Die Kenntnis des Redoxverhaltens der Gallium(I)amide ist auch aus dem Blickpunkt der Clustersynthese interessant, da die metalloide Clusterbildung formal eine Reduktion des Gallium(I)precursors darstellt.

3.2.4 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**), $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (**11**) und $[\text{Li}(\text{THF})][\text{OGa}_6\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ (**12**)

Die Verbindung **10** kristallisiert aus n-Hexan bei -30 °C als gelbe Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen. Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc. Die Molekülstrukturen dieser Verbindungen sind in Abbildung 13 und Abbildung 14 dargestellt.

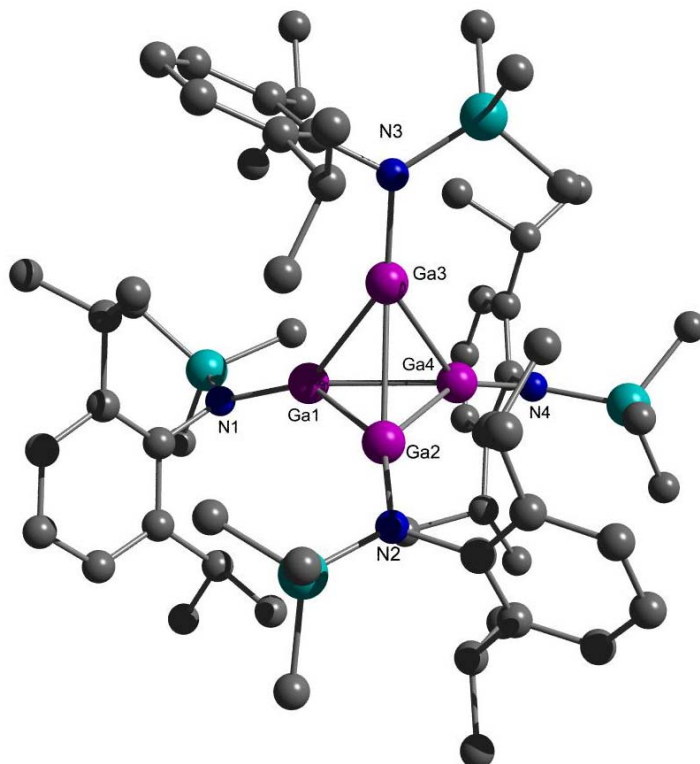


Abbildung 13: Molekülstruktur von **10**. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-Ga(2) 260.2(1), Ga(1)-Ga(3) 267.6(1), Ga(1)-Ga(4) 258.6(1), Ga(2)-Ga(4) 261.9(1), Ga(2)-Ga(3) 268.5(1), Ga(3)-Ga(4) 262.0(1), Ga(1)-N(1) 187.2(6), Ga(2)-N(2) 187.1(7), Ga(3)-N(3) 187.5(7), Ga(4)-N(4) 182.3(6), Si-N 174.4(7)-176.6(7); N-Ga-Ga 137.9(2)-149.0(2), Ga-Ga-Ga 58.07(4)-61.87(4), C(1)-N(1)-Si(1) 120.0(5), C(1)-N(1)-Ga(1) 115.0(5), Si(1)-N(1)-Ga(1) 125.0(4).

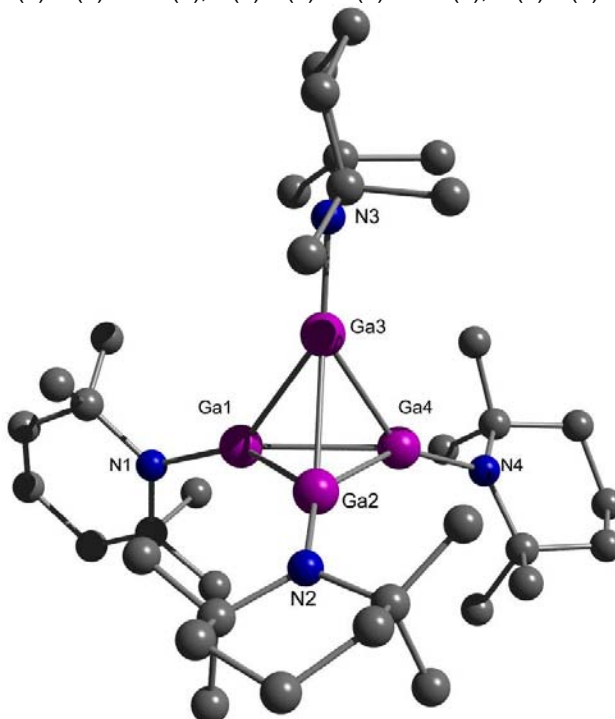


Abbildung 14: Molekülstruktur von **11**. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-Ga(2) 258.9(1), Ga(1)-Ga(3) 264.1(1), Ga(1)-Ga(4) 261.6(1), Ga(2)-Ga(3) 258.35(9), Ga(2)-Ga(4) 264.1(1), Ga(3)-Ga(4) 261.1(1), Ga(1)-N(1) 187.6(5), Ga(2)-N(2) 188.2(4), Ga(3)-N(3) 189.6(4), Ga(4)-N(4) 188.7(5); N-Ga-Ga 142.3(1)-148.3(2), Ga-Ga-Ga 58.93(3)-61.41(3), C(1)-N(1)-C(5) 121.0(5), C(1)-N(1)-Ga(1) 199.7(4), C(5)-N(1)-Ga(1) 199.0(4).

Beide Verbindungen bestehen aus einem verzerrt tetraedrischen Gerüst von Galliumatomen.

Die Gallium-Gallium-Abstände in **10** differieren um 10 pm [$d_{\text{Ga-Ga}}$: 258.6(1)-268.5(1) pm]. Für **11** variieren die Gallium-Gallium-Bindungen um 6 pm [$d_{\text{Ga-Ga}}$: 258.4(1)-264.2(1) pm]. Das unterscheidet sich von den bekannten silyl- und organylsubstituierten Galliumtetraedern. Für diese Verbindungen wird ein nahezu regelmäßiges Tetraeder erhalten. Die silylsubstituierten Derivate $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$) haben kürzere Gallium-Gallium-Abstände [$d_{\text{Ga-Ga}}$: 258.4 pm, $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$,⁴³ 257.2 pm, $\text{R} = \text{Si}(\text{CMe}_3)_3$ ^{41,103,104}] als die organylsubstituierten Galliumtetraeder [$d_{\text{Ga-Ga}}$: 268.8 pm, $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ⁴²]. Erklärungsmodelle zur Stabilität von tetraedrischen Strukturen der Gallium(I)silyl bzw. -organylverbindungen wurden an anderer Stelle bereits diskutiert.⁶⁵

Die Gallium-Stickstoff-Bindungen in **10** und **11** sind nahezu gleich lang. Der durchschnittliche Gallium-Stickstoff-Abstand liegt für **10** und **11** bei 186.0 bzw. 188.5 pm. Die Stickstoffatome in **10** und **11** sind jeweils nahezu trigonal planar durch die Nachbaratome umgeben. In Verbindung **10** liegen die Stickstoffatome weniger als 2 pm außerhalb der korrespondierenden Ga-Si-C-Ebene. Für Verbindung **11** wird eine größere Abweichung aus der Ga-C-C-Ebene mit Werten um 5-15 pm gefunden. Die Bindungswinkel N-Si-C und Ga-N-Si in **10** sind den Winkeln von $[\text{GaN}(\text{SiMe}_3)(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ ¹⁰² sehr ähnlich.

Die Gallium-Stickstoff-Bindungslängen von Verbindung **10** und **11** unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Gallium(III)-Derivaten.¹⁰⁷ Die Gallium-Stickstoff-Abstände für **11** liegen im typischen Bereich für Gatmp-Verbindungen wie z. B. das Digallan $[\text{Ga}_2(\text{tmp})_4]$ [$d_{\text{Ga-N}}$: 190.1(4) pm und $[\text{Ga}(\text{tmp}_2)\text{Ph}]$ [$d_{\text{Ga-N}}$: 188.3(2) pm].¹⁰⁸ Monomere Gallium(I)amide mit chelatisierenden Liganden weisen typischerweise längere Gallium-Stickstoff-Bindungen auf. Beispiele dazu sind: $[\{\text{H}(\text{CMeCdipp}_2\text{N})\}\text{Ga}]$ [$d_{\text{Ga-N}}$: 205.4(2) pm],¹⁰⁹ $[\{\text{dippNC}(\text{NCy}_2)\text{Ndipp}\}\text{Ga}]$ [$d_{\text{Ga-N}}$: 209.1(2) pm],¹¹⁰ $[\text{TptBu}_2\text{Ga}]$ ($\text{TptBu}_2 = \text{tris}(3,5\text{-di-tert-butylpyrazolyl})\text{hydroborato}$) [$d_{\text{Ga-N}}$: 223.0(5) pm]¹¹¹.

Vergleicht man die Gallium-Stickstoff-Bindungen in **10** mit der monomeren Spezies $[\text{GaN}(\text{SiMe}_3)(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ [$d_{\text{Ga-N}}$: 198.0(2) pm], so sind sie in **10** um 10 pm verkürzt. Die Gallium-Stickstoff-Bindungslängen in den metalloiden Clustern Ga_{23} und Ga_{84} bewegen sich in der gleichen Größenordnung [$d_{\text{Ga-N}}$: 186-190 pm]. Bei der Tetramerisierung von $[\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3]$ ¹⁰⁸ wurde ebenfalls ein Verkürzung der Gallium-Kohlenstoff-Bindung beobachtet. Die Verlängerung der Ga-X-Bindung im Monomer

wird durch den Einfluss des freien Elektronenpaares am Galliumatom erklärt. Ob diese auch auf Gallium(I)amide übertragen werden kann, wird mit Hilfe von durchgeführten DFT-Rechnungen in Abschnitt 3.2.5 diskutiert werden.

Verbindung **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ zusammen mit einem fehlgeordneten THF-Molekül. Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen. Verbindung **12** ist in Abbildung 15 dargestellt.

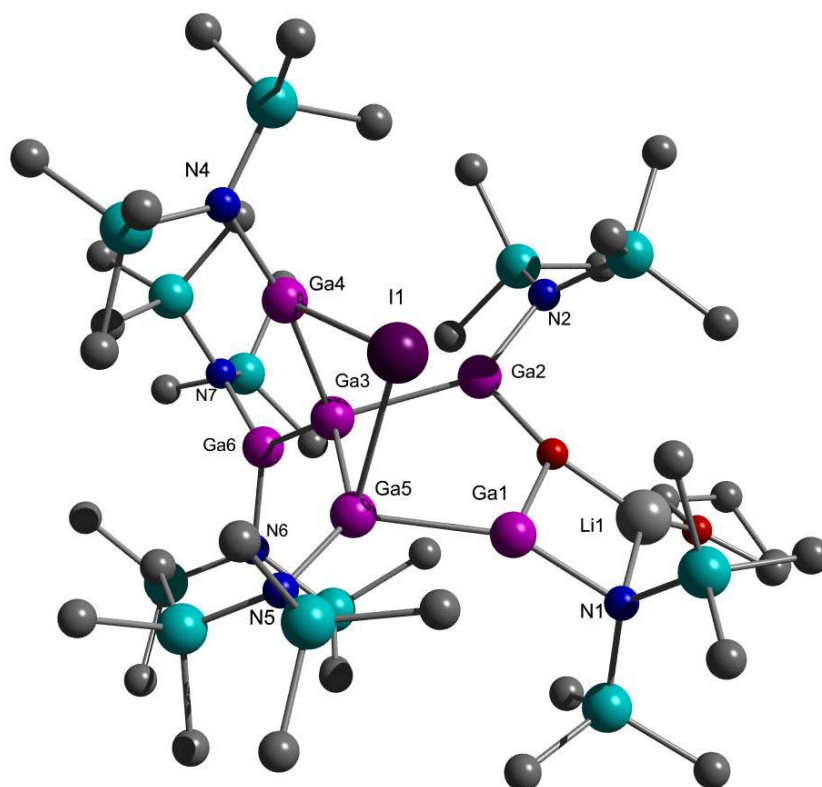


Abbildung 15: Molekülstruktur von Verbindung **12**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber entfernt worden. Ausgewählte Bindungslängen in [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-Ga(5) 250.00(9), Ga(2)-Ga(3) 250.59(8), Ga(3)-Ga(4) 245.49(8), Ga(3)-Ga(5) 248.8(1), Ga(3)-Ga(6) 252.7(1), Ga(4)-I(1) 289.2(1), Ga(5)-I(1) 299.04(9), Ga(1)-O(1) 185.1(2), Ga(1)-N(1) 196.8(3), Ga(2)-N(2) 190.0(3), Ga(4)-N(4) 186.4(3), Ga(5)-N(5) 190.4(3), Ga(5)-N(6) 190.0(3), Ga(6)-N(7) 191.2(3), N-Si 174.2(3)-175.6(4); Ga(2)-Ga(3)-Ga(4) 96.65(3), Ga(2)-Ga(3)-Ga(6) 188.46(3), Ga(4)-Ga(3)-Ga(6) 120.88(3), Ga(4)-Ga(3)-Ga(5) 89.94(3), Ga(6)-Ga(3)-Ga(5) 128.77(3), Ga(2)-Ga(3)-Ga(5) 94.22(4).

Die Verbindung **12** kann als ein Hexagallanat mit sechs Bis(tri-methylsilyl)amino-, einem Iodo- und einem Oxosubstituenten beschrieben werden. Als Gegenion wurde ein Lithiumkation mit einem koordinierten THF-Molekül gefunden. Das Lithiumion ist an das Hexagallanat über ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom verknüpft.

In **12** wird ein zentrales Galliumatom durch vier Galliumatome verzerrt tetraedrisch umgeben (Winkel Ga-Ga-Ga = 89.9-120.9°). Drei von den Galliumatomen sind Bestandteile von GaX_2 -Gruppen ($X_2 = [N(SiMe_3)]_2, [N(SiMe_3)I], [N(SiMe_3)]_2O_{0.5}$). Das

vierte Galliumatom ist ein Teil einer Ga_2 -Einheit und trägt als Liganden einen $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Rest und eine $\text{GaN}(\text{SiMe}_3)_2\text{O}_{0.5}$ -Gruppe. Der so aufgespannte fünfgliedrige Ring, bestehend aus vier Galliumatomen und einem Sauerstoffatom (Ga(1), Ga(5), Ga(3), Ga(2), O(1)), besitzt eine leicht verdrehte Konformation (Torsionswinkel $\text{Ga}(1)\text{-Ga}(5)\text{-Ga}(3)\text{-Ga}(2) = -19.2^\circ$ und $\text{Ga}(5)\text{-Ga}(3)\text{-Ga}(2)\text{-O}(1) = 24.6^\circ$).

Das Iodatome ist an Ga(4) und Ga(5) koordiniert. Ga(5) ist somit vierfachkoordiniert, wie das zentrale Galliumatom Ga(3). Die Gallium-Iod-Abstände ($d_{\text{Ga-I}} = 289.2$ und 299.0 pm) sind relativ lang, vergleicht man sie mit anderen viergliedrigen Ga_3I -Ringen. Z.B. wurden in $[\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}\}_4\text{Ga}_4\text{I}_3]^-$ ⁴⁸ Gallium-Iod-Abstände von 285 pm gefunden. Das verbleibende Galliumatom, Ga(6), wird planar von seinen Substituenten umgeben. Der nicht-planare, viergliedrige Ga_3I -Ring (Ga(5), Ga(3), Ga(4), I(1)) besitzt spitze Winkel ($\text{Ga-I-Ga} = 73.68(3)^\circ$) am Iodatome. Die verbleibenden Ringinnenwinkel betragen zwischen 89° und 92° . Der Ring hat eine butterflyartige Architektur, mit einem Dachwinkel von 31.7° . Beide Ringe sind orthogonal zueinander. Die Gallium-Gallium-Abstände findet man zwischen 246.6 und 252.7 pm. Diese Werte werden typischerweise für Digallane Ga_2R_4 und andere Oligogallane beobachtet.⁶⁵ Verbindung **12** kann also mit 2c2e Gallium-Gallium-Bindungen beschrieben werden.

Ein zentrales Galliumatom, welches tetraedrisch von vier weiteren Galliumatomen umgeben ist findet man auch in dem Subhalogenid $\text{Ga}_5\text{Cl}_7 \cdot (\text{OEt}_2)_5$ ⁵¹. Im Tetragallan $[\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}\}_4\text{Ga}_4\text{I}_3]^-$ ⁴⁸ [$d_{\text{Ga-Ga}}$: (Mittelwert) 253 pm] liegt ein an drei weitere Galliumatome gebundenes Galliumatom vor.

In Verbindung **12** werden Gallium-Stickstoff Abstände von 186.4-196.8 pm gefunden. Das sind typische Werte für diese Bindung (z. B. $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ [$d_{\text{Ga-N}} = 186.8(1)$ pm]).^{87,112,113,114} Die Bindungslängen zwischen Gallium und Stickstoff in Amiden zeigen beträchtliche Abweichungen, hervorgerufen durch induktive oder/und sterische Effekte der Substituenten am Galliumatom, die die stark polare Gallium-Stickstoff-Bindung beeinflussen. Allgemein kann gesagt werden, dass elektronenziehende Gruppen am Gallium zu kürzeren Gallium-Stickstoff-Bindungsabständen führen.¹⁰⁸ Der längste Gallium-Stickstoff-Abstand ist die Ga(1)-N(1) Bindung, wobei Stickstoff zusätzlich noch an Lithium koordiniert ist. Ga(4)-N(4) ist die kürzeste Bindung, wobei Gallium außerdem noch an Iod gebunden ist.

Die NSi_2 -Ebenen der dreifachkoordinierten Galliumatome Ga(2) und Ga(6) sind zu den Ebenen der benachbarten Galliumatome und ihren Bindungspartnern um ungefähr 45° verdreht. Der Verdrillungswinkel am Ga(1) beträgt 70° . Dieser Unterschied lässt sich auf die Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom mit dem Lithiumatom und der sterischen Einengung zurückführen. Die NSi_2^- am Ga(4) und Ga(4)-N(4)-I(1)-Ga(3)-Ebenen stehen orthogonal zueinander. Der Winkel N(4)-Ga(4)-Ga(3) ist sehr groß mit 165° . Somit könnte Verbindung **12** auch alternativ als ein Gallium(I)amid mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGa}$ als eine Lewisbase-Addukt zu einem Pentagallanat (Abbildung 16) beschrieben werden.

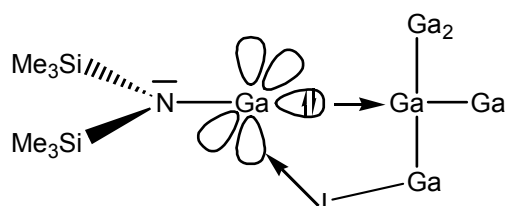


Abbildung 16: Beschreibung von **12** als Gallium(I) Addukt an ein Pentagallanat.

Die kurzen Gallium-Stickstoff Abstände zu Ga(4), der lange Gallium-Iod Abstand und der große Winkel an Ga(4) sprechen für solch eine Beschreibung der Struktur.^{87,112,113,114}

In Verbindung **12a**, dessen Grundgerüst nahezu identische Bindungsparameter wie **12** zeigt, wird das Lithiumatom statt durch THF durch $\text{ILi}(\text{THF})_3$ koordiniert (Abbildung 17).

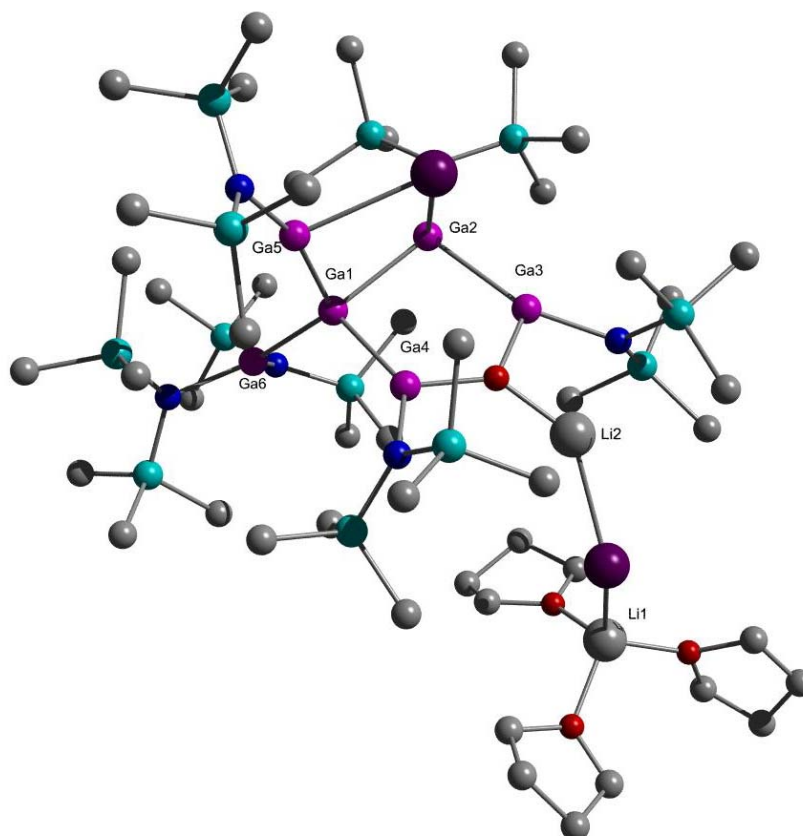


Abbildung 17: Molekülstruktur von Verbindung **12a**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber entfernt worden. Ausgewählte Bindungslängen in [pm] und -winkel [°]: Ga(1)-Ga(5) 248.8(1), Ga(1)-Ga(6) 249.0(1), Ga(1)-Ga(4) 250.1(1), Ga(1)-Ga(2) 251.7(1), Ga(2)-N(1) 191.9(6), Ga(2)-Ga(3), 253.6(1), Ga(3)-O(1) 185.3(5), Ga(3)-N(2) 194.10(8), Ga(5)-I(1)-Ga(2) 76.9(3), Li(2)-I(2)-Li(1) 128.0(7), Ga(5)-Ga(1)-Ga(6) 121.5(6), Ga(5)-Ga(1)-Ga(4) 92.6(5), Ga(6)-Ga(1)-Ga(4) 119.3(5).

Verbindung **12a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form farbloser Kristalle.

3.2.5 Quantenchemische Berechnungen

3.2.5.1 Zur Strukturbetrachtung

Vergleichende RI-DFT Rechnungen¹¹² mit BP86-Funktional und def-SV(P)-Basissatz für alle Atome wurden für die monomeren Gallium(I)amide **14R-17R** und für die tetrameren Spezies **10R**, **11R** sowie **18R** und **19R** durchgeführt. Die Tabelle 3 zeigt einen Überblick über die strukturellen und energetischen Kerndaten der modellierten Verbindungen **10R-19R**, ausgehend von den verwendeten Basisbausteinen.

Tabelle 3: RI-DFT Berechnungen (BP86 Funktional, def-SVP Basissatz) für **10R-19R**.

Monomere	H ₂ GaNH ₂ (13R)	GaNH ₂ (14R)	GaNMe ₂ (15R)	GaN(SiMe ₃)dipp (16R)	Ga(tmp) (17R)
d _{Ga-N} [pm]	182.6	188.8	190.9	194.3	193.8
E _{Tetra} [kJ/mol]	-	-	-	-	-
HOMO-LUMO [eV]	4.55	3.57	2.84	3.05	3.31
SEN Ga-N	1.62	1.62	1.49	1.36	1.39
SEN Ga-Ga	-	-	-	-	-
SEN Ga-Ga-Ga	-	-	-	-	-
Q _{Ga} ^a	0.01	-0.02	0.01	0.15	0.01
Q _N ^a	-0.16	-0.20	-0.01	-0.29	-0.12

Tetramere	[GaNH ₂] ₄ (18R)	[GaNMe ₂] ₄ (19R)	[GaN(SiMe ₃)dipp] ₄ (10R)	[Ga(tmp)] ₄ (11R)
d _{Ga-N} [pm]	187.1	187.9	191.7-192.9	191.6- 193.0
E _{Tetra} [kJ/mol]	-56	-50	-150	-173
HOMO-LUMO [eV]	2.28	1.96	2.41	2.31
SEN Ga-N	1.08	1.21	1.09	-
SEN Ga-Ga	1.23-1.25	1.13-1.24	1.11-1.25	-
SEN Ga-Ga-Ga	0.32	0.25	0.35	-
Q _{Ga} ^a	0.08	0.07	0.16	-
Q _N ^a	-0.38	-0.13	-0.44	-

a) Ladung mit Multicenter correction¹¹⁵

Für das tetraedrische [Ga₄{N(SiMe₃)dipp}₄] (**10**) stimmen die berechneten und die experimentell gefundenen Werte gut überein. Jedoch sind in **10R** Funktional-typisch alle Bindungslängen um einen kleinen Betrag verlängert [d_{Ga-Ga}(**10R**): 263.5-272.2 pm, d_{Ga-N}: 192.3 pm, d_{N-Si}: 179.0 pm]. Die Qualität der Modellierung ist also ausreichend gegeben.

Zunächst soll die Auswirkung der Tetramerisierung auf die Gallium-Stickstoff-Bindung untersucht werden. Dies erfolgt am Beispiel der Modelle [GaN(SiMe₃)dipp] (**16R**) und [Ga(tmp)] (**17R**) und der entsprechenden Tetramere **10R** und **11R**. Die Tetramerisierung führt zu einer Bindungsverkürzung um 2.0 bzw. 1.5 pm. Die Gallium-Wasserstoff-Bindung in der berechneten Verbindung GaH verkürzt sich vergleichsweise stärker um 9 pm bei der Tetramerisierung zu [Ga₄H₄]. Experimentell wurden für Galliumorganyle eine Bindungsverkürzung (Ga-C) um 10 pm bei der Tetramerisierung erhalten.

Eine ausführliche Diskussion der übrigen Auswirkungen der Tetramerisierung auf die Geometrie und strukturelle Parameter soll am Beispiel von [GaN(SiMe₃)dipp] (**16R**)/[Ga₄{N(SiMe₃)dipp}₄] (**10R**) erfolgen. Die Silicium-Stickstoff- und die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen variieren nur sehr gering im Vergleich Monomer/Tetramer [**16R**: d_{N-Si}: 179.9 pm, d_{N-C}: 143.3 pm; **10R**: d_{N-Si}: 179.0 pm, d_{N-C}: 144.0 pm]. Der Winkel Si-N-C ist um 3 ° kleiner als im Monomer. Vergleicht man **16R** mit

[GaN(SiMe₃)(2,6-Mes₂C₆H₃)],¹⁰² so ist die Gallium-Stickstoff-Bindung in **16R** verkürzt.

Berechnungen für monomere Gallium(I)amide wurden bereits ausführlich in der Literatur erörtert.^{102,101b} Es zeigt sich hier eine starke Gallium-Stickstoff-Bindung mit einer geringen Beteiligung von Gallium-Stickstoff- π -Bindungen. Dies wird durch Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalysen belegt. Diese liefern SEN-Werte von 1.4 bis 1.6 für diese Amide. Dies liegt damit im einem typischen Bereich, wie er für Gallium-Stickstoff-Einfachbindungen (SEN: 1.4) angegeben wird.¹¹³

3.2.5.2 Zur Grenzorbitalbetrachtungen

Die HOMO-1 Orbitale der monomeren Modellverbindungen **14R-17R** sind hauptsächlich als Ga 4s Orbitale zu beschreiben und ist bezüglich der Gallium-Stickstoff-Bindung antibindend. Das LUMO und das LUMO+1 haben überwiegend Ga 4p Charakter. Das HOMO weist auf eine vom Gallium zum Stickstoff polarisierte π -Bindung hin, wobei das HOMO weitgehend substituentenzentriert ist.

Für die tetrameren Verbindungen **10R**, **11R**, **18R** und **19R** wurden kleinere SEN-Werte für die Gallium-Stickstoff-Bindung berechnet, was auf eine Abnahme des π -Bindungsanteils deutet. Das HOMO von [GaNMe₂]₄ (**19R**) hat überwiegend Stickstoffpaarcharakter. Es gibt keine Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und dem Gallium-Clustergerüst, die entweder zur Stabilisierung oder zur Destabilisierung führen könnten (Abbildung 18).

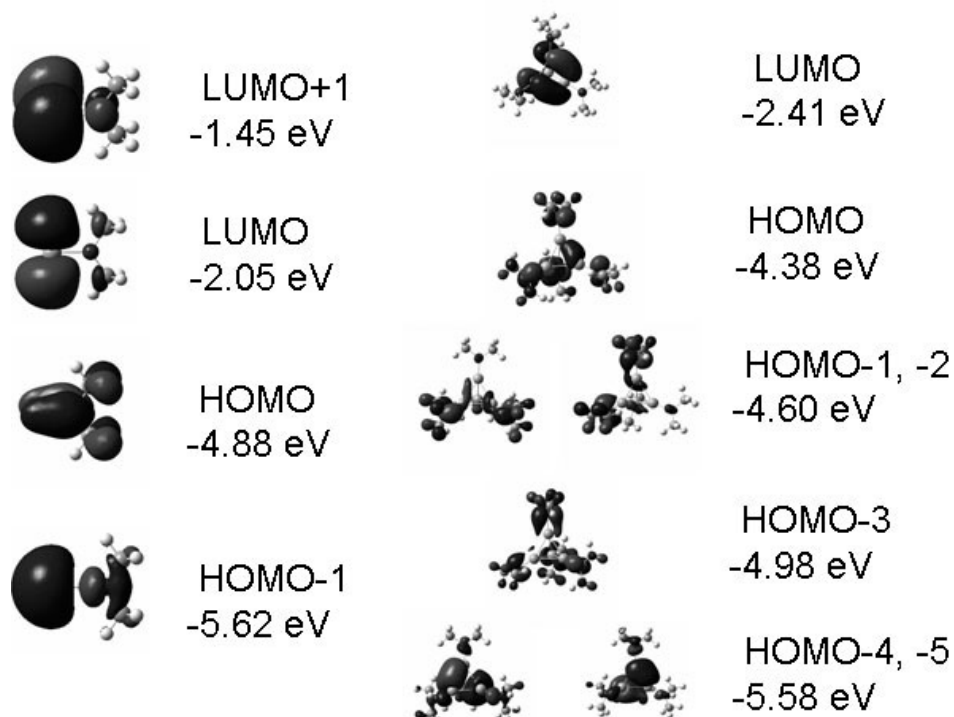


Abbildung 18: Kohn-Sham Grenzorbitale für $[\text{GaNMe}_2]$ (**15R**) und $[\text{Ga}_4(\text{NMe}_2)_4]$ (**19R**).

Der berechnete HOMO-LUMO Übergang für das modellierte Tetramer $[\text{Ga}_4(\text{NMe}_2)_4]$ (**19R**) von 2.4 eV stimmt kaum mit den gemessenen UV-Vis Banden der beiden Tetraeder **10** (280 nm, 4.4 eV) und **11** (268 nm, 4.6 eV) überein. Eine Anregung aus einem bindenden Clusterorbital wie das HOMO-4 in das LUMO würde die gemessenen Absorptionsbanden von **10** und **11** besser erklären. Das modellierte Tetramer $[\text{Ga}_4(\text{NMe}_2)_4]$ würde dann eine Absorptionsbande bei 391 nm (3.17 eV) aufzeigen. Für Verbindung **10** wurde eine UV-Vis Bande bei 280 nm (4.4 eV), für **11** eine Absorptionsbande bei 268 nm (4.6 eV) gemessen. Betrachtet man das HOMO und das LUMO von $[\text{GaNMe}_2]_4$, wird sichtbar, dass eine Population des LUMOs die Clusterbindung schwächen würde, da das LUMO ein antibindendes Orbital ist, während das HOMO nicht bindend ist.

Das HOMO der tetrameren Verbindung $[\text{GaNMe}_2]_4$ (**18R**) hat eine höhere Energie als das entsprechende Monomer. Die gleiche Situation wird auch für Galliumorganyle gefunden. Entsprechend ist für Galliumorganyle die Monomerisierung in der Gasphase und in Lösung vergleichsweise energetisch begünstigt. Im Gegensatz dazu zeigt sich für tetramere Galliumsilyle eine umgekehrte energetische Situation. Hier ist die Energie des HOMOs im Tetramer geringer als zur korrespondierenden monomeren Verbindung. Diese Verbindungen zeigen keine Monomerisierungstendenzen.

Verbindung $[\text{Ga}_4(\text{NMe}_2)_4]$ (**19R**) ist ein verzerrter Tetraeder, folglich ist das HOMO ein nicht-entartetes Molekülorbital. Im Gegensatz dazu wird bei regelmäßigen Tetraedern mit T_d -Symmetrie ein HOMO des t_2 -Typs gefunden (Abbildung 19).

3.2.5.3 Zur Bindungssituation tetraedrischer Ga(I)amide

Die Bindungssituation von tetraedrischen Galliumclustern kann durch die Molekülorbitalschemata in Abbildung 19 beschrieben werden.

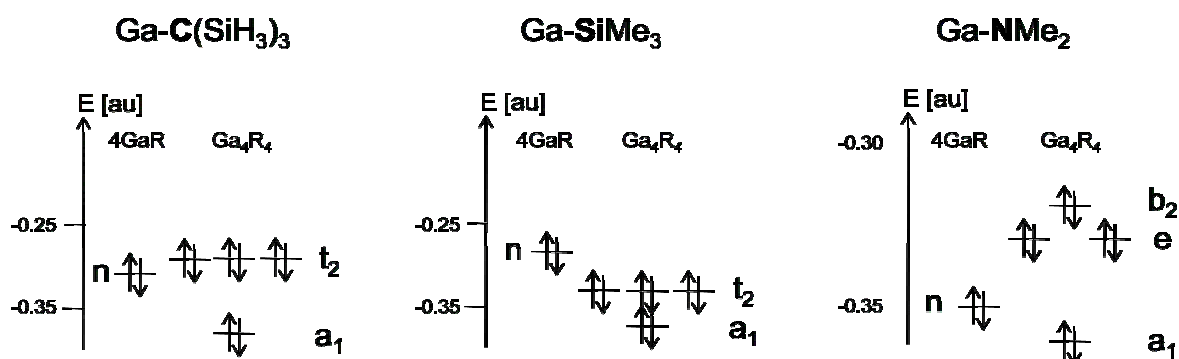


Abbildung 19: Ausschnitt aus dem MO-Diagramm von GaR und $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$. Abgebildet ist das freie Elektronenpaar am Gallium und die daraus hervorgehenden MO's in den Tetraedern $[\text{Ga}_4\text{R}_4]$. (RI-DFT, BP86 Funktional, def-SVP Basissatz).

Das Modell beginnt mit einem monomeren Gallium(I)fragment. Das Elektronenpaar am monomeren Galliumatom ist total-symmetrisch (σ -Symmetrie). Für die Bildung der Molekülorbitale des Tetramers müssen zwei Fälle unterschieden werden. Im Fall von Galliumorganylen und -silylen werden durch die Tetramerisierung die vier a_1 -Molekülorbitale in ein a_1 - und drei entartete t_2 -Orbitale aufgespalten. Die drei t_2 -Orbitale bilden das HOMO des Tetraeders. Sie werden zusätzlich durch Beimischung der unbesetzten π -Orbitale des Monomers stabilisiert. Das LUMO bilden zwei entartete e-Orbitale, die ebenfalls aus den unbesetzten π -Orbitalen des Monomers erhalten werden.

Eine spezielle Situation wird bei Galliumamiden durch Aufhebung der T_d -Symmetrie erreicht, wobei die vier a_1 -Molekülorbitale in ein a_1 -, zwei entartete e- und ein t_2 -Orbital aufspalten.

3.2.5.4 Zur Aggregatbildung

Ein Maß für die Stabilität der Galliumtetraeder ist deren Tetramerisierungsenergie. Sie kann definiert werden als Differenz der Energie des Tetramers und der vierfachen Energie des monomeren Ga(I)Bausteins.

$$E_{\text{tetra}} = E_{\text{SCF}}(\text{Ga}_4\text{R}_4) - 4 \times E_{\text{SCF}}(\text{GaR}) \text{ [kJ/mol]}$$

Die Tetramerisierungsenergien von Galliumamiden ($E_{\text{tetra}} = -150$ bis -170 kJ/mol) sind viel geringer als die der berechneten Galliumsilylverbindungen ($E_{\text{tetra}} = -300$ bis -400 kJ/mol) und der entsprechenden Galliumorganyle ($E_{\text{tetra}} \approx -200$ kJ/mol). Das ist ein Resultat der Gallium-Stickstoff- π -Bindungen in monomeren Gallium(I)amiden, welche für die Tetramerisierung gebrochen werden müssen.

Ein hypothetisches Dimer sollte eine sehr lange Gallium-Gallium-Bindung [$d_{\text{Ga-Ga}}$: 299.5 pm] und eine sehr geringe Dimerisierungsenergie von nur 16 kJ/mol haben. Das Trimer [$\text{Ga}_3(\text{tmp})_3$] wurde ebenfalls berechnet. Es besteht aus einem unregelmäßigem Dreieck von Ga_3 [$d_{\text{Ga-Ga}}$: 261.0-280.3 pm, $d_{\text{Ga-N}} = 193.0$ pm]. Es hat eine Trimerisierungsenergie von lediglich 58 kJ/mol. Was bedeuten diese geringen Di- bzw. Trimerisierungsenergien in Bezug auf einen möglichen Dissoziationsmechanismus? Diese Frage soll im Abschnitt 3.2.5.4 erörtert werden.

3.2.6 Gallium(I)amide in Lösung

Aus kryoskopischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass **10** als Tetramer in Benzol bei 5.5 °C vorliegt. Temperaturabhängige ^{29}Si -NMR Studien zeigen, dass **10** bei höheren Temperaturen (> 40 °C) monomerisiert.

Aus der Literatur ist bekannt, dass tetramere Galliumorganyle wie $[\text{Ga}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ in Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 0.023 mol/L ein Trimer zeigen. Bei steigender Verdünnung konnte eine Zunahme der Dissoziation beobachtet werden, bis schließlich nur noch das Monomer nachgewiesen werden konnte.¹²

3.2.6.1 Kryoskopie

Zur kryoskopischen Bestimmung der Molmasse von tetrameren Gallium(I)amiden wurde exemplarisch Verbindung **10** untersucht. Gemäß der vorliegenden Kristallstrukturanalyse für kristallines **10**, liegt pro Molekül ein weiteres Molekül THF

vor, das in die Berechnung der Molmasse $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4(\text{THF})]$ von 1344 g/mol einfließt. Unter Berücksichtigung, dass zwei Moleküle vorhanden sind, würde eine berechnete mittlere Molmasse von $1344/2 \text{ g/mol} = 672 \text{ g/mol}$ gefunden werden, für den Fall, dass der Tetraeder nicht dissoziiert. Der Gefrierpunkt von reinem Benzol liegt bei $5.5 \text{ }^\circ\text{C}$ (278.6 K). Es wurde das Molgewicht von $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4(\text{THF})]$ in mehreren Messreihen bei drei Konzentrationen zwischen 2.3 und 5.3 Gew.% bestimmt. Dabei wird ein mittleres Molgewicht von $615 \pm 119 \text{ g/mol}$ gefunden. Gemäß den obigen Ausführungen folgt daraus, dass bei Temperaturen von $5 \text{ }^\circ\text{C}$ die tetramere Spezies von **10** in Lösung vorliegt.

3.2.6.2 Temperaturabhängige NMR Untersuchung

Um nun festzustellen, inwieweit der Tetraeder bei höheren Temperaturen dissoziiert, wurde das temperaturabhängige Verhalten mittels NMR in deuteriertem Toluol (d_8) untersucht. Es bietet sich auf Grund der SiMe_3 -Gruppe und der daraus folgenden Übersichtlichkeit des Spektrums an **10** mittels ^{29}Si -NMR zu untersuchen. Die Spektren wurden bei Temperaturen von 273 K bis 353 K in 10 K Schritten aufgenommen. Zum Schluss wurde nochmals ein Spektrum bei 295 K gemessen. In Abbildung 20 sind die Spektren in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

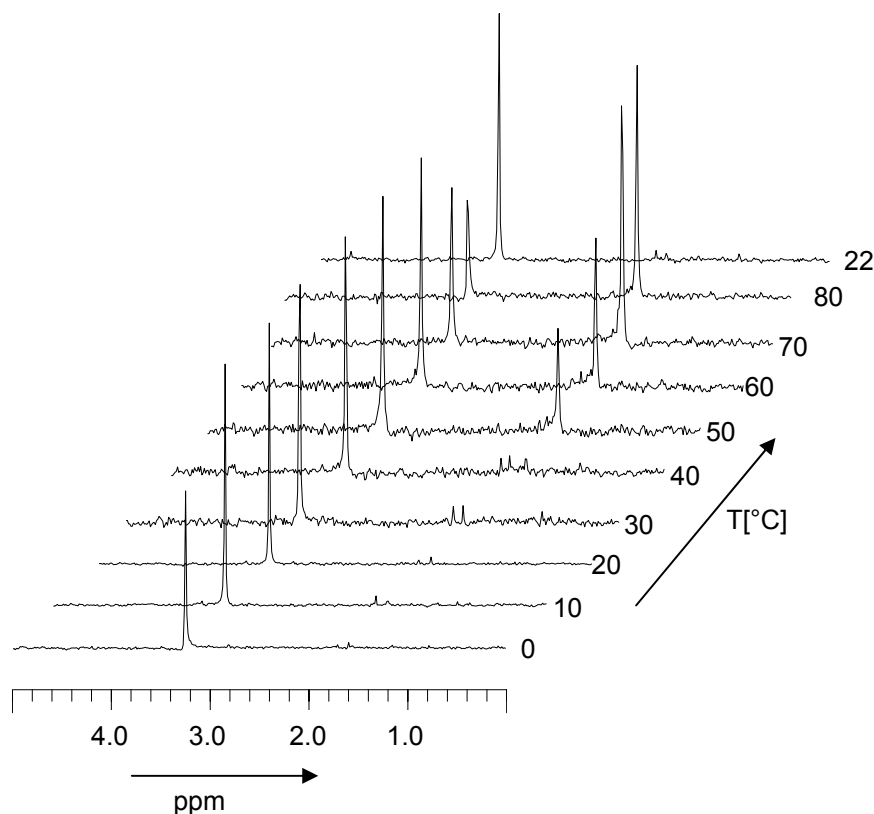


Abbildung 20: Temperaturabhängige Untersuchungen an **10** in Lösung mittels ^{29}Si -NMR(Toluol- d_8).

Von 0 °C bis 40 °C wird nur ein Signal bei 3.2 ppm gefunden. Ab 50 °C wird ein zusätzliches Signal bei 1.4 ppm beobachtet. Nach Abkühlen auf 22 °C verschwindet das Signal bei 1.4 ppm wieder. Es wird also nur eine weitere Spezies beobachtet, die reversibel gebildet wird.

Durch exakte Einwaage der Substanz kann aus den Integralverhältnissen die Gleichgewichtskonstanten K gewonnen werden. Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten K werden als $\ln(K/T)$ gegen $1/T$ aufgetragen (Abbildung 56, Abschnitt 8.2.2.5). Die Steigung der Ausgleichsgeraden aus ergibt die Reaktionsenthalpie gemäß

$$\Delta H^R = -\text{Steigung} \cdot R$$

mit $R = 8.314412 \text{ J/Kmol}$.

Daraus läßt sich die Reaktionsenthalpie ΔH^R zu 81.3 kJ/mol berechnen. Die Reaktionsentropie wurde zu $\Delta S^R = 200 \text{ J/mol K}$ bestimmt.

Mit $\Delta G^R = -RT \ln K$ wurde ein ΔG^R Wert von 20 kJ/mol für die Dissoziation des Tetramers in das Monomer bei 40 °C ermittelt. Dies steht im Einklang mit

quantenchemischen Rechnungen, die in der Gasphase ebenfalls eine geringe Tetramerisierungsenergie ergaben.

Aus dem vorherigen Ergebnissen abgeleitet sollten sich gemischte Galliumtetraeder aus den Verbindungen $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**) und $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (**11**) herstellen lassen. Theoretisch können nach Erwärmung im Gemisch folgende Verbindungen auftreten:

$[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$, $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_3(\text{tmp})]$,
 $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_2(\text{tmp})_2]$, $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}(\text{tmp})_3]$, $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$. In einem ^{29}Si -NMR Spektrum sollten entsprechend vier Signalgruppen auftreten. In einem Kreuzungsexperiment wurden deshalb die Verbindungen **10** und **11** zu gleichen Teilen gemischt und in C_6D_6 mittels ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht.

Nachdem fünf Stunden auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde und anschließend Abkühlen auf 295 K , können vier Signal bei 4.6 , 3.2 , 1.0 und -0.2 ppm detektiert werden (Abbildung 21).

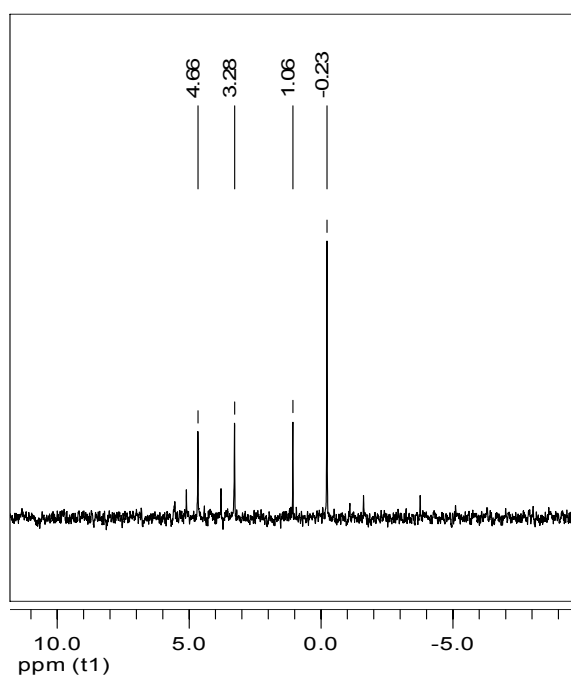
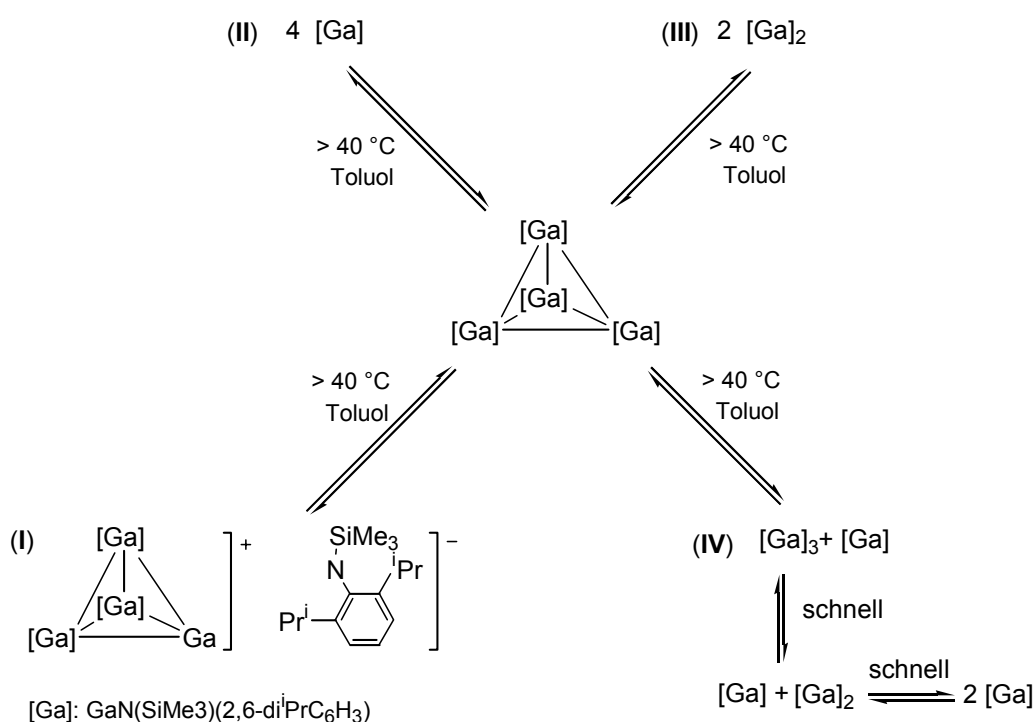


Abbildung 21: ^{29}Si -NMR Analyse der Reaktionsprodukte in einem Kreuzexperiment von **10** und **11** (Mischung nach Erwärmung auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließender Abkühlung auf $25\text{ }^\circ\text{C}$).

Die Übereinstimmung der experimentell und theoretischen Anzahl der Signale könnte als Indiz für gemischten Tetraeder und damit als weiteren starken Befund auf Monomerisierung bei erhöhten Temperaturen gewertet werden. Gemischte Tetraeder konnten bislang aus diesen Mischungen nicht isoliert werden.

3.2.6.3 Diskussion zur Aggregation in Lösung

Aus den Studien zur Kryoskopie und den Untersuchungen zu temperaturabhängigem Verhalten von Verbindung **10** ergibt sich, dass die Verbindung bei 0 °C bis 40 °C als tetrameres Aggregat vorliegt. Ab 50 °C bildet sich nur eine weitere Verbindung. Aus quantenchemischen Studien zur Stabilität möglicher Zwischenstufen und den NMR-Studien liegt der Schluss nahe, dass es sich hier um das Monomer handelt. Das Dimer und Trimer ist laut quantenchemischer Berechnungen nur wenig stabilisiert (Kapitel 3.2.5.4). Es können nur Mutmaßungen über den Zerfall des Tetraeders angestellt werden (Schema 7).



Schema 7: Mögliche Zerfallsmechanismen von **10**.

Da die Spektren in Toluol, einem unpolaren Lösungsmittel, aufgenommen wurden, ist es unwahrscheinlich, dass der Tetraeder in die Ionen zerfällt, da eine Stabilisierung der Ionen durch polare Solvation entfällt (Gleichung I), zudem ist die Gallium-Stickstoff-Bindung deutlich stabiler als die Gallium-Gallium-Bindungen. Ein Zerfallsmechanismus gemäß Gleichung II ist auch äußerst unwahrscheinlich, da simultan alle Tetraederbindungen gelöst werden müssten. Wie für die Zerfallswege I und II würden auch für III nur zwei Signale im ²⁹Si-NMR zu erwarten sein, was mit den Beobachtungen übereinstimmt. Gemäß den quantenchemischen Berechnungen

ist die Dimerisierungsenergie jedoch zu gering, als dass das Dimer stabil ist. Möglicherweise verläuft der Zerfall also nach Gleichung IV. Der Zerfall des Dimers und Trimers kann wegen zu geringer Zeitauflösung der NMR-Skala nicht nachgewiesen werden. Die beobachteten Signale im ^{29}Si -NMR entsprechen dann dem auftretenden Monomer und der tetrameren Ausgangsverbindung.

3.3 Zusammenfassung

Erstmalig konnten durch sterisch gehinderte Amidliganden, wie $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}$ und tmp die Gallium(I)amide $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**) und $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**) dargestellt werden. Diese wurden durch NMR-Spektroskopie, UV-Vis Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Ausführliche quantenchemische Rechnungen an diesen Gallium(I)amiden ergaben, dass die Tetramerisierungsenergie von Amiden betragsmäßig geringer ist als die Tetramerisierungsenergie von Gallium(I)silanen bzw. -organen.

Es wurde das Verhalten von Gallium(I)amiden in Lösung untersucht. Es liegt eine tetramere Spezies in Lösung vor. Aus temperaturabhängigen NMR-Studien kann ein Gleichgewicht zwischen dem Tetramer und einer weiteren, der monomeren Spezies nachgewiesen werden. Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{\text{GI}}^{\text{R}}$ beträgt 20 kJ/mol bei 40 °C. Daraus lässt sich die Reaktionsenthalpie ΔH^{R} zu 81.3 kJ/mol berechnen. Die Reaktionsentropie wurde zu $\Delta S^{\text{R}} = 200 \text{ J/mol K}$ bestimmt.

4 Gallium(I)amide als Liganden in Übergangsmetallkomplexen

4.1 Einleitung

Auf Basis der Erkenntnisse, dass tetramere Ga(I)amide gemäß Abschnitt 3.2.6 im Gleichgewicht mit monomere Form vorliegt, wurden deren Einsatz als Donorliganden in Übergangsmetallkomplexen angestrebt. Somit ist ein Studium der Bindungsbeteiligung von ungepaarten Elektronen des Stickstoffs in der N-Ga-ÜM-Bindung erstmalig möglich. Bislang war eine Beschreibung der Bindungssituation aufgrund mangelnder Zugänglichkeit nur auf theoretischem Weg erfolgt.¹¹⁶

Die Verbindung Cp*Ga hat sich auf Grund des freien Elektronenpaares als geeigneter Donorligand in ÜM-Komplexen bewährt. Neben Cp*Al¹¹⁷ und Cp*In¹¹⁸ wurden auch E-C(SiMe₃)₃⁻¹¹⁹ (E = Ga, In) und GaSi(SiMe₃)₃-Gruppen¹²⁰ als gute Donoren in ÜM-Komplexen eingesetzt. Zahlreiche Komplexe und Clusterverbindungen mit den verschiedenen Übergangsmetallen wurden so isoliert.^{121,122}

Auch neuartige Übergangsmetallkomplexe mit „exotischen“ Liganden wie Gal oder GaMe konnte jungst synthetisiert werden, die das Interesse an der Koordinationschemie von ungesättigten E-R Fragmenten der dritten Hauptgruppe beleben (Abbildung 22)^{123,124}.

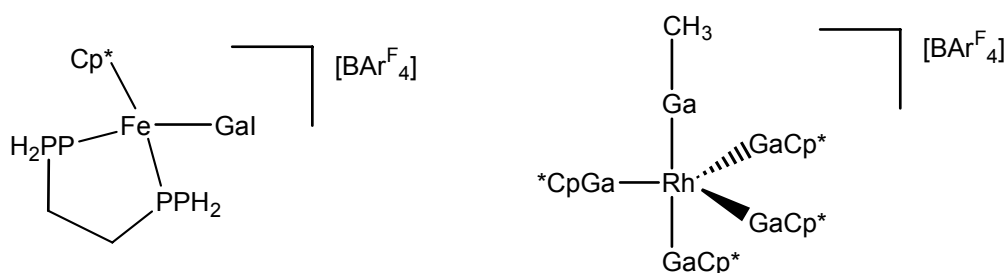


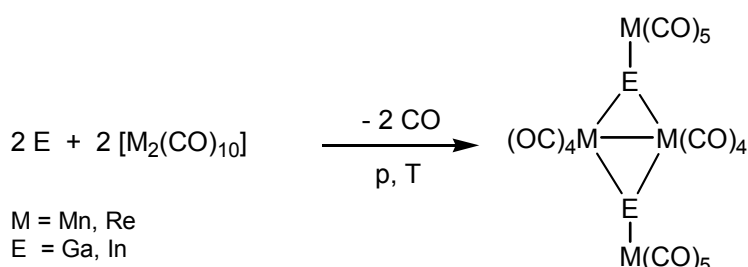
Abbildung 22: Strukturen von Übergangsmetallkomplexen mit Gal und GaMe als Ligand.

Auch werden heterozyklische Gallylene als nützliche Liganden in ÜM-Komplexen eingesetzt.¹²⁵ Solche Komplexe wurden als Analoga in Diborationskatalysatoren untersucht.¹²⁶

4.2 Synthese von Carbonylkomplexen

Carbonylverbindungen, bei denen Bindungen zwischen einem ÜM-Atom und einem Element-Atom der dritten Hauptgruppe bestehen, sind schon längere Zeit bekannt. So hat *Hieber* im Jahr 1942 über die Verbindung $[\text{In}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ berichtet.^{127,128}

Die ersten Carbonylkomplexe wurden durch Druckcarbonylierung hergestellt. Dabei reagieren die Elemente Gallium, Indium und Thallium unter CO-Druck bei 200 atm und erhöhter Temperatur (100-200 °C) mit Cobalt, Mangan und Rhenium bzw. deren entsprechenden Carbonylen zu Produkten der Zusammensetzung $\{(\text{CO})_n\text{M}\}_3\text{E}$ oder $\{[\text{M}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-EM}(\text{CO})_5)]_2\}$ (M = Mn, Re; E = Ga, In) (Gleichung 13).^{129,130}

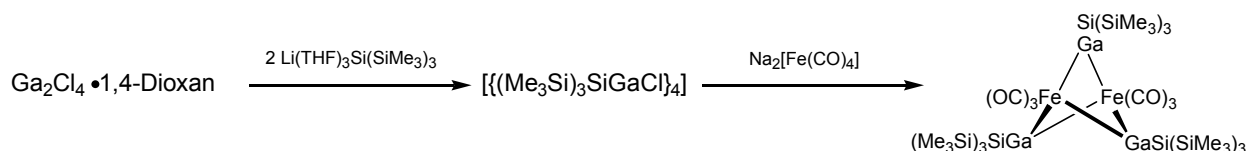


Gleichung 13: Darstellung von ÜM-E-Carbonylkomplexen via Druckcarbonylierung.

Auch durch Insertionsreaktionen von niedervalenten Elementhalogeniden wie E_2X_4 oder EX in eine Metall-Metall- oder eine Metall-Halogen-Bindung Übergangsmetallkomplexe erhalten werden. So wurde der Komplex $[(\text{CO})_3\text{Ru}\{\text{GaCl}(\text{THF})_2\}\{\text{GaCl}_2(\text{THF})_2\}_2]$ aus $[\text{Ga}_2\text{X}_4] \cdot 2$ Dioxan und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ synthetisiert.¹³¹ Ferner konnten erstmalig carbonylfreie Ruthenium-E-R Komplexe durch Insertion von E-R (ER = GaCp*, InCp*, In[C(SiMe₃)₃]) in eine Ru-Cl Bindung von $[(p\text{-cymene})\text{RuCl}_2]_2$, $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ und $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ erhalten werden.¹³²

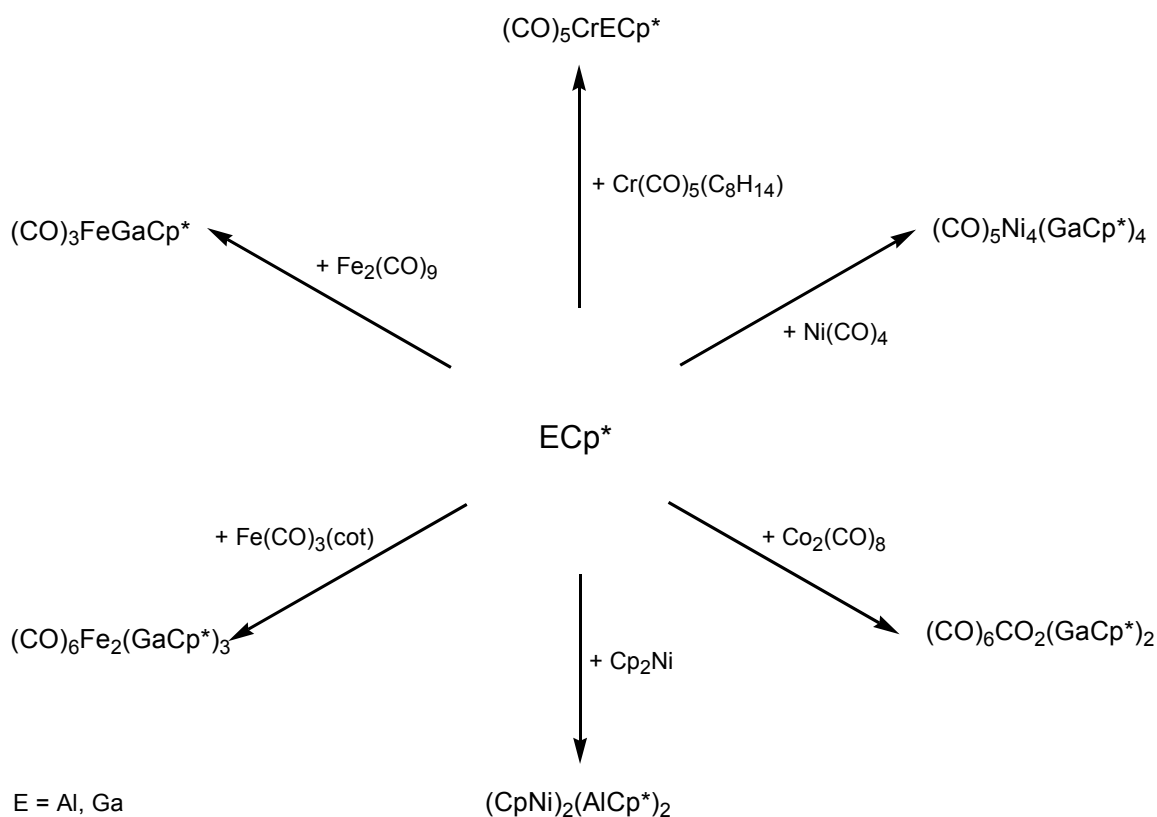
Eine äußerst erfolgreich und gut untersuchte Synthesemethode ist die Salzeliminierung zwischen Carbonylmetallaten und Halogenderivaten der Elemente der dritten Hauptgruppe. Als Startmaterial dienen Carbonylmetallaten $[\text{M}(\text{CO})_n]^{X-}$ die mit Halogeniden $[\text{X}_m\text{ER}_m]$ (m = 1, 2; R = H, Alkyl, Aryl, Cp*) umgesetzt wurden. Eine Reihe von Beispielen wurde in der Literatur beschrieben.¹³³

Ein Beispiel für die Salzmetathese zur Darstellung von ÜM-Komplexen ist in Gleichung 14 dargestellt.¹²⁰



Gleichung 14: Reaktion von Ga_2Cl_4 -Dioxankomplex mit $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Na}_2[\text{FeCO}_4]$.

Ligandensubstitution von CO oder anderen labil gebundenen Liganden am ÜM durch AlCp^* und GaCp^* führte zu zahlreichen neuen Übergangsmetallkomplexen.¹²² In Schema 8 sind ausgewählte Reaktionsbeispiele exemplarisch dargestellt.



Schema 8: Ausgewählte Beispiele für Substitutionen von CO durch ECp^* (E = Al, Ga).

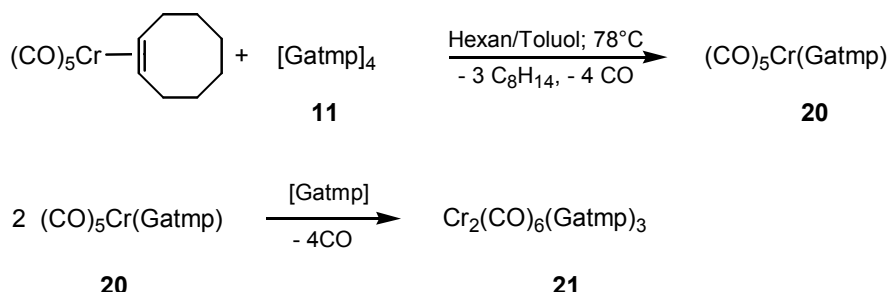
ECp^* tritt dabei sowohl als terminaler als auch verbrückender Ligand auf. Diese Art von Substitutionsreaktion ist aber nicht nur auf den Cp^* -Rest beschränkt. Auch $[\text{Ga}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$, $[\text{Ga}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ und Galliumphosphol können labil gebundene Liganden an Übergangsmetallkomplexen verdrängen.^{120,134,135,136} Voraussetzung ist dabei die Monomerisierung der tetrameren Galliumverbindungen bzw. eine alternative Quelle für GaR.

In dieser Arbeit konnte eine bislang unbekannte Klasse von $\ddot{U}M$ -Komplexen mit Ga(I)amiden erschlossen werden. Diese erlauben die detaillierte Untersuchung der elektronischen Eigenheiten von amidstabilisierten Ga(I)-Liganden im Vergleich zu bekannten Silyl- und Organylresten an $\ddot{U}M$ -Zentren. Dabei können insbesondere in Carbonylkomplexen die trans-ständigen CO-Bindungsabstände und deren Infrarotschwingungen als indirekte Indikatoren herangezogen werden. Damit gelingt es, die elektronische Konkurrenzsituation der Liganden um das metallische Zentrum zu beleuchten. Besonders interessant ist dabei die Bindungssituation in $\ddot{U}M$ -GaNR₂ im Hinblick auf Rückbindungsanteile. Diese werden vergleichend zu den Galliumorganyliganden diskutiert.

Durch Reaktionen von **11** mit den Komplexen Cr(CO)₅(C₈H₁₄), Co₂(CO)₈ und Ni(COD)₂ sollen Galliumamidliganden in $\ddot{U}M$ -Komplexe eingeführt werden. Entsprechende $\ddot{U}M$ -Komplexe mit **10** als Ligand wurden bislang noch nicht isoliert.

4.2.1 Synthese von [(CO)₅CrGatmp] (**20**), [(CO)₃Cr(μ²-Gatmp)₃Cr(CO)₃] (**21**), [(CO)₃Co(μ²-Gatmp)₂Cr(CO)₃] (**22**) und [(μ¹-Gatmp)₂Ni(μ²-Gatmp)₃Ni(μ¹-Gatmp)₂] (**23**)

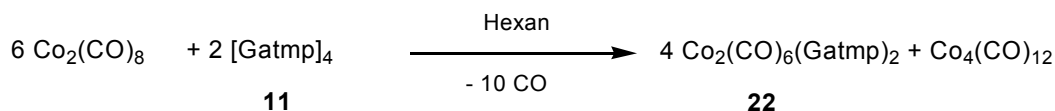
Eine Lösung von Cr(CO)₅(C₈H₁₄) (C₈H₁₄ = *cis*-Cycloocten)¹³⁷ und [Gatmp]₄ (**11**) in n-Hexan wurde unter Rückfluss erhitzt (Gleichung 15). Dabei wurde sowohl der Cyclooctenligand als auch CO im Chromkomplex durch [Gatmp]-Fragmente ausgetauscht. Bei dieser Reaktion konnten zwei Chromcarbonylkomplexe (**20**, **21**) mit [Gatmp] als Koordinationsbaustein isoliert und charakterisiert werden. Beide Komplexe sind gut in n-Hexan und Toluol löslich.



Gleichung 15: Reaktion von Cr(CO)₅(C₈H₁₄) mit **11** zur Darstellung von **20** und **21**.

Den dinuklearen Komplextyp findet man auch bei den schwereren Homologen der sechsten Gruppe. So konnte Mo₂(CO)₆{μ²-(GaCp*)}₃¹³⁸ durch Umsetzung von (RCN₃)M(CO)₃ (M = Mo, W) mit GaCp* erhalten werden.

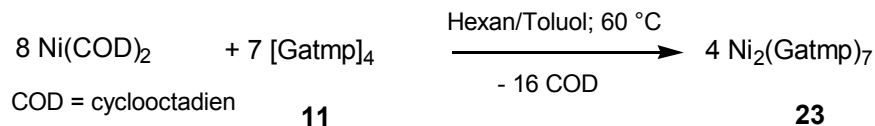
Wurde $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in n-Hexan bei 0 °C mit **11** versetzt, war unmittelbar eine Gasentwicklung erkennbar. Die anfangs dunkelviolette Lösung verfärbte sich nach orange. Durch Rühren bei Raumtemperatur wurde eine vollständige Umsetzung zu **22** erreicht (Gleichung 16).



Gleichung 16: Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit **11** zur Darstellung von **22**.

Weiteres Erhitzen führte zur Bildung des Nebenproduktes $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ zu Ungunsten von **22**. Verbindung **22** ist, nachdem es einmal aus Hexan kristallisiert ist, nur noch schwer in Hexan, dagegen gut in Toluol löslich.

$\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD = Cyclooctadien) reagierte in der Wärme in einem n-Hexan/Toluol Gemisch (1:1) mit **11** zu dem homleptischen Di-Nickel(0)-Komplex, **23**, (Gleichung 17).



Gleichung 17: Reaktion von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit **11** zur Darstellung von **23**.

Die anfänglich gelbe Lösung färbte sich dabei nach Erwärmen tief braun. Aus der Reaktionslösung kristallisierten bei 4 °C für die Röntgenstrukturanalyse brauchbare Einkristalle.

4.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (**20**) und $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**) zeigen die zu erwartenden Signalsätze der tmp-Gruppen. Die Carbonylkohlenstoffe von **20** geben zwei Signale bei $\delta = 217.8$ und 233.0 . Für **21** wird ein Signal der Carbonylkohlenstoffe bei $\delta = 216.5$ erhalten. Signale ähnlicher Verschiebung werden auch für $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ (**22**) detektiert, nur dass die Resonanzen der Carbonylkohlenstoffe nicht beobachtet werden können. Für Verbindung $[(\text{Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\text{Gatmp})_3]$ (**23**) werden in den ^1H - und ^{13}C -

NMR Spektren nur einfache Signalsätze für die tmp-Gruppen beobachtet. Dies gibt Hinweise darauf, dass die verbrückte Struktur von **23** in Lösung beibehalten wird.

Das IR-Spektrum von $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (**20**) zeigt vier C-O Schwingungsbanden für die Carbonylgruppe bei $\tilde{\nu} = 2019, 1980, 1924, 1883 \text{ cm}^{-1}$. Für den Komplex $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**) werden diese Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 2021, 1987, 1845 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Analoge Wellenzahlen werden bei vergleichbaren $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GaR}$ Komplexen gefunden. Für Verbindung $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{Gatmp})_2]$ (**22**) können vier C-O Schwingungsbanden beobachtet werden. Vergleicht man diesen Komplex mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{GaCp}^*)_2]$ ²⁶ sind die reziproke Wellenzahlen zu höheren Werten verschoben. Eine ausführliche Auflistung der Werte findet man in Tabelle 5 (Abschnitt 4.2.4.2).

Für **20** wird im Massenspektrum der Molpeak bei $m/z = 401.2$ (48%) und das Fragment Cr-Gatmp bei 261.1 (41 %) erkannt.

4.2.3 Kristallstruktur von $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (**20**), $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**), $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ (**22**) und $[(\mu^1\text{-Gatmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Gatmp})_2]$ (**23**)

Der Komplex $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (**20**) bildet aus n-Hexan farblose Kristalle, die in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisieren (Abbildung 23). Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

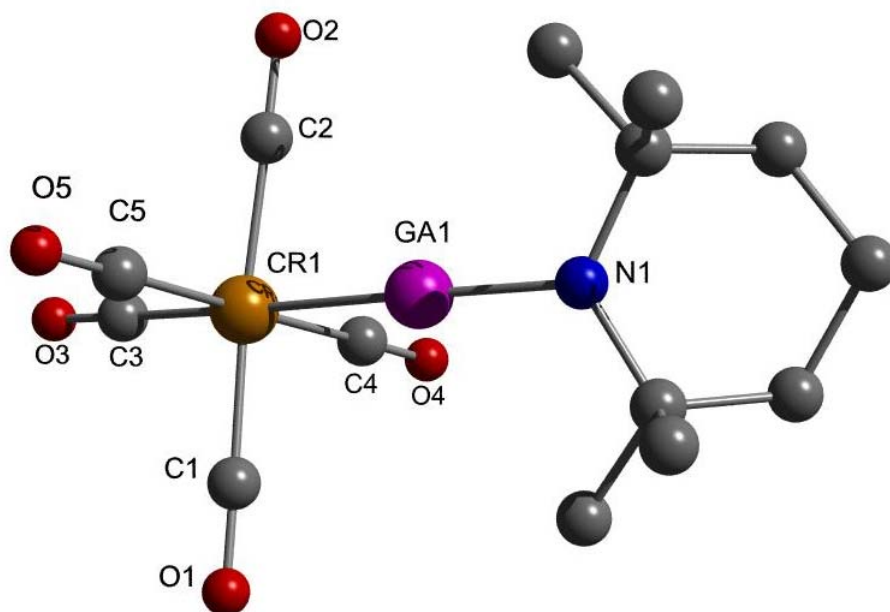


Abbildung 23: Molekülstruktur von Verbindung **20**. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber entfernt worden. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cr(1)-Ga(1) 237.4(1), Ga(1)-N(1) 184.2(3), Cr(1)-C(1) 189.7(5), Cr(1)-C(2) 191.5(6), Cr(1)-C(3) 188.7(4), Cr(1)-C(4) 190.2(6), Cr(1)-C(5) 191.3(6); Cr(1)-N(1)-Ga(1) 170.1(1), C(6)-N(1)-C(10) 120.3(4), Ga(1)-Cr(1)-C(3) 176.2(3).

Das Chromatom ist oktaedrisch von fünf CO- und einem [Gatmp]-Liganden umgeben. Der Gallium-Chrom-Abstand beträgt 237.4(1) pm. Dieser Abstand ist kürzer als in vergleichbaren Verbindungen wie $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{GaCp}^*)]^{26}$ [$d_{\text{Ga-Cr}}$: 240.47(7) pm] und $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{GaXtmeda})]^{139,135}$ [$d_{\text{Ga-Cr}}$: 245.6(1) pm für X = Cl; 247.9(1) pm für X = CH₃]. Der Chrom-Kohlenstoff-Abstand variiert von 188.7(5) bis 191.4(6) pm. Der CO-Ligand in trans-Position (CO_{ax}) zu [Gatmp] besitzt im Vergleich zu den äquatorialen CO-Liganden den kürzesten Abstand zum Übergangsmetall. Die korrespondierende GaCp*-Verbindung [$d_{\text{Cr-C}}$: 186.9 pm] hat einen kürzeren Chrom-Kohlenstoff_{ax}-Abstand. Das gibt Hinweise darauf, dass in $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{GaCp}^*)]^{26}$ eine bessere π -Rückbindung vom Chromatom zum Kohlenstoffatom und eine schwächere π -Rückbindung vom Chromatom zum Gallium vorliegt.

Die Gallium-Stickstoff-Bindung [$d_{\text{Ga-N}}$: 186.2(4) pm] ist kürzer als in $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**) [$d_{\text{Ga-N}}$: 188.5 pm]. Das steht im Einklang mit der niedrigen Koordinationszahl am Galliumatom und der nahezu coplanaren Anordnung der NC₂ Ebene und der Geraden, die durch die Atome C(1), Cr(1) und C(2) definiert ist.

Der Komplex $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**) kristallisiert in dunkelblauen Prismen im monoklinen Kristallsystem, Raumgruppe C2/c. Die kristallographischen Daten sind

der Tabelle im Anhang zu entnehmen. In Abbildung 24 ist die Molekülstruktur von Verbindung **21** dargestellt.

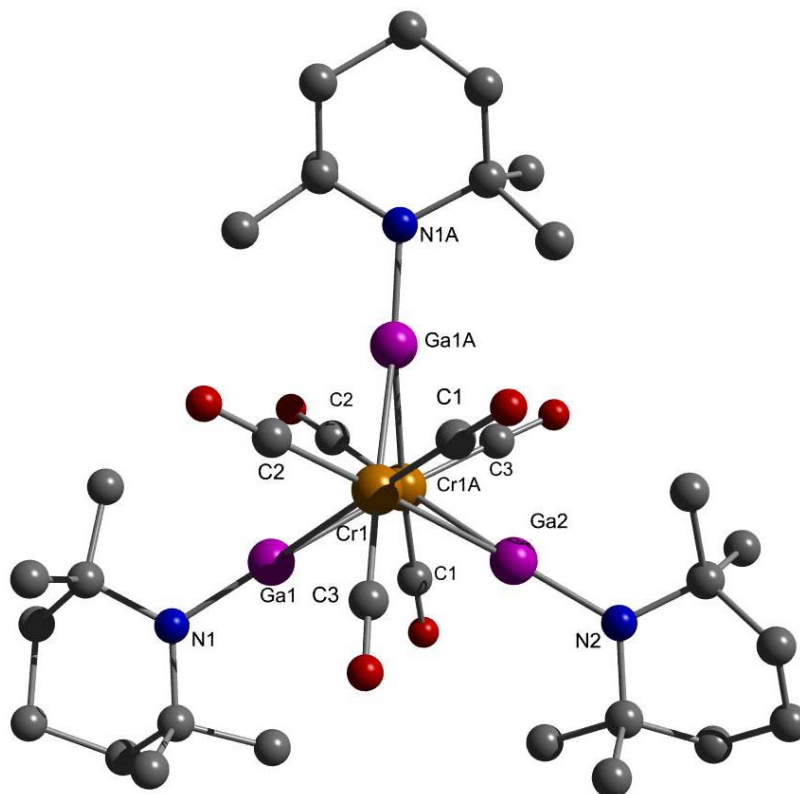


Abbildung 24: Molekülstruktur von Verbindung **21**. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Cr(1)–Cr(1) 245.8(1), Ga(1)–Cr(1) 248.43(9), Ga(1)–Cr(1)A 248.75(8), Ga(2)–Cr(1) 248.99(8), Ga(2)–Cr(1)A 248.99(8), Ga(1)–N(1) 182.8(3), Ga(2)–N(2) 182.7(5), Cr(1)–C(1) 186.7(4), Cr(1)–C(2) 187.0(4), Cr(1)–C(3) 187.0(5); Cr(1)–Ga(1)–Cr(1)A 59.26(2), Cr(1)–Ga(2)–Cr(1)A 59.16(2), Cr(1)–Ga(1)–N(1) 153.5(1), Cr(1)A–Ga(1)–N(1) 147.2(1), Cr(1)–Ga(2)–N(2) 150.4(2).

Drei [Gatmp] Liganden verbrücken zwei $\text{Cr}(\text{CO})_3$ Einheiten, die in einer ekliptische Konformation angeordnet sind. Die Gallium-Chrom-Abstände [$d_{\text{Ga-Cr}}$: 248.43(8)–248.99(9) pm] sind länger als in $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (**20**). Der Gallium-Stickstoff-Abstand von $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**) [$d_{\text{Ga-N}}$: 182.8(3) pm] ist kürzer als in **20** und $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**). Das bedeutet aber nicht zwangswise, dass die Gallium-Stickstoff- π -Bindung zunimmt.

Eine schwache Chrom-Gallium- π -Rückbindung steht im Einklang mit einer kurzen Chrom-Kohlenstoff-Bindung [$d_{\text{C-Cr}}$: 186.7(5)–187.0(5) pm]. Die Bindungswinkel Cr(1)–Ga–Cr(2) und Ga–Cr–Ga betragen $60 \pm 1^\circ$. In anderen Komplexen mit Ga-R Brückenliganden wie $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{GaR})_3\text{Fe}(\text{CO})_3$ (R = $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$)¹²⁰ betragen die Winkel M–Ga–M $\approx 74^\circ$ und Ga–M–Ga $\approx 87^\circ$ und sind somit größer als in **21**. Dieser stumpfe Winkel steht im Einklang mit der Vorstellung einer Drei-Zentren-Wechselwirkung. Der spitze Winkel in **21** zeigt eher auf eine 2c- Wechselwirkung zwischen dem Liganden und den Chromatomen.

Ähnliche Überlegungen wurden auch für den Komplex $\text{Cr}_2(\text{CO})_9$ angestellt und diskutiert.¹⁴⁰ Der Komplex **21** kann als ein isolobales Derivat des hypothetischen Komplexes $\text{Cr}_2(\text{CO})_9$ angesehen werden. Für diese Verbindung wurde eine Chrom-Chrom-Dreifachbindung [$d_{\text{Cr-Cr}}$: 230 pm] berechnet. Der Chrom-Chrom-Abstand in **21** [$d_{\text{Cr-Cr}}$: 245.8(1) pm] ist somit länger. Die Ursache liegt in einer längeren Chrom-Gallium-Bindung im Vergleich zu der Chrom-Kohlenstoff-Bindung in $\text{Cr}_2(\text{CO})_9$. Die ekliptische Konformation in **21** deutet auf eine qualitativ ähnliche, aber schwächere Wechselwirkung zwischen den Chromatomen als in $\text{Cr}_2(\text{CO})_9$ hin.

Die [Gatmp]-Gruppen verbrücken die beiden Chromatome symmetrisch. Eine symmetrische Verbrückung wird auch in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und seinen Galliumderivaten wie $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu^2\text{-GaSi}(\text{SiMe}_3)_3\text{Fe}(\text{CO})_3)]$ gefunden. Im Gegensatz zu $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**) wird in $\text{Cr}_2(\text{CO})_9$ eine unsymmetrische Verbrückung im Grundzustand berechnet. Der Grund ist im sterischen Anspruch des [Gatmp]-Restes zu sehen.

Der Komplex $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ (**22**) wird in Form gelber Kristalle der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ erhalten (Abbildung 25). Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

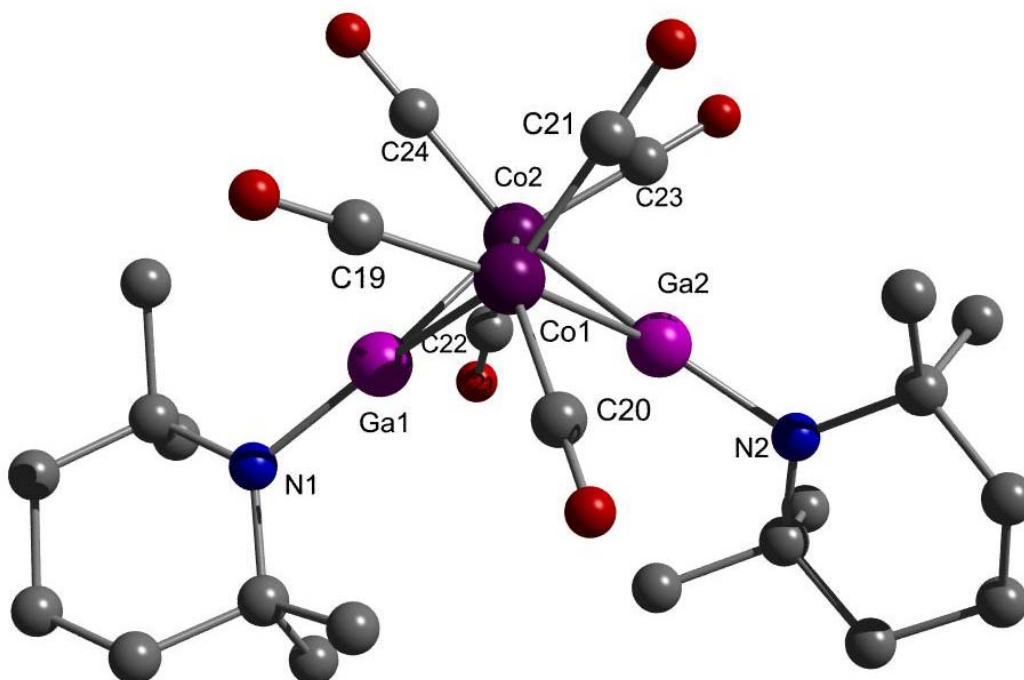


Abbildung 25: Molekülstruktur von Verbindung **22**. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber entfernt worden. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Co(1)-Co(2) 283.6(1), Ga(1)-Co(1) 234.7(1), Ga(1)-Co(2) 239.1(1), Ga(2)-Co(1) 235.4(1), Ga(2)-Co(2) 236.0(1), Ga(1)-N(1) 185.2(6), Ga(2)-N(2) 183.8(5), Co(1)-C(19) 179.3(8), Co(1)-C(21) 179.2(8); Co(1)-Ga(1)-Co(2) 73.54(3), Co(1)-Ga(2)-Co(2) 73.98(4), Co(1)-Ga(1)-N(1) 145.0(2), Co(2)-Ga(1)-N(1) 141.5(2), Co(1)-Ga(2)-N(2) 142.8(2), Co(2)-Ga(2)-N(2) 143.0(2), C(1)-N(1)-C(5) 120.2(5).

Die Verbindung $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ (**22**) kann als Derivat von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ aufgefasst werden, wobei die beiden verbrückenden CO-Moleküle durch zwei $[\mu^2\text{Gatmp}]$ -Reste ausgetauscht werden. Der Co(1)-Co(2)-Abstand in **22** [$d_{\text{Co-Co}}$: 283.6(1) pm] ist, verglichen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$,¹⁴¹ um 30 pm verlängert. Ähnliche Cobalt-Cobalt-Bindungslängen werden auch in $(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-GaCp}^*)_2\text{Co}(\text{CO})_3$ ²⁶ [$d_{\text{Co-Co}}$: 282.7 pm] und $(\text{CO})_6\text{Co}_2(\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ ¹⁴² [$d_{\text{Co-Co}}$: 280.1 pm] beobachtet. Ga(2) verbrückt die beiden Cobaltatome symmetrisch [$d_{\text{Ga-Co}}$: 235.4(1), 236.0(1) pm]. Für Ga(1) wird eine unsymmetrische Verbrückung gefunden [$d_{\text{Ga-Co}}$: 234.7(1), 239.1(1) pm]. Die Gallium-Stickstoff-Abstände sind [$d_{\text{Ga-N}}$ (Mittelwert): 184.5 pm] den Bindungslängen von $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (**20**) ähnlich.

Die beiden $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppen nehmen eine gestaffelte Konformation zueinander ein. Die Co_2Ga und NC_2 Ebenen schließen die Winkel von 59° und 69° ein. Die Co_2Ga Ebenen schneiden sich in einem Winkel von 71°, dadurch haben die sterisch anspruchsvollen [Gatmp]-Gruppen ausreichend Platz.

Die Bindungswinkel am Galliumatom sind durchschnittlich 73.8° . Das ist ein größerer Winkel als er in $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**) erhalten wird. Das könnte ein Hinweis auf eine mögliche Drei-Zentren-Bindung sein. Die quantenchemische Betrachtung dazu (Abschnitt 4.2.4.2) beleuchtet diesen Vorschlag genauer.

Die Verbindung $[(\mu^1\text{-Gatmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Gatmp})_2]$ (**23**) wird als schwarze Kristalle im monoklinen System, Raumgruppe $C2/c$, mit $Z = 12$ (Abbildung 26) erhalten. Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

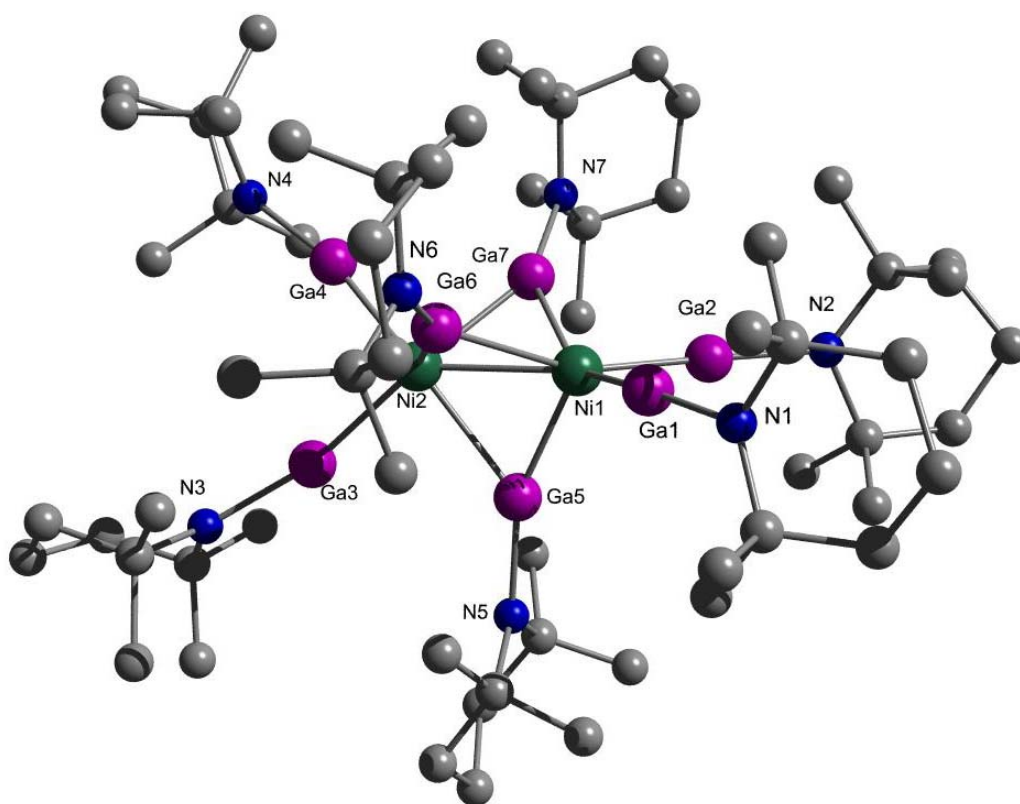


Abbildung 26: Molekülstruktur von Verbindung **23**. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ni(1)-Ni(2) 252.2(1), Ga(1)-Ni(1) 219.1(1), Ga(2)-Ni(1) 221.0(1), Ga(3)-Ni(2) 219.7(1), Ga(4)-Ni(2) 220.2(1), Ga(5)-Ni(1) 234.5(1), Ga(5)-Ni(2) 236.0(1), Ga(6)-Ni(1) 229.1(1), Ga(6)-Ni(2) 244.9(1), Ga(7)-Ni(1) 245.2(1), Ga(7)-Ni(2) 227.4(1), Ga(1)-N(1) 185.0(7), Ga(2)-N(2) 186.7(5), Ga(3)-N(3) 186.7(7), Ga(4)-N(4) 186.6(6), Ga(5)-N(5) 190.4(5), Ga(6)-N(6) 191.3(3), Ga(7)-N(7) 188.4(5); Ga(1)-Ni(1)-Ga(2) 88.02(3), Ga(3)-Ni(2)-Ga(4) 88.13(4), Ni(1)-Ga(5)-Ni(2) 64.82(3), Ni(1)-Ga(6)-Ni(2) 64.18(3), Ni(1)-Ga(7)-Ni(2) 64.37(4), Ga(5)-Ni(1)-Ga(6) 93.69(3).

Zwei kristallographisch unabhängige Moleküle von **23** sind in der asymmetrischen Zelle. Eines der Moleküle hat eine kristallografisch variable Achse. Trotz dieser Symmetriebeschränkung haben beide Moleküle sehr ähnliche Bindungsparameter. Daher wird hier nur ein Molekül von **23** diskutiert.

Der Komplex **23** ist ein homoleptischer Nickel(0)-Komplex, bestehend aus zwei Nickelatomen und sieben [Gatmp]-Einheiten. Drei [Gatmp]-Liganden verbrücken die beiden Nickelatome und jeweils zwei sind terminal an die ÜM -Atome gebunden.

Die Verbindung Ni_2CO_7 als isolobales Analogon konnte bislang nicht synthetisiert werden, doch gibt es theoretische Studien auf DFT-Niveau dazu. Es wurde eine Struktur mit nur einem Brückenliganden und sechs terminalen CO-Liganden als Minimumsstruktur berechnet, wobei der Nickel-Nickel-Abstand 267.2-273.0 pm beträgt.¹⁴³ Der Nickel-Nickel-Abstand in **23** beträgt 252.2(1) pm, ist also deutlich kleiner als in Ni_2CO_7 . Aber eine Bindungsverkürzung des Nickel-Nickel-Abstandes ist durchaus nicht unüblich. So hat der Komplex $(\text{diphos})_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})$ eine Nickel-Nickel-Bindungslänge von 253-269 pm.¹⁴⁴

Die terminalen [Gatmp]-Gruppen haben einen durchschnittlichen Gallium-Nickel-Abstand von 220.0 pm. Ein [Gatmp]-Ligand verbrückt die beiden Übergangsmetalle symmetrisch [$d_{\text{Ga}(5)\text{-Ni}}$: 234.5(1), 236.01(1) pm]. Die beiden anderen haben jeweils eine lange und eine kurze Gallium-Nickel-Bindung [$d_{\text{Ga-Ni}}$: 228.2, 245.0 pm].

Vergleicht man $[(\mu^1\text{-Gatmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Gatmp})_2]$ (**23**) mit dem homoleptischen Nickelkomplex $[\text{Ni}\{\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$, so fällt auf, dass die terminalen Gallium-Nickel-Bindungen verlängert sind [$d_{\text{Ga-Ni}}$: 217.0(4) pm].¹³⁴ In dem Komplex $[\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4]$ liegen ähnliche Gallium-Nickel-Bindungslängen wie in **23** vor [$d_{\text{Ga-Ni}}$: 221.8(5) pm].⁸⁶

Die Gallium-Stickstoff-Abstände der terminalen [$d_{\text{Ga-N}}$: 186.2 pm] und der verbrückenden [$d_{\text{Ga-N}}$: 190.1 pm] [Gatmp]-Gruppen sind länger als in den Chromkomplexen **20** und **21**. Die verbrückenden Galliumamidgruppen haben um 8 pm verlängerte Gallium-Stickstoff-Abstände verglichen mit **21** und sind sogar länger als die in $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**) beobachteten.

Diese Abweichungen können nicht durch unterschiedliche π -Bindungsanteile der Gallium-Stickstoff-Bindung erklärt werden. So wurde für monomeres [Gatmp] eine Gallium-Stickstoff-Bindungslänge von 193 pm berechnet. Diese lange Bindung wird durch den Einfluß des freien Elektronenpaares am Gallium verursacht, wie bereits in Abschnitt 3.2.5 diskutiert. Im Komplex **23** ist aber das freie Elektronenpaar am Gallium in die Gallium-Nickel-Bindungen involviert und kann somit keine Bindungsverlängerung begründen.

Auch werden für tmp_2GaX Derivate (X = Me, Cl) Gallium-Stickstoff Bindungslängen, welche sich um bis zu 10 pm voneinander unterscheiden [$d_{\text{Ga-N}}$: 182-192 pm]

gefunden. Bei diesen Verbindungen können die unterschiedlichen Bindungsabstände durch die unterschiedliche Elektronegativität von X erklärt werden.¹⁰⁸

Überträgt man nun diese Erkenntnis auf die Komplexe $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**) und $[(\mu^1\text{-Gatmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Gatmp})_2]$ (**23**), würde es bedeuten, dass in **21** eine sehr polare Chrom-Gallium-Bindung und eine weniger polare Nickel-Gallium-Bindung vorliegt. Dieses steht auch im Einklang mit den berechneten Ladungen an den ÜM-Atomen. Am Chromatom wird eine Ladung von -1.78 berechnet, dagegen hat das Nickelatom eine geringere Ladung von -0.39. In Abschnitt 4.2.4.2 werden diese quantenchemischen Berechnungen ausführlicher diskutiert.

Ähnlich wie in Verbindung **21** stehen im Komplex **23** die C_2N Ebenen und die Ni_2Ga Ebenen nahezu orthogonal (Winkel zwischen den Ebenen: 82° - 87°) zueinander.

Beachtenswert ist auch ein kurzer Gallium-Gallium Kontakt in dem Komplex. Die terminal gebundenen Galliumatomen sind nur um 305 pm voneinander getrennt. Der kürzeste Abstand zwischen terminalen und verbrückenden Galliumatomen beträgt 300.5 pm. Das ist zwar länger als eine 2c2e Gallium-Gallium-Bindung (durchschnittlich 245 ± 10 pm), aber vergleichbar mit langen Gallium-Gallium-Wechselwirkungen in subvalenten Galliumclustern. Dieser kurze Abstand in **23** kann durch die sterisch anspruchsvollen Reste begründet werden.

4.2.4 Diskussion zur Struktur und Bindungssituation von Gallium(I)amiden in ÜM-Komplexen

Zunächst soll an dieser Stelle eine theoretische Betrachtung der Bindungsbeschreibung zwischen einem Übergangsmetall zu einem Galliumliganden im Vergleich zu CO-Liganden erfolgen. Es wird die Möglichkeit für eine $\text{ÜM} \rightarrow \text{Ga}$ π -Rückbindung herausgearbeitet.

Bei möglichen π -Rückbindungsanteilen von ÜM zum Galliumatom sind die transständigen CO-Liganden am stärksten beeinflusst. Dies sollte in der axialen Carbonylschwingungsbande sichtbar sein. Dazu wurden beobachtete Carbonylschwingungen der Komplexe $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (**20**), $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**) und $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ (**22**) den berechneten Carbonylschwingungen von Modellverbindungen gegenübergestellt.

Außerdem wurden quantenchemische Berechnungen an Gallium-Carbonylkomplexen durchgeführt, um ein besseres Verständnis für die unterschiedlichen Bindungstypen (terminal und verbrückend) zu erlangen.

4.2.4.1 Bindungen von GaR und CO-Liganden in $\ddot{U}M$ -Komplexen

Auf Grund der Isolobalie von GaR und CO sollten auch die Bindungsverhältnisse in solchen Komplexen gleich oder zumindest ähnlich sein. In Abbildung 27 sind die Bindungssituationen beider Komplexentypen dargestellt. Auf der linken Seite wird die $\ddot{U}M$ -GaR Wechselwirkung, wenn R besetzte $p(\pi)$ Orbitale hat, gezeigt. Bei den Carbonylkomplexen (rechte Seite) wird eine σ -Donor Wechselwirkung (Hinbindung) zwischen $\ddot{U}M$ und CO gefunden, außerdem eine oft vernachlässigbare π -Donor Wechselwirkung (hier nicht dargestellt) und eine π -Akzeptor Wechselwirkung (Rückbindung).

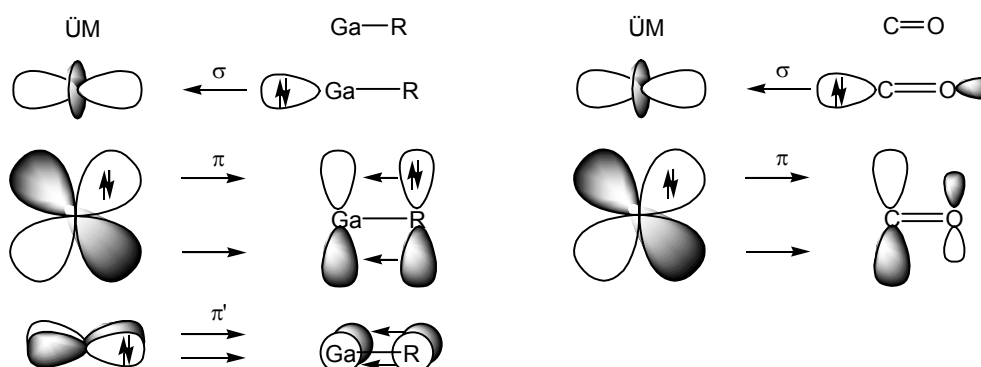


Abbildung 27: Bindungssituation in $\ddot{U}M$ -GaR Komplexen und Übergangscarbonylen im Vergleich.

Wenn $R = Cp^*$ ist, so sind die p -Orbitale am Galliumatom, durch die Wechselwirkung mit dem η^5 -gebundenen Cp^* -Ring, teilweise besetzt. Somit erwartet man hier nur eine sehr geringe π -Rückbindung vom $\ddot{U}M$ in die p -Orbitale des Hauptgruppenatoms. Wechselt man zu einem σ -gebundenem Rest wie Alkyl-, Aryl- oder Silylresten, wie man sie zum Beispiel in den homoleptischen Komplexen $[Ni\{GaC(SiMe_3)_3\}_4]$ findet, sollte eine π -Rückbindung möglich sein. Der zentrale Unterschied zwischen GaR und CO ist also die Existenz und Stärke einer Rückbindung von $\ddot{U}M \rightarrow GaR$.

Die $p(\pi)$ -Orbitale des Galliums werden durch die π -Orbitale von R und den d -Orbitalen von $\ddot{U}M$ beeinflusst. Quantentheoretische Rechnungen haben gezeigt, dass die $\ddot{U}M \leftarrow GaR$ σ -Bindung deutlich größer ist als die $\ddot{U}M \rightarrow GaR$ π -Bindung, wenn R ein starker π -Donor ist. Dagegen gewinnt die $\ddot{U}M \rightarrow GaR$ π -Bindung an Bedeutung,

wenn R ein schwacher π -Donor ist. $\ddot{U}M \rightarrow GaR$ π -Bindungsanteile verlieren an Einfluss mit den höheren Homologen der Reihe $B > Al > Ga > In > Tl$.¹⁴⁵ Für den Fall das R der stickstoffhaltige Rest tmp ist, werden die speziellen Eigenschaften des [Gatmp]-Liganden am Beispiel von $[(CO)_5CrGaR]$ näher beleuchtet (Abschnitt 4.2.4.3).

4.2.4.2 Quantenchemische Rechnungen an Modellen für $[(CO)_5CrGatmp]$ (20), $[(CO)_3Cr(\mu^2-Gatmp)_3Cr(CO)_3]$ (21), $[(CO)_3Co(\mu^2-Gatmp)_2Cr(CO)_3]$ (22) und $[(\mu^1-Gatmp)_2Ni(\mu^2-Gatmp)_3Ni(\mu^1-Gatmp)_2]$ (23)

Vergleichende RI-DFT Rechnungen¹¹² zur Struktur der Verbindungen **20**, **21**, **22** und **23** wurden mit BP86-Funktional und def-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt. Damit sollte ein besseres Verständnis der unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten von [Gatmp] als terminaler und verbrückender Ligatand ermöglicht werden. Entsprechend wurden verschiedene Übergangsmetallkomplexe mit $[Ga(NMe_2)]$ als Modellligand validiert. Darüberhinaus wurde auch für $[(\mu^1-Gatmp)_4Ni_2(\mu^2-Gatmp)_3]$ (**23**) explizit berechnet. Insbesondere wurde der Bindungsabstand zwischen $\ddot{U}M-Ga$, $Ga-N$, $\ddot{U}M-CO$ und, falls vorhanden $\ddot{U}M-\ddot{U}M$ betrachtet. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Tabelle 4 einsehbar.

Gallium(I)amide

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für **20R-26R** aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P) Basissatz).

		M-Ga	Ga-N	M-C	M-M
GaNMe ₂		-	190.9	-	-
Gatmp		-	193.8	-	-
(CO) ₅ CrGaNMe ₂	20R	234.0	184.4	186.4 _{ax} ; 189.2	-
(CO) ₅ CrGaMe		231.7	-	187.2 _{ax} ; 189.0	-
(CO) ₅ CrGaCp		240.3	-	185.2 _{ax} ; 188.9	-
(CO) ₅ CrCO		-	-	190.2	-
(CO) ₃ Cr(GaNMe ₂) ₃ Cr(CO) ₃	21R	246.3	183.5	185.7	241.4
(CO) ₃ Co(GaNMe ₂) ₂ Co(CO) ₃	22R	232.6 – 233.5	183.3	177.2	286.8
Ni ₂ (Gatmp) ₇	23R	terminal: 222.9 symm. verbrückt: 234.5, 239.4 2 x unsymm.: 228.0, 248.8	190.9	-	254.3
Ni ₂ (GaNMe ₂) ₇	24R	terminal: 218.6, 219.3 symm. verbrückt: 235.0, 234.2, 2 x unsymm. 228.6, 238.7	186.4	-	249.7
Ni(GaNMe ₂) ₄	25R	219.0	187.0	-	-
(CO) ₂ Ni(GaNMe ₂) ₃ Ni(CO) ₂	26R	symm. verbrückt: 233.2, 233.8 2 x unsymm.: 226.8, 264.0	184.8	177.8	271.9; 276.7 _(Ga-Ga)

In Tabelle 5 werden zusätzlich die berechneten Carbonylschwingungsbanden der virtuellen Modelle und die experimentellen Daten gegenübergestellt.

Tabelle 5: IR-Daten der Carbonylschwingungen in den [Ga(tmp)] Komplexe **20-22** und vergleichbarer Verbindungen (experimentelle Daten ^a und berechnete Daten ^b).

	Berechnete Carbonylschwingungsbanden $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}]
(CO) ₅ CrGaNMe ₂ (20R)	2080 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})_4$), 2011 (w, $\nu(\text{CO})_4$), 2008 (s, $\nu(\text{CO})_{\text{ax}}$), 1992 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})_4$)
(CO) ₅ CrGaMe	2076 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})_4$), 2011 (w, $\nu(\text{CO})_4$), 2006 (s, $\nu(\text{CO})_{\text{ax}}$), 1990 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})_4$)
(CO) ₅ CrGaCp	2080 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})_4$), 2009 (w, $\nu(\text{CO})_4$), 1999 (s, $\nu(\text{CO})_{\text{ax}}$), 1987 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})_4$)
	Gemessenen Carbonylschwingungsbanden $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}]
(CO) ₅ CrGa(tmp) ^a (20)	2019 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})_4$), 1980 (w, $\nu(\text{CO})_4$), 1924 (sh, $\nu(\text{CO})_{\text{ax}}$), 1883 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})_4$)
(CO) ₅ CrGaCp*	2052 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})_4$), 1982 (w, $\nu(\text{CO})_4$), 1918 (sh, $\nu(\text{CO})_{\text{ax}}$), 1902 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})_4$)
(CO) ₅ CrGa(2,5- ^t BuC ₄ H ₂ P)	2022 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})_4$), 1936(sh, $\nu(\text{CO})_{\text{ax}}$), 1870 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})_4$)
(CO) ₅ CrGaMe(tmeda)	2013, 1920, 1844
(CO) ₅ CrGaCl(tmeda)	2033, 1944, 1900
(CO) ₃ Cr(Gatmp) ₃ Cr(CO) ₃ ^a (21)	2021, 1987, 1895
(CO) ₃ Co(Gatmp) ₂ Co(CO) ₃ ^a (22)	2046, 2007, 1974, 1863
(CO) ₃ Co(GaCp*) ₂ Co(CO) ₃	2023, 1989, 1953, 1948

a) in Benzol-d⁶ als Lösungsmittel, b) RI-DFT, BP86-Funktional, def-SV(P) Basisatz

Die *trans*-ständige Carbonylschwingung sollte am stärksten von einer angenommenen π -Rückbindung vom Übergangsmetall zum Galliumliganden betroffen sein.

Eine Diskussion über π -Rückbindungsfähigkeiten der Liganden auf Basis von Wellenzahlverschiebungen transständiger CO Liganden zu führen, ist allerdings auf Grund von Polarisierungseffekten nicht eindeutig und daher mit entsprechendem Vorbehalt zu bewerten.¹¹⁶

Zuerst sollen nun die berechneten Strukturen diskutiert werden, bevor eine Betrachtung der Bindungssituation auf Basis von Populationsanalysen angestellt wird.

4.2.4.3 Ein- und zweikernige Chromkomplexe

Die Modellverbindung $[(\text{CO})_5\text{CrGaNMe}_2]$ (**20R**) ist in Abbildung 28 dem einkernigen Chromkomplex **20** gegenübergestellt.

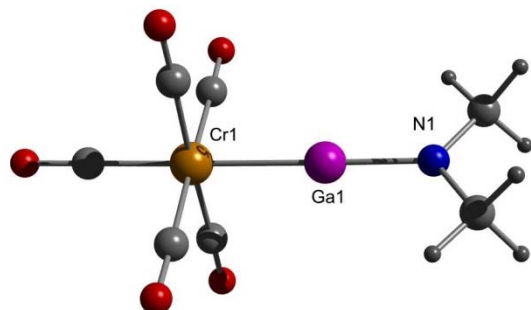


Abbildung 28: RI-DFT berechnete Molekülstruktur von $(\text{CO})_5\text{CrGaNMe}_2$ (**20R**). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cr(1)-Ga(1) 234.0, Ga(1)-N(1) 184.4; Cr(1)-Ga(1)-N(1) 179.1.

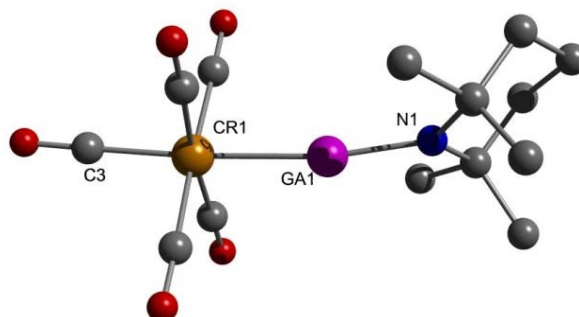


Abbildung 23: Molekülstruktur von Verbindung **20**. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber entfernt worden. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Cr(1)-Ga(1) 237.4(1), Ga(1)-N(1) 184.2(3), Cr(1)-C(1) 189.7(5), Cr(1)-C(2) 191.5(6), Cr(1)-C(3) 188.7(4), Cr(1)-C(4) 190.2(6), Cr(1)-C(5) 191.3(6); Cr(1)-Ga(1)-N(1) 170.1(1), C(6)-N(1)-C(10) 120.3(4), Ga(1)-Cr(1)-C(3) 176.2(3).

Tabelle 6: Strukturdaten im Vergleich von **20** zu **20R**.

Bindungsabstände	Gefunden [pm] (20)	Berechnet [pm] (20R)
Cr-Ga	237.4(1)	234.0
Ga-N	184.2(3)	184.4
Cr-C _{trans}	188.7(4)	186.4
Bindungswinkel	Gefunden [°]	Berechnet [°]
Cr-Ga-N	170.1(1)	179.1
Ga-Cr-C _{trans}	176.2(3)	179.4

20: $[(\text{CO})_6\text{Cr}(\text{Gatmp})]$; **20R:** $[(\text{CO})_6\text{Cr}(\text{GaNMe}_2)]$.

Tabelle 6 gibt die wesentlichen Bindungsparameter wider. Der berechnete Gallium-Chrom-Abstand in **20R** beträgt 234.0 pm und ist somit kürzer als er in **20** gefunden wird. Der Gallium-Stickstoff-Abstand von **20R** [$d_{\text{Ga-N}}$: 184.4 pm] ist nahezu identisch mit dem Gallium-Stickstoff-Bindungsabstand in **20** [$d_{\text{Ga-N}}$: 184.2(2) pm]. Vergleicht man **20R** mit dem berechneten Monomer $[\text{GaNMe}_2]$, so ist die Gallium-Stickstoff-Bindung um 6.5 pm verkürzt. Die GaNMe_2 -Ebene ist parallel zur einer Geraden die durch die Atome Chrom und zwei äquatoriale CO Liganden verläuft.

Im berechneten Komplex $[(\text{CO})_5\text{CrGaMe}]$ [$d_{\text{Cr-Ga}}$: 231.7 pm] ist der Chrom-Gallium-Abstand um 2.3 pm kürzer als in $[(\text{CO})_5\text{CrGaNMe}_2]$ (**20R**) und sogar um 5.7 pm

kürzer als in $[(\text{CO})_5\text{CrGa}(\text{tmp})]$ (**20**) [$d_{\text{Cr-Ga}}$: 237.4 pm]. Die längste Gallium-Chrom-Bindung wird in $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{GaCp})]$ mit 240.3 pm berechnet. Dies steht im Einklang mit der höheren Koordinationszahl am Galliumatom.

Der homoleptischen Komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ wurde auf dem selben Niveau berechnet, das auch für die anderen Modellverbindungen angewendet wurde. In $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ wird ein Chrom-Kohlenstoff-Abstand von 190.2 pm berechnet. Der Austausch eines CO Moleküls durch den GaR (R = tmp) Liganden resultiert einerseits in nahezu gleichbleibenden Chrom-Kohlenstoff-Abstände zu den *cis*-ständigen CO-Liganden [$d_{\text{Cr-Ccis}}$: 188.9-189.2 pm], andererseits verkürzt sich der Abstand zum *trans*-ständigen CO-Liganden. Dies konnte für alle drei Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{GaCp})]$ [$d_{\text{Cr-Cax}}$: 185.2], $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{GaMe})]$ [$d_{\text{Cr-Cax}}$: 187.2] und $[(\text{CO})_5\text{CrGa}(\text{NMe}_2)]$ (**20R**) [$d_{\text{Cr-Cax}}$: 186.4] nachgewiesen werden. Der Cr-C_{ax}-Bindungsabstand verlängert sich gemäß der Reihenfolge $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{GaCp})] < \mathbf{20R} < [(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{GaMe})]$. Der ÜM-Komplex mit amidischem Galliumliganden nimmt somit die Mittelposition ein.

Unterschiedliche Reste an Gallium führen somit zu unterschiedlichen Bindungsstärken zwischen Übergangsmetallatom und Galliumatom und können damit insbesondere die Bindungslänge des Übergangsmetallatoms zum *trans*-ständigen CO-Liganden sowie die CO-Schwingungsfrequenz beeinflussen. Die berechneten axiale Carbonylschwingung $\tilde{\nu}(\text{CO})_{\text{ax}}$ nimmt von $\text{GaCp} > \text{GaNR}_2 > \text{GaMe}$ im Fragment $(\text{CO})_5\text{Cr}$ zu. Tatsächlich reihen sich die realen Verbindungen $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{GaCp}^*)$ ($\tilde{\nu} = 1918 \text{ cm}^{-1}$) und **20** ($\tilde{\nu} = 1924 \text{ cm}^{-1}$) in diesen Trend problemlos ein (Tabelle 5). Dies steht auch im Einklang mit erhaltenen Wellenzahlen von GaCp^* -, Ga(phosphol)- und $\text{GaX}(\text{tmeda})$ -Chromcarbonylkomplexen.^{26,136,135,139} Im Vergleich dazu wird für $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ eine Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ gefunden.

Die terminalen $[\text{GaNR}_2]$ Liganden sollte somit gute σ -Donoreigenschaften zeigen, jedoch mit gering ausgeprägten π -Akzeptorfähigkeiten. Die π -Akzeptoreigenschaft sollten im Falle einer Verbrückung verbessert werden. Diese Befunde stehen im Einklang mit Berechnungen, die für $\text{EN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden (E = B, Al, Ga, In, Tl) durchgeführt wurden.^{145a}

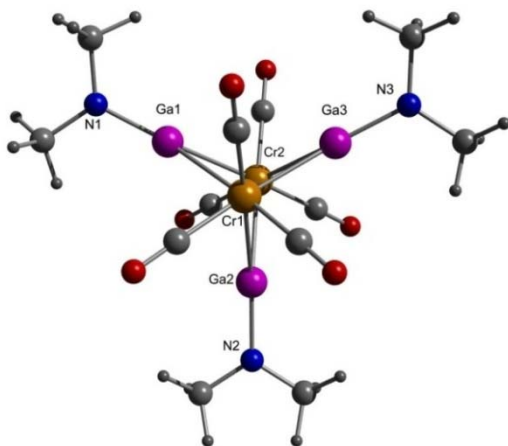


Abbildung 29: RI-DFT berechnete Molekülstruktur von $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{GaNMe}_2)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**21R**). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cr(1)-Cr(2) 241.4, Ga(1)-Cr(1) 246.3, Ga(1)-N(1) 183.3; Cr(1)-Ga(1)Cr(2) 59.3.

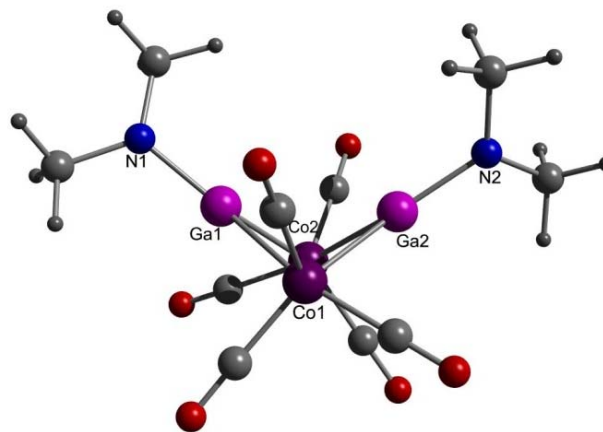


Abbildung 30: RI-DFT berechnete Molekülstruktur von $(\text{CO})_3\text{Co}(\text{GaNMe}_2)_2\text{Co}(\text{CO})_3$ (**22**). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Co(1)-Co(2) 286.8, Ga(1)-Co(1) 232.6-234.5, Ga(1)-N(1) 183.3; Co(1)-Ga(1)-Co(2) 74.0, Co(1)-Ga(2)-Co(2) 73.5.

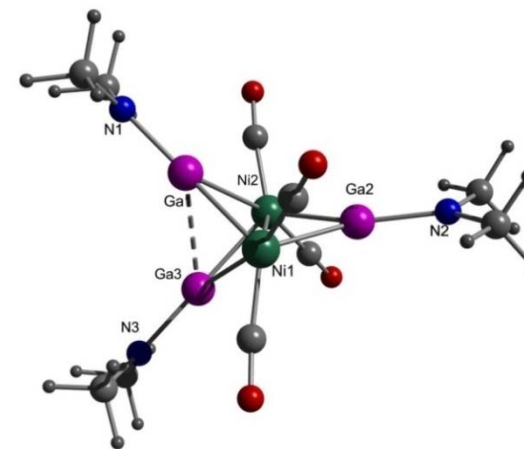


Abbildung 31: RI-DFT berechnete Molekülstruktur von $(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{GaNMe}_2)_3\text{Ni}(\text{CO})_2$ (**26R**). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] Ni(1)-Ni(2) 271.9, Ga(1)-Ni(1) 226.8, Ga(1)-Ni(2) 263.1, Ga(2)-Ni(1) 233.2, Ga(2)-Ni(2) 233.7, Ga(1)-N(1) 184.4, Ga(2)-N(2) 184.8; Ni(1)-Ga(1)-Ni(2) 66.9, Ni(1)-Ga(2)-Ni(2) 71.2.

Die berechnete Struktur des zweikernigen Chromkomplexes **21R** ist in Abbildung 29 dargestellt. Die wichtigsten Strukturdaten des Modellkomplexes **21R** im Vergleich zur Verbindung **21** sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Strukturdaten im Vergleich von **21** zu **21R**.

Bindungsabstände	Gefunden [pm] (21)	Berechnet [pm] (21R)
Cr-Ga	248.7	246.3
Ga-N	183.5	182.8
Cr-C	185.7	186.9
Cr-Cr	241.4	245.8
Bindungswinkel	Gefunden [°]	Berechnet [°]
Cr-Ga-Cr	59.2	58.7
Cr-Ga-N	150.4	150.6

21: [(CO)₆Cr₂(Gatmp)₃]; **21R:** [(CO)₆Cr₂(GaNMe₂)₃]

Die Chrom-Gallium-Bindungslängen von [(CO)₃Cr(GaNMe₂)₃Cr(CO)₃] (**21R**) (246.3 pm) sind um 2.3 pm kürzer als in **21** (248.7 pm). Es wird eine um 1.7 pm geringfügig verlängerte Gallium-Stickstoff Bindung für **21R** im Vergleich zu **21** gefunden. Auch die Chrom-Kohlenstoff und Chrom-Chrom Abstände sind mit denen in **21** gefundenen Bindungslängen konsistent.

Der Vergleich der Chrom-Gallium-Abstandsdifferenz der virtuellen Komplexe **21R** und **20R** (12 pm) sowie der korrespondierenden realen Verbindungen **20** und **21** (11 pm) untereinander zeigt übereinstimmende Werte. Das zeigt, dass die GaNMe₂-Gruppe als Modell für [Gatmp] in ÜM-Komplexen geeignet ist. Die N₂C- und die Cr₂Ga-Ebenen stehen fast orthogonal, wie in **21**, zueinander. Die Gallium-Stickstoff-Bindung [d_{Ga-N}: 183.5 pm] in **21R** ist leicht verkürzt im Vergleich zu **20R**.

4.2.4.4 Zweikerniger Cobaltkomplex

Die berechnete Struktur des Cobaltkomplexes [(CO)₃Co(GaNMe₂)₂Co(CO)₃] (**22R**) ist in Abbildung 30 dargestellt. Die wichtigsten Strukturdaten des Modellkomplexes **22R** im Vergleich zur realen Verbindung **22** sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Strukturdaten im Vergleich von **22** und **22R**.

Bindungsabstände	Gefunden [pm] (22)	Berechnet [pm] (22R)
Co-Ga	234.7-239.1	232.6-233.5
Ga-N	184.5	183.3
Co-C	179.1	177.2
Co-Co	283.6	286.8
Bindungswinkel	Gefunden [°]	Berechnet [°]
Co-Ga-Co	74.0	75.9
Co-Ga-N	143.1	142.0

22: [(CO)₆Co₂(Gatmp)₂]; **22R:** [(CO)₆Co₂(GaNMe₂)₂].

Im Komplex [(CO)₃Co(GaNMe₂)₂Co(CO)₃] (**22R**) werden die beiden Cobaltatome durch zwei symmetrische GaNMe₂-Einheiten verbrückt. Davon abweichend werden in **22** die beiden Cobaltatome durch je eine unsymmetrische [Gatmp]- und eine symmetrische [Gatmp]-Brücke verknüpft. So sind auch die Cobalt-Gallium-Abstände und der Cobalt-Cobalt-Abstand in **22R** kürzer als in [(CO)₃Co(μ²-Gatmp)₂Co(CO)₃] (**22**). Auch der Chrom-Kohlenstoff Bindungsabstand ist im Vergleich zur realen Verbindung leicht um 2.8 pm verkürzt.

Wie in **22** neigen sich die N₂C- und die Co₂Ga-Ebenen im virtuellen Komplex **22R** in einem Winkel von 58 ° und 68 ° zueinander.

4.2.4.5 Ein und zweikernige Nickelkomplexe

Weiterhin wurden die Strukturen der Nickelkomplexe [Ni₂(Gatmp)₇] (**23R**) [Ni₂(GaNMe₂)₇] (**24R**), [Ni(GaNMe₂)₄] (**25R**) sowie von [Ni₂(GaNMe₂)₃(CO)₄] (**26R**) berechnet (Abbildung 31, Abbildung 32 und Abbildung 33).

Die wichtigsten Strukturdaten der Modellkomplexe **23R-25R** werden im Vergleich zur Verbindung **23** in Tabelle vorgestellt.

Tabelle 9: Strukturdaten von **23** im Vergleich mit **23R-25R**.

Bindungsabstände	Gefunden [pm] (23)	Berechnet [pm] (23R)	Berechnet [pm] (24R)	Berechnet [pm] (25R)
Ni-Ga	220.0, 227.4-245.2	236.9, 228.0-248.8	218.9; 228.6-238.7	219.0
Ga-N	186.2, 190.1	190.9, 190.9	186.6	187.0
Ni-Ni	252.2	253.4	249.7	-
Bindungswinkel	Gefunden [°]	Berechnet [°]	Berechnet [°]	Berechnet [°]
Ni-Ga-Ni (Brücke)	64.4	64.3	64.6	-
Ga-Ni-Ga (terminal)	88.0	89.3	87.5	109.8 ^a

a) Mittelwert. **23:** [Ni₂(Gatmp)₇]; **24R:** [Ni₂(GaNMe₂)₇], **25R:** [Ni(GaNMe₂)₄]

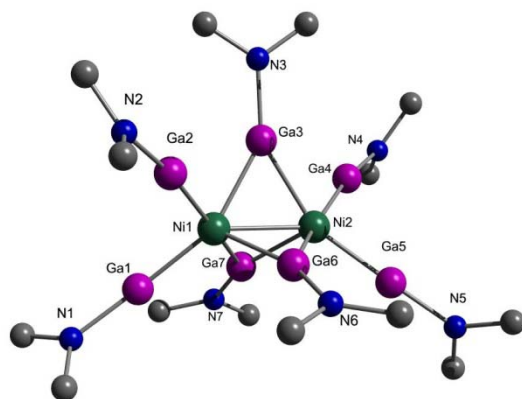


Abbildung 32: RI-DFT berechnete Molekülstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{GaNMe}_2)_7]$ (**24R**). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und $[\text{^\circ}]$: Ni(1)-Ni(2) 249.7, Ga(1)-Ni(1) 219.4, Ga(3)-Ni(1) 234.2, Ga(3)-Ni(2) 235.0, Ga(6)-Ni(1) 228.6, Ga(6)-Ni(2) 238.7 Ga(1)-N(1) 186.6, Ga(3)-N(3) 186.8, Ga(6)-N(6) 186.8; Ga(1)-Ni(1)-Ga(2) 92.6, Ni(1)-Ga(3)-Ni(2) 63.3, Ni(1)-Ga(6)-Ni(2) 64.4.

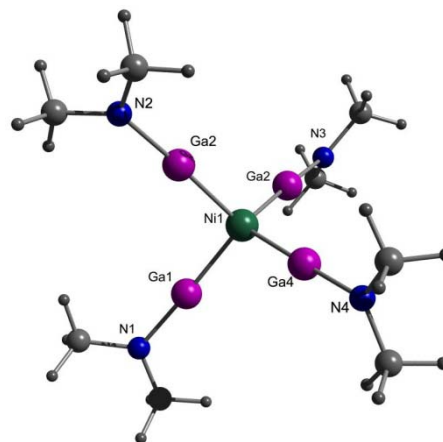


Abbildung 33: RI-DFT berechnete Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{GaNMe}_2)_4]$ (**25R**). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und $[\text{^\circ}]$: Ga(1)-Ni(1) 218.5, Ga(1)-N(1) 186.9; Ga(1)-Ni(1)-Ga(2) 103.6, Ga(1)-Ni(1)-Ga(3) 110.6, Ga(1)-Ni(1)-Ga(4) 108.5.

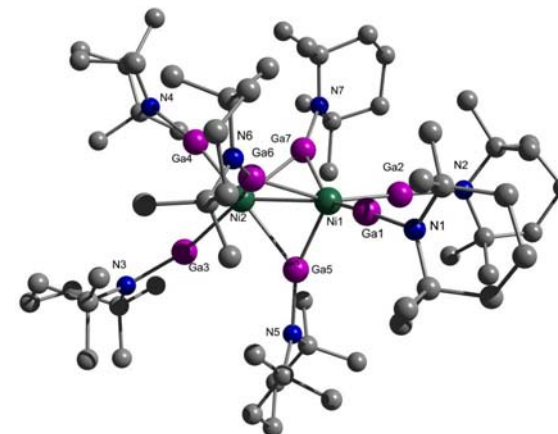


Abbildung 26: RI-DFT berechnete Molekülstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{Gatmp})_7]$ (**23R**). Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\text{^\circ}]$: Ni(1)-Ni(2) 253.4, Ga(1)-Ni(1) 219.1(1), Ga(5)-Ni(1) 234.5, Ga(5)-Ni(2) 239.4, Ga(6)-Ni(1) 228.0, Ga(6)-Ni(2) 248.8.

In der Verbindung $[\text{Ni}_2(\text{GaNMe}_2)_7]$ (**24R**) sind die Nickelatome sechsfach koordiniert. Die Struktur von **24R** zeigt terminale und verbrückende GaNMe_2 -Einheiten. Die beiden Nickelatome werden durch zwei unsymmetrische GaNMe_2 -Brücken und eine symmetrische GaNMe_2 -Brücke miteinander verknüpft. Das wird auch in $[\text{Ni}_2(\text{Gatmp})_7]$ (**23R**), trotz des sterischen Anspruchs der tmp-Reste gefunden. Der Unterschied ist in der Orientierung der NR_2 -Gruppen in Bezug zu den Ni_2Ga -Ebenen zu sehen. Für $\text{R} = \text{tmp}$ stehen die Ebenen N_2C und Ni_2Ga fast orthogonal zueinander. Für $\text{R} = \text{NMe}_2$ sind die entsprechenden Ebenen hingegen fast coplanar (Winkel zwischen den Ebenen ist 5°).

Ein Vergleich der intermetallischen Nickel-Nickel-Bindungsabstände zwischen $[\text{Ni}_2(\text{GaNMe}_2)_7]$ (**24R**) [$d_{\text{Ni-Ni}}$: 249.7 pm], und $[\text{Ni}_2(\text{Gatmp})_7]$ (**23R**) [$d_{\text{Ni-Ni}}$: 252.2 pm] zeigt nur einen geringen Einfluss der Aminogruppe. Die Gallium-Stickstoff-Bindungsabstände in **24R** sind im Vergleich zu **23** leicht verkürzt.

Wie auch in **23** sind in **24R** einige der Gallium-Gallium-Abstände sehr kurz. Es werden Abstände zwischen den terminalen und den verbrückenden Galliumatomen von 303-310 pm berechnet.

Der Bindungswinkel Nickel-Gallium-Nickel liegt mit 64.5° zwischen dem von Chromkomplex $[(\text{CO})_6\text{Cr}_2(\text{GaNMe}_2)_3]$ (**21R**) und Cobaltkomplex $[(\text{CO})_6\text{Co}_2(\text{GaNMe}_2)_2]$ (**22R**).

In dem homoleptischen, einkernigen Nickelkomplex $[\text{Ni}(\text{GaNMe}_2)_4]$ (**25R**) ist der Gallium-Nickel sowie der Gallium-Stickstoff Bindungsabstand ähnlich zu der terminal gebundenen $[\text{Gatmp}]$ -Struktureinheit in **24R**. Das Nickelzentrum in **25R**, ist nahezu ideal tetraedrisch von vier GaNMe_2 -Einheiten koordiniert.

Die Modellverbindungen **23R** und **24R** weisen je zwei unsymmetrische $[\text{Gatmp}]$ -Brücken und eine symmetrische Brücke gefunden, wie auch in **23**, auf. Der Nickel-Nickel-Abstand ist im Vergleich zu **23** in den berechneten Strukturen um 2.1 pm verlängert. Auch die Gallium-Stickstoff-Bindungen sind geringfügig länger als experimentell gefunden.

Werden die terminal gebundenen GaNMe_2 Liganden in **24R** durch CO substituiert, verändert sich die Struktur zu einem verzerrt tetraedrischen Ni_2Ga_2 Cluster, **26R** (Abbildung 31).

$\text{Ga}(3)$ verbrückt die beiden Nickelatome symmetrisch [$d_{\text{Ga-Ni}}$: 233.5 pm]. Die Galliumatome im Cluster verbrücken die Nickelatome unsymmetrisch mit jeweils einer langen [$d_{\text{Ni-Ga}}$: 264.0 pm] und einer kurzen [$d_{\text{Ni-Ga}}$: 226.8 pm] Gallium-Nickel-

Bindung. Der Gallium-Gallium-Abstand beträgt 276.6 pm. Der Nickel-Nickel-Abstand ist im Vergleich zu **24R** deutlich aufgeweitet. Die Strukturveränderung geht somit in Richtung von $\text{Ni}_2(\text{CO})_7$.

4.2.4.6 Vergleichende Diskussion der zweikernigen ÜM-Komplexe

Vergleicht man die ÜM-ÜM-Abstände der Verbindungen $[(\text{CO})_6\text{Cr}_2(\text{Gatmp})_3]$ (**21**), $[(\text{CO})_6\text{Co}_2(\text{Gatmp})_2]$ (**22**) und $[\text{Ni}_2(\text{Gatmp})_7]$ (**23**) untereinander, so hat **22** mit 283.6 pm die größte Bindungslänge, gefolgt von **23** mit 252.2 pm. Die kleinste Bindung wird in **21** mit 245.8 pm gefunden. Die gleiche Bindungssituation wird für die simulierten Komplexen **21R**, **22R**, **23R** und $[\text{Ni}_2(\text{GaNMe}_2)_3(\text{CO})_4]$ (**26R**) berechnet.

Unter Berücksichtigung der 18e-Regel erwartet man in **21R** eine Dreifachbindung für **22R**, **23R** und **26R** jeweils eine Einfachbindung. Die Unterschiede zwischen **23R** und **26R** sind durch die unterschiedliche Überbrückung zu erklären. Als Folge der unterschiedlichen ÜM-ÜM-Abstände werden auch verschiedene ÜM-Ga-ÜM-Winkel gefunden.

Für **22** wird ein (Co-Ga-Co) Winkel von 73.8° ermittelt, der somit stumpfer als der (Cr-Ga-Cr) Winkel in **21** mit 59.3° . Die Verbindung **23** nimmt mit einem (Ni-Ga-Ni) Winkel von 64.5° die erwartete Mittelposition ein.

In **22** werden um 8 pm kürzere ÜM-Kohlenstoffabstände als in **21** beobachtet. In den modellierten Carbonylkomplexen nehmen die Bindungslängen ebenfalls in der Reihe $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cr}$ ab.

Die Gallium-Stickstoff Bindungslängen sind mit einer durchschnittliche Länge von 182.8 pm in **21** am kürzesten, gefolgt von dem Komplex **22**. In der Verbindung **23** zeigt die vergleichbare terminale Gallium-Stickstoff Bindung (186.2 pm) den größten Bindungsabstand. Die verbrückenden Einheiten haben einen Abstand von 190.1 pm.

Die kleinste Gallium-ÜM Bindungslänge (219.1 pm) wird in **23** beobachtet, der größte Abstand mit 248.9 pm hingegen für **21**. Dieser Befund unterscheidet sich von den modellierten Verbindungen. Dort wird sowohl die kleinste als auch die größte Gallium-ÜM Bindungslänge in **26R** gefunden.

4.2.4.7 Bindungssituation durch Populationsanalyse

Betrachtet man die Bindungssituation nach der Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse,¹¹³ so wird eine starke Chrom-Chrom Bindung (SEN 2.1) für

$[(\text{CO})_6\text{Cr}_2(\text{GaNMe}_2)_3]$ (**21R**) gefunden. Dieser Wert steht im Einklang mit der Annahme, dass in dem Chromkomplex eine Dreifachbindung vorliegt. Für die Cobalt-Cobalt-Wechselwirkung in $[(\text{CO})_6\text{Co}_2(\text{GaNMe}_2)_2]$ (**22R**) wird eine $\text{SEN} = 0.87$ erhalten. Diese schwache Wechselwirkung und der breite M-Ga-M Winkel in **22R** (wie oben diskutiert) weisen auf eine veränderte Bindungssituation hin. Die Chrom-Gallium-Wechselwirkung in **21R** kann als 2c2e Bindung ($\text{SEN} = 1.30$) unter vernachlässigbarer Beteiligung einer der Cr-Ga-Cr 3c-Bindung ($3\text{c-SEN} < 0.2$) beschrieben werden. Im Komplex **22R** dagegen dominiert die Cobalt-Gallium-Cobalt 3c-Wechselwirkung ($3\text{c-SEN} = 0.45$, $2\text{c-SEN} = 1.46$).

Die terminalen Gallium-Nickel-Bindungen in $[\text{Ni}_2(\text{GaNMe}_2)_7]$ (**24R**) sind stärker ($\text{SEN} = 1.78\text{-}1.92$) als die verbrückenden Bindungen ($2\text{c-SEN} = 1.42\text{-}1.53$). Eine beträchtliche drei Zentren Ni_2Ga -Wechselwirkung ($3\text{c-SEN} = 0.39$) deutet eine delokalisierte Bindung an.

In der Verbindung $[\text{Ni}(\text{GaNMe}_2)_4]$ (**25R**) wird für die Gallium-Nickel-Bindung eine SEN von 2.0 berechnet. Dies steht im Einklang mit einer geringeren Koordinationszahl in **25R** im Vergleich zu **24R**.

Die Chrom-Gallium-Bindung in $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{GaNMe}_2)]$ (**20R**) hat eine SEN von 1.5. Das ist schwächer als es in den homoleptischen Nickelkomplexen gefunden wird. In **20R** fungiert GaNR_2 lediglich als σ -Donor Ligand, da es in Konkurrenz mit den zusätzlichen starken π -Akzeptorliganden (CO) tritt. In **24R** und **25R** können Nickel-Gallium- π -Bindungsanteile, aufgrund der Homoleptizität der Komplexe, erwartet werden.

Wie oben beschrieben werden in $[\text{Ni}_2(\text{GaNMe}_2)_7]$ (**24R**) kurze Abstände zwischen den Galliumatomen gefunden. Die 2c-SEN ($0.58\text{-}0.73$) für diese kurzen Abstände zeigt nur eine schwache Wechselwirkung. Es wird aber eine starke 3c-Gallium-Gallium-Nickel-Wechselwirkung mit $3\text{c-SEN} = 0.49$ berechnet.

In dem Nickelkomplex $[\text{Ni}_2(\text{GaNMe}_2)_3(\text{CO})_4]$ (**26R**) wird für die Nickel-Nickel-Bindung ein 2c-SEN von 1.42 und 3c-SEN Ni-Ga-Ni von 0.49 berechnet. Für die unsymmetrisch verbrückenden Galliumatome werden unterschiedliche SEN -Werte gefunden; für die längere Gallium-Nickel-Bindung eine SEN von 1.64 und für die kürzere Bindung ein entsprechend kleiner SEN Wert von 1.15.

4.3 Zusammenfassung

Das [Gatmp]-Fragment eignete sich als Ligand in Übergangsmetallkomplexen. Erstmals können so die Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (**20**), $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**), $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**22**) und $[(\mu^1\text{-Gatmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Gatmp})_2]$ (**23**) dargestellt werden. Diese Verbindungen wurden durch NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse erfasst. Es wurden unterstützend quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um die Bindungssituation zwischen dem Galliumatom und dem Übergangsmetall unter dem Einfluss des Amidrests aufzuklären. In Galliumamid-Übergangsmetallkomplexen wird eine ausgeprägte σ -Donor-Bindung vom Gallium zum Übergangsmetall gefunden; es liegen vergleichsweise geringe π -Rückbindungsanteile vom Übergangsmetall zum Gallium vor.

5 Oxidationsreaktionen an Gallium(I)amiden

5.1 Einleitung

Für Chalkogen-Gallium(III)verbindungen sind verschiedene Syntheserouten beschrieben worden. Dabei reagieren neben Ga(I)verbindungen auch Ga(III)halogenide mit entsprechenden Chalkogenquellen.

Die Chalkogen-Galliumverbindungen können in strukturelle Klassen aufgeschlüsselt werden.¹⁴⁶ Das Chalkogenatom kann je nach Strukturtyp in Haptizitäten von μ_1 bis μ_3 vorliegen. So können die Strukturtypen $[R_nM_nE_n]$ mit $n = 4, 6-9$ erhalten werden, wobei das Chalkogen als μ_3 -Baustein das Strukturelement M-R verbrückt.

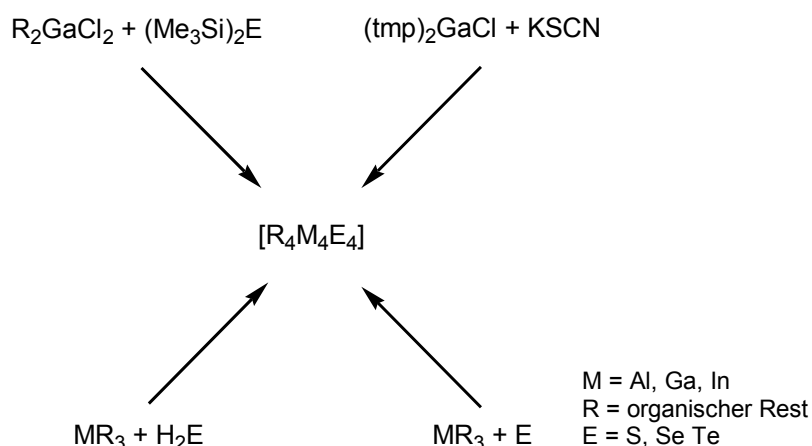
Cyclische Verbindungen des Typs $[R_2M(\mu-ER')_n]$ ($M = Al, Ga, In$; $E = S, Se, Te$; $n = 2, 3, 4$, $R =$ organischer Rest) sind in der Literatur ebenfalls beschrieben worden. Auch wurden von homoleptischen Ga-Verbindungen $[Ga_4(OR)_6]$ mit terminalen und verbrückenden Alkoxygruppen berichtet.⁸³

Einige Gallium-Chalkogen-Verbindungen weckten großes Interesse, da sich diese Verbindungen zur Abscheidung von Halbleitermaterialien eignen.¹⁴⁷

Strukturen in der Zusammensetzung $[R_4M_4E_4]$ ($M = Ga$ und $R =$ organischer oder silanorganischer Rest sowie $CpFe(CO)_2$; $E = O, S, Se, Te$) sind seit einigen Jahren bekannt.^{147,148,149,150}

Besonders die Gallium-Chalkogen Heterokubane $[Cp^*_4Ga_4(\mu_3-E)_4]$ ($E = S, Se$) und $[Cp^\dagger_4Ga_4(\mu_3-Se)_4]$ weckten großes Interesse als CVD-Precursoren, da diese Verbindungen zur Abscheidung von dünnen Gallium-Chalkogenid-Filmen (Ga_2E_3) zum Einsatz kommen.¹⁴⁷

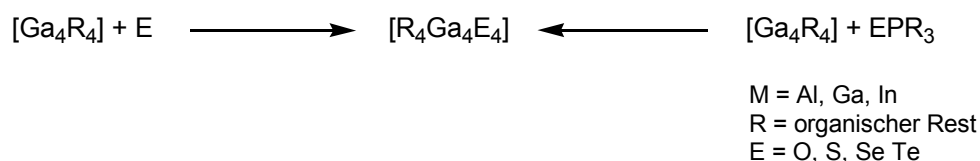
Für die Heterokubanverbindungen wurden verschiedene Darstellungsmöglichkeiten beschrieben. Eine Syntheseroute geht von $RGaCl_2$ aus, das mit $(Me_3Si)_2E$ ($E = S, Se, Te$) umgesetzt wird.¹⁵⁰ Als Schwefelquelle kann auch $KSCN$ eingesetzt werden. Ausgehend von $ClGa(tmp)_2$ konnte so ein aminosubstituiertes Heterokuban $[(tmp)_4Ga_4S_4]$ synthetisiert werden.¹⁰⁶ Eine weitere Variante ist der Einsatz von den Chalkogenwasserstoffverbindungen H_2E , welche die GaR-Bindung spalten können und so zu den gewünschten Produkten führen.^{148a} Zum anderen führt die Umsetzung von MR_3 ($M = Al, Ga, In$) mit den Elementen S, Se oder Te zu den entsprechenden Verbindungen.^{151,152} In Schema 9 sind die unterschiedliche Syntheserouten in einer Übersicht dargestellt.



Schema 9: Darstellungsmethoden für $[\text{R}_4\text{M}_4\text{E}_4]$ ausgehend von Gallium(III)-verbindungen.

Die Reaktion von $(^t\text{Bu})_3\text{Ga}$ mit Schwefel wurde dabei genau untersucht. Neben dem erwarteten Heterokuban $[\text{Bu}_4\text{Ga}_4\text{S}_4]$ konnten auch höhere GaS-Käfige des Typs $(^t\text{BuGaS})_n$ ($n = 6-8$) nachgewiesen werden.¹⁵³ Alle diese Heterokuban-Darstellungsvarianten gehen von einer Gallium(III)-quelle aus.

Mit der Synthese des ersten Galliumtetraeders $[\text{Ga}_4\{(\text{CSiMe}_3)_3\}_4]$ ¹² war es auch möglich Galliumverbindungen der Oxidationsstufe +I mit den Elementen der sechsten Hauptgruppe zu oxidieren.^{149c} Durch vollständige Oxidation der Metallatome mittels elementaren Chalcogenen oder Chalcogendonoren wie XPR_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) konnten die Heterokubane des Typs $[\text{R}_4\text{M}_4\text{E}_4]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R} = \text{organischer Rest}$) isoliert werden (Gleichung 18).^{47,146,149a,b,154,155,156}



Gleichung 18: Syntheserouten zur Darstellung Heterokubanstrukturen des Typs $[\text{R}_4\text{M}_4\text{E}_4]$.

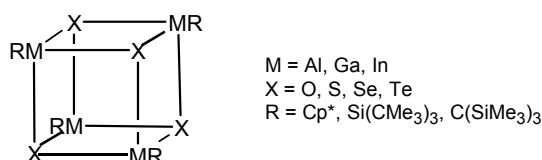


Abbildung 34: Schematische Darstellung der Heterokubane des Typs $[\text{R}_4\text{M}_4\text{E}_4]$.

In allen Galliumderivaten sind die intramolekularen Gallium-Gallium-Abstände kürzer als die Summe der van der Waals Radien. In den gespannten viergliedrigen Ringen ist diese kurze Diagonale geometrisch vorgegeben. Die sterische Spannung ist auch

ursächlich für den Zerfall von $[R_4Ga_4S_4]$ in das Dimer $[R_2Ga_2S_2]$ in benzolischer Lösung.⁴⁷

Auch sind höhere Aggregate des Typs von $[R_nM_nE_n]$ ($n = 6-9$) durch Thermolyse von $[(tBu)_2Al(OH)]$ oder $[(tBu)_4Ga_4S_4]$ erhältlich.^{156,157} Eine weitverbreitete Struktur ist in Abbildung 35 vorgestellt. Es handelt sich dabei um ein Hexamer, das in der Geometrie eines hexagonalen Prismas auftritt.

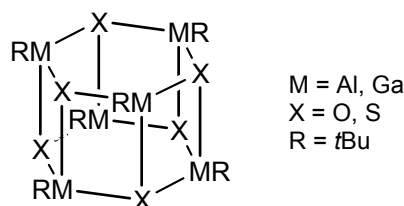


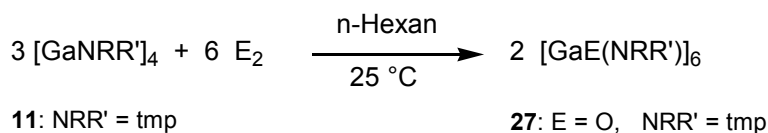
Abbildung 35: Schematische Darstellung der hexagonalen Prismen des Typs $[R_6M_6E_6]$.

Bekannt sind auch Gallium-Oxo-Cluster des Typs $[R_9Ga_9O_9]$. So kann eine entsprechenden Verbindung $[Mes_9Ga_9O_9]$ ($Mes = Me_3C_6H_2$) durch Tempern von $[Mes_2Ga(OH)]_2 \cdot THF$ erhalten werden. Das Gerüst kann durch zwei $(MesGaO)_3$ -Ringe die durch drei μ -($MesGaO$)-Einheiten verbrückt sind, beschrieben werden.¹⁵⁸ Ein weiterer Gallium-Oxo-Cluster $[tBu_9Ga_9O_9]$ konnte durch eine Reaktion von $[tBu_2Ga(OH)]_3$ in Xylen erhalten werden. Allerdings wurden diese Oxo-Cluster bislang nur durch NMR-Experimente und massenspektroskopisch nachgewiesen, so dass keine strukturelle Daten vorliegen.¹⁵⁹

Im Verlauf der Arbeit gelang es, die synthetisierten Verbindungen $[Ga_4\{N(SiMe_3)dipp\}_4]$ (**10**) und $[Ga_4(tmp)_4]$ (**11**) mit den Chalkogenen Sauerstoff, Schwefel und Selen zu oxidieren und die entsprechenden Verbindungen $[(tmp)_6Ga_6O_6]$ (**27**), $[(tmp)_4Ga_4S_4]$ (**28**), $[(tmp)_4Ga_4Se_4]$ (**29**) und $[\{N(SiMe_3)dipp\}_4Ga_4Se_4]$ (**31**) durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Die Verbindung $[\{N(SiMe_3)dipp\}_4Ga_4S_4]$ (**30**) wurde im Massenexperiment nachgewiesen.

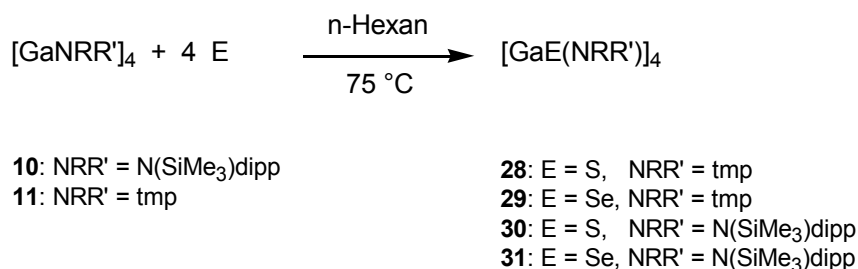
5.1.1 Synthese von Verbindungen $[(NR_2)_nGa_nE_n]$ 27-31

Die Herstellung von $[(tmp)_6Ga_6O_6]$ (**27**) konnte durch Reaktion von $[Ga_4(tmp)_4]$ (**11**) in mit Luftsauerstoff bei 25 °C durchgeführt werden. Eine Erwärmung wie im Fall der Umsetzung mit höheren Homologen ist nicht notwendig (**Gleichung 19**).



Gleichung 19: Reaktion von **11** mit dem Chalcogen O₂.

Die Synthese der schwefel- bzw. selenhaltigen Verbindungen gelingt, indem **10** oder **11** in n-Hexan gelöst mit einem Überschuss der pulverisierten Elemente Schwefel oder Selen unter Rückfluss erhitzt wird. Dabei tritt eine Entfärbung der ursprünglich gelben Lösungen ein. Nach Abtrennen der überschüssigen Chalkogene kristallisieren die Produkte **28-31** (außer **30**) aus der erkalteten Lösung (Gleichung 20). Wenn die Verbindungen **28-31** einmal als Feststoff vorliegen, sind diese schlecht in n-Hexan und nur mäßig in Toluol löslich.



Gleichung 20: Reaktion von **10** oder **11** mit Chalcogenen S₈ oder Se.

Die Synthese der Verbindung **28** wurde bereits ausgehend von [tmp₂GaCl] durch Reaktion mit Kaliumthiocyanat als Schwefelquelle erhalten und konnte kristallographisch charakterisiert werden.¹⁰⁶

5.1.2 Charakterisierung von [(tmp)₄Ga₄S₄] (**28**), [(tmp)₄Ga₄Se₄] (**29**), [N(SiMe₃)dipp]₄Ga₄S₄] (**30**) und [N(SiMe₃)dipp]₄Ga₄Se₄] (**31**)

In den ¹H- und ¹³C-Spektren von **28** und **29** sind erwartungsgemäß nur einfache Signalsätze der tmp-Reste zu beobachten. Sie unterscheiden sich auch kaum in ihrer chemischen Verschiebung. So werden die Methylgruppen von **28** bei δ = 1.58 und von **29** bei δ = 1.61 im ¹H-NMR Experiment beobachtet. Die Protonen der Piperidinringe werden bei δ = 1.23 und 1.50 für **28** bzw. 1.23 und 1.55 für **29** detektiert. Im ¹³C-Spektrum von **28** werden die Methylkohlenstoffatome bei δ = 34.4 und die Kohlenstoffatome des Rings bei δ = 18.1, 42.2 und 56.1 gefunden. Die

Kohlenstoffatome von Verbindung **29** werden bei der gleichen chemischen Verschiebungen wie bei **28** beobachtet.

Auch die Verbindungen **30** und **31** unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebungen nur marginal. Jeweils ein Singulett wird für die SiMe₃-Gruppe bei $\delta = 0.10$ für beide Verbindungen beobachtet. Das Protonenresonanzsignal der Isopropyleinheit wird als Dublett bei $\delta = 1.18$ (CH₃) und Septett bei $\delta = 3.62$ (CH) für [N(SiMe₃)dipp]₄Ga₄S₄ (**30**) und ebenfalls für [N(SiMe₃)dipp]₄Ga₄Se₄ (**31**) detektiert. Im ²⁹Si-NMR-Experiment wird für **30** ein charakteristisches Signal bei $\delta = 7.51$ für die SiMe₃-Gruppe gefunden. Für Verbindung **31** ist diese Signal leicht zu höherem Feld verschoben und wird bei $\delta = 7.13$ beobachtet. Im Vergleich zu [Ga₄{N(SiMe₃)dipp}₄] (**11**) werden beide Siliciumresonanzsignale um 4 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Im EI-Massenspektrum von den Verbindungen [N(SiMe₃)dipp]₄Ga₄S₄ (**30**) und [N(SiMe₃)dipp]₄Ga₄Se₄ (**31**) werden die Molekülpeaks als die intensivsten Peaks erkannt. In den Massenspektren von [(tmp)₄Ga₄S₄] (**28**) und [(tmp)₄Ga₄Se₄] (**29**) konnten die Molekülpeaks nicht beobachtet werden. Es konnten lediglich Fragmente der Verbindungen gefunden werden. Das Dimer [tmpGaE₂]⁺ (E = S, Se) ergibt bei beiden Verbindungen **28** und **29** den Basispeak.

5.1.3 Kristallstruktur von [(tmp)₆Ga₆O₆] (**27**)

Verbindung **27** kristallisiert aus Toluol in Form farbloser Quader im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe P $\bar{1}$. Die Molekülstruktur von [(tmp)₆Ga₆O₆] (**27**) ist in Abbildung 36 dargestellt. Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

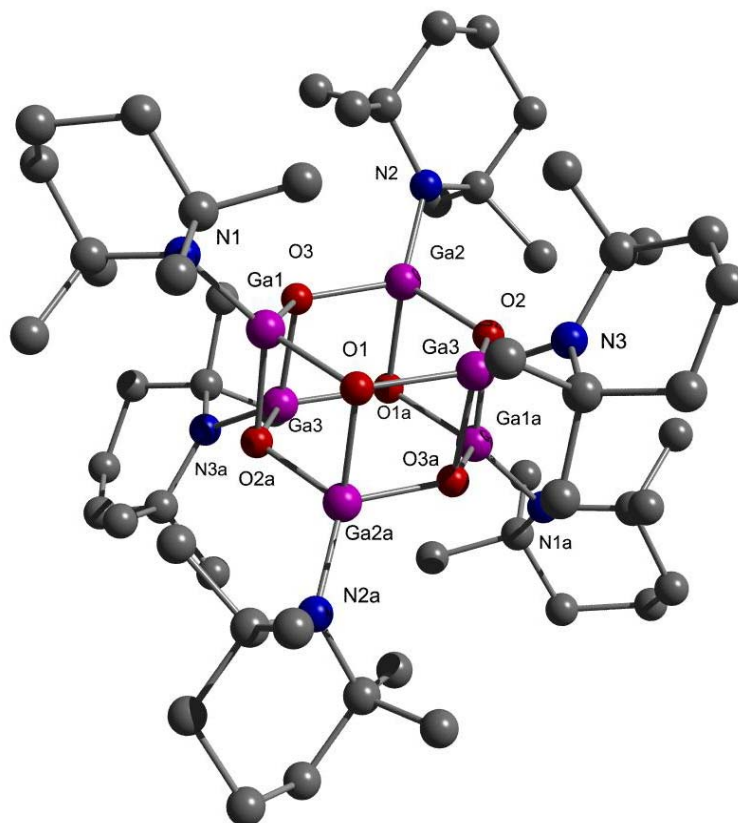


Abbildung 36: Molekülstruktur von einem Molekül der Verbindung **27**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(1)–O(1) 186.0(1), Ga(1)–O(2) 195.1(1), Ga(1)–Ga(2) 286.5(2), Ga(1)–Ga(3) 292.7(3), Ga(1)–N(1) 183.8(10); Ga(1)–O(1)–Ga(2) 98.4(6), O(1)–Ga(1)–O(2) 81.6(5), N(1)–Ga(1)–Ga(2) 142.7(4). Die mit der Bezeichnung a erweiterten Atome wurden durch Symmetrieoperation ergänzt.

Zwei kristallographisch unabhängige Moleküle von **27** sind in einer Elementarzelle enthalten (Ga(1)–Ga(3) bei $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; Ga(4)–Ga(6) bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$). Das Gerüst kann als hexagonales Prisma mit alternierenden Gallium- und Sauerstoffatomen beschrieben werden. Die Flächen definiert durch O(3), Ga(1), O(1) bzw. Ga(2), O(2), Ga(3) schneiden sich in einem Winkel von 0.4° . Für die Winkel O–Ga–O erhält man einen durchschnittlichen Wert von 115.2° und für die Winkel Ga–O–Ga 121.7° . Solch ein fast planarer sechsgliedriger Ring ist auch von $[(t\text{Bu})_6\text{Al}_6\text{O}_6]$ bekannt.¹⁵⁷ Dagegen wird eine sesselförmige Struktur der Ga_3S_3 -Einheit in der Verbindung $[(t\text{Bu})_6\text{Ga}_6\text{S}_6]$ erhalten.¹⁵¹

Die Gallium-Sauerstoff-Bindungslängen im Sechsring [$d_{\text{Ga-O}}$: 183(1)–190(1) pm] sind kürzer als die Gallium-Sauerstoff-Abstände auf den Kanten [$d_{\text{Ga-O}}$: 193(1)–195(1) pm], die Bestandteil von viergliedrigen Ringen sind. Diese Werte stehen im Einklang mit den Bindungslängen in anderen Gallium-Oxo-Käfigen. Die Gallium-Gallium-Abstände in den viergliedrigen Ringen betragen im Durchschnitt 287.7 pm. Die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände werden zu 249.9 pm bestimmt. Damit sind alle Abstände

zwischen Atomen gleicher Sorte kürzer als die Summe der van der Waals Radien [Ga: 380 pm; O: 300 pm].¹⁶⁰ Die Gallium-Stickstoff Abstände [$d_{\text{Ga-N}}$: 180.7(1)-183.8(1) pm] in **27** liegen im Vergleich zu [Ga_4tmp_4] (**11**) (188.5 pm) aber auch zu **28** deutlich verkürzt vor.

5.1.4 Kristallstruktur von $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (**29**)

Die Verbindung **29** (Abbildung 37) bildet farblose Kristalle im tetragonalen System, Raumgruppe $I4_1/a$. Die entsprechenden kristallographischen Daten können der Tabelle im Anhang entnommen werden.

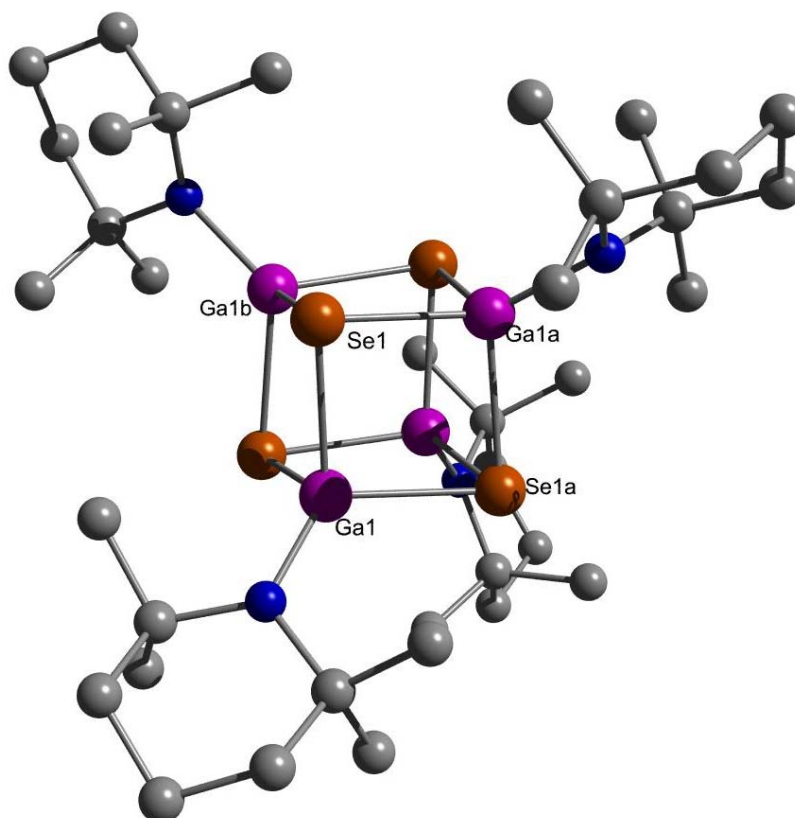


Abbildung 37: Molekülstruktur von **29**. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Se(1)-Ga(1a) 249.09(8), Se(1)-Ga(1) 249.14(8), Ga(1b)-Se(1) 251.83(9), Ga(1a)-Se(1)-Ga(1a) 83.01(2), Ga(1a)-Se(1)-Ga(1a) 83.19(2), Ga(1)-Se(1)-Ga(1a) 83.18(2). Die mit der Bezeichnung a,b erweiterten Atome wurden durch Symmetrieeoperation ergänzt.

Das Ga_4Se_4 -Gerüst kann als verzerrter Würfel mit alternierenden Gallium- und Selenatomen beschrieben werden. Die vier verknüpfenden Kanten hingegen sind gleich lang. Das führt zu stumpfen Se-Ga-Se-Winkeln [Se-Ga-Se: 96.48 °], während die Winkel Ga-Se-Ga kleiner als 90 ° sind [Ga-Se-Ga: 83.12 °]. Die intramolekularen Gallium-Gallium Abstände betragen in Durchschnitt 331.1 pm. Die Selen-Selen-

Abstände betragen 372.9 pm. Damit sind alle Abstände zwischen Atomen gleicher Sorte kürzer als die Summe der van der Waals Radien [Ga: 380 pm; Se: 380 pm].¹⁶⁰ Diese kurzen Abstände werden auch in $[\text{Ga}_4\text{Se}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_4\}_4]$ beobachtet.⁴⁷ Bei dem entsprechenden Indiumderivat $[\text{In}_4\text{Se}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_4\}_4]$ ^{149a} werden dagegen längere Selen-Selen-Bindungsabstände gefunden. Die Gallium-Selen-Bindungslängen sind im Durchschnitt 249.8 pm lang. Das entspricht dem Wert, die man für eine Gallium-Selen-Bindung erwartet. Die Gallium-Selen-Abstände der Verbindungen $[\text{Ga}_4\text{Se}_4\text{tBu}_4]$ ^{151a} [$d_{\text{Ga-Se}}$: 247.6 pm], $[\text{Ga}_4\text{Se}_4\{\text{C}(\text{Et}_3)_3\}_4]$ ¹⁶¹ [$d_{\text{Ga-Se}}$: 248.3 pm], $[\text{Ga}_4\text{Se}_4\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ ⁴⁷ [$d_{\text{Ga-Se}}$: 250.1 pm] und $[\text{Ga}_4\text{Se}_4\{(\text{CO})_2\text{FeCp}\}_4]$ ¹⁵⁰ [$d_{\text{Ga-Se}}$: 250.1 pm] zeigen alle vergleichbare Bindungslängen wie in **29**. Die Ga_2Se_2 -Ebene sind nahezu planar, mit einem Winkel von 9 °, zueinander. Die Gallium-Stickstoff Bindung [$d_{\text{Ga-N}}$: 188.3(3) pm] ist gegenüber $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**) mit 188.5 pm nahezu identisch. Sie sind im Vergleich zu $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{S}_4]$ (**28**) um 3 pm verlängert. Die Stickstoffatome sind trigonal von den Bindungspartnern umgeben. Die Winkelsumme um N(3) beträgt 353.7 °.

5.1.5 Kristallstruktur von $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (**31**)

Die Verbindung **31** (Abbildung 38) kristallisiert in Form farbloser Stäbchen im monoklinen System der Raumgruppe $P2_1/c$. Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

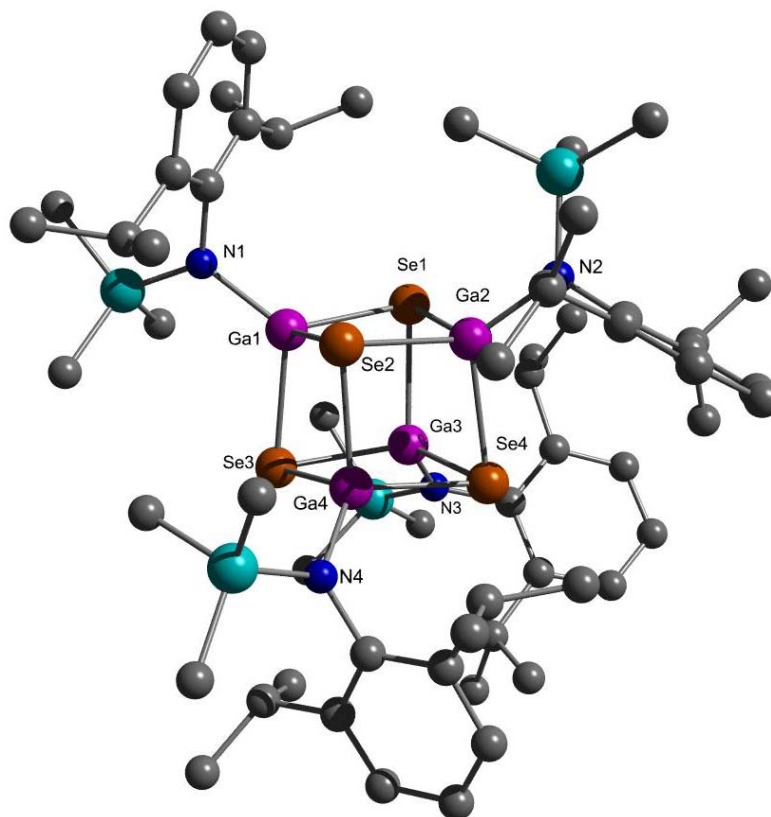


Abbildung 38: Molekülstruktur von **31** Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Se(1)-Ga(1) 247.20(9), Se(2)-Ga(1) 244.79(9), Se(3)-Ga(1) 245.82(9), Ga(1)-N(1) 184.7(4); Ga(2)-Se(1)-Ga(1) 81.46(2), Ga(1)-Se(1)-Ga(3) 81.56(4), Ga(1)-Se(2)-Ga(4) 81.43(2), Ga(1)-Se(2)-Ga(2) 81.63(2), Ga(1)-Se(3)-Ga(3) 82.28(4), Ga(1)-Se(3)-Ga(4) 80.54(2), N(1)-Ga(1)-Se(2) 116.78(12), N(1)-Ga(1)-Se(3) 120.40(14), Se(2)-Ga(1)-Se(3) 98.99(2), N(1)-Ga(1)-Se(1) 120.61(14), Se(2)-Ga(1)-Se(1) 98.01(3).

Wie bei $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (**29**) wird auch für $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (**31**) eine verzerrte Würfelstruktur mit alternierenden Gallium- und Selenatomen in den Ecken erhalten. Der durchschnittliche Ga-Se-Ga Winkel beträgt 80.85° und Se-Ga-Se 98.46° . Das sind etwas stärkere Abweichung von der Würfelsymmetrie als in **28** und in **29**. Die Ursache hierfür liegt wohl an dem größeren Raumbedarf $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}$. Die intramolekularen Gallium-Gallium-Abstände betragen in Durchschnitt 319.83 pm. Die Selen-Selen-Abstände betragen 373.5 pm. Damit sind alle Abstände zwischen Atomen gleicher Sorte kürzer als die Summe der van der Waals Radien. Die Gallium-Selen-Abstände schwanken alle um den gemeinsamen Durchschnittswert von 246.62 pm [$d_{\text{Ga-Se}}$: 244.8(9)-248.5(9) pm] und liegen somit im typischen Bereich von Gallium-Selen-Abständen mit vierfachkoordinierten Galliumatomen. Die Gallium-Stickstoff-Bindungen [$d_{\text{Ga-N}}$: 184.3(4)-184.7(4) pm] sind im Vergleich zum Edukt $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**) [$d_{\text{Ga-N}}$: 186.1 pm] leicht verkürzt. Ähnliche Werte der

Gallium-Stickstoffabstände werden auch für N(SiMe₃)dipp Derivate des Gallium in der Oxidationsstufe +III gefunden.¹⁰⁷

5.1.6 Diskussion der Ergebnisse

Die Verbindungen [Ga₄{N(SiMe₃)dipp}₄] (**10**) und [Ga₄tmp₄] (**11**) können in einer direkten Oxidation mit den Chalcogenen Sauerstoff, Schwefel und Selen oxidiert werden. Die dabei erhaltenen Verbindungen [R₆Ga₆O₆] und [R₄Ga₄X₄] (R = tmp, N(SiMe₃)₃dipp; X = S, Se) reihen sich in die bekannten Strukturtypen ein.

Bei allen Verbindungen sind die Abstände zwischen Atomen gleicher Sorte kürzer als die Summe der van der Waals Radien, was auf eine extreme Winkelspannung in den Molekülen hinweist.

Die Gallium-Chalcogen-Bindungsabstände in **27-31** zeigen keine ungewöhnlichen Abweichungen zu bekannten und vergleichbaren Gallium-Chalcogen-Clustermolekülen gleichen Aufbaus.

In Tabelle 10 sind die Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **27-31** zusammengefasst.

Tabelle 10: Ausgewählte, durchschnittliche Bindungsabstände und Bindungswinkel der Verbindungen **27-31** im Vergleich zu **10** und **11**.

	10	11	27	28	29	31
Bindungslänge [pm]:						
Ga-X	-	-	191.2	235.6	249.2	246.6
Ga-N	186.1	188.5	182.1	185.5	188.3	183.5
Bindungswinkel [°]:						
Ga-X-Ga	-	-	115.2	84.2	83.1	80.9
X-Ga-X	-	-	121.7	95.5	96.5	98.5
N-Ga-X	-	-	118.8	121.2	120.3	119.3

10: [Ga₄{N(SiMe₃)dipp}₄]; **11:** [Ga₄tmp₄]; **27:** [(tmp)₆Ga₆O₆], X = O; **28:** [(tmp)₄Ga₄S₄], X = S; **29:** [(tmp)₄Ga₄Se₄], X = Se; **31:** [(N(SiMe₃)dipp)₄Ga₄Se₄], X = Se.

In der Reihung zu höheren Homologen der Chalkogene wird eine zunehmende Bindungsverlängerung zum Gallium festgestellt. Gleichzeitig kann auch innerhalb der Gruppe von Verbindungen **27-29** mit tmp als stickstoffhaltiger Baustein eine Zunahme der Gallium-Stickstoff Bindungslängen beobachtet werden. Den kürzesten Gallium-Stickstoff Abstand beobachtet man in **27** mit einem Durchschnittswert von 182.1 pm. Das ist 6.4 pm kürzer als er in **11** vorliegt.

Bezieht man die Oxidationsstufe des Gallium in die Diskussion ein, bietet sich ein Vergleich der Verbindungen bei gleichbleibendem Amidrest mit tmp (**11** und **27-29**)

bzw. N(SiMe₃)₂ (10 und 31) an. Der Vergleich zeigt, dass im wesentlichen kein Effekt der Oxidationsstufe auf die Gallium-Stickstoff-Bindung auftritt, sondern die EN der Bindungspartner (Ga, O, S, Se) die Länge der Gallium-Stickstoff-Bindung beeinflusst.

Die Ga-X-Ga Winkel, bzw. X-Ga-X, wobei X = S bzw. Se, unterscheiden sich kaum voneinander. Für X = O ist aber ein deutlicher Unterschied festzustellen. Dies ist nicht erstaunlich, da unterschiedliche Gerüststrukturen festgestellt werden (Cubanstruktur bzw. hexagonales Prisma). Für Ursachen der unterschiedlichen Aggregationformen kann angeführt werden, dass sehr sperrige Reste wie (Si(tBu)₃, Si(SiMe₃)₃, C(SiMe₃)₃) zu cubanartigen Strukturen, weniger sperrige Reste zu hexameren Aggregaten führen. Sauerstoff bevorzugt dabei im Vergleich zu den höheren Homologen Winkel > 90 °, was die prismatische Struktur entsprechend begünstigt.

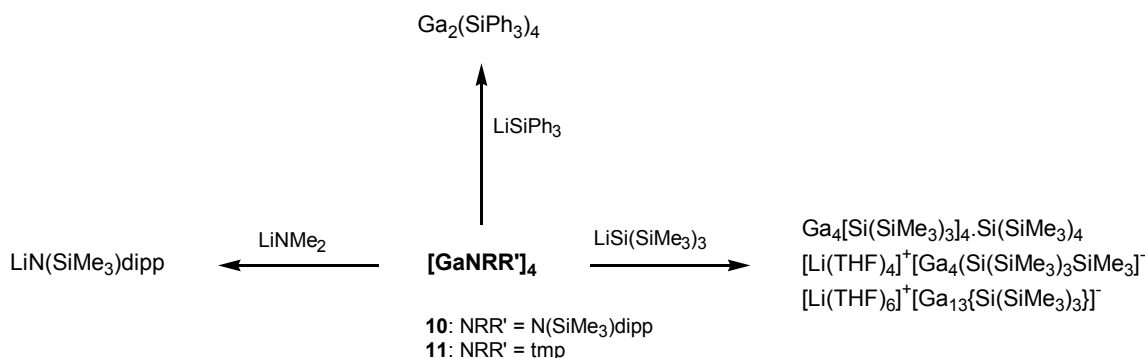
6 Cluster durch Austauschreaktionen an Gallium(I)amiden

6.1 Einleitung

Es ist bekannt, dass Aminogruppen als clusterstabilisierende Substituenten eingesetzt werden können. Durch Reaktion von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit metastabilen GaCl-Lösungen gelang die Herstellung des metalloiden Clusters $[\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}]^{4-}$ mit $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.¹⁸ In einer Reaktion von „Gal“ mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ konnte $[\text{Ga}_3\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_5]$ isoliert werden.¹⁶² Es gelang bislang nicht, $[\text{Gatmp}]$ bzw. $[\text{GaN}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}]$ als Bausteine in metalloide Clustern einzuführen. Es sollten nun versucht werden, die Verbindung $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**) als Startmaterial zur Synthese von Galliumclustern zu nutzen.

6.2 Synthese

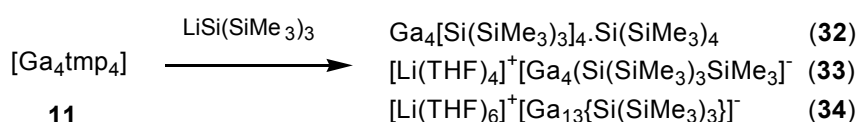
Die Verbindungen $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**) und $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**) wurden mit verschiedenen Nucleophilen wie $\text{Li}(\text{THF})_3\text{SiPh}_3$, LiNMe_2 oder $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ umgesetzt. In Schema 10 ist eine Übersicht der durchgeführten Versuche von **10** und **11** zum Aufbau von Galliumclustern dargestellt.



Schema 10: Nucleophile Austauschreaktionen an **10** und **11**.

Am Beispiel der Umsetzung von LiNMe_2 zeigt sich, dass eine Austauschreaktion möglich ist. Die Reaktionslösung färbte sich von gelb nach tiefbraun und es gelang $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}$ kristallographisch nachzuweisen. Dabei gebildetes GaNMe_2 konnte nicht nachgewiesen werden. Durch Disproportionierung wäre GaNMe_2 eine denkbare Gallium(0)-quelle, um mit dem stabilisierenden Donor $\text{Ga}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}$ metalloide Cluster aufzubauen.

Bekannterweise stabilisiert der SiPh₃-Rest Indiumcluster, wie z.B. In₈R₈.³⁵ Deshalb wurde der Versuch unternommen, die Verbindung [Ga₄{N(SiMe₃)dipp}₄] (**10**) mit LiSiPh₃ umzusetzen. Tatsächlich gelingt es, in geringen Mengen das Digallan Ga₂(SiPh₃)₄ zu isolieren. Die Verbindung wurde bereits auf anderem Weg, ausgehend von „Gal“, synthetisiert und charakterisiert.¹⁶³ Wird [Ga₄{N(SiMe₃)dipp}₄] (**10**) als Ausgangsmaterial gewählt wurden also bislang keine Cluster erhalten. Anders findet sich die Situation für [Ga₄tmp₄] (**11**). Die Reaktion von **11** mit Li(THF)₃Si(SiMe₃)₃ lieferte drei Cluster, [Ga₄Si(SiMe₃)₃]₄ (**32**), [Li(THF)₄]⁺[Ga₄Si(SiMe₃)₃SiMe₃]⁻ (**33**) und [Li(THF)₄]⁺[Ga₁₃Si(SiMe₃)₃]₆⁻ (**34**) (Gleichung 21). Mechanistisch ist die Bildung der Clustern in einer Redoxreaktion verständlich; als Oxidationsprodukt wurde Si₂[Si(SiMe₃)₆] spektroskopisch nachgewiesen.



Gleichung 21: Reaktion von **11** mit LiSi(SiMe₃)₃ zur Darstellung von **32-34**.

Alle drei Verbindungen wurden röntgenografisch nachgewiesen. Die Verbindungen **32** und **33** konnten schon früher ausgehend von „Gal“ und Li(THF)₃Si(SiMe₃)₃ dargestellt und eingehend charakterisiert werden.^{43,73,75} Erstmals gelang jedoch auf diesem Wege die Darstellung des Clusters [Li(THF)₄]⁺[Ga₁₃Si(SiMe₃)₃]₆⁻ (**34**).

Die Struktur des Clusters **34** ist nicht unmittelbar durch bekannte Struktur-Gerüstelektronenmodelle nach *Wade-Mingos* (2n+2, n = Gerüstelektronenpaare) erklärbar. Sie kann allerdings als ein conjuncto-Cluster nach *Jemmis* beschrieben werden.¹⁶⁴ Dabei wird die Struktur komplexer Cluster auf einfachere Deltaeder zurückgeführt, die durch gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen die Zielstruktur ausbilden. Gemäß *Jemmis* gilt dann die erweiterte Regel 2n+2m (n + m = Gerüstelektronen, n = Ecken des conjuncto-Clusters, m = Anzahl der einfachen Deltaeder). Wendet man die *Jemmis* Regeln auf den Cluster **34** an ergäbe sich folgende Rechnung, falls die sieben ligandfreien Galliumatome je drei Elektronen zum Clustergerüst beitragen. Die Elektronenzahl für den [Ga₁₃R₆]⁻ berechnet sich dann zu

$$\begin{array}{rcl}
 7 \text{ (Ga)} & \text{mit je } 3e & = 21e \\
 6 \text{ (GaR)} & \text{mit je } 2e & = 12e \\
 \underline{\text{Ladung (-1)}} & & = 1e \\
 & & = 34e \text{ für Clustergerüst}
 \end{array}$$

D.h. gemäß der Regel $(2n+2m)$ gilt dann 2×13 (Ecken des Clusters **34**) + $2m = 34$; damit ergibt sich für m die Zahl 4. Der Cluster wäre somit aus vier Deltaedern aufgebaut.

6.2.1 Spektroskopische Charakterisierung

Die Umsetzung von $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**) mit $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ wurde ^1H - und ^{13}C -NMR spektroskopisch verfolgt. In der Reaktionslösung werden neben Signalen von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin keine weiteren Spezies mit tmp-Resten gefunden. Außerdem können die Signale bei $\delta = 6.8$, 4.4 und 1.9 den Methylgruppen der Hypersilylreste zugeordnet werden. Im ^{29}Si -NMR wird für die zentralen, galliumgebundenen Siliciumatome des Hypersilylrestes nur ein Signal bei $\delta = -116$ beobachtet. Die Resonanzen für die SiMe_3 -Gruppen sind im Bereich von $\delta = -5.6$ bis -11.9 zu finden. Dies deutet auf einen vollständigen Austausch der tmp-Gruppen und nachfolgender Disproportionierungsreaktion hin. Im massenspektrometrischen Experiment (LIFDI) der Reaktionsmischung werden Fragmente des Cluster detektiert. Das Molekülfragment $[\text{M-SiMe}]^+$ wird bei $m/z = 2356.7$ (25 %), sowie $[\text{M-SiMe}_3]^+$ bei $m/z = 2326.9$ (15 %) beobachtet. Der Molekülpeak des Tetraeders $[\text{Ga}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_4]$ kann bei $m/z = 1269.6$ (62 %) detektiert werden. Der Basispeak wird bei $m/z = 1338.5$ (100 %) beobachtet und kann dem Fragment $[\text{Ga}_5\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_4]^+$ zugeordnet werden.

6.2.2 Kristallstruktur von $[\text{Li}(\text{THF})_3]^+[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ (**34**)

Das Salz $[\text{Li}(\text{THF})_6][\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$ (**34**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $I2/a$ (Abbildung 39). Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

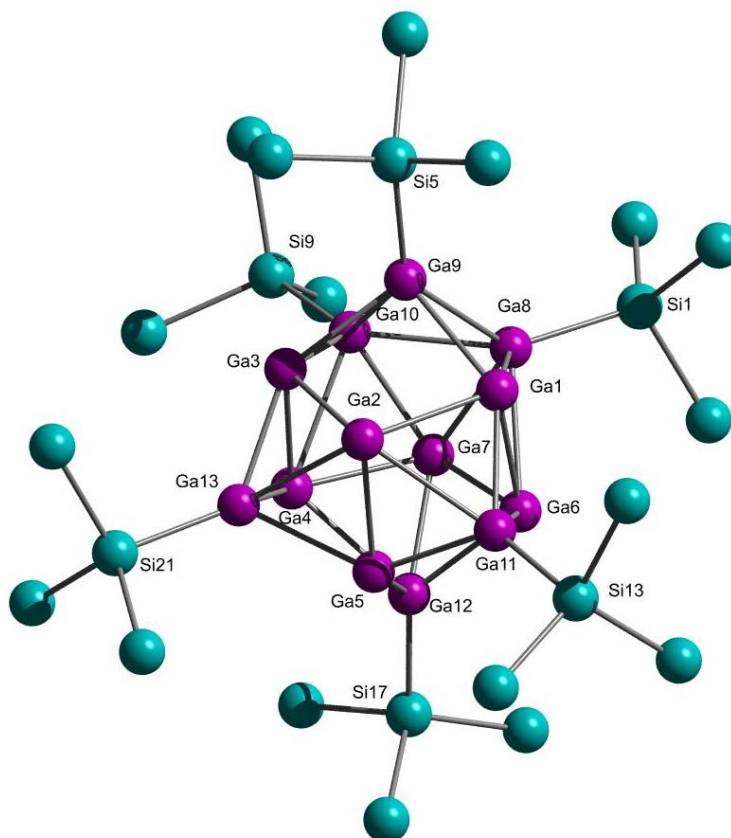


Abbildung 39: Molekülstruktur des Anion von **34**. Die Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome sind der Übersicht halber entfernt worden. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(1)-Ga(11) 2.498(2), Ga(1)-Ga(9) 2.530(2), Ga(1)-Ga(8) 2.589(2), Ga(1)-Ga(2) 2.675(2), Ga(1)-Ga(6) 2.702(2), Ga(2)-Ga(3) 2.659(2), Ga(2)-Ga(11) 2.731(2), Ga(2)-Ga(13) 2.770(2), Ga(2)-Ga(5) 2.797(2), Ga(3)-Ga(13) 2.489(2), Ga(3)-Ga(9) 2.528(2), Ga(3)-Ga(10) 2.590(2), Ga(3)-Ga(4) 2.733(2), Ga(4)-Ga(13) 2.582(2), Ga(4)-Ga(7) 2.663(2), Ga(4)-Ga(12) 2.683(2), Ga(4)-Ga(10) 2.840(3), Ga(4)-Ga(5) 2.928(2), Ga(5)-Ga(12) 2.544(2), Ga(5)-Ga(11) 2.548(2), Ga(5)-Ga(13) 2.5513(19), Ga(5)-Ga(6) 2.927(2), Ga(6)-Ga(11) 2.594(2), Ga(6)-Ga(12) 2.653(2), Ga(6)-Ga(7) 2.669(2), Ga(6)-Ga(8) 2.863(2), Ga(7)-Ga(12) 2.497(3), Ga(7)-Ga(8) 2.573(2), Ga(7)-Ga(10) 2.580(2); Ga(11)-Ga(1)-Ga(9) 141.12(9), Ga(11)-Ga(1)-Ga(8) 125.02(8), Ga(9)-Ga(1)-Ga(8) 65.31(6), Ga(11)-Ga(1)-Ga(2) 63.61(7), Ga(9)-Ga(1)-Ga(2) 79.89(7), Ga(8)-Ga(1)-Ga(2) 124.56(8), Ga(11)-Ga(1)-Ga(6) 59.69(6), Ga(9)-Ga(1)-Ga(6) 117.83(8), Ga(8)-Ga(1)-Ga(6) 65.47(6), Ga(2)-Ga(1)-Ga(6) 99.21(8), Ga(3)-Ga(2)-Ga(1) 87.66(7), Ga(1)-Ga(2)-Ga(11) 55.03(6).

Das Clustergerüst des Anions von **34** besteht aus 13 Galliumatomen, wobei sieben Atomen einen verzerrten Würfels besetzen. Eine Würfecke wird nicht von einem Galliumatom eingenommen, vielmehr durch eine $\text{Ga}_3(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$ -Einheit besetzt. Die Galliumatome dieser Einheit sind wiederum so angeordnet, dass sie relativ zu den drei nächsten Eckatomen des Würfels gestaffelt liegen. Die drei Grundflächen des Galliumwürfels werden jeweils durch hypersilyltragende Galliumatome überkappt. Die Gallium-Gallium-Abstände in diesem Cluster reichen von 249.0(3) pm bis 292.7 (2) pm. Der Cluster $[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{CMe}_3)_3\}_6]^-$ weist eine analoge Struktur auf.⁶² Auch die Gallium-Gallium-Abstände sind in bekannten Gallium-Clustern ähnlich.

6.3 Zusammenfassung

Es wurden die Verbindungen $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**) und $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**) mit den elementaren Chalcogenen Sauerstoff, Schwefel und Selen oxidiert. Dabei konnten die Oxidationsprodukte **27-31** durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Die Reaktion von $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**) mit $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ lieferte neben dem Austauschprodukt $[\text{Ga}_4\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ (**32**) und $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+[\text{Ga}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_3\text{SiMe}_3]^-$ (**33**) den metalloiden Galliumcluster $[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ (**34**), welcher röntgenografisch charakterisiert werden konnte.

7 Zur Chemie der Gallium(I)- β -diketoiminate

7.1 Einleitung

Eine Klasse gut zugänglicher Gallium(I)verbindungen stellen die Gallium(I)- β -diketoiminate dar. Im Vergleich zu den in Kapitel 3 vorgestellten Gallium(I)amiden handelt es sich hier um N,N' -Gallium(I)heterocyclen mit imidischem Charakter, die ebenfalls gut in organischen Solventien löslich sind.

In erweiterter Betrachtungsweise reihen sich Gallium(I)- β -diketoiminate gemäß Abbildung 40 in N,N' -Gallium(I)heterocyclen mit unterschiedlicher Ringgröße ein.

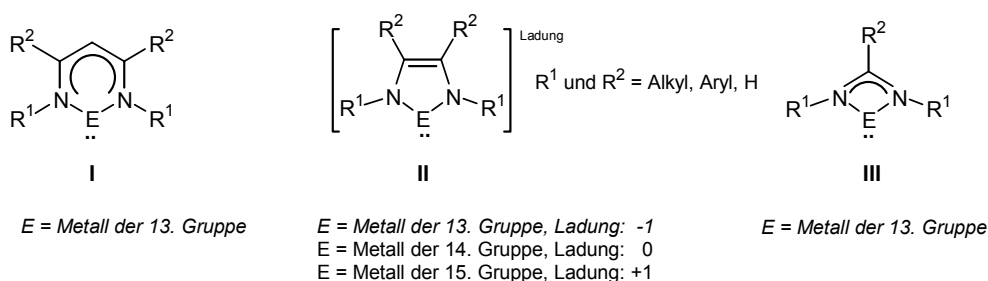


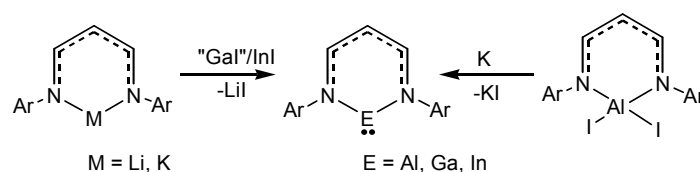
Abbildung 40: N,N' -Gallium(I)heterocyclen mit unterschiedlicher Ringgröße.

Die galliumheterocyclischen β -Diketoiminate (Typ I) können entsprechend als ungeladene isoelektronische Äquivalente zu den N -heterocyclischen Carbenoiden (Typ II) (NHCs) betrachtet werden. Aus Abbildung 40 wird darüberhinaus der strukturelle Zusammenhang als Donor verdeutlicht.

Über die neutralen β -Diketoiminato-M(I)-Komplexe der Gruppe 13 der Form I wurde bereits an anderer Stelle berichtet.^{109,165,166} Anionische NHC-analoge Verbindungen mit Elementen der Gruppe 13 des Typs II konnten von *Jones et al.* und *Schmidbaur et al.* dargestellt werden.^{167,168} Über die Chemie der viergliedrigen neutralen Metall(I)heterocyclen der Form III wurde ebenfalls von *Jones et al.* berichtet.^{169,170}

Im Vergleich zu den fünf- und sechsgliedrigen Galliumringen I und II, liegt in N,N' -Gallium(I)heterocyclen des Typs III eine erhöhte Ringspannung des viergliedrigen Systems vor. Diese wird zum Teil durch vergleichsweise verlängerte Gallium-Stickstoff Bindungen ausgeglichen. Auch wird in Folge der Ringspannung der Winkel N-Ga-N in Typ III N,N' -Gallium(I)heterocyclen kleiner.

Für die Darstellung galliumheterocyclischen β -Diketoiminate (Typ I) werden zwei generelle Syntheserouten beschrieben (Schema 11).



Schema 11: Syntheserouten zur Darstellung von Gruppe 13-Diketoiminaten.

Die Gallium- und Indium-Verbindungen werden unter Salzeliminierung aus dem β -Ketominatanion und dem entsprechendem Metallsubiodid gewonnen.^{109,166} Das Aluminium(I)diketoiminat wird durch Reduktion aus dem entsprechendem Aluminium(III)precursor erhalten.¹⁶⁵

Alle drei Verbindungen sind isomorph und zeigen in ihrer Molekülstruktur monomere Einheiten mit einer Geometrie, wie sie durch quantenchemische Rechnungen vorhergesagt wurde. Vergleicht man die E-N Bindungslängen und den Winkel N-E-N von β -Ketoiminaten in Oxidationsstufen +I bzw. +III so sind diese in der niedrigeren Oxidationszahl bedeutend länger, bzw. der Winkel spitzer. Diese Unterschiede können durch die Größe des Kovalenzradius des Metalls in der Oxidationsstufe +I erklärt werden.

Neben umfassenden Röntgenstrukturanalysen wurden zur vollständigen Strukturbestimmung DFT-Rechnungen für Komplexe des sechsgliedrigen Ringes Typ I (mit $R^1 = \text{dipp}$; $R^2 = \text{CF}_3, \text{Me}$; $M = \text{In}$) durchgeführt.¹⁷¹ Im Zentrum des Interesses standen Untersuchungen zu elektronischen und sterischen Effekten des β -Diketoiminato-Liganden auf die Struktur und Stabilität in Indium(I)-Verbindungen. Im Falle der carbenoid-analogen Indium(I)-Verbindungen wurde festgestellt, dass die berechneten Werte für Bindungslängen und -winkel (N-M-N) nur um 2 % von den experimentellen Werten abweichen. Die Rechnungen erlauben daher gültige Vorhersagen. Das freie Elektronenpaar am Indiumzentrum entspricht dem HOMO des Moleküls und ist in einem Orbital mit vorwiegend sp-Charakter lokalisiert. Dieses Orbital kann somit als σ -Donor fungieren. Es befindet sich in der Ebene des sechsgliedrigen Rings. Wie im Falle C-basierter NHCs besitzt das leere p-Orbital (LUMO) am Indiumatom ausschließlich π -Symmetrie und kann entsprechend als π -Akzeptor fungieren.

Die Reaktionseigenschaften der sechsgliedrigen Gallium(I)heterocyclen des Typs **I** (Abbildung 40) werden im Allgemeinen durch den Einfluss der Stickstoffatome und der daran gebundenen Reste (z.B. dip) bestimmt. Ein +I-Effekt der Reste bewirkt zum einen eine energetische Absenkung des besetzten sp -Orbitals (σ), wobei der nucleophile Charakter des Metalls erhöht werden kann. Zum anderen führt der +M-Charakter der Stickstoffatome (mit zusätzlichem Einfluss der daran gebundenen Reste) durch Übertragung von Elektronendichte zu einer Verringerung des Elektronendefizits im leeren π -Orbital.¹⁷²

Trotz dieser Feststellungen wird angenommen, dass die Stabilität in erster Linie kinetischen und nicht elektronischen Ursprungs ist. So wird durch Austausch von Methylgruppen in sechsgliedrigen Gallium(I)heterocyclen des Typs **I** durch die weitaus stärker elektronenziehenden Trifluormethylgruppen lediglich eine Stabilisierung des HOMOs um 21 kJ/mol erreicht.

Erwartungsgemäß zeigen sechsgliedrigen Gallium(I)heterocyclen des Typs **I** aufgrund des einsamen Elektronenpaares am Gallium ebenso wie zahlreiche NHCs eine ausgeprägte Lewisbasen-Aktivität, wodurch verschiedenartige Addukte zugänglich sind. Beispiele für die Donorfähigkeit von Typ **I-III** N,N' -Gallium(I)heterocyclen sind in Abbildung 41 und 43 vorgestellt.

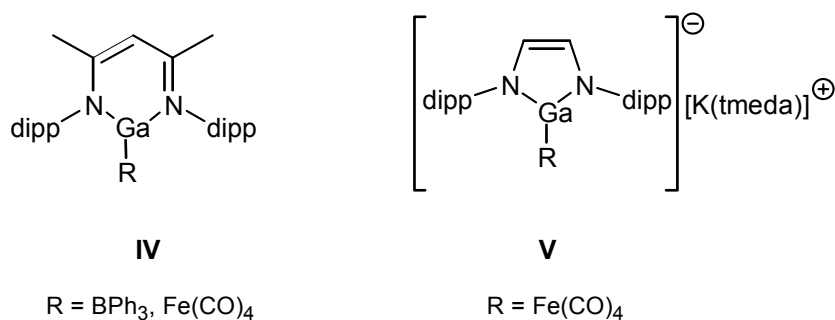


Abbildung 41: Ga(I)-B-Verbindung, Ga(I)-Fe-Komplex (unten) (mit R = tripp = 2,4,6-Triisopropylphenyl; dip = 2,6-Diisopropylphenyl; M = Al, Ga; tmeda = tetramethylethylen).

So konnten die Koordinationsverbindungen des Typs **IV**⁸⁵ und **V**¹⁷³ hergestellt werden. Kürzlich hat die Arbeitsgruppe um Jones Übergangsmetallkomplexe mit viergliedrigen Metall(I)-Carben-Analoga des Typs **III** als Ligand synthetisiert (**VI** bzw. **VII**, Abbildung 42).

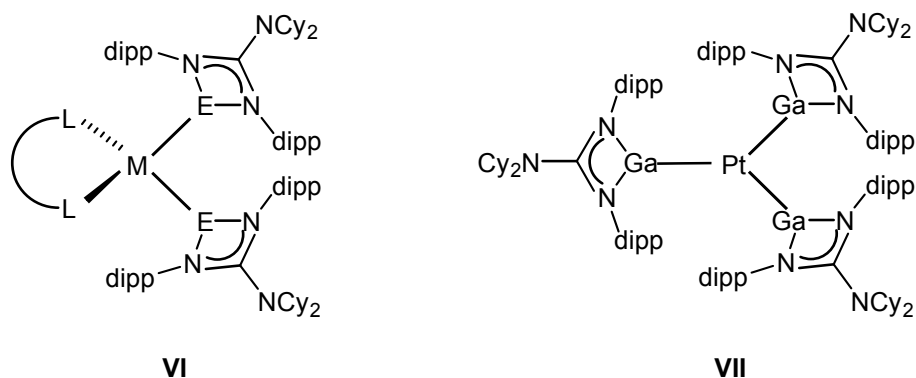


Abbildung 42: Heteroleptischer Komplex (links) (mit M = Ni, Pt, E = Ga, In, L-L = COD, dppe); Homoleptischer Komplex (rechts).

In diesen fungieren Gallium(I)- bzw. Indium(I)carben-Analoga als Liganden, die mit Metallen der 10. Gruppe Komplexe bilden.¹⁷⁴

7.2 Gallium(I)- β -diketoiminate als Liganden in $\ddot{U}M$ -Komplexen

Die neutralen Komplexe $[:E\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]$ (E = Al,¹⁶⁵ Ga,¹⁰⁹ In,¹⁶⁶ Tl,¹⁷¹), die viergliedrigen anionischen Diazabutadieno-Komplexe $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{H})\}_2]^-$ (R = *t*Bu, Ar)¹⁷⁵ und neutrale Guadinatverbindungen $[\text{E}\{(\text{Ar})\text{NC}(\text{NCy}_2)\text{N}(\text{Ar})\}]$ (E = Ga, In, Tl)¹¹⁰ konnten erfolgreich synthetisiert werden. Quantenchemische Studien an Gruppe 13-heterocyclischen Systeme zeigen den sp-Charakter des freien Elektronenpaars an E. Die Überlappung des p-Orbitals des Stickstoffatoms mit dem p_z -orbital von E kann als vernachlässigbar betrachtet werden. Die E-N-Bindung ist als ionisch anzusehen. Der energetische Unterschied zwischen dem Metall Elektronenpaar (sp) und dem freien Metall p-Orbital senkrecht zu dem heterocyclischen Ring ist sehr groß. Auf Grund dieser Eigenschaften sollten Gruppe 13- β -Diketoiminat-Komplexe starke σ -Donoren und schwache π -Akzeptoren sein und somit als Liganden in der Übergangsmetallkoordinationschemie eingesetzt werden können.^{176,177}

Bislang sind nur wenige Vertreter der Gruppe 13- β -Diketoiminat-Übergangsmetallkomplexe bekannt. Die ersten Verbindungen waren $[\text{Ga}\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ¹⁷⁸ und $[(\text{Ga}\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\})_2\text{Au}]$ ¹⁷⁹, sowie Palladium und Platinkomplexe¹⁷⁷ mit dem Donorliganden $[\text{Ga}\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]$ (Abbildung 43).

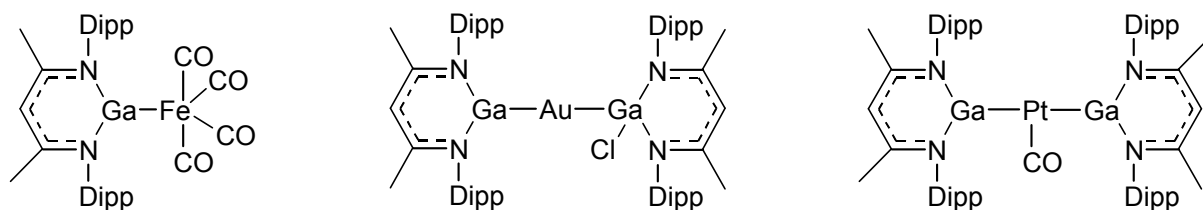
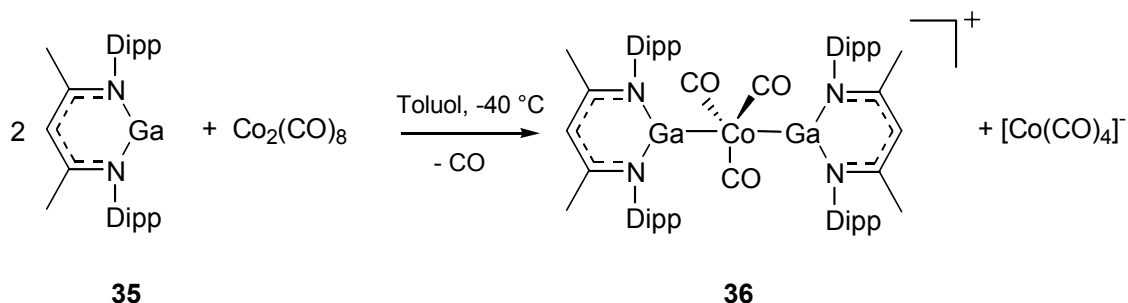


Abbildung 43: Beispiele von Übergangsmetallkomplexen mit Gallium- β -Diketoiminat-Liganden.

Im Verlauf der Arbeit konnte durch die Reaktionen von $[\text{Ga}\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}]$ (**35**) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die ionische Verbindung $[\{\text{Ga}(\text{NdippCMe}_2\text{CH})_2\text{Co}(\text{CO})_3\}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**36**) isoliert werden und so die Familie der Gruppe 13- β -Ketoiminat-Übergangsmetallkomplexe erweitert werden.

7.2.1 Synthese von $[\{\text{Ga}\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**36**)

Bei der Reaktion von $[\text{Ga}\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}]$ (**35**) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Toluol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendem Erwärmen auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich das Salz $[\{\text{Ga}(\text{NdippCMe}_2\text{CH})_2\text{Co}(\text{CO})_3\}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**36**). Die gelben Kristalle von **36** konnten aus THF kristallisiert werden (Gleichung 22).



Gleichung 22: Reaktion von Ga- β -Diketoiminat mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Darstellung von Verbindung **36**.

Es gelang, Einkristalle der Verbindung für die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse und somit Einblicke in die Struktur zu erhalten. Insbesondere wurden auch mittels der erhaltenen Strukturdaten DFT-Studien durchgeführt, um die Ladungslokalisation im Kation zu beschreiben. Die Verbindung **36** wurde darüberhinaus durch ^1H -, ^{13}C -NMR und IR-Spektroskopie charakterisiert.

7.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von $[(\text{Ga}\{\text{NdippCMe}\}_2\text{CH})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**36**)

Die Protonenresonanz der Isopropylgruppen werden als ein Dublett bei $\delta = 1.12$ (CH_3) und ein Multiplett bei $\delta = 2.95$ (CH) detektiert. Die Methylgruppen resonieren bei $\delta = 1.68$. Die Protonen der Methingruppe werden bei $\delta = 5.49$ beobachtet. Dieses Signal ist im Vergleich zu **35** leicht zu tiefem Feld verschoben.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Resonanzen der Isopropyleinheit bei $\delta = 23.2$ und 28.8 ppm erfasst. Die Methylgruppen resonieren bei $\delta = 23.1$. Die chemische Verschiebung für den Methinkohlenstoff wird bei $\delta = 102.7$ erfasst. Auch hier findet man dieses Resonanzsignal, im Vergleich zu **35** zu tiefem Feld verschoben. Es konnten zwei Signale den Carbonylkohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die Carbonylkohlenstoffatome treten bei $\delta = 170.8$ und 196.3 in Erscheinung. Das IR-Spektrum zeigt entsprechend zwei C-O Schwingungsbanden für die Carbonylgruppen bei $\tilde{\nu} = 1941$ und 1857 cm^{-1} für $[(\text{Ga}\{\text{NdippCMe}\}_2\text{CH})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**36**). Die Zuordnung sowohl der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum als auch im IR-Spektrum erfolgt auf Basis der bekannten Effekte durch die Komplexladung. Positive Ladung führt zu Kontraktion und damit zur Abnahme der $\text{M}(\text{d},\pi)\text{-CO}(\pi^*)$ Überlappung. Somit zeigt das Anion den Wert bei kleinerer Wellenzahl. Aufgrund der größeren Abschirmung im anionische Komplex wird das ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 170.8$ dem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ zugeordnet.

7.2.3 Kristallstruktur von $[(\text{Ga}\{\text{NdippCMe}\}_2\text{CH})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**36**)

Die Verbindung **36** kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\text{P}2_1$. Die ionische Verbindung kristallisiert zusammen mit zwei THF-Molekülen im Kristall (Abbildung 44). Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

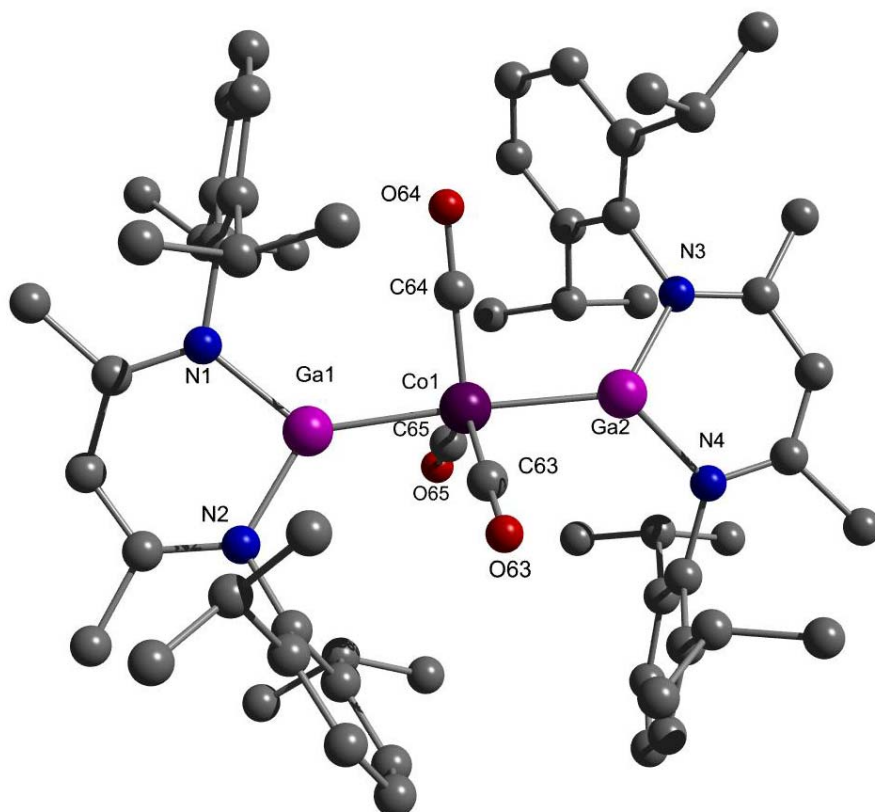


Abbildung 44: Molekülstruktur des Kations von Verbindung **36**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Co(1)-C(65) 168.1(9), Co(1)-C(64) 169.7(1), Co(1)-C(63) 170.5(7), Co(1)-Ga(1) 228.9(1), Co(1)-Ga(2) 232.4(1), Ga(1)-N(2) 190.2(7), Ga(1)-N(1) 192.0(7), Ga(2)-N(3) 193.8(7), Ga(2)-N(4) 195.3(7); Ga(1)-Co(1)-Ga(2) 176.6(6).

Im Anion ist das Cobaltatom tetraedrisch von vier CO-Molekülen umgeben. Die Cobalt-Kohlenstoff-Abstände betragen zwischen 169.4(1) und 178.7(1) pm.

Im kationischen Komplex wird das Cobaltatom von drei CO-Molekülen und zwei Galliumdonoren koordiniert. Die Struktur des Kations kann als trigonale Bipyramide gesehen werden, in deren axialen Positionen sich die Galliumatome befinden. Die Äquatorebene wird von den CO-Moleküle aufgespannt. Die Co-C_{CO}-Abstände von 168.1(9), 169.7(1) und 170.5(7) pm sind im Vergleich zum Anion leicht verkürzt. Die Gallium-Cobalt-Abstände unterscheiden sich nur geringfügig mit 232.4(1) bzw. 229.0(1) pm und bilden zusammen mit dem Cobalt-Zentrum eine nahezu lineare Achse in der trigonalen Bipyramide [Winkel Ga(1)-Co(1)-Ga(2) 176.6(7)°]. Im Vergleich von **36** zu Komplex [(CO)₆Co₂(Gatmp)₃] (**22**) [d_{Ga-Co}:234.7(1)-239.1(1) pm] wird ein marginal kürzerer Gallium-Cobalt-Abstand beobachtet. Die Gallium-Cobalt-Bindung erscheint an dieser Stelle weitgehend unberührt von der Ligandenumgebung des Galliums und der Haptizität der Koordination an die Cobaltzentren. Inwieweit die Ladungslokalisation im Kation eine Rolle für den

Gallium-Cobalt-Abstand spielt, soll durch quantenchemische Berechnungen näher untersucht werden.

Die beiden GaN₂-Ebenen sind nahezu parallel zueinander [Winkel der Normalen. 15.0 °]. Die Ga(1)N₂- bzw. Ga(2)N₂- Ebene und CoC₃-Ebene neigen sich in einem Winkel von 81.2 ° bzw. 66.2 °. Die Abweichung von der Orthogonalität ist wohl durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten erzwungen. Die Gallium-Stickstoff-Abstände betragen durchschnittlich 192.8 pm. Dieser Abstand ist kürzer als er vergleichsweise im freien Liganden **35** (205.4(2) pm)¹⁰⁹ gefunden wird.

7.2.4 Quantenchemische Berechnung an Verbindung **36**

Vergleichende RI-DFT Rechnungen¹¹² mit BP86-Funktional und def-SV(P) Basissatz für alle Atome wurden durchgeführt, um ein besseres Verständnis der Bindungssituation im Kation von [(Ga{(NdippCMe)₂CH})₂Co(CO)₃]⁺[Co(CO)₄]⁻ (**36**) zu erlangen.

Insbesondere sollte untersucht werden, welche der möglichen Grenzformulierungen I bis III der Ladungsverteilung im Kation überwiegend vorliegen.

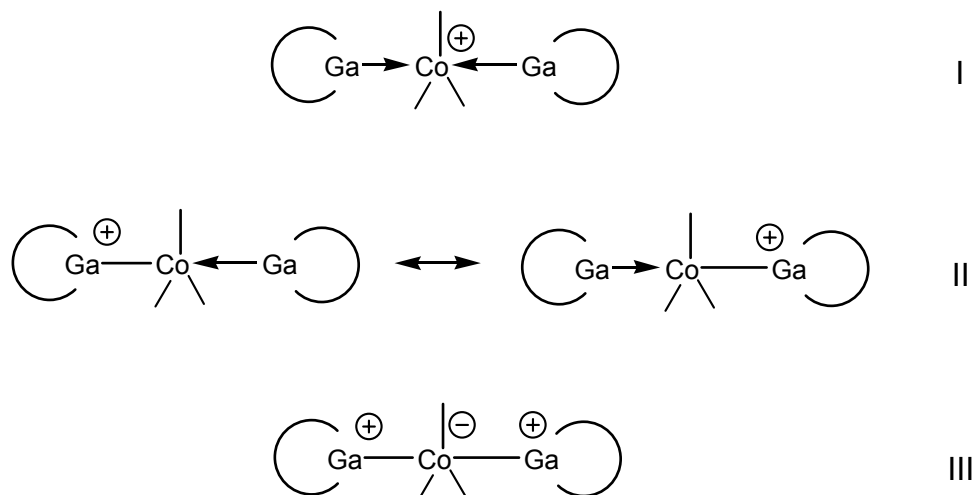


Abbildung 45: Schematische Darstellung der Grenzformulierungen zur Ladungsverteilung im Kation der Verbindung **36**.

Zur Modellierung wurden die Moleküle Co₂(CO)₈, **35R** und das Kation **36R** berechnet. Die Tabelle 11 zeigt die berechneten Gallium-Stickstoff-, Gallium-Cobalt-Bindungsabstände sowie den Winkel N-Ga-N. Vergleichend sind ebenfalls die korrespondierenden experimentellen Strukturdaten vom Kation **36** aufgeführt. Durch die Modellierung konnten die SEN-Werte für die Gallium-Stickstoff bzw. Gallium-

Cobalt-Bindungen ermittelt werden. Diese geben Auskunft über die in der Bindung teiligen Elektronen. Außerdem wurden die Ladungsverteilungen Q an den Atomen Gallium, Stickstoff, und Cobalt berechnet.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und \angle -winkel für $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sowie **35**, **36** und **36R** aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P) Basissatz).

	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	35R	36R	36
$d_{\text{Ga-N}}$ [pm]	-	212.1, 212.1	196.8, 196.6, 197.0, 197.1	195.3, 193.8, 192.0, 190.2
$d_{\text{Co-Ga}}$ [pm]	-	-	230.8, 230.3	229.0, 232.4
α_{GaCoGa} [$^\circ$]	-	-	176.0	176.6
SEN Ga-N	-	0.36	0.97	-
SEN Ga-Co	-	--	1.44	-
QGa ^a (Mittelwert)	-	0.35	0.45	-
QN ^a (Mittelwert)	-	-0.33	-0.11	-
QCo ^a	-1.84	--	-1.94	-

a) Ladung mit Multicenter correction nur von 2c2e. **35**: $[(\text{Ga}(\text{NdippCMe})_2\text{CH})]$, **36**: $[(\text{Ga}(\text{NdippCMe})_2\text{CH})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+$
 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

Die Strukturparameter von **36** und dem Modell **36R** stimmen gut miteinander überein. Dabei sind die Gallium-Stickstoff-Abstände von **36** alle um einen kleinen Betrag verlängert [$d_{\text{Ga-N}}$: 196.6-197.1 pm]. Die Betrachtung der Gallium-Cobalt-Bindungsabstände weist jedoch leicht Unterschiede zwischen dem Modell und der realen Verbindung auf. So sind in **36R** die beiden Gallium-Cobalt-Bindungen nahezu gleich. Dagegen wird in **36** eine Asymmetrie in Form einer kurzen und ein längeren Bindung beobachtet. Sowohl im Modell als auch im realen Kation liegt eine nahezu lineare Ga-Co-Ga Ausrichtung mit einem Winkel von 176.0 bzw. 176.6 $^\circ$ vor.

Betrachtet man die Ahlrichs-Heinzmann-Populationsanalyse, so zeigt sich ein deutlicher Anstieg des SEN-Wertes in der Gallium-Stickstoff-Bindung durch Koordination von **35R** an das Cobaltzentrum (**35R**: SEN 0.36; **36R**: SEN 0.97). Typische Werte für eine Gallium-Stickstoff-Einfachbindung liegen bei SEN = 1.4.¹¹³ Durch die Koordination von Gallium an ein Übergangsmetall wird die Gallium-Stickstoff-Bindung gestärkt (siehe auch dazu Abschnitt 4.2.4.7).

Die Ladungsverteilung nach Mulliken wurde für die Atome Gallium, Stickstoff und Cobalt sowohl für **35R** und nach Koordination im Kation **36R** durchgeführt. Es zeigt sich ein Anstieg der positiven Ladung am Galliumatom nach Koordination (**35R**: $\delta_{\text{Ga}} = +0.35$; **36R**: $\delta_{\text{Ga}} = +0.45$). Hingegen wird ein Anstieg der negativen Ladung am Cobaltatom festgestellt ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$: $\delta_{\text{Co}} = -1.84$; **36R**: $\delta_{\text{Co}} = -1.94$). Die Stickstoffatome tragen auch nach Komplexierung eine negative Partialladung. Die Komplexierung führt jedoch zu einer Verringerung der Ladung (**35**: $\delta_{\text{N}} = -0.33$; **36R**: $\delta_{\text{N}} = -0.11$).

Im Kation ist das Galliumatom vergleichsweise partial positiv; das Cobaltatom um den gleichen Betrag partial negativ geladen. Die Stickstoffatome bleiben im kationischen Komplex negativ geladen, jedoch bei geringerer Ladungsdichte. Zusammen mit dem Befund zweier leicht unterschiedlicher Gallium-Cobalt-Bindungen können zur Bindungsbeschreibungen die Grenzstruktur II und III (Abbildung 45) herangezogen werden.

Dabei kann die Lokalisation der kationischen Ladung am Galliumdonor durch nachfolgende formale Beschreibung tiefer verstanden werden.

Die positive Partiaalladung am Galliumdonor wird durch Delokalisierung in den Gallium-Stickstoff-Heterozyklus verteilt, wodurch der Stickstoff zunehmend an Elektronen verarmt, die Gallium-Stickstoff Bindung jedoch verstärkt wird.

Die berechneten Werte weisen deutlich auf eine polare Verbindung mit einer lokalisierten positiven Partiaalladung am Galliumatom und einer lokalisierten negativen Partiaalladung am Cobaltatom hin.

7.3 Aktivierung von Element-Wasserstoffbindungen an Gallium(I)- β -diketoiminat

7.3.1 Einleitung

Oxidative Additionsreaktionen von Gallium(I)verbindungen sind bekannt. So konnte bereits *Green* bei der Reaktion von "Gal" mit Ethyliodid das entsprechende Oxidationsprodukt EtGa_2 erhalten.⁹ Über den Mechanismus der oxidativen Addition wurde bislang nichts berichtet.

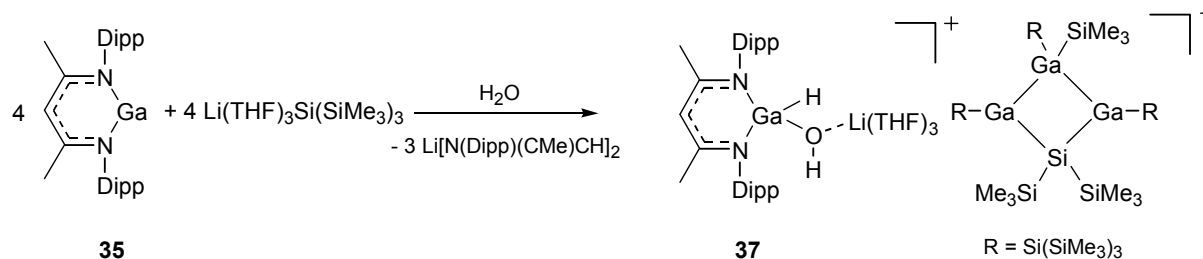
Das Metallatom in Gallium(I)komplexe weist gleichzeitig zwei Eigenschaften auf, die jüngst im Zusammenhang mit "frustrierten" Lewisäure/Lewisbase Paaren diskutiert wurden. Einerseits zeigt sich das Gruppe 13 Element(I)zentrum als starker σ -Donor (Lewisbase) andererseits als π -Akzeptor (Lewisäure).¹⁸⁰ Weiterhin wurde bereits auf den Zusammenhang von Gallium(I)zentren und Carbenanaloga hingewiesen (Abschnitt 7.1). Diese Eigenschaften sind Voraussetzung von heterolytischen Bindungsaktivierungsmechanismen, wie sie für die Wasserstoffaktivierung durch "frustrierte Lewis-Paare" beschrieben werden.¹⁸¹ Ein monomeres Gallium(I)zentrum kann als metallzentriertes "frustriertes Lewis-Paar" aufgefasst werden. Es kann daher erwartet werden, dass auch Gallium(I)komplexe zur heterolytischen Bindungsaktivierung z.B. von H-X befähigt sein können.

7.3.2 Oxidative Addition von Wasser an Gallium(I)- β -diketoiminat

Aufgrund der guten Löslichkeit des Gallium(I)- β -diketoiminat $[\text{Ga}\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]$ (**35**)¹⁰⁹ in Toluol lag es nahe, diese Substanz entsprechend der Gallium(I)amide $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**) und $[\text{Ga}_4\text{tmp}_4]$ (**11**) als Reaktionspartner mit clusterstabilisierenden, starken Nukleophilen umzusetzen (Kapitel 6).

Dazu wurde **35** mit $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ in Toluol bei 25 °C in Kontakt gebracht. Nach Aufarbeitung wurde jedoch fast ausschließlich nicht umgesetztes **35** zurückgewonnen. Es gelang jedoch, wenige Kristalle von Verbindung **37** zu isolieren und durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren (Gleichung 23).

Bei dem Versuch eine Reaktion durch Temperaturerhöhung auf 50 – 70 °C zu erzwingen, wird ein in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliches Pulver erhalten, das nicht näher spezifiziert wurde.



Gleichung 23: Reaktion von Ga(I)- β -diketoiminat mit $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ zur Darstellung von Verbindung **37**.

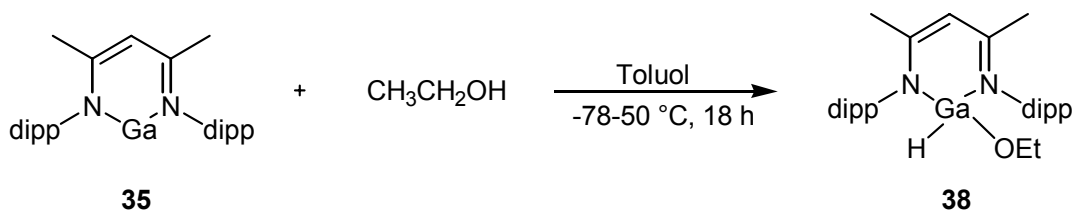
Das Anion in **37** wurde bereits ausgehend von $[\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2 \text{ Dioxan}]$ als $[\text{Li}(\text{THF})_4]$ -Salz nachgewiesen und Vorschläge zu dessen Bildung diskutiert.¹⁸²

Zur Bildung des Kation in **37** hingegen kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Formal kann das Kation als Produkt einer oxidativen Addition von Wasser HO-H an das Gallium(I)zentrum verstanden werden. Davon angeregt sollte im weiteren Verlauf der Arbeit die Fähigkeit zur oxidative Addition an Element-Wasserstoffbindungen im größeren Zusammenhang an ausgewählten Beispielen näher untersucht werden. Es wurde daher **35** mit Ethanol sowie mit Triphenylzinnhydrid umgesetzt. In beiden Fällen wurden Mischkristalle erhalten, die eindeutige Hinweise auf eine erfolgte oxidative Addition zeigen. Die Verbindungen liegen jedoch als Gemisch mit korrespondierenden, iodhaltigen Gallium(III)spezies vor.

7.3.3 Oxidative Addition von Ethanol an Gallium(I)- β -diketoiminat

Angeregt an den Befund aus Kapitel 7.3 wurde eine Reaktion von **35** mit Ethanol durchgeführt.

Die Reaktion erfolgt idealisiert entsprechend Gleichung 24 durch die Zugabe von Ethanol bei -78°C zu einer Lösung von **35** in Toluol. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 50°C erwärmt und Ethanol im Überschuss zugegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile resultiert ein weißes Pulver in 39 %iger Ausbeute, das nach Umkristallisation aus Toluol in farblosen Kristallen anfällt.



Gleichung 24: Reaktion von Ga- β -Diketoiminat mit EtOH zur Darstellung von Verbindungen **38a-c**.

Die idealisierte Reaktionsgleichung gibt nur teilweise die wahren Konstitutionsverhältnisse im erhaltenen Mischkristall wieder. Die qualitative Zusammensetzung wird in Abbildung 46 vorgestellt.

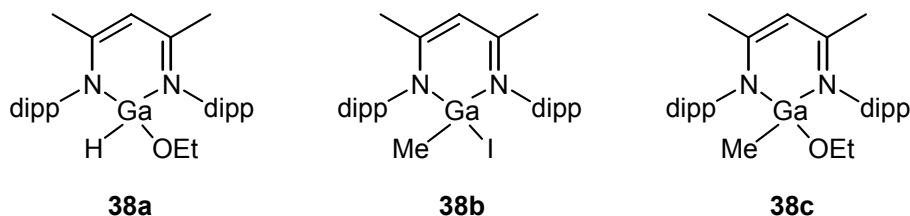


Abbildung 46: Schematische Darstellung von Verbindungen **38a-c**.

Es liegt im Mischkristall eine Zusammensetzung bestehend aus **38a**, **38b** und **38c** im Mischverhältnis **38a/38b/38c** von 2/1/1 vor. Die Herkunft der Methylgruppe ist bislang ungeklärt, wohingegen Iod vermutlich aus eingesetztem „Gal“ stammt.

7.3.3.1 Spektroskopische Charakterisierung von [HGa(OEt){(NdippCMe)₂CH}] (**38a**), [MeGa(OEt){(NdippCMe)₂CH}] (**38b**) und [MeGa(I){(NdippCMe)₂CH}] (**38c**)

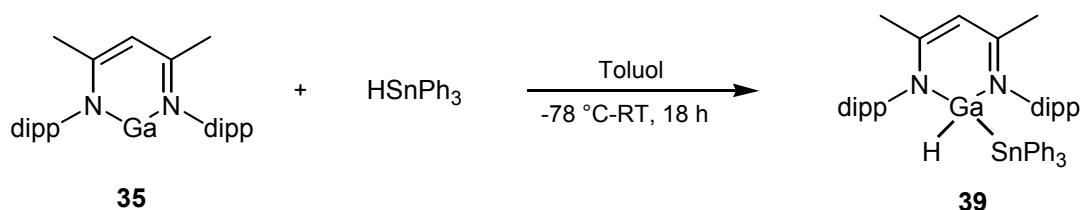
Die Charakterisierung der Verbindung **38a-c** erfolgte durch ¹H-, ¹³C-NMR sowie massenspektrometrisch. Das Protonenspektrum zeigt im Bereich von $\delta = 7.1$ bis 6.9 Signale für aromatische Protonen. Es werden drei Singulets der Methinprotonen bei $\delta = 4.79$, 4.76 und 4.75 (Integralverhältnis: 1/0.3/0.1) für die Verbindungen **38a-c** beobachtet. Die *i*Propyl-Gruppen sind durch die tetraedrische Umgebung am Gallium chemisch nicht mehr äquivalent. Zwei *i*Propyl-Gruppen befinden sich jeweils oberhalb bzw. unterhalb des Gallium-heterozyklischen Rings. Die Rotation der *dipp*-Reste um die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung wird in der NMR-Zeitskala, wie auch in der Ausgangssubstanz **35**, nicht aufgelöst. Es werden daher sich überlagernde Septetts im Bereich $\delta = 3.6-3.1$ mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz für die $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen beobachtet, die nicht den einzelnen Verbindungen zugeordnet werden können. Drei Singulets bei $\delta = 1.57$, 1.56 und 1.52 entsprechen den Methylprotonen am heterozyklischen Ring. Die Dubletts der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen können auf Grund von Überlagerung nicht spezifiziert werden. Die CH_2 -Gruppe der Ethoxyreste kann durch zwei Triplets bei $\delta = 0.92$ und 0.81 mit einer Kopplungskonstanten von jeweils $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz erfasst werden. Der an das

Gallium(III)zentrum gebundene Wasserstoffkern ist im Spektrum nicht erkennbar. Die an das Gallium gebundene Methylgruppe wird bei $\delta = -0.02$ als Singulett beobachtet. Das Massenspektrum zeigt ebenfalls Hinweise auf ein Produktgemisch. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülpeak $[M]^{++}$ für **38a** bei m/z 533.5 (9) beobachtet. Das Molekülfragment von **38a** bei m/z 487.6 (100) kann $[M-HOEt]^+$ zugeordnet werden. Außerdem kann ein Molekülfragmente von **38c**, $[M-OEt]^+$ bei m/z 613.5 (6) erfasst werden.

Die elementaranalytische Charakterisierung der Mischkristalle ergibt die Werte C: 65.02 %, H: 8.16 %, N: 4.94 %. Auf Basis der Zusammensetzung in der Elementarzelle würde sich C: 66.76 %, H: 8.45 %, N: 5.01 % ergeben. Diese Werte stimmen gut mit den experimentellen Werten überein.

7.3.4 Oxidative Addition von Triphenylzinnhydrid mit Gallium(I)- β -diketoiminat

Die oxidative Addition von Zinn-Wasserstoff-Bindungen an späte Übergangsmetallkomplexe ist hinlänglich bekannt. Nutzbar ist diese in vielfach beschriebenen katalytischen Reaktionen zur Hydrostannierung. Unbekannt hingegen sind Reaktionen von Galliumverbindungen mit Zinn-Wasserstoff-Bindungen, daher wurden entsprechende Versuche durchgeführt. Es wurde $HSnPh_3$ in Toluol gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung des Galliumkomplexes **35** in Toluol getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren über Nacht, wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt aus Toluol kristallisiert.



Gleichung 25: Reaktion von Ga- β -Diketoiminat mit $HSnPh_3$ zur Darstellung von **39**.

7.3.4.1 Spektroskopische Betrachtung von $[HGa(SnPh_3)\{(NdippCMe)_2CH\}]$ (**39**)

Die Charakterisierung der Verbindung **39** erfolgte durch ^1H -, ^{13}C -NMR sowie massenspektrometrisch. Das Protonenspektrum von **39** wird exemplarisch in Abbildung 47 vorgestellt.

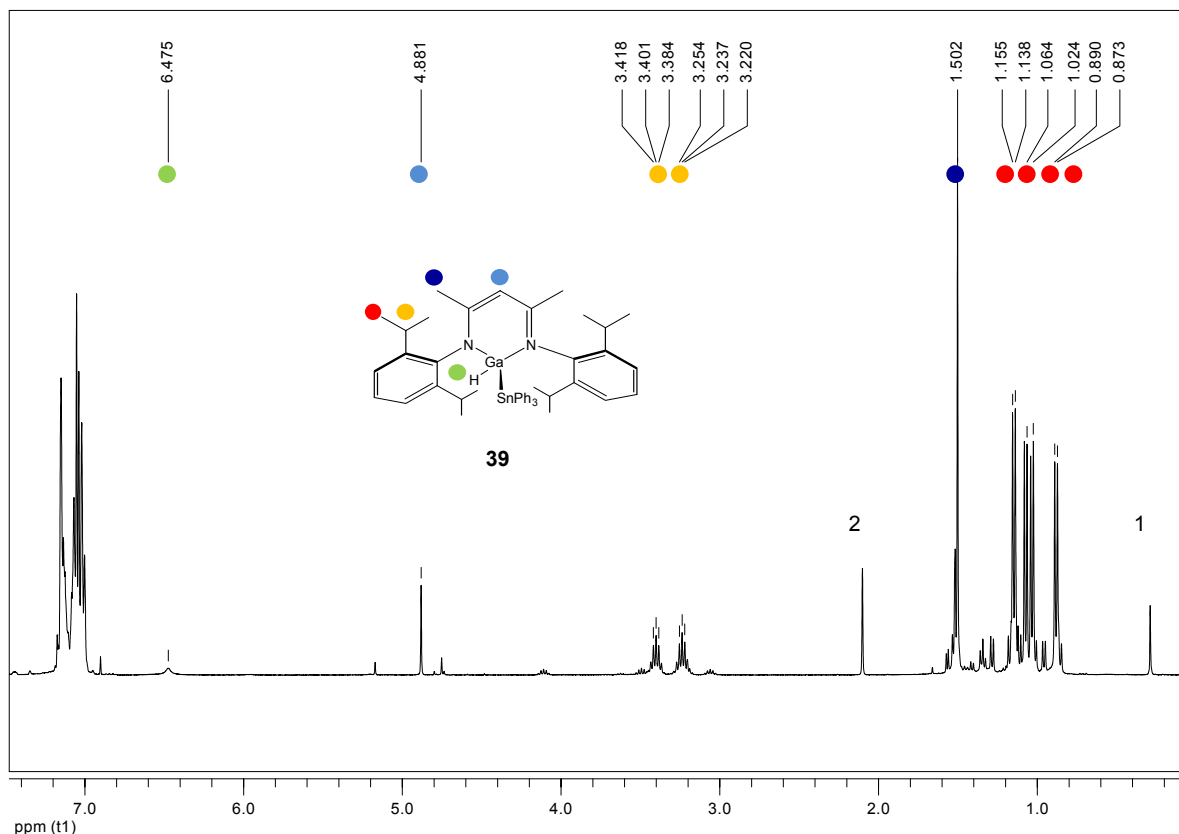


Abbildung 47: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **39** in C_6D_6 . (1:TMS, 2: Toluol)

Das Spektrum zeigt im Bereich von $\delta = 7.1$ bis 7.0 Signale für aromatische Protonen. Bedingt durch die durch Überlagerung der Aromatensignale am Zinn sowie der Diisopropylphenylreste wird die Zuordnung erschwert. Hingegen wird das Methinproton des sechsgliedrigen Rings wird als einzelnes Signal bei $\delta = 4.88$ detektiert. Die *i*Propyl-Gruppen sind durch die tetraedrische Umgebung am Gallium chemisch nicht mehr äquivalent. Daher befinden sich zwei der *i*Propyl-Gruppen jeweils oberhalb bzw. unterhalb des Gallium-heterozyklischen Rings und sind entsprechend dem Zinn bzw. dem Wasserstoff räumlich benachbart. Da die Rotation der *dipp*-Reste um die Stickstoff-Kohlenstoff Bindung in der NMR-Zeitskala, wie auch in der Ausgangssubstanz **35**, nicht aufgelöst wird erscheinen also vier Dubletts der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen bei $\delta = 1.15, 1.07, 1.03$ und 0.88 mit je einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz. Konsistent dazu werden auch zwei Signale für die $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen bei $\delta = 3.40$ bzw. 3.24 als Septetts mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz beobachtet. Die Methylprotonen am heterozyklischen Ring werden durch das Galliumzentrum sehr gering beeinflusst und erscheinen daher als einzelnes Signal bei $\delta = 1.52$. Der hydridische Wasserstoff am Galliumatom wird bei $\delta = 6.4$ beobachtet.

Das Kohlenstoffspektrum zeigt bei $\delta = 97.3$ ein Signal für die Methingruppe. Die sechs Signale bei $\delta = 28.8, 28.7, 25.4, 24.4, 24.3, 23.6$ können den vier *i*Propyl-Gruppen ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) zugeordnet werden. Die Methylgruppen des heterozyklischen Rings werden bei $\delta = 24.0$ erfasst.

Im IR-Spektrum ist eine charakteristische Ga-H-Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1860 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

Die Verbindung **39** zeigt im EI^+ -Massenspektrum den Molekülpeak bei m/z 837.9 $[\text{M}]^+$ (13). Es konnten ebenfalls die Molekülfragmente bei m/z 563.7 $[\text{M-SnPh}_2]^+$ (24), m/z 487.6 $[\text{M-SnPh}_2\text{-Ph}]^+$ (96) beobachtet werden.

7.3.5 Kristallstrukturanalyse der Gallium(III)- β -diketoiminate

7.3.5.1 Kristallstruktur des Kations $[\text{Li}(\text{THF})_3\text{HGa}(\text{OH})\{(\text{NdippCMe})_2\text{CH}\}]^+$ (**37**)

Die Verbindung **37** (Abbildung 48) bildet schwarzbraune Kristalle, Raumgruppe P1. Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

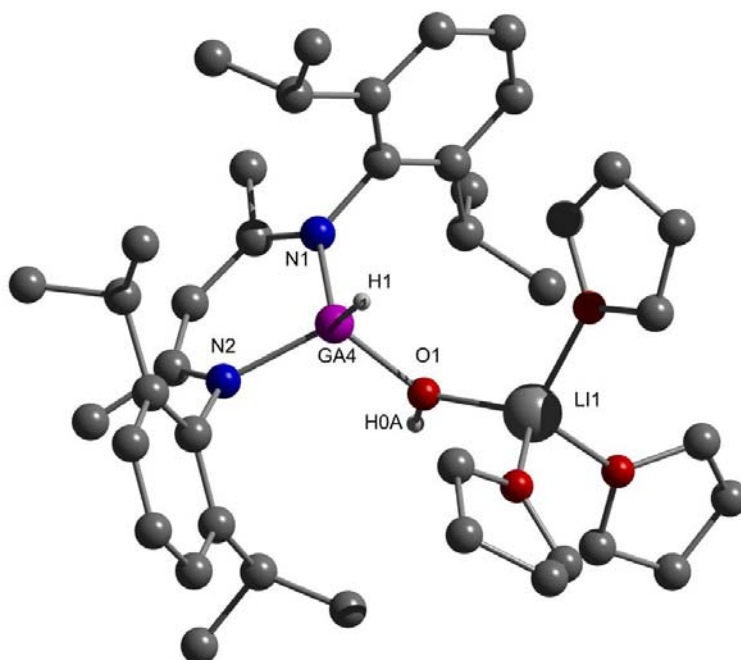


Abbildung 48: Molekülstruktur des Kations von Verbindung **37**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ga(4)-O(1) 182.0(5), Ga(4)-N(1) 193.9(4), Ga(4)-H(1) 131.3(10), Ga(4)-N(2) 191.7(5), Li(1)-O(1) 190.1(12); Ga(1)-Ga(2)-Ga(3) 81.37(4), Ga(1)-SiGa(3) 84.69(7), Si-Ga(3)-Ga(2) 95.06(9), Si-Ga(1)-Ga(2) 95.25(6), N(1)-Ga(4)-N(2) 96.9(2), O(1)-Ga(4)-N(1) 107.0(2), H(1)-Ga(4)-O(1) 101.6(12), H(1)-Ga(4)-N(1) 119.6(13), H(1)-Ga(4)-N(2) 120.6(12), O(1)-Ga(4)-N(2) 110.8(2).

Der anionische Ga₃Si-Ring zeigt kaum Unterschiede gegenüber seiner Struktur im Li(THF)₄-Salz.¹⁸² Als Gegenion fungiert ein von drei THF-Molekülen und einem Monohydroxid des Galliums verzerrt tetraedrisch koordiniertes Lithiumion. Das Monohydroxid leitet sich von **35** also formal durch Addition eines Wassermoleküls ab. Das Galliumatom Ga(4) ist von zwei Stickstoffatomen, einem Wasserstoffatom und einer Hydroxygruppe verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Gallium-Stickstoff-Bindungslängen [191.7(3) und 193.9(4) pm] sowie die Gallium-Sauerstoff-Bindungslänge [182.0(5) pm] liegen in einem Bereich wie er für vergleichbare Verbindungen gefunden wird. Die Gallium-Wasserstoffbindung in **37** [131.3(10) pm] ist ähnlich wie in [HGa(OTf)(THF)₄][Ga(OTf)₄(THF)₂] (**3**) [131.2 pm]. Vergleichbar zu [Li(THF)₃⁺][HGa(OH){(NdippCMe)₂CH}] (**37**) liegen auch in [MeGa(OH){N(Dipp)CMe)₂CH}]¹⁸³ Gallium-Stickstoff-Bindungen von 195.3(1), bzw. 195.1(1) pm und einer Gallium-Sauerstoffbindung [183.1(1) pm] von vergleichbarer Länge vor.

7.3.5.2 Kristallstruktur von [HGa(OEt){(NdippCMe)₂CH}] (**38a**), [MeGa(OEt){(NdippCMe)₂CH}] (**38b**) und [MeGa(I){(NdippCMe)₂CH}] (**38c**)

In der Elementarzelle sind die drei verschiedenen Produkte **38a-38c** enthalten. Der Mischkristall kristallisiert in Form farbloser Kristalle im triklinen System in der Raumgruppe P2₁/n. Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen.

Die Abbildung 49-51 zeigen die Strukturen der Verbindungen **38a-38c**. Diese besteht aus einer statistischen Verteilung von **38a**, **38b** und **38c** im Verhältnis 2:1:1. Im Zusammenhang der oxidativen Addition wird **38a** als Produkt von Ethanol mit **35** angesehen werden. Die Abbildung 49 zeigt den tetraedrischen Gallium(III)-hydridoethoxykomplex **38a**.

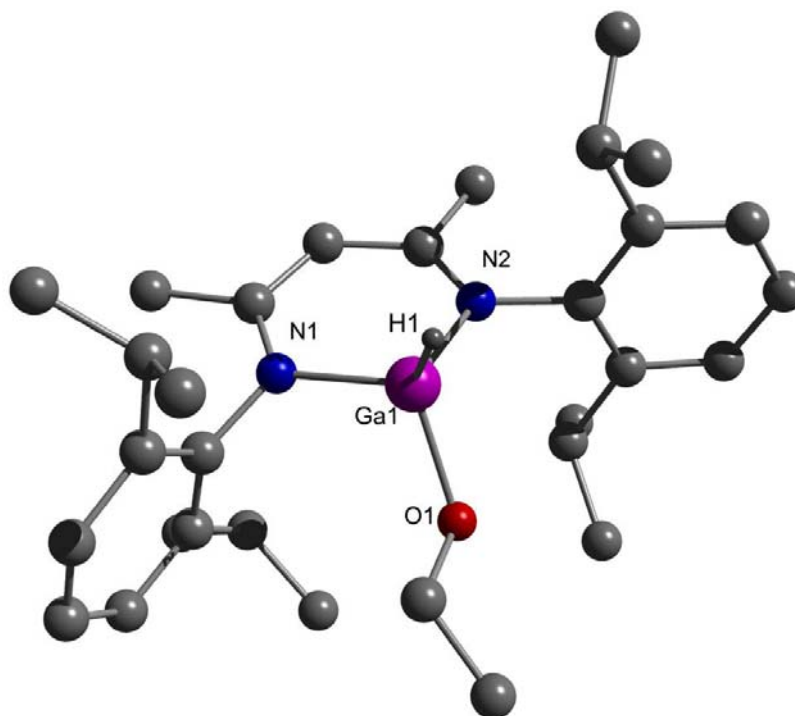


Abbildung 49: Molekülstruktur von **38a**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel[°]: Ga(1)-O(1) 186.8(5), Ga(1)-H(1) 163.3(6), Ga(1)-N(2) 193.7(4), Ga(1)-N(1) 194.1(4); O(1)-Ga(1)-N(2) 109.5(2), O(1)-Ga(1)-N(1) 108.0(2), N(2)-Ga(1)-N(1) 95.8(2), C(3)-N(2)-C(18) 118.6(5), C(3)-N(2)-Ga(1) 122.3(3), C(18)-N(2)-Ga(1) 119.0(3).

Das Galliumatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen des β -Diketoiminato-Restes, einem Wasserstoffatom und einem Sauerstoffatom umgeben. Abweichend vom idealen Tetraederwinkel werden die Winkel O(1)-Ga(1)-N(1) und N(2)-Ga(1)-N(1) zu 108.0(2) bzw. 95.8(2) gefunden. Der Gallium-Wasserstoff-Abstand beträgt 163 pm. Diese Bindungslänge liegt damit im mittleren Bereich, wie er für vergleichbare Komplexe, wie $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{N}(2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3)\text{CMe})_2\text{CH}]$ [$d_{\text{Ga-H}}$: 175 pm] und $[\text{MeH}\{\text{Ga}(\text{N}(2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3)\text{CMe})_2\text{CH}]$ [$d_{\text{Ga-H}}$: 154 pm] gefunden wird.¹⁸⁴ Die Gallium-Sauerstoff-Bindungslänge beträgt 186.8(5) pm ist um 3.7 pm. Dies ist im Vergleich zu Gallium-Sauerstoff-Abständen ähnlicher Komplexe wie $[\text{Me}(\text{HO})\text{Ga}\{\text{(NdippCMe)}_2\text{CH}\}]$ [$d_{\text{Ga-O}}$: 183.1(1) pm] verlängert.¹⁸⁴ Die Gallium-Stickstoff-Abstände [$d_{\text{Ga(1)-N(1)}}$: 194.1(4) pm, $d_{\text{Ga(1)-N(2)}}$: 193.1(4) pm] erscheinen im Vergleich zu **35** um 10 pm verkürzt.

Auch der Winkel [N(1)-Ga(1)-N(2)] ist mit 95.8(2)° deutlich größer, als er in **35** gefunden wird. Diese Unterschiede lassen sich auf die unterschiedliche Bindung in Verbindungen des Galliums der Oxidationsstufe +III bzw. der Oxidationsstufe +I zurückführen.

Das C_3N_2 -Ringfragment bildet eine nahezu ideale Ebene. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen C_3N_2 und N_2Ga beträgt 15.6° . Das Galliumatom liegt somit außerhalb der Ebene dieses C_3N_2 -Ringfragments. In Abbildung 50-54 sind die beiden Verbindungen **38b** und **38c** dargestellt.

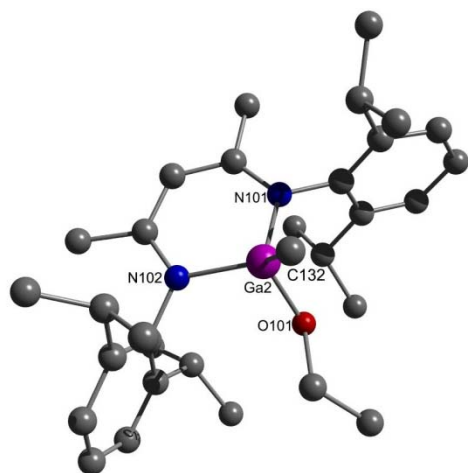


Abbildung 50: Molekülstruktur von **38b**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(2)-N(101) 192.6(4), Ga(2)-N(102) 194.0(5), Ga(2)-O(101) 179.7(1), Ga(2)-C(132) 206.4(9); N(101)-Ga(2)-N(102) 96.4(2), N(101)-Ga(2)-C(132) 119.8, O(101)-Ga(2)-C(132) 108.4.

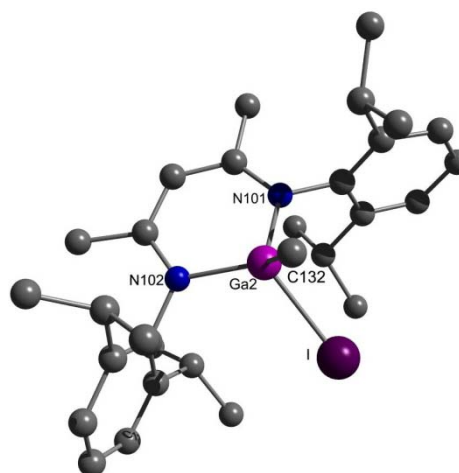


Abbildung 51: Molekülstruktur von **38c**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(2)-N(101) 192.6(4), Ga(2)-N(102) 194.0(5), Ga(2)-I(1) 250.3(2), Ga(2)-C(132) 206.4(9); N(101)-Ga(2)-N(102) 96.4(2), N(101)-Ga(2)-C(132) 119.8, I(1)-Ga(2)-C(132) 90.3(3).

Das Galliumatom ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch von den beiden Stickstoffatomen des Rings, einer Methylgruppe, der Ethoxygruppe bzw. einem Iodatom umgeben. Dabei sind im Kristall die Positionen jeweils zur Hälfte durch Ethoxygruppen und zur anderen mit Iod besetzt. Die Verfeinerung der Röntgenstrukturdaten erfolgte deshalb über gemittelte Werte. So sind die Bindungslängen und –winkel gleich. Die Gallium-Stickstoff-Abstände sind mit durchschnittlich 193.3 pm nahezu identisch zu **38a**, ebenso der Winkel N-Ga-N mit $96.4(2)^\circ$. Der Gallium-Sauerstoff-Abstand erscheint in **38b** um 7.1 pm verkürzt im Vergleich zu **38a**. Der Bindungsabstand vom Galliumatom zum Methylkohlenstoff [d_{Ga-C} : 206.4(9) pm] ist leicht verlängert vergleicht man mit bekannten Verbindungen wie $[(OH)MeGa\{N(Dipp)CMe\}_2CH]^{183}$, $[(Cl)MeGa\{N(Dipp)CMe\}_2CH]^{184}$ oder $[(H)MeGa\{N(Dipp)CMe\}_2CH]^{184}$. Der Gallium-Iod-Abstand [d_{Ga-I} : 250.3(2) pm] ist vergleichbar mit dem Abstand wie er in $[I_2Ga\{N(Dipp)CMe\}_2CH]$ [d_{Ga-I} : 255.3; 250.8 pm] gefunden wird.¹⁸⁵

Der Winkel zwischen den Ebenen C_3N_2 und N_2Ga in **38b** und **38c** ist mit 25.0° wesentlich größer als er in **38a** gemessen wird.

7.3.5.3 Kristallstruktur von $[HGa(SnPh_3)\{(NdippCMe)_2CH\}]$ (**39**) und $[IGa(SnPh_3)\{(NdippCMe)_2CH\}]$ (**39a**)

Die Elementarzelle des Mischkristalls enthält die zwei Verbindungen: **39** und **39**. Die farblose Kristalle kristallisieren im triklinen System, Raumgruppe P1. Die kristallographischen Daten sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen. Die Abbildung 52-53 zeigen die Molekülstrukturen der Verbindungen **39** und **39a**.

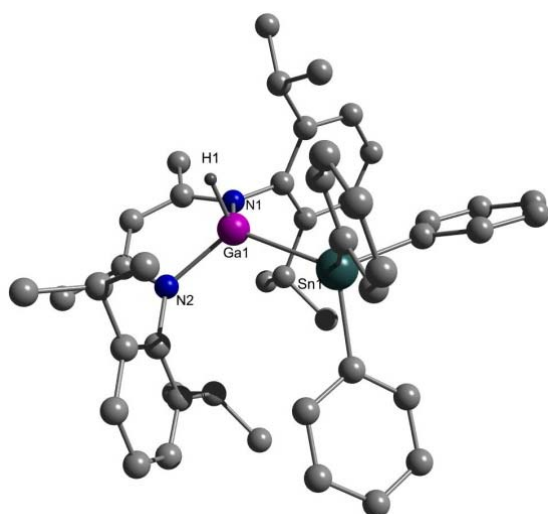


Abbildung 52: Molekülstruktur von **39**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(1)-N(1) 195.8(3), Ga(1)-N(2) 195.8(5), Ga(1)-Sn(1) 261.7(5), Ga(1)-H(1) 132.0(1); N(1)-Ga(1)-N(2) 95.1(1), N(1)-Ga(1)-H(1) 100.1, Sn(1)-Ga(1)-H(1) 110.6.

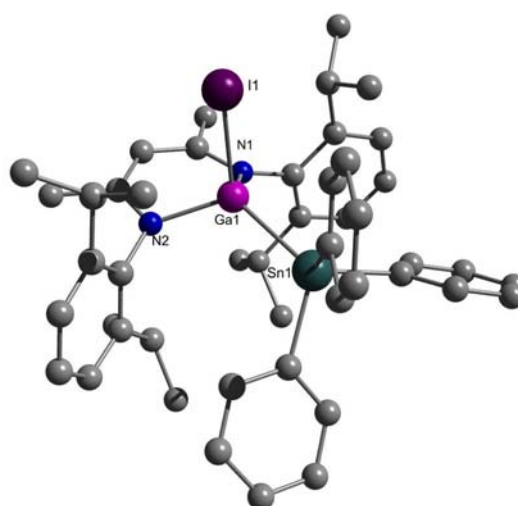


Abbildung 53: Molekülstruktur von **39a**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]: Ga(1)-N(1) 195.8(3), Ga(1)-N(2) 195.8(5), Ga(1)-Sn(1) 261.7(5), Ga(1)-H(1) 132.0(1), Ga(1)-I(1) 259.4(1); N(1)-Ga(1)-N(2) 95.1(1), N(1)-Ga(1)-I(1) 100.1, Sn(1)-Ga(1)-I(1) 110.6.

Diese besteht aus einer statistischen Verteilung von **39** und **39a** im Verhältnis 1:1. Die Verfeinerung der Röntgenstrukturmessung erfolgte über gemittelte Werte. Daher sind auch die Bindungsabstände und –winkel gleich, bis auf die Abstände des Ga(1)-H(1) bzw. Ga(1)-I(1). Im Zusammenhang der oxidativen Addition kann **39** als Produkt von Triphenylzinnhydrid mit **35** angesehen werden.

Das Galliumzentrum ist verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen des Rings, einem Zinnatom, einem Wasserstoffatom bzw. einem Iodatom koordiniert. Das Zinnatom ist ebenfalls tetraederisch von drei Phenylresten und einem Galliumatom umgeben.

Die Gallium-Stickstoff-Abstände in **39** [$d_{\text{Ga-N}}$: 195.8(3); 195.8(5) pm] sind im Vergleich zu [Ga{(NdippCMe)₂CH}] (**35**) um 10 pm verkürzt und um 2 pm zum **38a** verlängert. Dies lässt sich, wie auch in **38a-c**, darauf zurückführen, da hier Stickstoff stärker an Gallium gebunden vorliegt. In **35** ist dieses, wie bereits erläutert nicht möglich.

Der Gallium-Zinn Abstand beträgt 261.7(5) pm. Es gibt nur wenige vergleichbare Verbindungen mit Gallium-Zinn-Bindungen. Ein Beispiel ist in Form eines Zinn(II)diaryl-Komplexes mit einem anionischen Gallium-heterocyclischen Carbendonor gegeben. Im [Sn(Ar')₂{Ga(ArNCH)₂}]⁻ liegt eine Gallium-Zinn-Bindung von [$d_{\text{Ga-Sn}}$: 263.6-271.9 pm] vor.¹⁸⁶

Die Position des Wasserstoffs kann nicht exakt bestimmt werden. Die Wasserstoff-Gallium-Bindung [$d_{\text{Ga-H}}$: 132.0(1) pm] ist signifikant kürzer als sie in $[\{\text{H}_2\text{Ga}(\text{N}(2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3)\text{CMe})_2\}\text{CH}]$ [$d_{\text{Ga-H}}$: 175 pm] und $[\text{MeH}\{\text{Ga}(\text{N}(2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3)\text{CMe})_2\}\text{CH}]$ [$d_{\text{Ga-H}}$: 154 pm] gefunden werden.¹⁸⁴ Auch der Winkel $[\text{N}(1)\text{-Ga}(1)\text{-N}(2)]$ ist mit $95.1(1)^\circ$ größer, als er in **35** gefunden wird, aber nahezu identisch zu **38a-c**. Das C_3N_2 -Ringfragment bildet wie in **38a-c** eine nahezu ideale Ebene. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen C_3N_2 und N_2Ga beträgt jedoch 37.2° . Das Metallatom liegt damit noch deutlicher außerhalb der Ebene als es in **38b** und **38c** beobachtet wird.

An dieser Stelle soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass es sich hier um gemittelte Werte handelt. Aufgrund der hohen Elektronendichte am Iod ist die Positionsbestimmung des Wasserstoffatoms unsicher. Es folgen deshalb unterstützende quantenchemische Rechnungen zur Strukturbestätigung, die in Abschnitt 7.3.6 ausgeführt werden.

7.3.6 Quantenchemische Berechnungen an **37**, **38a** und **39a**

Vergleichende RI-DFT Rechnungen¹¹² zur Struktur der Gallium-Wasserstoff Verbindungen **37R**, **38aR** und **39R** wurden mit BP86-Funktional und def-SV(P) Basissatz für alle Atome durchgeführt. Die wesentlichen Strukturparameter sind in der nachfolgenden Tabelle 12 vergleichend aufgeführt. Dabei werden die berechneten Werte in Klammern angegeben.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel der gefundenen und berechneten Strukturpaare **37** bzw. **37R**, **38a** bzw. **38aR** und **39** bzw. **39R** aus RI-DFT Rechnungen (BP86-Funktional, def-SV(P) Basissatz).

gefunden/berechnet	Ga-N [pm] ^a	Ga-X ^b [pm]	Ga-H [pm]	N-Ga-N [°]	$\text{C}_3\text{N}_2/\text{N}_2\text{Ga}$ [°]
37 (37R)	192.8 (199.1)	182.0 (184.7)	131.3 (158.3)	96.9 (96.4)	13.9 (6.1)
38a (38aR)	193.9 (199.4)	186.8 (184.7)	163.3 (158.4)	95.8 (96.1)	15.0 (13.1)
39a (39R)	195.8 (202.5)	261.7 (269.3)	132.1 (160.7)	95.1 (94.6)	35.0 (35.4)

a) gemittelte Werte der Ga-N-Bindungenlängen; b) **37** bzw. **37R**: X = OH; **38a** bzw. **38aR**: X = OEt; **39** bzw. **39R**: X = SnPh₃

In der Diskussion sollen zunächst die Geometrieparameter der sechsgliedrigen Galliumheterocylen betrachtet werden. Die kristallographisch ermittelten Gallium-Stickstoff-Bindungslängen [$d_{\text{Ga-N}}$: 192.8-195.8 pm] der Verbindungen erscheinen im Vergleich zu den jeweilig berechneten Werten [$d_{\text{Ga-N}}$: 199.4-202.5 pm] geringfügig verkürzt. In vertikaler vergleichender Diskussion treten keine signifikanten Unterschiede zu Tage. Konsistent dazu zeichnen auch die N-Ga-N Winkel sowohl in den berechneten Strukturen als auch in gefunden experimentellen Daten ein

einheitliches Bild. Hier werden sowohl innerhalb der realen als auch der berechneten Strukturen keine signifikanten Abweichungen beobachtet. Bei Betrachtung der Ebenen der Ringe stellt man fest, dass das Galliumatom mit zunehmendem Raumbedarf des Rests X (X = OH, OEt, SnPh₃) aus der Ebene C₃N₂ des sechsgliedrigen Rings verschoben wird. Dies wird sowohl durch die experimentellen Befunde als auch durch die berechneten Daten verifiziert. Die Gallium-Sauerstoff Bindungen von 182.0 pm in **37** bzw. 186.8 pm in **38a** werden durch die Rechnungen jeweils korrekt wieder gegeben. Gleiches gilt auch für den Vergleich der Gallium-Zinn-Bindung, die im realen Molekül [$d_{\text{Ga-Sn}}$: 261.7 pm] leicht verkürzt zum Modell [$d_{\text{Ga-Sn}}$: 269.3 pm] beschrieben wird. Bei der Betrachtung der Gallium-Wasserstoff-Bindungen werden in **37-39** signifikante Unterschiede der Bindungslängen im Kristall erhalten. Dies wird auf die mangelnde Detektierbarkeit bei der Röntgenbeugung und die Überlagerungseffekte in Folge der Mischkristallbildung zurückgeführt. Trotzdem bewegen sich die erhaltenen Werte der Bindungslänge in einem Bereich, wie er für Gallium-Wasserstoff-Bindungen angegeben wird. Die Gallium-Wasserstoff-Bindung wird in **37** als auch in **39** bei 131 bis 132 pm gefunden. Diese kurze Bindungslängen sind bei anderen Galliumhydridverbindungen bekannt.¹⁸⁷ Lediglich in **38a** wird mit 163.3 pm eine Bindungslänge gefunden, die zu den Ergebnissen der Berechnungen für **37**, **38a** und **39** [$d_{\text{Ga-H}}$: 158-160 pm] in Einklang steht.

Die Berechnungen erlauben in Summe die korrekte Beschreibung der wesentlichen Strukturelemente in den Molekülen **37-39**. Dabei wird insbesondere die geometrischen Umgebung des Galliums konsistent wiedergegeben. Die Bestätigung der berechneten Gallium-Wasserstoff-Bindungen bleibt jedoch fraglich.

7.3.7 DFT-Studien zur Bindungsaktivierung an Verbindung **35**

Mit der möglichen Bindungsaktivierung von H-X durch oxidative Addition an Gallium(I)zentren eröffnet sich die Frage nach den möglichen Folgereaktionen. Hierzu wurden entsprechende Berechnungen für die mögliche Übertragung auf Olefine angestellt. Die erstmalig beobachtete Oxidation durch Element-Wasserstoff Verbindungen eröffnet eine hypothetische Möglichkeit zu Gallium(I)-moderierten Reaktionszyklen. Ein derartiger Katalysezyklus wird in der nachfolgenden Abbildung 54 demonstriert.

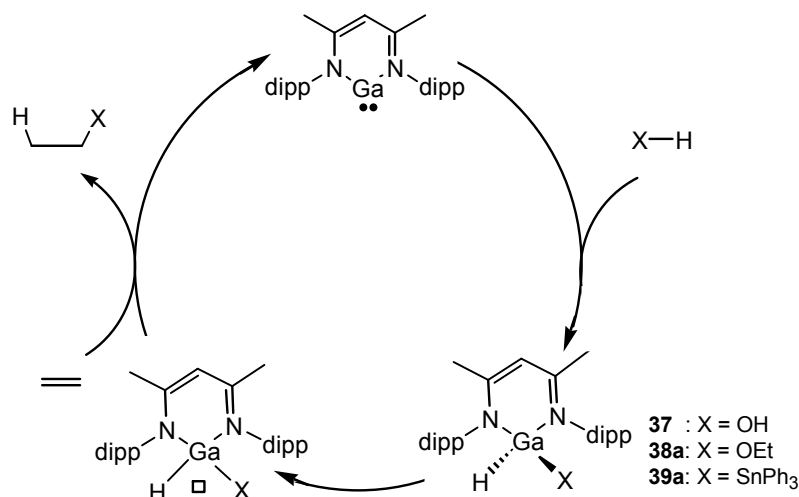


Abbildung 54: Hypothetischer Gallium(I)-moderierter Reaktionszyklus.

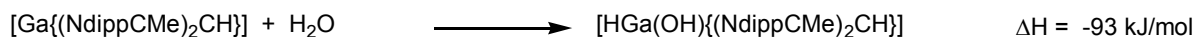
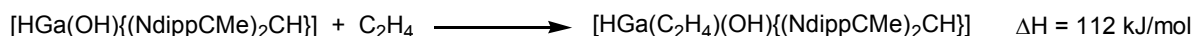
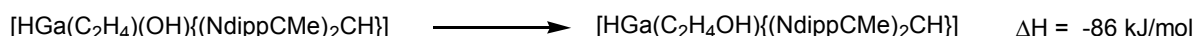
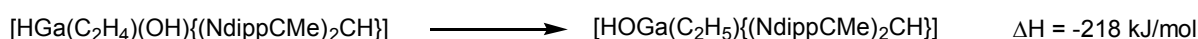
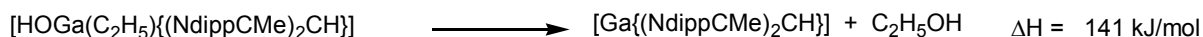
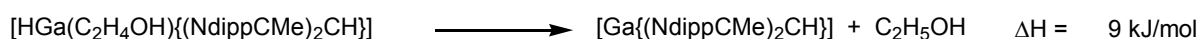
Der Reaktionszyklus folgt dem Reaktionsablauf für übergangsmetallkatalysierte Additionen von aktivierbaren Element-Wasserstoff-Bindungen an Olefine. Das Galliumatom wechselt dabei in der Oxidationstufe zwischen +I und +III. Entscheidend wird dabei die Fähigkeit zur Aufweitung der Koordinationszahl > 4 sein. Die Ausbildung einer freien Koordinationsstelle im lewissauren Gallium(III)-Komplex ist eine notwendige Voraussetzung zur Anlagerung eines weiteren Substrates z.B. eines Olefins.

Erste quantenchemische Rechnungen auf DFT-Niveau (BP86-Funktional; def2-QZVPP Basissatz für alle Atome) an einem vereinfachten Modell $[\text{Ga}\{(\text{NMeCMe})_2\text{CH}\}]$ erlauben die energetischen Reaktionspfade grob abzuschätzen. In Tabelle 13 wird die absolute Molekülenergie der entsprechenden Zwischenstufen wiedergegeben.

Tabelle 13: Absolute Molekülenergien zur Berechnung des Energieprofils für Ga(I)-moderierte Addition von Wasser an Ethen.

Verbindung	E[kJ/mol]
$[\text{Ga}\{(\text{NMeCMe})_2\text{CH}\}]$	2625
H_2O	-6063525
$[\text{HGa}(\text{OH})\{(\text{NMeCMe})_2\text{CH}\}]$	-200791
$[\text{HGa}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4)\{(\text{NMeCMe})_2\text{CH}\}]$ (π -Komplex)	-6264409
$[\text{HGa}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\{(\text{NMeCMe})_2\text{CH}\}]$	-6470728
$[\text{Ga}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)\{(\text{NMeCMe})_2\text{CH}\}]$	-6470947
EtOH	-6470815
Ethen	-407281

Daraus lassen sich die Reaktionsenthalpien der Teilschritte gemäß den nachfolgenden Reaktionsgleichungen berechnen.

Oxidative Addition an Ga(I) **π -Komplex von Ethen an Ga(III)****Insertion in Ga(III)-OH****Insertion in Ga(III)-H****Reduktive Eliminierung**

Die nachfolgende Abbildung 55 zeigt das Energieprofil relativ zum Ausgangskomplex im Überblick.¹⁸⁸

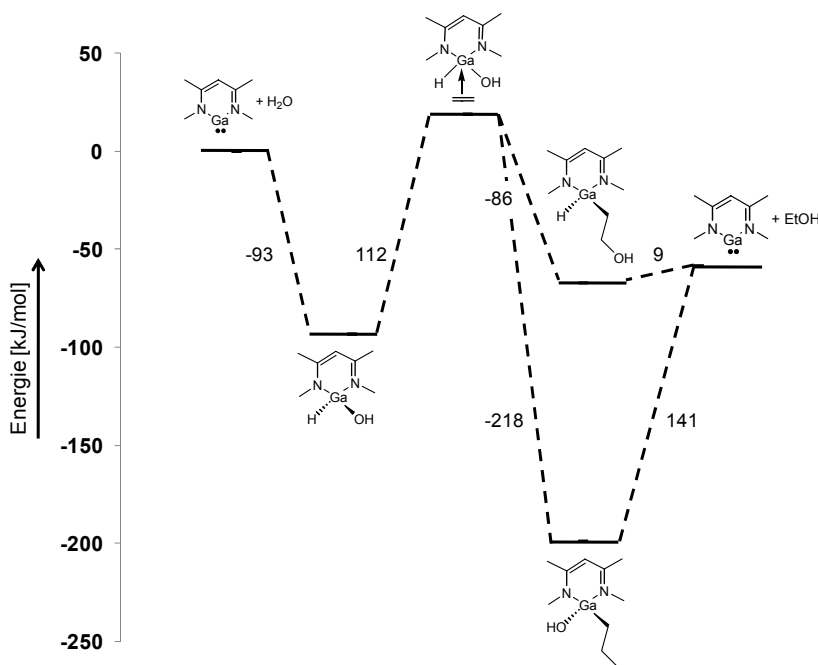


Abbildung 55: Energetisches Profil des Reaktionspfades eines hypothetischen Gallium(I)-moderierten Katalysezyklus am Beispiel der Addition von Wasser an Ethen.

Die Rechnungen zeigen, dass es prinzipiell möglich sein könnte, mittels Gallium(I)-komplexen einen Insertionsschritt im Reaktionszyklus zu durchlaufen. Die

Gesamtreaktion verläuft dabei mit -59 kJ/mol exotherm. Die Bildungsenthalpie des oxidativen Additionsproduktes von Wasser an den Gallium(I)-komplex ist stark exotherm; die Insertion von Ethen verläuft vorzugsweise in die Wasserstoff-Gallium-Bindung. Die anschließende reduktive Eliminierung zeigt sich stark endotherm, so dass hier u.U. ein weiterer Reaktionsverlauf gehemmt ist. Entscheidend bleibt die Ausbildung des π -Komplexes unter Aufweitung der Koordinationszahl und Koordinationsgeometrieänderung im Gallium(III)-übergangszustand.

7.4 Zusammenfassung

Durch Umsetzung des bekannten $[\text{Ga}\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}]$ (**35**) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gelang es, die Familie der Gruppe 13- β -Diketoiminate-ÜM-Komplexe um ein weiteres Mitglied zu erweitern. Erstmals konnte der gelbe, ionische Komplex $[(\text{Ga}\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**36**) erhalten werden. Der Komplex **36** wurde spektroskopisch und kristallographisch charakterisiert. Darüberhinaus wurden an dem trigonal-bipyramidalen Kation quantenchemische Rechnungen zur Ladungslokalisation durchgeführt. Die positive Ladung wird am Galliumatom gefunden, wobei eine gewisse Delokalisierung in den Heterozyklus stattfindet.

Die Verbindung **35** reagiert unter oxidativer Addition mit Wasser, Ethanol und Triphenylzinnhydrid zu den Verbindungen $\text{Li}(\text{THF})_3[\text{HGa}(\text{OH})\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}]$ (**37Kation**), $[\text{HGa}(\text{OEt})\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}]$ (**38a**) und $[\text{HGa}(\text{SnPh}_3)\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}]$ (**39**). Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse, sowie im Fall von **38-39** auch spektroskopisch. Da die Verbindungen **38** und **39** z.T. als Mischkristalle, welche zusätzlich Iodatome, bzw. Methylgruppen enthalten, vorliegen, wurden DFT-Berechnungen zur Strukturbestätigung durchgeführt. Die beobachtete oxidative Addition an monomere Gallium(I)komplexe könnte sich möglicherweise zur Aktivierung von H-X-Bindungen eignen.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Versuchsbedingungen, Mess- und Analysemethoden

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

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

Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen standen die Geräte Bruker Advance II 400 und Bruker Advance III 600 mit Probenwechsler B-ACS 60 zur Verfügung. Als Standard dienten internes C_6D_6 (1H , ^{13}C), externes TMS (^{29}Si), externes H_3PO_4 (^{31}P) und externes $GaCl_3$ (^{71}Ga). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung (höhere Frequenzen) relativ zum Standard ein positives Vorzeichen. Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte angegeben.

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte auf einem Perkin Elmer IR-Spektrum 100 in einer Flüssigkeitszelle als Kapillarfilm.

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Finnigan MAT 8230 (EI) oder ein JEOL JMS-700 Sektorfeld-Massenspektrometer in Toluol (0.2-0.5 mg/mL) (LIFDI). Bei komplexen Isotopenmuster ist jeweils das m/z größter Intensität angegeben.

Die UV/VIS-Spektren wurden in n-Hexan unter Argon mit einem J&M TIDAS II Spektrometer aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Heidelberg durchgeführt.

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte in THF(0.1M) tBu_4NPF_6 bei 298 K unter Argon und wurde mit einem BAS CGME Voltammeter durchgeführt. Als Referenzelektrode diente eine Silberelektrode, als Gegenelektrode eine Platinelektrode und als Arbeitselektrode eine Glaselektrode.

Zur Röntgenstrukturbestimmung wurden geeignete Einkristalle unter Argon in perfluoriertes Polyetheröl eingeschlossen und – auf der Spitze eines Glasfadens montiert – direkt in den gekühlten Stickstoffstrom auf den Goniometerkopf gesetzt. Die Datensammlung erfolgte mit Mo(K α)-Strahlung (Graphit-Monochromator) auf einem STOE IPDS I Diffraktometer. Die Strukturdaten wurden mit der PC-Version (Bruker) des Programmpakets SHELXTL¹⁸⁹ gelöst und verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffe wurden als „riding model“ mit festen U-Werten in die Verfeinerung einbezogen. Die Strukturen wurden von Prof. Dr. Gerald Linti gelöst. Zur grafischen Darstellung wurde das Programm Diamond 3.1f von Crystal Impact mit der Applikation POV-Ray für Windows Version 3.6 verwendet.

Quantenchemische Berechnungen erfolgten mit dem Programmpaket TURBOMOLE in den Versionen V5-7-1 und V5-8-0.^{87,112} Es wurde ein Becke-Perdew-86 Funktional und in der Regel SV(P)-Basissätze für alle Atome verwendet. Die elektronischen Strukturen wurden mittels Ahlrichs-Heinzmann Populationsanalyse basierend auf Besetzungsfaktoren von modifizierten Atomorbitale analysiert. Die SEN-Werte (Shared Electron Numbers), die sich aus diesen Populationsanalyse ergeben, dienen als nützliches Instrument, um Bindungseigenschaften auszuwerten.

8.2 Beschreibung der Versuche

Handelspräparate:

Galliummetall, Kalium, Natrium, Iod, Natrium-Paraffinsuspension, Lithiumgranalien, *n*BuLi/Hexan (2.5M), Me₃SiCl, SiCl₄, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Acetylaceton, [d₈]Toluol, C₆D₆, Ni(COD)₂, Co₂(CO)₈, Cr(CO)₆, Cycloocten, HN(SiMe₃)₂, Trifluormethansulfonsäure, HP(*t*Bu)₂, 18-Krone-6, Diisopropylanilin, Selen, Schwefel,

Nach Literaturvorschriften wurden erhalten:

„Gal“⁹, Li(THF)₃SiPh₃¹⁹⁰, Li(THF)₃Si(SiMe₃)₃¹⁹¹, , LiN(SiMe₃)(dipp)¹⁹², Cp*H¹⁹³, GaCp*²⁶, [H{(NdippCMe)₂CH}]¹⁹⁴, [Ga{(NdippCMe)₂CH}]¹⁰⁹, [LiN(SiMe₂)₂THF]₂¹⁹⁵, Cr(CO)₅(C₁₄H₈)¹³⁷

8.2.1 Versuche zu Kapitel 2

8.2.1.1 Darstellung von $[\text{Ga}(\text{OTf})_2(\text{DME})_2]^+[\text{Ga}(\text{OTf})_4\text{DME}]^-$ (1)

Frisch hergestelltes „Gal“ (0.51 g, 2.6 mmol) wurde in 15 ml Toluol suspendiert und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Trifluormethansulfonsäure (0.721 g, 4.0 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Der gesamte Feststoff war kurzzeitig gelöst. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Anschließend wurde weitere 12 h bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Der Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der weiße Feststoff wurde aus einem DME/n-Hexan-Gemisch 1:1 kristallisiert.

8.2.1.2 Darstellung von $[\text{Ga}(\text{OTf})_3(\text{THF})_3]$ (2), $[\text{HGa}(\text{OTf})(\text{THF})_4][\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{THF})_2]$ (3), $[\text{GaCp}^*\text{Ga}(\text{OTf})_2\text{-Ga}(\text{OTf})_2\text{GaCp}^*]$ (4) und $[\text{Ga}(\text{Toluol})_2]^+[\text{Ga}_5(\text{OTf})_6\text{Cp}^*_2]^-$ (5)

In einer typischen Reaktion wurden GaCp^* (0.49 g, 2.38 mmol) in 10 ml Hexan gelöst und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit Trifluormethansulfonsäure (0.36 g, 2.38 mmol) versetzt. Nach 5 min Rühren bildete sich ein gelber Niederschlag. Die Mischung wurde weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde alles Flüchtige im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mehrfach mit wenig Hexan gewaschen; Ausbeute 0.36 g „Galliumsubtriflat“. Bei der weiteren Aufarbeitung konnten je nach verwendetem Lösungsmittel verschiedene Galliumtriflate erhalten werden. Wird der Niederschlag in 5 ml THF aufgenommen, kristallisieren aus der filtrierten Lösung bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ wenige Kristalle von **2** und **3**. Wird der Niederschlag in 10 ml Toluol/Hexan Lösungsmittelgemisch gelöst, fallen nach Einengen und Kühlen auf $-18\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle von **4** aus. Aus Toluol wurde entsprechend **5** isoliert.

„GaOTf“: - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.9$ (CH_3). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 116.3$ (CCH_3), 9.1 (CCH_3), 119.8 (q, $^1J_{(19\text{F}-13\text{C})} = 318$ Hz, CF_3). - $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -77.2$. - $^{71}\text{Ga-NMR}$ (C_6D_6): -689 (br., $h_{1/2} = 610$ Hz). - MS (EI, 70 eV): $m/z = 355(35)$ ($[\text{GaCp}^*\text{OTf}]^+$, 35 %), 204 ($[\text{GaCp}^*]^+$, 100 %), 138 ($[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{H}]^+$, 70 %). - EA: ber. als $\text{Ga}_3(\text{OTf})_2\text{Cp}^*$, $\text{Ga}_3\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{S}_2\text{F}_6$ (642.3 g/mol); ber. C: 22.42, H: 2.35; gef. C: 22.44, H: 2.27.

8.2.1.3 Darstellung von $[\text{Ga}_{10}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]$ (7) und $[\text{Ga}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]$ (8)

Aus GaCp* (0.40 g, 1.95 mmol) und Trifluormethansulfonsäure (0.29 g, 1.95 mmol) wurden 0.27 g „GaOTf“ hergestellt. Dieses wurde in 10 ml Toluol gelöst und bei -20 °C tropfenweise mit einer Lösung von $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ (0.6 g, 1.27 mmol) in 10 ml Toluol versetzt. Dabei trat eine sofortige Farbänderung von gelb nach schwarz auf. Nach weiterem Rühren bei -20 °C für 30 min wurde filtriert und die Lösung stark eingeeengt. Bei 4 °C kristallisierte zuerst 0.22 g (61% bezogen auf Silanid) $\text{Ga}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$. Nach einigen Tagen konnten schwarze Kristalle von $\text{Ga}_{10}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ (0.04 g, 10%) erhalten werden. Beide Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert.

8.2.1.4 Darstellung von $[\text{Ga}_6\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}\}_6]$ (9)

Aus GaCp* (0.22 g, 1.1 mmol) und Trifluormethansulfonsäure (0.17 g, 1.1 mmol) wurde „Galliumsubtriflat“ hergestellt und in 10 ml Toluol gelöst. Bei 0 °C wurden $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}$ (0.33 g, 0.78 mmol) gelöst in 10 ml Toluol zugegeben. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde noch weitere 17 h gerührt. Die Lösung wurde durch Filtration vom Feststoff getrennt und stark eingeeengt. Bei -30 °C wurden 0.01 g (1%) $\text{Ga}_6[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]_6$ erhalten und röntgenstrukturanalytisch identifiziert.

8.2.2 Versuche zu Kapitel 3

8.2.2.1 Darstellung von $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (10)

In eine Suspension von „Gal“ (0.61 g, 3.9 mmol) in 20 ml Toluol wurde bei -78 °C eine Lösung von $\text{Li}[\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)]$ (1.10 g, 4.3 mmol) in 8 ml THF zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 60 min bei dieser Temperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand wurde mit 30 ml n-Hexan extrahiert. Die orangefarbene Lösung wurde konzentriert. Bei -30 °C konnten gelbe Kristalle von **10** (0.30 g, 0.24 mmol, 24%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.07$ (m, 3H, CH arom.), 3.44 (sep., 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.09 (s, 9H, SiCH_3).- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 144.6$ (i-C), 139.876 (o-C), 123.32 (m-C), 124.0 (p-C), 28.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8, ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.8 (SiCH_3).- $^{29}\text{Si NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.3$.- UV/VIS (n-Hexan): λ_{max} (ϵ , $\text{Imol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 280

(996) nm.- EA: $C_{60}H_{104}Ga_4N_4Si_4$ (1272.7g/mol): ber. C 56.62, H 8.24, N 4.40; gef. C 54.95, H 8.23, N 4.39.

8.2.2.2 Darstellung von $[Ga_4(tmp)_4]$ (**11**)

In eine Suspension von "Gal" (0.99 g, 5.1mmol) in 20 ml Toluol wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von Li(tmp) (0.82 g, 5.5 mmol) in 8 ml THF zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand wurde mit 30 ml n-Hexan extrahiert. Die orangefarbene Lösung wurde konzentriert. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten gelbe Kristalle von **11** (0.37 g, 0.44 mmol, 34%) erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.65$ (s, 12H, $C(CH_3)$), 1.55 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.32 (m, 4H, $(CH_3)_2C-CH_2$).- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 55.6$ ($C(CH_3)_2$), 41.3 ($CH_2CH_2CH_2$), 36.6 ($C(CH_3)_2$), 18.8 ($CH_2CH_2CH_2$).- UV/VIS (n-Hexan): λ_{max} (ϵ , $\text{Imol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 268 (155) nm.- EA: $C_{36}H_{72}Ga_4N_4$ (839.8 g/mol): ber. C 51.48, H 8.64, N 6.64; gef. C 50.46, H 8.46, N 6.35.

8.2.2.3 Darstellung von $[Li(THF)][OGa_6\{N(SiMe_3)_2\}_6I]$ (**12**) und **12a**

In eine frisch hergestellte Suspension von "Gal" (0.66 g, 3.35 mmol) in 20 ml Toluol wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0.62 g (3.68 mmol) $LiN(SiMe_3)_2$ in 8 ml THF zugetropft. Nachdem sich die Reaktionslösung langsam auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt hat, wurde eine weitere Stunde gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 30 ml n-Hexan extrahiert. Der Rückstand war in keinem üblichen Lösungsmittel löslich und bestand hauptsächlich aus Lil und elementarem Gallium. Die orange Lösung wurde auf 5 ml konzentriert. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten einige Kristalle von **12** und **12a** isoliert werden.

8.2.2.4 Kryoskopische Molmassenbestimmung von $[Ga_4\{N(SiMe_3)dipp\}_4]$ (**10**)

Die Kryoskopie beruht auf der Messung der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, die durch die Dampfdruckerniedrigung gegenüber dem reinen Lösungsmittel verursacht wird. Dieser kolligative Effekt hängt nur von der Zahl der Teilchen ab. Für sehr verdünnte Lösungen gilt folgender Zusammenhang:

$$M = k \cdot m_S / (m_{LGS} \Delta T)$$

- M = Molare Masse
 k = kryoskopische Konstante [K kg mol⁻¹]
 m_S = Masse der zu bestimmenden Substanz
 m_{LGS} = Masse des Lösungsmittels
 ΔT = Temperaturdifferenz

Zur genauen Bestimmung wurde ein Beckmann-Thermometer benutzt. Dieses spezielle Thermometer umfasst nur einen Bereich von 5-6 K, aber es ermöglicht die Bestimmung auf 0.001 K. Zunächst wird der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels (Benzol) bestimmt. Nach Zugabe der zu untersuchenden Substanz wird erneut der Erstarrungspunkt der Lösung festgestellt. Durch Auftragen der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit wird ein Diagramm erhalten. Daraus kann die Temperaturdifferenz bestimmt werden.¹⁹⁶

Zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung wurde ein Beckmann Thermometer verwendet. Die Messung erfolgte in einem speziellen dreihalsigen (NS14,5; 19) Glasgefäß, das unter Argon mit der Lösung von **10** in Benzol gefüllt wurde. Es wurde nun mittels Eis gekühlt und der Temperaturverlauf zeitlich protokolliert. Die Lösungen wurden nach 120-240 s fest. Man mißt jedoch solange bis die Temperatur ein konstantes Niveau erreicht. Die Auswertung und Berechnung des mittleren Molekulargewichts erfolgt mittels obiger Formel wobei als kryoskopische Konstante k_{Benzol} mit 5,07 Kkgmol⁻¹ verwendet wird.

	Masse [g]	Volumen [ml]	Konzentration [Gew%]	Gefrierpunkts- erniedrigung [K]	Molmasse [g/mol]	Standart- abweichung
Einwaage 10 :	0,4					
1. Einwaage Benzol:	7,118	6,22	5,3	0,55	518	
2. Einwaage Benzol:	11,655	10,19	3,3	0,30	580	
3. Einwaage Benzol:	16,965	14,83	2,3	0,16	747	
					615	119

Experimenteller Teil

Reines Benzol

Zeit [s]	Temperatur [K]; Messung 1	Temperatur [K]; Messung 2	Temperatur [K]; Messung 3
60	5,32	5,32	5,29
90	5,25	5,24	5,24
120	5,22	5,21	5,21
150	5,20	5,18	5,12
180	5,18	5,14	5,16
210	5,15	5,08	5,13
240	5,09	5,02	5,07
270	5,02	4,98	5,02
300	4,96	4,98	5,00
330	4,93	5,00	5,01
360	4,95	5,01	5,01
390	4,98	5,01	5,02
420	5,00	5,01	5,02
450	5,00	5,01	5,02
480	5,00	5,01	5,01
Mittelwerte Gefrierpunkt [K] Standardabweichung			
5,01 0,01			

Einwaage Substanz:

0,4 g

1. Einwaage Benzol:

7,118 g

Zeit [s]	Temperatur [K]; Messung 1	Temperatur [K]; Messung 2	Temperatur [K]; Messung 3
45	3,33	4,61	4,50
60	1,75	4,65	4,62
75	3,84	4,60	4,50
90	4,49	4,55	4,55
105	4,53	4,50	4,48
120	4,52	4,46	4,44
135	4,49		
150	4,48		
Mittelwerte Gefrierpunkt [K] Standardabweichung Temperaturdifferenz ΔT [K] zu Benzol rein			
4,46 0,02 0,55			

Einwaage Substanz:

0,4 g

2. Einwaage Benzol:

11,655 g

Zeit [s]	Temperatur [K]; Messung 1	Temperatur [K]; Messung 2	Temperatur [K]; Messung 3	Temperatur [K]; Messung 4
45	5,21			4,00
60	4,45	3,41		2,39
75	4,76	2,00	2,18	4,67
90	4,79	1,15	1,26	4,77
105	4,78	0,66	0,74	4,74
120	4,75	3,55	0,39	4,72
135	4,74	4,51	4,64	
150		4,66	4,69	
165		4,69	4,71	
180		4,69	4,70	
195		4,70	4,70	
210		4,69	4,69	
225		4,69		
240		4,69		
Mittelwerte Gefrierpunkt [K] Standardabweichung Temperaturdifferenz ΔT [K] zu Benzol rein				
4,71 0,02 0,30				

Einwaage Substanz:

0,4 g

3. Einwaage Benzol:

16,965 g

Zeit [s]	Temperatur [K]; Messung 1	Temperatur [K]; Messung 2	Temperatur [K]; Messung 3	Temperatur [K]; Messung 4
45			4,39	5,55
60		4,16	4,84	3,05
75	4,91	4,89	4,89	4,83
90	4,94	4,91	4,88	4,89
105	4,90	4,88	4,86	4,88
120	4,88	4,86		4,86
135	4,87			4,84
150	4,85			
Mittelwerte Gefrierpunkt [K] Standardabweichung Temperaturdifferenz ΔT [K] zu Benzol rein				
4,85 0,01 0,16				

8.2.2.5 Temperaturabhängiges $^{29}\text{Si-NMR}$ Untersuchung von $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (**10**)

Zur Untersuchung von Verbindung **10** in Lösung bei höheren Temperaturen wurden $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren in Temperaturgradienten aufgenommen. Dazu wurde eine Lösung von Verbindung **10** (0.078 g) in d_8 -Toluol (0.753 g, 0.71 ml) hergestellt, so dass eine Konzentration von 9.4 Gew.% vorlag. Ab 313 K wird ein zusätzliches Signal beobachtet. Zur Bestimmung der relativen molaren Mengen wurde die Integration der Signale auf 1 normiert und so die Anteile des Tetramers (A) zum Monomer (B) erfasst. Die Berechnung der jeweiligen Gleichgewichtskonstanten K wurde durch Quotientenbildung $[\text{B}]/[\text{A}]$ vorgenommen. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG^R im jeweiligen Gleichgewichtszustand berechnet sich gemäß:

$$\Delta G^R = -RT \ln K \text{ mit } R = 8.314412 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

T [K]	1/T [1/K]	Integral bei 3,2 ppm [A]	Integral bei 1,5 ppm [B]	Anteile [A] [mol%]	Anteile [B] [mol%]	K = [B]/[A]	lnK	ΔG^R [kJ/mol K]	ΔS^R [J/mol K]
273	0,003663	1	0	1,000	0,000	0,0000	-	-	-
283	0,003533	1	0	1,000	0,000	0,0000	-	-	-
293	0,003412	1	0	1,000	0,000	0,0000	-	-	-
303	0,003300	1	0	1,000	0,000	0,0000	-	-	-
313	0,003194	1	0,05	0,952	0,048	0,0004	-7,90	20,55	194,09
323	0,003095	1	0,41	0,709	0,291	0,0031	-5,79	15,55	203,54
333	0,003003	1	0,68	0,595	0,405	0,0051	-5,28	14,63	200,19
343	0,002915	1	1,59	0,386	0,614	0,0118	-4,44	12,65	200,13
353	0,002832	1	2,02	0,331	0,669	0,0151	-4,20	12,32	195,41
295	0,003389	1	0	1,000	0,000	0,0000	-	-	-

$M(\mathbf{10}) = 1272.65 \text{ g/mol}$; $c(\mathbf{10})$ in d_8 -Toluol: 0.0863 mol/l.

Die Reaktionsenthalpie ΔH^R der Reaktion kann durch einer Auftragung von $1/T$ gegen $\ln K$ im Arrheniusplot bestimmt werden.

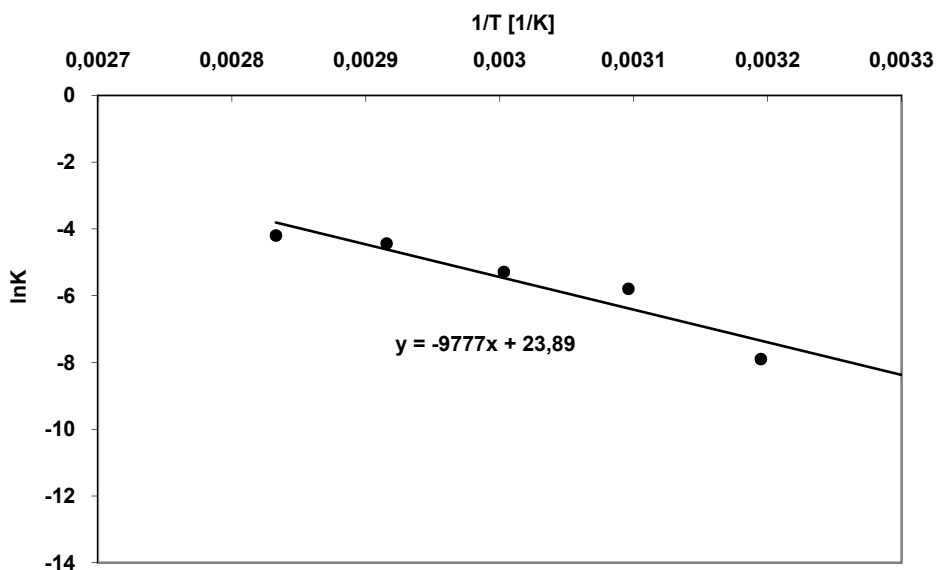


Abbildung 56: Bestimmung von ΔH^R durch Auftragung von $1/T$ gegen $\ln K$.

Dazu wird aus der Steigung die Reaktionsenthalpie ΔH^R ermittelt:

$$\Delta H^R = -\text{Steigung} \cdot R; \text{ mit } R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Diese berechnet sich also:

$$\Delta H^R = 9777 \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 81.3 \text{ kJ/mol}$$

Die Werte ΔS^R können dann aus der Formel $\Delta S^R = (\Delta H^R - \Delta G^R)/T$ berechnet werden (s. Tabelle).

8.2.3 Versuche zu Kapitel 4

8.2.3.1 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]$ (**20**), $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**)

Die Verbindung **11** (0.41 g, 0.47 mmol) wurde in 30 ml Toluol/n-Hexan (1:2) gelöst. Diese Lösung wurde zu $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (0.58 g, 1.9 mmol) transferiert und für 1 h auf 80 °C erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung dunkelblau. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde alles Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit zweimal 10 ml n-Hexan extrahiert. Aus dieser Lösung wurden farblose Kristalle von **20** (0.16 g; 70 %) und dunkelblaue Kristalle von **21** (0.48 g; 21 %) erhalten.

20: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.26$ (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.04 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)$), 0.90 (m, 2H, $\text{CH}_3)_2\text{C-CH}_2$).- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 223.0$ (CO), 217.8 (CO), 211.5 (CO),

55.7 (C(CH₃)₂), 39.1 (CH₃)₂C-CH₂), 33.7 (C(CH₃)₂), 18.2 (CH₂CH₂CH₂).- MS (70 eV, EI) m/z: 401.2 ([M], 50), 261.1 ([M] - 5CO, 42).- IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2019 (m), 1987 (w), 1924 (sh), 1883 (b).- EA: C₁₄H₁₈NCrGaO₅ (402,02 g/mol) ber.: C: 40.82, H: 4.51, N: 3.48, gef.: C: 41.01, H: 4.63, N: 3.36.

21: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.26 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 1.06 (s, 12H, C(CH₃)), 0.91 (m, 2H, (CH₃)₂C-CH₂).- ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 216.5 (CO), 53.8 (C(CH₃)₂), 40.4 (CH₂CH₂CH₂), 34.5 (C(CH₃)₂), 18.2 (CH₂CH₂CH₂).- IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2021 (s), 1987 (m), 1895 (b), 1466 (s), 1378 (s).- EA: C₃₃H₅₄N₃Cr₂Ga₃O₆ (901,96 g/mol) ber.: C: 43.94, H: 6.02, N: 4.65, gef. C: 43.55, H: 5.36, N: 4.35.

8.2.3.2 Darstellung von [(CO)₃Co(μ²-Gatmp)₂Cr(CO)₃] (22)

Die Verbindung Co₂(CO)₈ (0.15 g, 0.45 mmol) wurde in 15 ml n-Hexan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde **11** (0.20 g, 1.8 mmol) getropft. Diese Lösung wurde innerhalb von 90 min. auf 25 °C gebracht und eine weitere Stunde gerührt. Dabei färbte sich die Lösung von anfangs dunkelviolet zu orange. Die Lösung wurde auf 5 ml konzentriert und auf -30 °C gekühlt. Es wurden orangefarbene Kristalle von **22** (0.380 g; 60 %) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.40 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.33 (s, 12H, C(CH₃)), 1.14 (t, 4H, (CH₃)₂C-CH₂).- ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 55.4 (C(CH₃)₂), 39.6 (CH₂CH₂CH₂), 34.1 (C(CH₃)₂), 18.3 (CH₂CH₂CH₂).- IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2046 (w), 2007 (s), 1974 (b), 1863 (w), 1618 (s), 1453 (s), 1330 (s), 1162 (s).- EA: C₂₄H₃₆N₂Co₂Ga₂O (625,87 g/mol) ber.: C: 40.83, H: 5.13, N: 3.96, gef.: C: 41.44, H: 5.71, N: 3.62.

8.2.3.3 Darstellung von [(μ¹-Gatmp)₂Ni(μ²-Gatmp)₃Ni(μ¹-Gatmp)₂] (23)

Die Verbindung Ni(COD)₂ (0.14 g, 0.051 mmol) wurde in 10 ml Toluol/n-Hexan (1:1) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurden **11** (0.22 g, 0.23 mmol) gelöst in 20 ml Toluol/n-Hexan (1:1) getropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde für 60 min h auf 60 °C erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung dunkelbraun. Es wurde auf 25 °C abgekühlt und alles Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde in n-Hexan aufgenommen und bei 4 °C wurden schwarze Kristalle **23** (0.05 g; 13 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.72$ (s, 84H, $\text{C}(\text{CH}_3)$), 1.49 (m, 42H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.24 (m, 14H (CH_3) $_2\text{C-CH}_2$).- $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 55.5$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 40.62 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 19.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).- MS (LIFDI) m/z (%): 1592.6 [$\text{M} + 5\text{H}$] $^+$ (6); 1542.0 [$\text{M} - 3\text{Me}$] $^+$, (20); 899.7 [$\text{M-Ni}(\text{Gatmp})_3$] $^+$ (12); 448.31 [$1/2 \text{M-Ni}(\text{Gatmp})_3$] $^+$ (90).

8.2.4 Versuche zu Kapitel 5

8.2.4.1 Darstellung von $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{S}_4]$ (28)

Die Verbindung **11** (0.13 g, 0.15 mmol) wurde in 15 ml *n*-Hexan gelöst, dazu wurde Schwefel (0.18 g, 0.69 mmol) zugegeben und die Mischung für 60 min auf 60 °C erhitzt. Dabei entfärbte sich die Lösung. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung vom überschüssigen Schwefel filtriert und konzentriert. Über Nacht fiel **28** (0.14 g, 0.14 mmol, 93 %) bei 4 °C aus.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.58$ (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)$) 1.50 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.23 (m, 4H, (CH_3) $_2\text{C-CH}_2$).- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 56.2$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 42.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 34.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 18.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).- MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 826.3 [$\text{Ga}_4\text{S}_4\text{tmp}_3$] $^+$ (8), 758.4 [$\text{Ga}_3\text{S}_3\text{tmp}_3$] $^{2+}$ (2), 469.2 [$\text{M}/2\text{-CH}_3$] $^+$.(21).

8.2.4.2 Darstellung von $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (29)

Die Verbindung **11** (0.16 g, 0.19 mmol) wurde in 20 ml *n*-Hexan gelöst. Dazu wurde Selen (0.27 g, 3.4 mmol) gegeben und für 3 h unter Rückfluß gekocht. Dabei entfärbte sich die Lösung. Nach dem Abkühlen wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung vom überschüssigen Selen filtriert und auf die Hälfte konzentriert. Die Verbindung **29** (0.136 g; 0.12 mmol 62%) kristallisierte innerhalb von 16 h bei 4 °C aus.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.61$ (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)$), 1.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.23 (m, 4H, (CH_3) $_2\text{C-CH}_2$).- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 56.9$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 42.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 18.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).- MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 977 [$(\text{Gatmp})_4\text{Se}_2$] $^+$ (1), 563.1 [$\text{M}/2\text{-CH}_3$] $^+$ (13), 437.9 [$\text{M}/2\text{-tmp}$] $^+$ (10).

8.2.4.3 Darstellung von $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4\text{Ga}_4\text{S}_4]$ (30)

In einem Kolben wurde **12** (0.31 g, 0.79 mmol) in 7.3 ml *n*-Hexan vorgelegt und zu dieser Lösung Schwefel (0.41 g, 1.58 mmol) gegeben und 1 h auf 75 °C erhitzt. Über

Nacht wurde bei 25 °C gerührt. Nachdem keine Veränderung eingetreten ist, wurde weitere 24 h bei 75 °C gerührt. Es tritt langsam ein Farbumschlag von gelb nach rotorange ein. Die überstehende Reaktionslösung wird mittels Filterkanüle in einen separaten Kolben gegeben und eingeengt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Verbindung **30** wurde im Vakuum bei 25 °C getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.9 - 7.1$ (m, 12H, arom.-H), 3.62 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 36H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.10 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 147.3$ (*i*-C), 140.9 (*o*-C), 125.3 (*p*-C), 124.3 (*m*-C), 28.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).- $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.5$ (SiMe_3).- MS (LIFDI, Toluol) m/z (%) = 1400.6 $[\text{M}]^+$ (100), 1398.7 $[\text{M} - 2\text{H}]^+$ (99), 700.7 $[\text{M}]^+/2$.

8.2.4.4 Darstellung von $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (**31**)

In einem Kolben wurde **12** (0.31 g, 0.79 mmol) in 7.3 ml *n*-Hexan vorgelegt. Zu dieser Lösung wird Selen (0.13 g, 1.58 mmol) gegeben und für 18 h auf 75 °C erhitzt. Die zuvor gelbe Lösung entfärbte sich vollständig. Die überstehende Reaktionslösung wurde mittels Filterkanüle vom überschüssigen Selen abgetrennt und eingeengt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft, der farblose Feststoff in wenig Hexan gelöst und bei 4 °C kristallisiert **31** (0.188 g; 15 %) in Form farbloser Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.10-7.22$ (m, 12H, arom.-H), 3.60 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 36H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.10 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 147.3$ (*i*-C), 140.9 (*o*-C), 125.1 (*p*-C), 124.3 (*m*-C), 26.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).- $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.1$ (SiMe_3).- MS (LIFDI-MS, Toluol): m/z (%) = 1590.4 $[\text{M}+2\text{H}]^+$ (100), 1588.4 $[\text{M}]^+$ (98).

8.2.5 Versuch zu Kapitel 6

8.2.5.1 Darstellung von $[\text{Ga}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (**32**), $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [\text{Ga}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\text{SiMe}_3^-$ (**33**) und $[\text{Li}(\text{THF})_3]^+ [\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ (**34**)

Die Verbindung **11** (0.30 g, 0.33 mmol) wurden in 10 ml Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (0.62 g, 1.3 mmol) gelöst in 5 ml Toluol zugetropft. Nach Erreichen von 25 °C wurde die Reaktionslösung für 1 h auf 60 °C erwärmt. Dabei färbte sich die Lösung dunkelviolet. Alle flüchtigen

Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde zunächst mit n-Hexan gewaschen und danach mit Toluol extrahiert. Nach Konzentration des Toluolextraktes auf wenige ml kristallisierten bei -30 °C die Verbindungen **32**, **33** und **34** nebeneinander. Ausbeute: 0.443 g (**32**, **33**, **34**). Eine weitere Auftrennung durch Umkristallisation war nicht möglich. Die Verbindungen **32-34** wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

8.2.6 Versuche zu Kapitel 7

8.2.6.1 Darstellung von $[(\text{Ga}\{\text{NdippCMe}\}_2\text{CH})_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**36**)

Die Verbindung **35** (1.74 g, 3.5 mmol) wurde in 20 ml Toluol gelöst und auf -40 °C gekühlt. Dazu wurde $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.61 g, 1.78 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 25 °C erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Dabei färbte sich die Lösung weinrot. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Rückstand in THF gelöst. Bei -30 °C kristallisierte die Verbindung **36** (0.21 g; 0,26 mmol, 15 % bez. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) in Form gelber Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 7.17 (m, 12H, CH arom.), 5.49 (s, 2H, CH), 2.94 (m, 8H, CHMe_2), 1.68 (s 12H, CMe), 1.12 (d, 24H, CHMe_2), 1.11 (d, 24H, CHMe_2).- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 196.3 (CO), 170.8 (CO), 161.3 (*p*-C), 143.1 (CMe), 142.5 (*o*-C(dipp)), 125.4 (*p*-C(dipp)), 124.6 (*m*-C(dipp)), 102.7 (γ -C), 28.8 (CHMe_2), 24.4 (CHMe_2), 24.1 (CMe), 23.2 (CHMe_2).- IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1941 (s, CO), 1857 (s, CO), 1802 (s), 1736 (w), 1490 (s), 1379 (s), 1178 (s), 1041 (s).

8.2.6.2 Darstellung von $[\text{Li}(\text{THF})_3\text{HGa}(\text{OH})\{\text{NdippCMe}\}_2\text{CH}]^+[\text{Ga}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{-(SiMe}_3)_3]^-$ (**37**)

Zu einer Lösung von Verbindung **35** (0.49 g, 1.00 mmol) in Toluol wurde bei -78 °C $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ in Toluol zugetropft und anschließend auf 25 °C erwärmt. Die Reaktionslösung färbte sich von gelb nach dunkelbraun. Anschließend wird zusätzlich 1 h auf 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in Toluol gelöst und kristallisiert bei -30 °C. Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse.

8.2.6.3 Darstellung von [HGa(OEt){(NdippCMe)₂CH}] (38a), [MeGa(OEt){(NdippCMe)₂CH}] (38b), [MeGa(I){(NdippCMe)₂CH}] (38c)

Zu einer Lösung von Verbindung **35** (0.57 g, 1.16 mmol) in 20 ml Toluol wurden bei -78 °C (Isopropanol/Trockeneis) Ethanol (0.10 ml, 1.71 mmol) getropft. Die gelbe Farbe der Lösung wurde intensiver. Nach Erwärmen auf 25 °C wurde für 18 h gerührt. Nun wurde zusätzlich Ethanol (0.6 ml, 10.3 mmol) zugegeben und weitere 3 h bei 50 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückbleibende ölige Feststoff mit 20 ml Hexan versetzt. Das Filtrat wurde eingeeengt, wobei ein Feststoff erhalten wurde. Dieser konnte aus Hexan umkristallisiert werden. Man erhielt die Verbindung **38** (0.24 g, 0.45 mmol, 39 %) in Form farbloser Kristalle.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.9 - 7.2 (m, 6H, CH arom.), 4.79, 4.76, 4.75 (s, 1H, CH), 3.63 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH₃CH₂O), 3.56 (m, 2H, CH(Me)₂), 3.29 (m, 2H, CH(Me)₂), 1.52 (s, 6H, CMe), 1.29-1.15 (m, 24H, CHMe₂), 0.92 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃CH₂O).- ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 168.8 (q, *p*-C) 145.1 (CMe), 143.5 (*o*-C(dipp)), 124.6 (*p*-C(dipp)), 124.2 (*m*-C(dipp)), 94.9 (*γ*-C), 61.3 (CH₃CH₂O), 28.6 (CHMe₂), 28.5 (CHMe₂), 28.3 (CHMe₂), 25.6 (CHMe₂), 24.8 (CMe), 24.7 (CMe), 24.8 (CMe) (CHMe₂), 23.6 (CHMe₂), 23.4 (CHMe₂), 23.1 (CHMe₂), 20.7 (CH₃CH₂O).- MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 533.5 [M] (7), 487.6 [M-HOEt] (93), 417.6 [M-HOEt-Ga] (7), 613.5 [M-HOEt-CH₃]⁺ (7).- IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2965 (s), 2935 (s), 2875 (s), 1905 (w), 1561 (m), 1529 (s), 1467 (m), 1438 (m), 1400 (m), 1320 (m), 1181 (w), 1103 (w), 803 (w).- EA: **38a-c** als Mischung gemäß der Elementarzelle ber.: C: 64.81 %, H: 8.28 %, N: 4.83 %; gef.: C: 65.02 %, H: 8.16 %, N: 4.94 %

8.2.6.4 Darstellung von [HGa(SnPh₃){(NdippCMe)₂CH}] (39), [IGa(SnPh₃){(NdippCMe)₂CH}] (39a)

Zu einer Lösung aus 0.663 g (1.36 mmol) **35** in Toluol (20 ml) wurden bei -78 °C 478 mg (1.36 mmol) Triphenylstannanhydrid in 10 ml Toluol zugetropft. Die gelbe Lösung wurde heller. Nachdem die Reaktionslösung sich auf 25 °C erwärmt hat, wurde 12 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der zurückbleibende weiße Feststoff wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 0.35 g (0.41 mmol, 31 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.43\text{-}7.88$ (m, 15H, CH arom.), 6.90-7.25 (m, 6H, CH, arom.), 6.47 (br, 1H, GaH), 4.88 (s, 1H, CH), 3.40 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{Me})_2$), 3.24 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{Me})_2$), 1.50 (s, 6H, CMe), 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CHMe_2), 1.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CHMe_2), 1.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CHMe_2), 0.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CHMe_2).- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 169.9$ (q, *p*-C) 145.2 (CMe), 142.6 (*o*-C(dipp)), 138.0, 137.7, 129.3, 129.2 (Phenyl-C), 125.0 (*m*-C(dipp)), 124.8 (C-10), 97.3 (γ -C), 28.8(CHMe_2), 28.7(CHMe_2), 25.4(CMe), 24.4(CHMe_2), 24.3(CHMe_2), 23.6 (CHMe_2).- MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 837.9 $[\text{M}]^+$ (13), 563.7 $[\text{M-SnPh}_2]^+$ (24), 487.6 $[\text{M-SnPh}_2\text{-Ph}]^+$ (96). -IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3026 (s), 1942 (w), 1860 (w), 1804 (w), 1740 (w), 1604 (s), 1497 (s), 1458 (m), 1079 (m), 1033 (m).

9 Literaturverzeichnis

- ¹ D. Mendelejeff *J. Russ. Ges.* **1869**, 76, 10. *Z. Chem.* **1869**, 12, 406.
- ² L. Meyer *Lieb. Ann. Suppl.* **1870**, 7, 156-357.
- ³ a) L. d. Boisbaudran *C. r.* **1875**, 493, 1103. b) *Ann. Chim. Phys.* **1977**, 5, 100. c) *Chem. N.* **1877**, 35, 148.
- ⁴ Holleman, Wiberg, *Walter de Gruyter* **2007**, 102, 1179.
- ⁵ RÖMP-Chemielexikon
- ⁶ *Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium* ed. A. J. Downs, Blackie academic Press, Glasgow, **1993**, Kapitel 1, 3, 5, 7, 8.
- ⁷ J. C. Beamish, R. L. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 220-223.
- ⁸ C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141-161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 129-149.
- ⁹ M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, 9, 2763-2765.
- ¹⁰ W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 289-300.
- ¹¹ G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 593-595; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 550-552.
- ¹² W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378-1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1344-1366.
- ¹³ M. Benter, W. Uhl, *Chem. Commun.* **1999**, 771-772.
- ¹⁴ H. Schnöckel, A. Schnepf, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 47, 235-281.
- ¹⁵ A. Donchev, A. Schnepf, G. Stößer, E. Baum, H. Schnöckel, T. Blank, N. Wiberg, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3348-3353.
- ¹⁶ A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3578-3581; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3381-3383.
- ¹⁷ J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöcke, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 306-309; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 302-305.
- ¹⁸ A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 733-737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 711-715.
- ¹⁹ A. Schnepf, B. Jee, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7731-7733.
- ²⁰ J. D. Corbett, R. K. McMullan, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4217-4219.
- ²¹ M. Wilkinson, I.J. Worrall, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 39-42.
- ²² C. Gerlach, W. Höhle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 486, 7-21.
- ²³ S. Çoban, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, **1999**.
- ²⁴ P. Jutzi, L. O. Schebaum, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 176-179.
- ²⁵ D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 37-40.
- ²⁶ B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics* **1998**, 17, 1305-1314.
- ²⁷ A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scan.* **1994**, 48, 172-174.

- ²⁸ D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376-1378.
- ²⁹ D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894-896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 860-862.
- ³⁰ K. Monahkov, G. Linti unpublished results, **2008**.
- ³¹ O. T. Beachley Jr., R. Blom, M. R. Churchill, J. Faegri, K., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346-356.
- ³² M. Bühler, G. Linti, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 2453-2460.
- ³³ a) N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stoesser H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745-2748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2563-2565. b) N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110-112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 65-67.
- ³⁴ N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887-890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839-841.
- ³⁵ M. Bühler, Dissertation **2007**, Heidelberg.
- ³⁶ F. A. Cotton, *Qart. Rev.* **1966**, *20*, 389-402.
- ³⁷ Holleman, Wiberg, *Walter de Gruyter* **2007**, *102*, 149.
- ³⁸ A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöcke, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178-9181.
- ³⁹ M. Wanner, W. Kaim, T. Habereeder, J. Knizek, H. Nöth, K. Amelunxen, T. Blank, N. Wiberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *7*, 1719-1727
- ⁴⁰ X.-W. Li, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578-7579.
- ⁴¹ H. Schwenk, W. Ponikwar, H. Nöth, H.-W.Lerner, K. Amelunxen, N. Wiberg, *J Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 246-251.
- ⁴² W. Schwarz, M. Layh, W. Hiller, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378-1380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1364-1366.
- ⁴³ G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107-113.
- ⁴⁴ A. Rodig, G. Linti, *Chem. Commun.*, **2000**, 127-128.
- ⁴⁵ A. Jantschak, W. Uhl, *J Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 263-269.
- ⁴⁶ A. Schnepf, I. Krossing, H. Schnöckel, S. Schneiderbauer, M. Westerhausen, T. Blank, N. Wiberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 351-356.
- ⁴⁷ W. Saak, M. Benter, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1622-1628.
- ⁴⁸ G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758-2760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2644-2646.
- ⁴⁹ R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3344-3346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3152-3154.
- ⁵⁰ B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3643-3646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *30*, 3500-3503.
- ⁵¹ D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124-1225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1059-1060.
- ⁵² T. Duan, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1129-1133.
- ⁵³ G. Linti, S. Çoban, D. Dutta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 319-323.

- ⁵⁴ A. Donchev, A. Schnepf, E. Baum, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 157-161.
- ⁵⁵ M. Warchhold, M. Suter, H. Nöth, T. Blank, N. Wiberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 929-934.
- ⁵⁶ A. Schnepf, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1287-1290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1241-1243.
- ⁵⁷ C. U. Doriat, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2057-2059, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1969-1971.
- ⁵⁸ A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1676-1680.
- ⁵⁹ J. Hartig, J. Steiner, A. Stößer, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 4475-4482.
- ⁶⁰ W. Saak, R. Koch, R. Winter, M. Wanner, W. Kaim, K. Harms, L. Cuypers, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 589-591; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 566-568.
- ⁶¹ T. Duan, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3033-3036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2973-2975.
- ⁶² M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, *Organometallics* **2001**, 20, 860-867.
- ⁶³ A. Seifert, G. Linti, *Dalton Trans.* **2008**, 3688-3693.
- ⁶⁴ A. Schnepf, G. Stößer, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1709-1711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1637-1639.
- ⁶⁵ G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg *Molecular Clusters of the main group Elements* (Eds.: M. Driess, H. Nöth) Wiley-VCH, **2004**, pp. 125-168.
- ⁶⁶ J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2016-2019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1971-1974.
- ⁶⁷ K. Weiß, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1175-1183.
- ⁶⁸ A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1959-1962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1882-1884.
- ⁶⁹ J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6712-6715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6549-6552.
- ⁷⁰ J. Hartig, A. Stößer, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1658-1662.
- ⁷¹ T. Duan, E. Baum, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3190-3192.
- ⁷² J. Hartig, F. Klöwer, J. Rink, A.-N. Unterreiner, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6549-6552.
- ⁷³ A. Rodig, G. Linti, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3076-3078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2952-2954.
- ⁷⁴ a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1-66., b) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 446-452. c) R. E. Williams *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 210. d) D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, 236, 99-102. e) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311-319.
- ⁷⁵ G. Linti, S. Coban, A. Rodig, N. Sandholzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1329-1333.
- ⁷⁶ G. A. Olah, O. Farooq, S. M. F. Farinia, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2560-2565.
- ⁷⁷ C. L. B. Macdonald, A. M. Corrente, C. G. Andrews, A. Taylor, B. D. Ellis, *Chem. Commun.* **2004**, 250-251.
- ⁷⁸ S. Kobayashi, K. Koide, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2435-2438.

- ⁷⁹ K. Boumizane, M. Herzog-Cance, D. J. Jones, J. L. Pascal, J. Potier, J. Roziere, *Tetrahedron* **1991**, *10*(23/24), 2757-2769.
- ⁸⁰ A. Keys, T. J. Barbarich, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 577-588.
- ⁸¹ A. H. Cowley, F. P. Gabbai, D. A. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1559-1560.
- ⁸² Die Galliumatome der GaCp*-Einheiten liegen dabei auf der Spielgelebene. Für alle anderen Atome wurden gesplittete Positionen im Besetzungsverhältnis 1:1 in die Verfeinerung einbezogen. So ergeben sich zwei sich kreuzende Ga₄-Ketten mit teils überlappenden Triflat-Gruppen. Auf Grund dieser hochgradigen Fehlordnung sind die Strukturparameter nur schlecht bestimmt. Auch Verfeinern der Struktur in Untergruppen wie P₂/n führte zu keinen besseren Ergebnissen. Zur Übersicht sind in Abbildung 4 einige Strukturdaten für eine Lage des fehlgeordneten Moleküls angegeben. Die Strukturdiskussion stützt sich daher weitgehend auf Ergebnisse von DFT-Rechnungen.
- ⁸³ G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1319-1326.
- ⁸⁴ H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Organometallics* **1983**, *2*, 1550-1554.
- ⁸⁵ P. P. Power, N. J. Hardman, J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1866-1867.
- ⁸⁶ P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, A. Stammler *Organometallics* **1999**, *18*, 2550-2552.
- ⁸⁷ K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Haeser, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1995**, *242*, 652-660.
- ⁸⁸ RI-DFT Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE Programmpaket durchgeführt. Becke-Perdew-86 Funktional, SVP Basissätze für alle Atome. Die elektronischen Strukturen wurden mittels Ahlrich-Heinzmann Populationsanalyse basierend auf Besetzungsfaktoren von cao's analysiert.
- ⁸⁹ G. Linti, A. Rodig, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*(7), 1465-1476.
- ⁹⁰ M. E. Lee, M. A. North, P. P. Gaspar, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1991**, *56*, 203-212.
- ⁹¹ B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1074-1076.
- ⁹² S. Scholz, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr.* **2002**, *E58*, 586-587.
- ⁹³ A. Boardman, S. E. Jeffs, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *87*, 27-28.
- ⁹⁴ P. Zanella, G. Possetto, N. Briansese, F. Ossola, M. Porchia, J. O. Williams, *Chem. Mat.* **1991**, *3*(2), 225-242.
- ⁹⁵ M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 1-34.
- ⁹⁶ P. J. Brothers, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 1-69.
- ⁹⁷ C. J. Camalt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 217-264.
- ⁹⁸ M. F. Lappert, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, P. P. Power, *Metal and Metalloid amides. Synthesis, Structure and Physical and Chemical Properties* Ellis Harwood/Wiley: New York **1980**.
- ⁹⁹ R. J. Wright, A. D. Phillips, T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1694-1695.
- ¹⁰⁰ H. J. Himmel, A. J. Downs, J. C. Green, T. M. Greene, *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 535-545.
- ¹⁰¹ a) D. V. Lanzisera, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5082-5089. b) H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9793-9807.

- ¹⁰² R. J. Wright, M. Bynda, J. C. Fettinger, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12498-12509.
- ¹⁰³ N. Wiberg, T. Blank, W. Kaim, B. Schwederski, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1475-1481.
- ¹⁰⁴ N. Wiberg, K. Amelunxen, T. Blank, H. Nöth, J. Knizek, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5431-5433.
- ¹⁰⁵ a) P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S. R. Parkin, P. P. Power, *Organometallics* **1994**, *13*, 2792-2799. b) D. A. Atwood, V. O. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Inorg. Chem* **1994**, *33*, 3251-3254.
- ¹⁰⁶ G. Linti, M. Bühler, H. Urban, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *524*, 517-520.
- ¹⁰⁷ R. Frey, G. Linti, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 531-538.
- ¹⁰⁸ G. Linti, R. Frey, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1387-1393.
- ¹⁰⁹ N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991-1992.
- ¹¹⁰ C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2206-2207.
- ¹¹¹ M. C. Kuchta, J. B. Bonanno, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10914-10915.
- ¹¹² O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- ¹¹³ R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33-45.
- ¹¹⁴ G. M. Sheldrick, *SHELXTL Brucker AXS, Vol. 1998*.
- ¹¹⁵ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheesemann, J. A. M. Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, k. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, j. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- ¹¹⁶ G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717-774.
- ¹¹⁷ a) C. Üffing, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 2373-2375.
b) Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94-92.
c) C. Dohmeier, H. Krautscheid, H. Schnöcke, *Angew. Chem.* **1995**, *106*, 2570-2571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2482-2483.
d) J. Weiß, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95-97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 70-72.
- ¹¹⁸ T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 55-62.
- ¹¹⁹ W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1007-1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 961-963.
- ¹²⁰ G. Linti, W. Köstler, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 942-949.
- ¹²¹ C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161-4176.

- ¹²² G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 285-319.
- ¹²³ T. Cadenbach, C. Gemel, D. Zacher, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3487-3490; *Angew. Chem Int. Ed.* **2008**, 47, 3438-3441.
- ¹²⁴ N. C. Coombs, W. Clegg, A. L. Thompson, D. J. Willock, S. Aldrige, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5449-5451.
- ¹²⁵ R. J. Baker, C. Jones, J. A. Platts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3673.
- ¹²⁶ C. Jones, D. Mills, R. Rose, A. Stasch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 4395.
- ¹²⁷ W. Hiebr, U. Teller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, 249, 43-57.
- ¹²⁸ W. R. Robinson, D. P. Schussler, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 848-854.
- ¹²⁹ H. Preut, H.-J. Haupt, *Acta Crystallogr. Sect: B* **1979**, 35, 1205-1207.
- ¹³⁰ U. Flörke, P. Balsaa, H.-J. Haupt, *Acta Crystallogr. Sect: C* **1986**, 42, 275-277.
- ¹³¹ G. N. Harakas, B. R. Whittlesey, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2704-2707.
- ¹³² M. Cokoja, C. Gemel, T. Steinke, F. Schröder, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 44-54.
- ¹³³ R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3002-3022; *Angew. Int. Ed.* **1999**, 38, 2830-2850.
- ¹³⁴ W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, *Organometallics* **1999**, 18, 3778-3780.
- ¹³⁵ R. A. Fischer, M. M. Schulte, J. Weiss, L. Z. Zonai, G. Huttner, G. Frenking, C. Boehm, S. F. Vyboishchikov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1237-1248.
- ¹³⁶ A. Schnepf, G. Stößer, D. Carmichael, F. Mathey, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1757-1759; *Angew. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1646-1649.
- ¹³⁷ F.-W. Grevels, V. Skippe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681-683.
- ¹³⁸ M Cokoja, C. Gemel, T. Steinke, T. Welzel, M. Winter, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 19, 4583-4588.
- ¹³⁹ M. M. Schulte, E. Herdweck, C. Raudaschl-Sieber, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 489-491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 424-427.
- ¹⁴⁰ S. Li, R. B. King, A. Richardson, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 10118-10125.
- ¹⁴¹ P. C. Leung, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1983**, B39, 535-542.
- ¹⁴² W. Uhl, S. U. Keimling, W. Hiller, M. Neumayer, *Chem Ber.* **1995**, 128, 1137-1139.
- ¹⁴³ I. S. Ignatyev, H. F. Schaefer III, R. B. King, S. T. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1989-1994.
- ¹⁴⁴ a) Z.-Z. Zhang, H.-K. Wang, H.-G. Wang, R.-J. Wang, W. J. Zhao, L. M. Yang, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 269-275.
b) J. A. Osborn, G. G. Stanley, P. H. Bird, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2117-2122.
c) D. L. DeLaet, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1987**, 1412-1413.
- ¹⁴⁵ a) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, 19, 571-582.
b) J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Soc.* **2001**, 123, 1683-1693. c) G. Frenking, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 9-23.
- ¹⁴⁶ W. Uhl, H. W. Roesky, *Molecular Clusters of the main group Elements* (Eds.: M. Driess, H. Nöth) Wiley-VCH, **2004**, pp. 357-390.

- ¹⁴⁷ S. Schulz, E. G. Gillan, J. L. Ross, L. M. Rogers, R. D. Rogers, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 4880-4883.
- ¹⁴⁸ a) E = S: M. B. Power, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1991**, 1315-1317. b) E = S, Se, Te: A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood; L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1164-1166; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1143-1145. c) A. R. Barron, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 93-99. d) A. R. Barron, *Comm. Inorg. Chem.* **1993**, *14*, 123-153.
- ¹⁴⁹ a) W. Uhl, R. Graupner, M. Pohlmann, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 143-146. b) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1-C5. c) W. Uhl, M. Benter, W. Saak, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1998**, *624*, 1662-1628.
- ¹⁵⁰ U. App, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 478-482.
- ¹⁵¹ M. B. Power, J. W. Ziller, A. N. Tyler, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 1055-1063.
- ¹⁵² C. J. Harlan, E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5479-5488.
- ¹⁵³ M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 2783-2790.
- ¹⁵⁴ N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 341-350.
- ¹⁵⁵ S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Scheldrick, D. Stalke, a. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828-1830; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729-1731.
- ¹⁵⁶ W. Uhl, M. Pohlmann, *Chem. Commun.* **1998**, 451-452.
- ¹⁵⁷ M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971-4984.
- ¹⁵⁸ J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, R. Fleischer, D. Stalke, *Organometallics* **1997**, *16*, 3074-3076.
- ¹⁵⁹ C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6465-6474.
- ¹⁶⁰ J. E. Huheey *Anorganische Chemie Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter **1988**, 278.
- ¹⁶¹ E. G. Gillan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 796-806.
- ¹⁶² Norbert Sandholzer, Diplomarbeit, Karlsruhe 1999.
- ¹⁶³ A. Rodig, Dissertation **2000**, Heidelberg.
- ¹⁶⁴ a) R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 146-152. b) M. M. Baslarkrishnarajan, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4516-4517. c) E. D. Jemmis, M. M. Baslarkrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4313-4323.
- ¹⁶⁵ C. Chui, H. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444-4446; *Angew. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274-4276.
- ¹⁶⁶ M. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Comm.* **2004**, 1818-1819.
- ¹⁶⁷ C. Jones, R.J. Baker, R. D. Farley, M. Kloth, D. M. Murphy, *Dalton Trans.* **2002**, 3844-3850.
- ¹⁶⁸ H. Schmidbaur, E. S. Schmidt, A. Schier, *Dalton Trans.* **2001**, 505-507.
- ¹⁶⁹ C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, D. Rathmann, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2005**, 2497-2499.
- ¹⁷⁰ C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2206-2207.
- ¹⁷¹ M. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2005**, 273-277.
- ¹⁷² R.J. Backer, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1857-1869.
- ¹⁷³ R. J. Baker, C. Jones, J. A. Platts, *Dalton Trans.* **2003**, 3673-3674.
- ¹⁷⁴ C. Jones, S. P Green, A. Stasch, *Inorg. Chem* **2007**, *46*, 11-13.

- ¹⁷⁵ E. S. Schmidt, A. Jokisch, H. Schmidbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758-9759.
- ¹⁷⁶ S. Aldrich, R. J. Backer, N. D. Coombs, C. Jones, R. P. Rose, A. Rossin, D.J. Willock, *Dalton Trans.* **2006**, 3313-3320.
- ¹⁷⁷ A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2990-3000.
- ¹⁷⁸ N. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667-2679.
- ¹⁷⁹ A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 163-165.
- ¹⁸⁰ Zhi Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, H. Zhu, C. Schulzke, K. Starke, M. Baldus, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7234-7236; *Angew. Int. Ed.* **2005**, *43*, 7072-7074.
- ¹⁸¹ A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38-42; *Angew. Int. Ed.* **2005**, *47*, 38-41.
- ¹⁸² G. Linti, A. Rodig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 745-749.
- ¹⁸³ S. Singh, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 945-951.
- ¹⁸⁴ S. Singh, H.-J. Ahn, A. Stasch, V. Jancik, H. W. Roesky, A. Pal, M. Biadene, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1853-1860.
- ¹⁸⁵ M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794-2799.
- ¹⁸⁶ S.P. Green, C. Jones, K.-A. Lippert, D. P. Mills, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7242-7251.
- ¹⁸⁷ A. R. Cowley, A. J. Downs, H.-J. Himmel, S. Marchant, S. Parsons, J. A. Yeoman, *Dalton Trans.* **2005**, 1591-1597.
- ¹⁸⁸ Unveröffentlichte Ergebnisse in Zusammenarbeit mit Thomas Zessin, Universität Heidelberg, AK Linti.
- ¹⁸⁹ G. M. Sheldrick, Bruker AXS, **1998**.
- ¹⁹⁰ a) H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 608-611. b) E. Buncel, T. K. Venkatachalam, B. Eliasson, E. Edlund, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 303-306.
- ¹⁹¹ a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91-101. b) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694-2698.
- ¹⁹² W. L. Gladfelter, B. Luo, V. G. Young Jr., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 268-275.
- ¹⁹³ U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta.* **1974**, *57*, 2106-2111.
- ¹⁹⁴ F. S. Mair, W. Clegg, E. K. Cope, A. J. Edwards, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2317-2319.
- ¹⁹⁵ a) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302-304. b) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *93*, 1337-1345.
- ¹⁹⁶ H. H. Möbius, W. Dürselen, *Lehrwerk Chemie, Chemische Thermodynamik*, **1975**, S. 179 ff.

10 Anhang

Die Daten der Kristallstrukturanalysen sind elektronisch hinterlegt und können unter der Angabe der Verbindungsnummer angefordert werden. Kontaktadresse: Prof. Dr. Gerald Linti, Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Fax +49-6221-546617, Email: gerald.linti@aci.uni-heidelberg.de.

Verbindung: $[\text{Ga}(\text{OTf})_2(\text{DME})_2]^+[\text{Ga}(\text{OTf})_4\text{DME}]^-$ (1)	153
Verbindung: $[\text{Ga}(\text{OTf})_3(\text{THF})_3]$ (2)	156
Verbindung: $[\text{HGa}(\text{OTf})(\text{THF})_4][\text{Ga}(\text{OTf})_4(\text{THF})_2]$ (3)	158
Verbindung: $[\text{GaCp}^*\text{Ga}(\text{OTf})_2\text{-Ga}(\text{OTf})_2\text{GaCp}^*]$ (4)	161
Verbindung: $[\text{Ga}(\text{Toluol})_2]^+[\text{Ga}_5(\text{OTf})_6\text{Cp}^*_2]^-$ (5)	163
Verbindung: $[\text{Ga}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4]$ (10)	166
Verbindung: $[\text{Ga}_4(\text{tmp})_4]$ (11)	169
Verbindung: $[\text{Li}(\text{THF})][\text{OGa}_6\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6]$ (12)	171
Verbindung: $[(\text{CO})_5\text{CrGa}\text{tmp}]$ (20)	174
Verbindung: $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Ga}\text{tmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (21)	176
Verbindung: $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Ga}\text{tmp})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ (22)	178
Verbindung: $[(\mu^1\text{-Ga}\text{tmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Ga}\text{tmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Ga}\text{tmp})_2]$ (23)	180
Verbindung: $[(\text{tmp})_6\text{Ga}_6\text{O}_6]$ (27)	183
Verbindung: $[(\text{tmp})_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (29)	186
Verbindung: $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{dipp}\}_4\text{Ga}_4\text{Se}_4]$ (31)	188
Verbindung: $[\text{Li}(\text{THF})_3]^+[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ (34)	191
Verbindung: $[\text{Ga}\{\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}\text{Co}(\text{CO})_3\text{Ga}\{\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}\}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-]$ (36)	195
Verbindung: $[\text{Li}(\text{THF})_3\text{HGa}(\text{OH})\{\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}\}^+[\text{Ga}_3\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3(\text{SiMe}_3)_3]^-]$ (37)	198
Verbindung: $[\text{HGa}(\text{OEt})\{\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}\}]$ (38a), $[\text{MeGa}(\text{OEt})\{\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}\}]$ (38b), $[\text{MeGa}(\text{I})\{\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}\}]$ (38c)	202
Verbindung: $[\text{HGa}(\text{SnPh}_3)\{\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}\}]$ (39a), $[\text{IGa}(\text{SnPh}_3)\{\{\text{NdippCMe}_2\text{CH}\}\}]$ (39b)	205
Verbindung: $[\text{Li}(\text{THF}_4)]^+[\text{Ga}\{\text{I}_2\text{GaN}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SiMe}_3)\}]^-]$	208
Verbindung: $\text{Ga}[\text{N}(4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4)(\text{SiMe}_3)]_3$	210

Verbindung: [Ga(OTf)₂(DME)₂]⁺[Ga(OTf)₄DME]⁻ (1)

Summenformel	C ₁₈ H ₃₀ F ₁₈ Ga ₂ O ₂₄ S ₆ (1) (AKS74)
Molare Masse [g/mol]	1304.22
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.34 x 0.34 x 0.46
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 15.190(3), b = 17.015(3)1, c = 17.837(4), α = 87.22(3)°, β = 81.06(3)°, γ = 87.08(3)°
V[Å ³]	4544.3(16)
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.906
μ [mm ⁻¹]	1.613
F(000)	2618.0
2 Θ _{max} . [°]	48
Refl. gemessen	28664
Refl. unabhängig	13277
Refl. beobachtet	7834
R _{int}	0.0701
Indexbereich <i>h</i>	-17→17
<i>k</i>	-19→19
<i>l</i>	-20→20
Daten/Parameter/Restraints	13277/1225/0
GOOF	0.651
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0522
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1646
Final R [alle Daten]	0.0903
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1350
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	1.27/-1.08

Verbindung: [Ga(OTf)₃(THF)₃] (2)

Summenformel	[C ₁₅ H ₂₄ O ₁₂ S ₃ F ₉ Ga] (2) AKS57
Molare Masse [g/mol]	733.2
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.23 x 0.15 x 0.08
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimension [pm]	a = 916.6(2), b = 1455.3(3), c = 1048.4(2), β = 91.56(3)
V[Å ³]	13980(5)
Z	2
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.742
μ [mm ⁻¹]	1.321
F(000)	740
2 Θ _{max} [°]	48
Refl. gemessen	8992
Refl. unabhängig	4022
Refl. beobachtet	2870
R_{int}	0.081
Indexbereich <i>h</i>	-10→10
<i>k</i>	-16→16
<i>l</i>	-11→11
Daten/Parameter/Restraints	4022/362/1
GOOF	0.799
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0346
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0633
Final R [alle Daten]	0.0561
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0681
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.44/-0.31

Atomic parameters							Anisotropic displacement parameters, in Å ²																		
Atom	Ox.	Wyck Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]	Atom	Ox.	Wyck Site	S.O.F.	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃								
Ga1	2a	1		-0.00700(7)	0.91068(5)	0.23966(7)		F5	2a	1		0.037(3)	0.073(3)	0.073(3)	0.006(2)	0.019(3)	0.037(3)	C9	2a	1		-0.2069(11)	0.9492(6)	0.6029(9)	
S1	2a	1		0.29624(15)	0.82248(10)	0.34761(17)		F6	2a	1		0.026(2)	0.024(2)	0.036(3)	-0.0002(17)	0.0057(19)	0.0039(18)	C4	2a	1		-0.28370	0.90280	0.61710	0.1030
S2	2a	1		0.14066(18)	1.10175(10)	0.32726(18)		F7	2a	1		0.043(2)	0.039(2)	0.024(3)	0.0085(19)	0.007(2)	0.0007(18)	C5	0.041(4)	0.041(4)	0.065(6)	-0.010(3)	0.0009(4)	0.002(4)	
S3	2a	1		-0.19012(17)	1.03491(10)	0.03850(18)		F8	2a	1		0.029(2)	0.032(2)	0.028(3)	-0.0061(17)	0.0085(19)	-0.0083(17)	C6	0.044(4)	0.030(3)	0.049(5)	-0.004(3)	-0.003(3)	0.006(3)	
O1	2a	1		0.1413(4)	0.8560(3)	0.3500(4)		F9	2a	1		0.056(3)	0.201(6)	0.066(4)	0.042(4)	-0.013(3)	0.029(4)	C7	0.040(4)	0.033(3)	0.032(4)	0.009(3)	-0.001(3)	0.007(3)	
O2	2a	1		0.3062(5)	0.7318(3)	0.2972(5)		C1	2a	1		0.101(4)	0.085(3)	0.056(4)	-0.011(3)	0.011(3)	0.031(3)	C8	0.072(4)	0.071(4)	0.029(4)	0.022(5)	0.013(3)	0.015(4)	
O3	2a	1		0.3987(4)	0.8907(3)	0.3050(5)		C2	2a	1		0.118(4)	0.084(4)	0.049(3)	-0.010(3)	-0.020(3)	-0.015(2)	C9	0.104(7)	0.098(7)	0.058(7)	0.036(6)	0.038(5)	0.005(5)	
O4	2a	1		0.0930(4)	1.0282(2)	0.2345(4)		C3	2a	1		0.101(4)	0.062(3)	0.114(5)	-0.044(3)	-0.012(3)	-0.023(3)	C10	0.171(10)	0.107(7)	0.045(7)	0.070(7)	0.062(6)	-0.004(5)	
O5	2a	1		0.2093(6)	1.0650(3)	0.4415(5)		C4	2a	1		0.112(4)	0.094(3)	0.060(4)	-0.048(3)	-0.008(3)	0.019(3)	C11	0.063(5)	0.034(3)	0.063(6)	0.018(3)	0.011(4)	0.002(3)	
O6	2a	1		0.0347(5)	1.1732(3)	0.3386(6)		H4A	2a	1		0.052(3)	0.087(3)	0.146(5)	-0.003(3)	0.026(3)	0.007(3)	C12	0.034(3)	0.048(3)	0.032(4)	-0.011(3)	0.005(3)	0.002(3)	
O7	2a	1		-0.1691(4)	0.9586(2)	0.1334(4)		H4B	2a	1		0.075(3)	0.093(3)	0.082(4)	0.017(3)	-0.026(3)	0.030(3)	C13	0.052(4)	0.053(4)	0.034(5)	-0.007(3)	0.021(3)	0.003(3)	
O8	2a	1		-0.2315(6)	1.1201(3)	0.0992(5)		C5	2a	1		0.036(2)	0.146(4)	0.070(4)	-0.017(3)	0.020(2)	-0.015(3)	C14	0.069(5)	0.052(4)	0.028(5)	-0.008(4)	0.011(4)	-0.010(3)	
O9	2a	1		-0.0820(4)	1.0370(3)	-0.0570(5)		H5A	2a	1		0.082(3)	0.070(2)	0.056(3)	-0.004(3)	-0.011(2)	-0.007(3)	C15	0.053(4)	0.032(3)	0.036(5)	-0.007(3)	0.008(3)	-0.010(3)	
O10	2a	1		-0.1154(4)	0.7906(2)	0.2397(4)		H5B	2a	1		0.044(5)	0.084(6)	0.045(6)	-0.004(4)	-0.007(4)	0.012(5)								
O11	2a	1		-0.1182(4)	0.9470(2)	0.3937(4)		C6	2a	1		0.049(5)	0.041(4)	0.076(7)	-0.019(4)	-0.009(4)	0.000(4)								
O12	2a	1		0.0961(4)	0.8714(2)	0.0836(4)		H6A	2a	1															
O12	2a	1		0.0961(4)	0.8714(2)	0.0836(4)		H6B	2a	1															
F1	2a	1		0.4674(5)	0.7772(4)	0.5369(5)		C7	2a	1															
F2	2a	1		0.2408(5)	0.7546(3)	0.5728(5)		H7A	2a	1															
F3	2a	1		0.3282(6)	0.8909(3)	0.5782(5)		H7B	2a	1															
F4	2a	1		0.3254(5)	1.2339(3)	0.2901(5)		C8	2a	1															
								H8A	2a	1															
								H8B	2a	1															
								O9	0.037(3)	0.073(3)	0.073(3)	0.006(2)	0.019(3)	0.037(3)				C3	0.038(4)	0.065(5)	0.045(6)	0.007(4)	0.001(4)	0.023(4)	
								O10	0.026(2)	0.024(2)	0.036(3)	-0.0002(17)	0.0057(19)	0.0039(18)				C4	0.028(4)	0.052(4)	0.061(6)	0.001(3)	-0.001(3)	0.002(3)	
								O11	0.043(2)	0.039(2)	0.024(3)	0.0085(19)	0.007(2)	0.0007(18)				C5	0.041(4)	0.041(4)	0.065(6)	-0.010(3)	0.0009(4)	0.002(4)	
								O12	0.029(2)	0.032(2)	0.028(3)	-0.0061(17)	0.0085(19)	-0.0083(17)				C6	0.044(4)	0.030(3)	0.049(5)	-0.004(3)	-0.003(3)	0.006(3)	
								F1	0.056(3)	0.201(6)	0.066(4)	0.042(4)	-0.013(3)	0.029(4)				C7	0.040(4)	0.033(3)	0.032(4)	0.009(3)	-0.001(3)	0.007(3)	
								F2	0.101(4)	0.085(3)	0.056(4)	-0.011(3)	0.011(3)	0.031(3)				C8	0.072(4)	0.071(4)	0.029(4)	0.022(5)	0.013(3)	0.015(4)	
								F3	0.118(4)	0.084(4)	0.049(3)	-0.010(3)	-0.020(3)	-0.015(2)				C9	0.104(7)	0.098(7)	0.058(7)	0.036(6)	0.038(5)	0.005(5)	
								F4	0.101(4)	0.062(3)	0.114(5)	-0.044(3)	-0.012(3)	-0.023(3)				C10	0.171(10)	0.107(7)	0.045(7)	0.070(7)	0.062(6)	-0.004(5)	
								F5	0.112(4)	0.094(3)	0.060(4)	-0.048(3)	-0.008(3)	0.019(3)				C11	0.063(5)	0.034(3)	0.063(6)	0.018(3)	0.011(4)	0.002(3)	
								F6	0.052(3)	0.087(3)	0.146(5)	-0.003(3)	0.026(3)	0.007(3)				C12	0.034(3)	0.048(3)	0.032(4)	-0.011(3)	0.005(3)	0.002(3)	
								F7	0.075(3)	0.093(3)	0.082(4)	0.017(3)	-0.026(3)	0.030(3)				C13	0.052(4)	0.053(4)	0.034(5)	-0.007(3)	0.021(3)	0.003(3)	
								F8	0.036(2)	0.146(4)	0.070(4)	-0.017(3)	0.020(2)	-0.015(3)				C14	0.069(5)	0.052(4)	0.028(5)	-0.008(4)	0.011(4)	-0.010(3)	
								F9	0.082(3)	0.070(2)	0.056(3)	-0.004(3)	-0.011(2)	-0.007(3)				C15	0.053(4)	0.032(3)	0.036(5)	-0.007(3)	0.008(3)	-0.010(3)	
								C1	0.044(5)	0.084(6)	0.045(6)	-0.004(4)	-0.007(4)	0.012(5)											
								C2	0.049(5)	0.041(4)	0.076(7)	-0.019(4)	-0.009(4)	0.000(4)											

Verbindung: [HGa(OTf)(THF)₄][Ga(OTf)₄(THF)₂] (**3**)

Summenformel	[C ₂₉ H ₄₉ O ₂₁ S ₅ F ₁₅ Ga ₂]-0.5C ₄ H ₈ O (3) AKS9
Molare Masse [g/mol]	1354.5
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.09 x 0.05
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 1033.2(2), b = 1453.2(2), c = 1779.3(4), α = 88.89(3), β = 82.09(3), γ = 89.27(3)
V[Å ³]	2645.7(9)
Z	2
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.700
μ [mm ⁻¹]	1.340
F(000)	1376
2 Θ _{max} [°]	48
Refl. gemessen	13948
Refl. unabhängig	6391
Refl. beobachtet	2027
R_{int}	0.159
Indexbereich <i>h</i>	-10→11
<i>k</i>	-15→15
<i>l</i>	-18→18
Daten/Parameter/Restraints	6391/706/8
GOOF	0.824
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0702
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1225
Final R [alle Daten]	0.2196
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1501
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.83/-0.64

Atomic parameters									
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]	
Ga1	2i	1			1.20419(18)	0.85458(12)	0.25552(10)		H10A 2i 1 1.40560 0.71880 0.15790 0.1040
H1	2i	1			1.262(12)	0.904(8)	0.197(7)	0.0800	H10B 2i 1 1.31220 0.75050 0.09890 0.1040
S1	2i	1 0.5			1.0078(10)	0.8159(7)	0.4065(6)		C11 2i 1 1.3020(18) 0.6143(11) 0.1236(9)
S1A	2i	1 0.5			1.0646(7)	0.7406(8)	0.4079(5)		H11A 2i 1 1.32130 0.60630 0.06920 0.0930
F1	2i	1			0.8510(9)	0.7007(7)	0.4904(5)		H11B 2i 1 1.36080 0.57490 0.14810 0.0930
F2	2i	1			0.8493(8)	0.6899(5)	0.3690(5)		C12 2i 1 1.172(2) 0.5902(11) 0.1489(10)
F3	2i	1 0.5			1.015(3)	0.6369(19)	0.4217(17)		H12A 2i 1 1.16680 0.52700 0.16750 0.1260
F3A	2i	1 0.5			0.8419(19)	0.8015(17)	0.4224(14)		H12B 2i 1 1.11880 0.59710 0.10820 0.1260
O1	2i	1			1.0797(8)	0.7964(5)	0.3318(5)		C13 2i 1 1.1267(15) 0.6557(10) 0.2118(8)
O2	2i	1 0.5			0.882(2)	0.8701(17)	0.4085(13)		H13A 2i 1 1.03970 0.67900 0.20720 0.0890
O2A	2i	1 0.5			1.100(3)	0.6429(19)	0.3992(16)		H13B 2i 1 1.12510 0.62510 0.26080 0.0890
O3	2i	1			1.0952(10)	0.8025(8)	0.4671(6)		C14 2i 1 1.456(2) 0.8816(14) 0.322(2)
O4	2i	1			1.1712(10)	0.9741(6)	0.3166(5)		H14A 2i 1 1.42990 0.92870 0.35960 0.3150
O5	2i	1			1.0405(14)	0.8857(8)	0.2017(7)		H14B 2i 1 1.48160 0.91130 0.27350 0.3150
O6	2i	1			1.2171(10)	0.7275(6)	0.2038(6)		C15 2i 1 1.562(2) 0.8268(15) 0.344(2)
O7	2i	1			1.3501(10)	0.8200(8)	0.3185(8)		H15A 2i 1 1.63550 0.82890 0.30430 0.3870
C1	2i	1			0.933(3)	0.7205(16)	0.4212(9)		H15B 2i 1 1.58890 0.85130 0.38990 0.3870
C2	2i	1			1.159(4)	0.9945(13)	0.3863(14)		C16 2i 1 1.525(2) 0.7452(15) 0.3564(11)
H2A	2i	1			1.22680	0.96300	0.40940	0.4350	H16A 2i 1 1.54570 0.72470 0.40570 0.1310
H2B	2i	1			1.07540	0.97130	0.41080	0.4350	H16B 2i 1 1.57330 0.70610 0.31830 0.1310
C3	2i	1			1.164(3)	1.0852(16)	0.4006(11)		C17 2i 1 1.389(2) 0.7358(14) 0.3544(10)
H3A	2i	1			1.09790	1.10110	0.44270	0.2000	H17A 2i 1 1.34200 0.72890 0.40520 0.1200
H3B	2i	1			1.24890	1.10010	0.41400	0.2000	H17B 2i 1 1.37180 0.68270 0.32510 0.1200
C4	2i	1			1.142(2)	1.1327(12)	0.3378(16)		Ga2 2i 1 0.66484(15) 1.33195(11) 0.24452(9)
H4A	2i	1			1.20070	1.18460	0.32720	0.1790	S2 2i 1 0.8055(5) 1.2458(4) 0.0903(3)
H4B	2i	1			1.05240	1.15340	0.34000	0.1790	S3 2i 1 0.7034(5) 1.5429(3) 0.1928(3)
C5	2i	1			1.175(4)	1.0565(15)	0.2828(13)		S4 2i 1 0.4295(5) 1.3657(4) 0.3751(4)
H5A	2i	1			1.11420	1.05830	0.24600	0.4240	S5 2i 1 0.6894(5) 1.1270(3) 0.3113(3)
H5B	2i	1			1.26220	1.06620	0.25560	0.4240	F4 2i 1 1.0449(12) 1.2151(12) 0.107(1)
C6	2i	1			0.910(3)	0.8853(16)	0.2285(12)		F5 2i 1 1.0153(12) 1.2531(9) -0.0043(7)
H6A	2i	1			0.88720	0.93340	0.26510	0.1660	F6 2i 1 1.0092(12) 1.3495(8) 0.0828(6)
H6B	2i	1			0.88350	0.82620	0.25150	0.1660	F7 2i 1 0.6527(16) 1.5503(9) 0.0564(6)
C7	2i	1			0.850(2)	0.9036(16)	0.1561(12)		F8 2i 1 0.8555(13) 1.5431(9) 0.0652(8)
H7A	2i	1			0.82240	0.84600	0.13710	0.1380	F9 2i 1 0.7443(13) 1.6702(8) 0.0884(8)
H7B	2i	1			0.77400	0.94330	0.16690	0.1380	F10 2i 1 0.4431(10) 1.5288(6) 0.4245(5)
C8	2i	1			0.944(4)	0.946(2)	0.100(2)		F11 2i 1 0.3337(17) 1.4986(12) 0.3216(8)
H8A	2i	1			0.93400	0.92630	0.04950	0.2470	F12 2i 1 0.2585(10) 1.4695(6) 0.4514(5)
H8B	2i	1			0.93580	1.01300	0.10160	0.2470	F13 2i 1 0.6762(12) 1.1640(8) 0.4541(5)
C9	2i	1			1.065(3)	0.916(2)	0.1218(15)		F14 2i 1 0.5112(11) 1.0966(8) 0.4261(6)
H9A	2i	1			1.12800	0.96520	0.11560	0.2270	F15 2i 1 0.6909(15) 1.0206(9) 0.4291(7)
H9B	2i	1			1.10030	0.86490	0.09040	0.2270	O8 2i 1 0.7911(8) 1.2684(6) 0.1715(5)
C10	2i	1			1.3205(16)	0.7102(10)	0.1421(8)		O9 2i 1 0.7454(14) 1.3164(10) 0.0467(6)
									O10 2i 1 0.7926(13) 1.1519(9) 0.0743(6)
									O11 2i 1 0.6979(9) 1.4444(6) 0.1832(5)
									O12 2i 1 0.8087(13) 1.5706(8) 0.2285(7)

Anisotropic displacement parameters, in Å ²									
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃			
Ga1	0.0668(15)	0.0509(13)	0.0523(13)	-0.0248(11)	0.0181(12)	-0.0144(10)			C10 0.112(16) 0.059(13) 0.072(13) -0.017(11) 0.051(12) -0.033(10)
S1	0.066(8)	0.060(8)	0.091(9)	-0.021(7)	0.007(7)	-0.014(6)			C11 0.109(17) 0.070(14) 0.050(11) 0.021(12) -0.005(12) 0.009(10)
S1A	0.013(5)	0.066(8)	0.029(5)	-0.018(5)	-0.005(4)	0.003(5)			C12 0.15(2) 0.068(13) 0.090(15) -0.029(13) 0.024(14) -0.047(11)
F1	0.078(7)	0.119(9)	0.064(7)	-0.019(6)	0.015(6)	0.030(6)			C13 0.073(12) 0.063(12) 0.085(13) -0.037(10) -0.001(11) -0.027(10)
F2	0.073(7)	0.065(6)	0.091(7)	-0.016(5)	-0.007(6)	0.003(5)			C14 0.083(17) 0.072(17) 0.68(6) -0.059(15) -0.22(3) 0.09(3)
F3	0.16(3)	0.031(15)	0.10(2)	-0.02(2)	0.01(2)	0.021(13)			C15 0.073(19) 0.051(17) 0.85(9) -0.026(15) -0.08(3) 0.10(3)
F3A	0.065(16)	0.19(3)	0.083(17)	-0.09(2)	-0.003(14)	0.01(2)			C16 0.091(19) 0.13(2) 0.123(18) -0.030(16) -0.054(15) 0.021(14)
O1	0.043(6)	0.041(6)	0.037(6)	-0.005(5)	0.014(5)	0.001(5)			C17 0.11(2) 0.096(18) 0.089(15) -0.055(16) 0.005(14) 0.007(13)
O2	0.083(19)	0.11(2)	0.049(16)	0.135(18)	-0.038(15)	-0.056(17)			Ga2 0.0318(11) 0.0544(13) 0.0390(11) -0.0042(9) -0.0009(9) -0.0143(9)
O2A	0.09(2)	0.011(15)	0.060(19)	0.016(16)	0.003(16)	0.011(12)			S2 0.066(4) 0.093(4) 0.056(3) -0.008(3) 0.008(3) -0.027(3)
O3	0.046(8)	0.144(11)	0.045(7)	-0.012(7)	-0.016(6)	-0.018(7)			S3 0.070(4) 0.067(4) 0.086(4) -0.008(3) -0.026(3) -0.010(3)
									S4 0.061(4) 0.114(5) 0.163(6) -0.029(4) 0.045(4) -0.091(5)
									S5 0.068(4) 0.060(4) 0.072(3) -0.018(3) -0.011(3) 0.007(3)

F4	0.042(9)	0.200(17)	0.196(17)	0.018(9)	-0.013(10)	-0.067(12)	O10	0.143(13)	0.104(10)	0.109(11)	-0.025(9)	0.006(9)	-0.060(9)	C20	0.11(2)	0.16(2)	0.31(3)	-0.122(19)	0.20(2)	-0.24(3)
F5	0.159(12)	0.242(14)	0.114(10)	-0.098(10)	0.076(10)	-0.10(1)	O11	0.056(7)	0.057(7)	0.050(7)	-0.014(6)	0.008(6)	-0.013(6)	C21	0.12(2)	0.13(2)	0.069(17)	-0.048(19)	-0.031(17)	-0.015(16)
F6	0.147(11)	0.125(10)	0.094(8)	-0.066(9)	0.012(8)	-0.024(8)	O12	0.117(11)	0.091(10)	0.174(13)	-0.034(8)	-0.092(11)	-0.008(9)	C22	0.032(11)	0.139(16)	0.039(10)	-0.004(10)	0.003(9)	-0.008(10)
F7	0.241(17)	0.127(11)	0.080(9)	0.003(10)	-0.036(10)	0.023(7)	O13	0.108(11)	0.088(10)	0.156(13)	0.037(9)	-0.019(10)	-0.015(8)	C23	0.060(15)	0.27(3)	0.066(15)	-0.087(17)	-0.020(14)	-0.017(16)
F8	0.146(12)	0.138(12)	0.173(14)	0.002(10)	0.091(11)	0.029(9)	O14	0.022(6)	0.054(6)	0.068(7)	-0.015(5)	0.017(5)	-0.028(5)	C24	0.059(15)	0.21(2)	0.110(17)	-0.008(15)	-0.027(15)	-0.100(18)
F9	0.196(14)	0.066(8)	0.204(14)	-0.032(9)	-0.017(10)	0.046(9)	O15	0.132(13)	0.255(19)	0.045(8)	-0.051(12)	-0.014(9)	0.044(10)	C25	0.080(16)	0.18(2)	0.047(12)	-0.034(14)	0.002(12)	-0.052(12)
F10	0.127(9)	0.062(6)	0.077(7)	-0.013(6)	0.002(6)	-0.018(5)	O16	0.052(8)	0.080(8)	0.114(9)	-0.027(6)	0.027(7)	-0.041(7)	C26	0.038(11)	0.084(15)	0.112(15)	0.005(10)	-0.037(11)	-0.038(12)
F11	0.204(17)	0.252(18)	0.131(12)	-0.126(13)	-0.075(12)	0.062(12)	O17	0.063(7)	0.051(7)	0.058(7)	-0.007(6)	0.009(6)	-0.011(6)	C27	0.106(18)	0.105(19)	0.19(2)	-0.021(14)	-0.085(19)	-0.042(17)
F12	0.118(8)	0.066(6)	0.099(8)	0.019(6)	0.045(7)	-0.004(6)	O18	0.119(11)	0.067(8)	0.088(9)	-0.038(7)	-0.022(8)	0.002(7)	C28	0.097(19)	0.15(2)	0.19(2)	-0.010(17)	-0.044(18)	-0.063(19)
F13	0.152(11)	0.175(12)	0.063(7)	-0.061(9)	-0.025(7)	-0.017(7)	O19	0.073(9)	0.072(9)	0.186(14)	0.003(7)	0.008(10)	0.037(8)	C29	0.043(13)	0.108(18)	0.16(2)	0.001(13)	-0.031(14)	-0.012(15)
F14	0.080(8)	0.202(13)	0.073(7)	-0.069(9)	0.005(7)	0.020(7)	O20	0.037(7)	0.065(7)	0.029(6)	-0.009(5)	0.004(5)	-0.011(5)	C31	0.19(6)	0.06(3)	0.08(4)	-0.09(3)	-0.08(4)	0.12(3)
F15	0.218(17)	0.129(11)	0.105(10)	-0.043(11)	-0.025(9)	0.057(9)	O21	0.029(7)	0.089(9)	0.062(7)	0.008(7)	-0.022(6)	-0.032(7)	C32	0.004(17)	0.12(3)	0.07(2)	0.000(18)	-0.016(19)	0.11(2)
O8	0.033(6)	0.069(7)	0.041(6)	0.016(5)	-0.006(5)	-0.015(5)	C18	0.055(19)	0.18(3)	0.11(2)	-0.028(18)	0.000(16)	-0.08(2)	C30	0.12(4)	0.24(5)	0.02(2)	-0.14(4)	-0.08(3)	0.01(3)
O9	0.189(16)	0.178(14)	0.046(8)	0.082(12)	-0.052(9)	-0.018(9)	C19	0.18(3)	0.12(2)	0.071(18)	-0.06(2)	-0.043(19)	0.030(17)							

Verbindung: [GaCp*Ga(OTf)₂-Ga(OTf)₂GaCp*] (4)

Summenformel	[C ₂₆ H ₃₀ O ₁₂ S ₄ F ₁₂ Ga ₄]-0.5C ₇ H ₈ (4) AKS23
Molare Masse [g/mol]	1169.6
Kristallsystem	orthorhombisch
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.41 x 0.30
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	<i>Pnnm</i>
Zelldimension [pm]	a = 1533.8(3), b = 1626.2(3), c = 1759.8(4)
V[Å ³]	4389.5(2)
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.803
μ [mm ⁻¹]	2.722
F(000)	2364
2 Θ _{max} [°]	48
Refl. gemessen	6877
Refl. unabhängig	3591
Refl. beobachtet	2115
R_{int}	0.073
Indexbereich <i>h</i>	-12→17
<i>k</i>	-18→12
<i>l</i>	-20→0
Daten/Parameter/Restraints	3593/516/372
GOOF	0.885
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0807
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.2360
Final R [alle Daten]	0.1135
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.2143
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.50/-0.46

Verbindung: $[\text{Ga}(\text{Toluol})_2]^+[\text{Ga}_5(\text{OTf})_6\text{Cp}^{*2}]^-$ (5)

Summenformel	$[\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_{18}\text{S}_6\text{F}_{18}\text{Ga}_6]$ (5) AKS63
Molare Masse [g/mol]	1767.45
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm^3]	0.36 x 0.19 x 0.08
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo $K\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimension [pm]	$a = 1315.7(3)$, $b = 1474.3(3)$, $c = 3421.4(7)$, $\beta = 91.36(3)$
$V[\text{Å}^3]$	6635(2)
Z	4
$\rho(\text{calcd.})[\text{g}/\text{cm}^3]$	1.769
$\mu[\text{mm}^{-1}]$	2.700
F(000)	3496
$2\Theta_{\text{max.}}[^\circ]$	42
Refl. gemessen	28228
Refl. unabhängig	6961
Refl. beobachtet	4342
Indexbereich h	-13→13
k	-14→14
l	-34→34
Daten/Parameter/Restraints	6961/877/33
GOOF	0.844
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0451
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1029
Final R [alle Daten]	0.0787
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1146
max/min Restelektronendichte [$\text{e}/\text{Å}^3$]	0.57/-0.71

F7	0.122(6)	0.147(7)	0.114(6)	-0.012(5)	-0.048(5)	-0.021(5)	O12	0.329(16)	0.136(9)	0.070(6)	-0.098(10)	-0.034(8)	-0.004(6)	C16	0.079(8)	0.152(12)	0.094(9)	-0.050(8)	-0.025(7)	-0.005(9)
F8	0.067(4)	0.209(10)	0.165(7)	0.058(5)	-0.010(5)	-0.029(7)	O13	0.099(6)	0.055(4)	0.122(6)	0.022(4)	0.032(5)	0.024(4)	C17	0.052(6)	0.079(8)	0.046(6)	0.002(5)	-0.004(4)	-0.003(5)
F9	0.231(10)	0.101(6)	0.148(7)	0.033(6)	-0.027(7)	0.056(6)	O14	0.168(9)	0.065(6)	0.213(11)	0.014(6)	-0.121(8)	0.002(6)	C18	0.059(6)	0.054(6)	0.035(5)	0.000(5)	0.007(4)	-0.001(4)
F10	0.083(4)	0.127(6)	0.165(7)	-0.007(4)	0.036(5)	0.055(5)	O15	0.069(6)	0.103(8)	0.69(4)	-0.025(6)	-0.007(11)	0.060(14)	C19	0.051(5)	0.059(6)	0.056(6)	0.001(5)	-0.001(4)	-0.012(5)
F11	0.109(6)	0.239(11)	0.207(10)	0.068(6)	0.039(6)	0.167(9)	O16A	0.070(9)	0.060(9)	0.068(9)	-0.004(8)	-0.028(7)	-0.026(7)	C20	0.081(7)	0.053(6)	0.052(6)	0.004(6)	0.005(5)	-0.007(5)
F12	0.369(17)	0.061(5)	0.193(10)	-0.026(7)	0.126(11)	0.004(6)	O16	0.028(6)	0.044(8)	0.11(1)	0.000(6)	-0.007(8)	-0.002(7)	C21	0.064(7)	0.081(8)	0.049(6)	-0.020(6)	-0.001(5)	-0.009(5)
F13	0.180(9)	0.115(7)	0.133(7)	0.018(6)	0.033(6)	-0.006(5)	O17	0.070(14)	0.20(3)	0.28(3)	-0.021(15)	-0.093(17)	0.14(2)	C22	0.072(7)	0.122(10)	0.068(7)	0.013(7)	-0.006(6)	0.009(7)
F14	0.149(6)	0.062(4)	0.170(7)	0.028(5)	-0.023(5)	0.012(5)	O17A	0.156(18)	0.147(19)	0.090(13)	0.047(16)	-0.037(12)	0.021(13)	C23	0.085(7)	0.065(7)	0.070(7)	-0.003(6)	0.008(5)	0.004(5)
F15	0.408(19)	0.154(9)	0.277(14)	0.094(11)	-0.237(15)	-0.12(1)	O18A	0.111(12)	0.049(10)	0.153(15)	0.027(9)	0.013(11)	0.015(9)	C24	0.063(6)	0.098(8)	0.078(7)	0.012(6)	0.005(5)	-0.001(6)
F16	0.135(13)	0.122(13)	0.115(12)	0.018(12)	0.028(10)	0.051(11)	O18	0.123(15)	0.18(2)	0.079(12)	-0.037(16)	0.037(12)	0.005(13)	C25	0.131(10)	0.072(8)	0.067(7)	0.012(7)	0.009(7)	-0.009(6)
F16A	0.072(12)	0.32(4)	0.161(19)	0.002(16)	-0.069(13)	-0.07(2)	C1	0.061(6)	0.070(7)	0.060(6)	0.010(6)	0.009(6)	-0.016(6)	C26	0.113(9)	0.130(11)	0.068(7)	-0.053(8)	-0.006(7)	-0.019(7)
F17	0.145(17)	0.116(14)	0.23(2)	-0.030(13)	0.108(16)	-0.085(14)	C2	0.077(8)	0.074(9)	0.091(9)	0.004(7)	-0.010(7)	0.016(7)	C27	0.050(6)	0.060(8)	0.135(11)	-0.007(5)	0.008(7)	0.005(8)
F17A	0.21(4)	0.08(2)	0.55(9)	-0.03(2)	-0.01(5)	-0.09(4)	C3	0.100(9)	0.087(9)	0.069(8)	0.007(7)	-0.013(7)	-0.006(7)	C28	0.061(7)	0.121(12)	0.086(9)	-0.024(8)	-0.007(6)	-0.012(8)
F18	0.111(15)	0.10(3)	0.140(14)	-0.059(17)	0.037(11)	0.006(15)	C4	0.086(9)	0.10(1)	0.088(9)	0.000(8)	0.022(8)	0.029(8)	C29	0.071(8)	0.141(14)	0.110(12)	0.018(9)	-0.004(8)	0.048(11)
F18A	0.104(13)	0.18(2)	0.21(2)	-0.025(14)	0.095(15)	-0.028(16)	C5	0.120(11)	0.076(10)	0.163(15)	0.016(9)	-0.064(11)	-0.053(11)	C30	0.081(8)	0.113(12)	0.138(13)	0.028(8)	0.043(9)	0.039(12)
O1	0.042(3)	0.064(4)	0.038(3)	-0.002(3)	0.002(3)	-0.006(3)	C6	0.049(14)	0.046(15)	0.11(2)	0.002(15)	0.036(15)	0.014(16)	C31	0.115(10)	0.083(10)	0.101(11)	0.016(8)	0.040(8)	0.006(8)
O2	0.054(4)	0.084(5)	0.068(4)	-0.019(3)	0.003(3)	-0.005(4)	C6A	0.12(4)	0.17(5)	0.14(4)	0.06(3)	-0.01(4)	0.02(4)	C32	0.085(7)	0.074(9)	0.075(7)	-0.014(7)	0.017(6)	0.020(7)
O3	0.103(5)	0.080(5)	0.045(4)	0.027(4)	0.000(3)	0.019(3)	C7	0.036(5)	0.102(10)	0.072(8)	-0.013(5)	-0.010(5)	0.031(7)	C33	0.084(8)	0.065(9)	0.203(15)	-0.014(7)	-0.017(9)	-0.021(9)
O4	0.079(4)	0.059(4)	0.051(4)	0.005(3)	-0.009(3)	0.004(3)	C8	0.029(5)	0.074(7)	0.080(8)	-0.012(5)	-0.004(5)	0.026(6)	C34	0.076(8)	0.114(11)	0.079(8)	0.007(8)	0.024(6)	0.020(8)
O5	0.105(5)	0.088(5)	0.051(4)	0.004(4)	-0.015(4)	-0.007(4)	C9	0.049(5)	0.072(7)	0.065(7)	-0.013(5)	-0.015(5)	0.018(6)	C35	0.137(12)	0.076(10)	0.067(8)	0.055(9)	0.028(9)	0.010(7)
O6	0.044(4)	0.132(7)	0.158(8)	0.007(4)	0.018(4)	0.023(6)	C10	0.048(6)	0.078(8)	0.084(8)	-0.021(5)	-0.017(5)	0.024(7)	C36	0.152(15)	0.124(14)	0.07(1)	-0.037(12)	0.032(10)	-0.043(10)
O7	0.057(4)	0.072(4)	0.072(4)	-0.037(3)	0.031(3)	-0.035(3)	C11	0.054(6)	0.10(1)	0.062(7)	-0.027(6)	-0.009(5)	0.011(7)	C37	0.107(12)	0.23(2)	0.044(8)	0.047(15)	0.002(8)	-0.003(13)
O8	0.064(4)	0.096(6)	0.133(7)	-0.012(4)	0.010(4)	0.057(5)	C12	0.051(6)	0.149(11)	0.091(8)	-0.011(7)	-0.011(6)	0.061(8)	C38	0.141(16)	0.157(17)	0.071(10)	0.082(13)	0.060(11)	0.052(11)
O9	0.079(5)	0.126(6)	0.070(5)	-0.021(5)	0.020(4)	-0.042(5)	C13	0.042(5)	0.098(9)	0.119(9)	0.017(6)	0.007(6)	0.019(8)	C39	0.116(11)	0.079(10)	0.123(12)	0.015(9)	0.049(10)	0.039(9)
O10	0.054(4)	0.145(7)	0.127(7)	-0.025(4)	-0.033(4)	0.089(6)	C14	0.060(6)	0.086(8)	0.081(8)	-0.016(6)	-0.003(5)	0.021(6)	C40	0.063(9)	0.29(3)	0.210(19)	0.004(12)	0.00(1)	0.046(18)
O11	0.076(5)	0.118(6)	0.090(5)	0.045(4)	0.003(4)	0.030(5)	C15	0.116(10)	0.086(9)	0.113(10)	-0.051(8)	-0.016(8)	0.004(7)							

Verbindung: [Ga₄{N(SiMe₃)dipp}₄] (10)

Summenformel	[C ₆₀ H ₁₀₄ N ₄ Si ₄ Ga ₄]·0.5C ₄ H ₈ O] (10) AKS43
Molare Masse [g/mol]	1309.8
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.21 x 0.12 x 0.11
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimension [pm]	a = 13.112(3), b = 23.474(5), c = 25.591(5) β = 92.43(3)°
V[Å ³]	7870(3)
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.105
μ [mm ⁻¹]	1.449
F(000)	2772
2 Θ _{max} . [°]	42
Refl. gemessen	33822
Refl. unabhängig	8217
Refl. beobachtet	4056
R _{int}	0.0118
Indexbereich h	-13→13
k	-23→23
l	-25→25
Daten/Parameter/Restraints	8217/724/2
GOOF	0.779
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0480
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1185
Final R [alle Daten]	0.1075
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1049
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.77/-0.57

H59B	4e	1	0.49600	0.79300	0.09440	0.0910	N4	4e	1	0.2985(5)	0.8144(3)	0.0306(2)	C63	4e	1	0.5	0.245(4)	1.181(3)	0.559(2)					
H59C	4e	1	0.55060	0.74480	0.06130	0.0910	O1	4e	1	0.5	0.298(3)	1.154(2)	0.5314(14)	H63A	4e	1	0.5	0.26120	1.16550	0.59460	0.2850			
C60	4e	1	0.4951(7)	0.8399(5)	-0.0221(4)		C61	4e	1	0.5	0.289(6)	1.105(3)	0.519(3)	H63B	4e	1	0.5	0.17480	1.16710	0.54990	0.2850			
H60A	4e	1	0.50720	0.87230	0.00150	0.1140	H61A	4e	1	0.5	0.22720	1.10280	0.49520	0.4010	C64	4e	1	0.5	0.2278(18)	1.253(2)	0.570(1)			
H60B	4e	1	0.45970	0.85310	-0.05440	0.1140	H61B	4e	1	0.5	0.27140	1.08390	0.55100	0.4010	H64A	4e	1	0.5	0.29120	1.26960	0.58520	0.2860		
H60C	4e	1	0.56050	0.82270	-0.03050	0.1140	C62	4e	1	0.5	0.381(3)	1.063(3)	0.4893(12)	H64B	4e	1	0.5	0.17260	1.25890	0.59410	0.2860			
N1	4e	1	-0.0387(4)	0.8371(3)	0.1573(3)		H62A	4e	1	0.5	0.44750	1.08110	0.49380	0.3830	H64C	4e	1	0.5	0.21020	1.27230	0.53670	0.2860		
N2	4e	1	0.2882(5)	0.6983(3)	0.2248(2)		H62B	4e	1	0.5	0.36250	1.05880	0.45200	0.3830										
N3	4e	1	0.3503(5)	0.9417(3)	0.2116(3)		H62C	4e	1	0.5	0.38300	1.02500	0.50570	0.3830										

Atom						Anisotropic displacement parameters, in Å ²																	
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	C18	0.051(7)	0.033(7)	0.065(7)	0.011(5)	0.014(6)	-0.007(5)	C45	0.040(6)	0.050(8)	0.069(7)	-0.005(5)	0.004(5)	-0.011(6)			
Ga1	0.0270(6)	0.0369(7)	0.0505(6)	0.0004(5)	0.0009(5)	0.0026(6)	C19	0.044(7)	0.052(9)	0.099(9)	0.019(6)	0.025(6)	0.003(7)	C46	0.039(6)	0.045(8)	0.033(5)	0.007(5)	0.008(5)	0.008(5)			
Ga2	0.0346(6)	0.0302(7)	0.0452(6)	0.0027(5)	0.0006(5)	0.0043(5)	C20	0.035(6)	0.040(8)	0.096(9)	0.008(5)	0.013(6)	-0.010(7)	C47	0.047(6)	0.047(8)	0.046(6)	-0.012(6)	0.013(5)	-0.003(5)			
Ga3	0.0330(6)	0.0314(7)	0.0483(7)	-0.0029(5)	-0.0002(5)	-0.0027(5)	C21	0.048(7)	0.035(7)	0.058(6)	0.000(5)	0.004(5)	0.002(6)	C48	0.033(6)	0.068(9)	0.046(6)	0.004(6)	-0.012(5)	0.000(6)			
Ga4	0.0366(6)	0.0384(8)	0.0399(6)	0.0012(5)	0.0022(5)	0.0012(6)	C22	0.053(6)	0.038(7)	0.050(7)	-0.004(5)	-0.001(5)	-0.003(5)	C49	0.053(7)	0.054(9)	0.066(7)	0.018(6)	-0.012(6)	0.008(7)			
Si1	0.0363(15)	0.042(2)	0.0554(18)	0.0014(14)	-0.0024(13)	0.0082(15)	C23	0.072(7)	0.045(8)	0.081(8)	-0.005(6)	-0.008(6)	0.002(6)	C50	0.046(6)	0.050(8)	0.052(6)	0.004(6)	-0.003(5)	0.017(6)			
Si2	0.0356(15)	0.0388(19)	0.0471(16)	0.0036(13)	0.0057(12)	0.0063(14)	C24	0.068(7)	0.038(8)	0.087(8)	-0.013(6)	0.013(6)	0.001(6)	C51	0.042(6)	0.050(8)	0.035(6)	0.002(5)	0.003(5)	0.004(5)			
Si3	0.0337(15)	0.042(2)	0.0595(18)	-0.0063(13)	0.0066(13)	-0.0036(15)	C25	0.027(5)	0.056(8)	0.072(7)	0.003(5)	-0.010(5)	0.007(7)	C52	0.041(6)	0.057(8)	0.048(6)	-0.003(5)	-0.005(5)	-0.010(6)			
Si4	0.0377(16)	0.064(2)	0.0502(18)	0.0092(14)	0.0041(13)	-0.0024(15)	C26	0.052(7)	0.052(8)	0.094(9)	0.003(6)	-0.009(6)	0.010(7)	C53	0.053(7)	0.074(9)	0.059(7)	-0.024(6)	0.000(6)	0.001(6)			
C1	0.013(5)	0.045(8)	0.046(6)	-0.002(4)	0.011(4)	0.019(5)	C27	0.040(6)	0.079(10)	0.079(8)	-0.006(6)	-0.002(6)	0.007(7)	C54	0.077(8)	0.062(9)	0.065(8)	0.003(6)	0.004(6)	-0.007(6)			
C2	0.034(5)	0.048(8)	0.042(6)	0.003(5)	-0.004(5)	-0.004(6)	C28	0.031(5)	0.066(8)	0.061(7)	0.013(5)	0.007(5)	0.003(6)	C55	0.048(6)	0.045(8)	0.062(7)	-0.003(5)	0.010(5)	0.010(6)			
C3	0.041(6)	0.046(9)	0.046(7)	-0.005(5)	0.010(5)	0.000(6)	C29	0.044(6)	0.085(10)	0.043(6)	0.008(6)	0.006(5)	0.007(6)	C56	0.065(7)	0.083(10)	0.082(8)	-0.037(7)	-0.003(6)	0.033(7)			
C4	0.035(6)	0.052(9)	0.061(8)	-0.006(5)	0.015(5)	0.012(6)	C30	0.079(8)	0.046(8)	0.070(8)	-0.006(6)	0.014(6)	0.008(6)	C57	0.073(8)	0.059(9)	0.081(8)	-0.002(6)	-0.003(7)	-0.001(7)			
C5	0.032(6)	0.045(7)	0.062(7)	-0.012(5)	0.008(5)	0.010(6)	C31	0.041(6)	0.027(6)	0.039(6)	-0.012(5)	0.003(5)	-0.009(5)	C58	0.065(7)	0.093(10)	0.061(7)	0.019(7)	0.004(6)	-0.019(7)			
C6	0.024(5)	0.045(8)	0.060(7)	-0.002(5)	0.003(5)	-0.001(6)	C32	0.035(6)	0.038(7)	0.054(7)	-0.006(5)	0.002(5)	-0.004(6)	C59	0.044(6)	0.070(9)	0.066(7)	0.008(6)	-0.006(5)	-0.008(6)			
C7	0.043(6)	0.035(7)	0.052(6)	0.004(5)	0.007(5)	-0.008(5)	C33	0.051(6)	0.036(7)	0.062(8)	0.005(5)	0.018(6)	-0.008(6)	C60	0.046(6)	0.104(11)	0.080(8)	0.008(6)	0.030(6)	0.012(7)			
C8	0.072(8)	0.054(8)	0.076(8)	0.014(6)	0.005(6)	-0.016(6)	C34	0.064(7)	0.032(7)	0.071(9)	-0.004(6)	0.019(6)	-0.016(6)	N1	0.013(4)	0.051(6)	0.045(4)	0.006(4)	0.003(3)	0.007(4)			
C9	0.053(7)	0.043(8)	0.086(8)	0.001(5)	-0.001(6)	-0.007(6)	C35	0.062(7)	0.040(8)	0.052(7)	-0.011(6)	0.012(6)	0.000(6)	N2	0.022(4)	0.037(5)	0.032(4)	0.007(3)	0.006(3)	0.004(3)			
C10	0.045(6)	0.029(7)	0.055(7)	-0.006(5)	0.005(5)	0.000(5)	C36	0.044(6)	0.039(7)	0.054(7)	-0.022(5)	-0.002(5)	0.001(6)	N3	0.034(4)	0.023(5)	0.047(5)	-0.006(3)	0.008(4)	-0.005(4)			
C11	0.057(7)	0.060(9)	0.082(8)	-0.019(6)	-0.011(6)	-0.007(7)	C37	0.039(6)	0.026(7)	0.068(7)	0.001(5)	-0.001(5)	0.001(5)	N4	0.030(4)	0.039(5)	0.037(4)	0.002(4)	0.002(3)	0.008(4)			
C12	0.051(6)	0.028(7)	0.072(7)	-0.005(5)	0.012(5)	0.001(6)	C38	0.049(6)	0.037(7)	0.081(8)	0.007(5)	-0.013(5)	-0.007(6)	O1	0.12(3)	1.3(2)	0.10(3)	-0.19(7)	-0.04(2)	0.09(7)			
C13	0.061(7)	0.064(9)	0.107(9)	-0.009(6)	-0.047(6)	0.009(7)	C39	0.054(6)	0.049(8)	0.073(7)	-0.003(5)	-0.005(5)	0.009(6)	C61	0.57(14)	0.21(6)	0.20(6)	0.17(8)	-0.23(8)	0.03(5)			
C14	0.065(7)	0.057(8)	0.048(6)	0.010(6)	-0.002(5)	0.005(5)	C40	0.055(6)	0.039(7)	0.054(6)	-0.002(6)	-0.008(5)	0.003(5)	C62	0.13(3)	0.57(12)	0.06(2)	-0.07(5)	-0.02(2)	0.04(4)			
C15	0.033(6)	0.074(9)	0.069(7)	0.018(5)	-0.001(5)	0.015(6)	C41	0.062(7)	0.047(8)	0.070(7)	-0.002(6)	0.010(6)	0.016(6)	C63	0.16(5)	0.4(1)	0.16(5)	0.08(5)	0.09(3)	0.04(5)			
C16	0.033(6)	0.024(6)	0.050(6)	0.006(5)	0.003(5)	0.003(5)	C42	0.075(8)	0.086(10)	0.071(8)	-0.005(7)	-0.029(6)	-0.001(7)	C64	0.032(16)	0.50(9)	0.040(17)	0.00(3)	-0.001(12)	0.00(3)			
C17	0.047(6)	0.029(7)	0.058(7)	0.000(5)	0.002(5)	0.001(6)	C43	0.040(6)	0.098(10)	0.072(8)	-0.022(6)	0.002(5)	-0.014(7)										
							C44	0.054(7)	0.045(8)	0.102(9)	-0.015(5)	0.018(6)	0.003(6)										

Verbindung: [Ga₄(tmp)₄] (**11**)

Summenformel	[C ₃₆ H ₇₂ N ₄ Ga ₄] (11) AKS46
Molare Masse [g/mol]	893.9
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.13 x 0.39 x 0.41
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	Cc
Zelldimension [pm]	a = 18.843(4), b = 18.267(4), c = 12.548(3), β = 95.41(2)
V[Å ³]	4229.7(2)
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.297
μ [mm ⁻¹]	2.506
F(000)	1760
2 Θ _{max} [°]	48
Refl. gemessen	13484
Refl. unabhängig	6588
Refl. beobachtet	5615
R_{int}	0.0640
Indexbereich <i>h</i>	-21→20
<i>k</i>	-20→20
<i>l</i>	-14→14
Daten/Parameter/Restraints	6588/414/2
GOOF	0.976
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0398
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1000
Final R [alle Daten]	0.0480
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0963
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.92/-0.50

Verbindung: [Li(THF)][OGa₆{N(SiMe₃)₂}₆] (**12**)

Summenformel	[C ₄₄ H ₁₂₄ N ₆ Si ₁₂ Ga ₆ Li] (12) AKS47
Molare Masse [g/mol]	1674.7
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	-
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 13.492(3), b = 16.289(3), c = 21.963(4) α = 90.58(3)°, β = 95.17(3)°, γ = 114.15(3)°
V[Å ³]	4380.5(2)
Z	2
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.270
μ [mm ⁻¹]	2.367
F(000)	1728
2 Θ _{max} [°]	48
Ref. gemessen	28107
Ref. unabhängig	12889
Ref. beobachtet	8788
R_{int}	0.0478
Absorptionskorr.	numerisch
Min/max. transm.	0.3558/5785
Indexbereich <i>h</i>	-15→14
<i>k</i>	-18→18
<i>l</i>	-25→25
Daten/Parameter/Restraints	12889/739/40
GOOF	0.860
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0340
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0827
Final R [alle Daten]	0.0563
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0773
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.55/-0.47

Verbindung: [(CO)₅CrGatmp] (**20**)

Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ NCrGaO ₅ (20) AKS79
Molare Masse [g/mol]	402.01
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	-
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimension [pm]	a = 1104.8(2), b = 1243.2(3), c = 1279.7(3), β =95.78(3) °
V[Å ³]	1748.7(5)
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.527
μ [mm ⁻¹]	2.181
F(000)	816
2 Θ _{max} [°]	48
Ref. gemessen	10972
Ref. unabhängig	2614
Ref. beobachtet	1900
R_{int}	0.070
Indexbereich h	-12→12
k	-14→14
l	-14→14
Daten/Parameter/Restraints	2614/203/0
GOOF	0.920
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0436
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1085
Final R [alle Daten]	0.0615
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1003
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	1.18/-0.92

Atomic parameters

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ga1	4e	1			0.59478(4)	0.22305(4)	0.91682(5)	
Cr1	4e	1			0.39691(6)	0.18496(6)	0.83522(6)	
C2	4e	1			0.3806(5)	0.3370(5)	0.8146(4)	
O5	4e	1			0.2845(3)	0.2046(3)	1.0436(3)	
C3	4e	1			0.2425(4)	0.1594(4)	0.7623(4)	
C4	4e	1			0.4717(4)	0.1741(4)	0.7081(5)	
C5	4e	1			0.3282(4)	0.1976(4)	0.9660(5)	
O4	4e	1			0.5146(3)	0.1664(3)	0.6305(3)	
O3	4e	1			0.1487(3)	0.1452(4)	0.7172(3)	
O2	4e	1			0.3677(4)	0.4289(3)	0.7997(4)	
O1	4e	1			0.4451(4)	-0.0544(3)	0.8778(3)	
C1	4e	1			0.4276(4)	0.0367(4)	0.8612(4)	
N1	4e	1			0.7558(3)	0.2542(3)	0.9568(3)	
C10	4e	1			0.7950(4)	0.3689(4)	0.9727(4)	
C12	4e	1			0.8900(5)	0.1407(5)	1.0841(5)	
H12A	4e	1			0.81900	0.13260	1.12370	0.0670
H12B	4e	1			0.94110	0.19960	1.11410	0.0670
H12C	4e	1			0.93700	0.07370	1.08810	0.0670
C9	4e	1			0.9019(4)	0.3906(4)	0.9076(4)	
H9A	4e	1			0.87200	0.38860	0.83210	0.0420
H9B	4e	1			0.93400	0.46370	0.92390	0.0420
C14	4e	1			0.8269(4)	0.3976(4)	1.0890(4)	
H14A	4e	1			0.90420	0.36350	1.11490	0.0560
H14B	4e	1			0.76240	0.37180	1.12990	0.0560
H14C	4e	1			0.83460	0.47580	1.09640	0.0560
C6	4e	1			0.8470(4)	0.1660(4)	0.9680(4)	
C7	4e	1			0.9551(4)	0.1944(4)	0.9062(5)	
H7A	4e	1			0.92920	0.18770	0.83010	0.0470
H7B	4e	1			1.02130	0.14180	0.92400	0.0470
C8	4e	1			1.0052(4)	0.3090(4)	0.9287(5)	
H8A	4e	1			1.04030	0.31430	1.00280	0.0480
H8B	4e	1			1.07030	0.32470	0.88320	0.0480
C13	4e	1			0.6865(5)	0.4401(4)	0.9305(5)	
H13A	4e	1			0.61750	0.42650	0.97120	0.0610
H13B	4e	1			0.66310	0.42310	0.85650	0.0610
H13C	4e	1			0.70990	0.51600	0.93710	0.0610
C11	4e	1			0.7846(5)	0.0644(4)	0.9185(5)	
H11A	4e	1			0.75610	0.07870	0.84480	0.0680
H11B	4e	1			0.71510	0.04530	0.95680	0.0680
H11C	4e	1			0.84290	0.00480	0.92260	0.0680

Anisotropic displacement parameters, in Å²

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ga1	0.0256(3)	0.0286(3)	0.0307(4)	-0.0025(2)	-0.0006(2)	0.0002(2)
Cr1	0.0235(4)	0.0262(4)	0.0239(5)	-0.0011(3)	0.0015(3)	-0.0011(3)
C2	0.035(3)	0.049(4)	0.031(4)	0.002(2)	0.010(2)	-0.004(2)
O5	0.049(2)	0.057(3)	0.037(3)	-0.0049(18)	0.016(2)	-0.0088(19)
C3	0.025(3)	0.043(3)	0.028(3)	-0.002(2)	0.004(2)	-0.007(2)
C4	0.028(2)	0.031(3)	0.033(4)	0.006(2)	0.001(2)	0.003(2)
C5	0.031(3)	0.032(3)	0.032(4)	-0.002(2)	0.001(2)	-0.003(2)
O4	0.049(2)	0.056(3)	0.036(3)	0.0112(18)	0.017(2)	0.0056(18)
O3	0.034(2)	0.076(3)	0.051(3)	-0.0018(19)	0.003(2)	-0.013(2)
O2	0.073(3)	0.033(2)	0.074(3)	0.013(2)	0.019(2)	0.007(2)
O1	0.068(3)	0.034(2)	0.051(3)	0.0068(19)	0.012(2)	0.0061(18)
C1	0.040(3)	0.037(3)	0.026(3)	-0.002(2)	0.005(2)	-0.002(2)
N1	0.032(2)	0.019(2)	0.032(3)	-0.0002(15)	0.0034(18)	0.0001(16)
C10	0.029(2)	0.024(2)	0.033(3)	-0.0010(19)	0.001(2)	0.000(2)
C12	0.042(3)	0.043(3)	0.048(4)	0.007(2)	-0.002(3)	0.012(3)
C9	0.035(3)	0.034(3)	0.035(3)	-0.008(2)	0.004(2)	0.002(2)
C14	0.038(3)	0.034(3)	0.040(4)	-0.004(2)	0.005(2)	-0.010(2)
C6	0.032(3)	0.027(3)	0.039(4)	0.001(2)	-0.003(2)	0.001(2)
C7	0.030(3)	0.037(3)	0.051(4)	0.005(2)	0.009(2)	-0.006(2)
C8	0.031(3)	0.043(3)	0.047(4)	-0.007(2)	0.011(2)	-0.005(2)
C13	0.042(3)	0.031(3)	0.050(4)	0.002(2)	0.003(3)	0.003(2)
C11	0.048(3)	0.028(3)	0.063(4)	-0.002(2)	0.013(3)	-0.004(3)

Verbindung: $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**21**)

Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{Cr}_2\text{Ga}_3\text{O}_6$ (21) AKS78
Molare Masse [g/mol]	901.95
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.395 x 0.432 x 0.355
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	C2/c
Zelldimension [pm]	a=1055.4(2), b=3915.0(8), c=1015.0(2), $\beta=103.09(3)^\circ$
V[Å ³]	4085.0(14)
Z	4
$\rho(\text{calcd.})[\text{g}/\text{cm}^3]$	1.467
$\mu[\text{mm}^{-1}]$	2.509
F(000)	1848
$2\Theta_{\text{max.}}[^\circ]$	48
Refl. gemessen	12970
Refl. unabhängig	3179
Refl. beobachtet	2401
R_{int}	0.075
Indexbereich <i>h</i>	-12→12
<i>k</i>	-44→44
<i>l</i>	-11→11
Daten/Parameter/Restraints	3179/238/0
GOOF	0.891
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0362
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0938
Final R [alle Daten]	0.0509
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0888
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.76/-0.59

Atomic parameters									
Atom	Ox	Wyck	Sit e	S.O .F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]	
Ga1	8f	1			-0.13183(4)	0.39474(1)	-0.15006(4)		H9A 8f 1 -0.17650 0.45870 0.17140 0.1510 H16B 8f 1 0.5 -0.00470 0.26200 0.02740 0.1010
Ga2	4e	2	0		0.31307(1)	-1/4			H9B 8f 1 -0.11880 0.48900 0.09650 0.1510 H16C 8f 1 0.5 0.06190 0.22730 -0.00560 0.1010
Cr1	8f	1			0.08388(5)	0.36838(1)	-0.14395(6)		H9C 8f 1 -0.05440 0.45180 0.10610 0.1510 C17 8f 1 0.5 -0.199(3) 0.2681(6) -0.189(3)
O1	8f	1			0.3520(3)	0.33611(8)	-0.0946(4)		C10 8f 1 -0.1708(7) 0.46852(13) -0.1501(7) H17A 8f 1 0.5 -0.22940 0.27540 -0.28310 0.1490
O2	8f	1			0.2014(3)	0.43185(8)	0.0076(3)		H10A 8f 1 -0.22030 0.46030 -0.23800 0.1410 H17B 8f 1 0.5 -0.17990 0.28820 -0.13050 0.1490
O3	8f	1			0.0532(4)	0.33387(9)	0.1140(4)		H10B 8f 1 -0.08030 0.46090 -0.13620 0.1410 H17C 8f 1 0.5 -0.26600 0.25430 -0.16180 0.1490
C1	8f	1			0.2491(4)	0.34876(10)	-0.1149(5)		H10C 8f 1 -0.17340 0.49350 -0.14830 0.1410 C18 8f 1 0.5 -0.1418(12) 0.2497(3) -0.2396(11) 0.051(3)
C2	8f	1			0.1556(4)	0.40757(11)	-0.0508(4)		C11 8f 1 -0.2484(8) 0.38928(19) 0.1676(6) C19 8f 1 0.5 -0.1014(10) 0.2156(3) -0.1672(13) 0.057(3)
C3	8f	1			0.0645(4)	0.34743(11)	0.0159(5)		H11A 8f 1 -0.25450 0.40990 0.22050 0.1570 H19A 8f 1 0.5 -0.18000 0.20190 -0.16590 0.0680
C4	8f	1			-0.2297(5)	0.45439(10)	-0.0392(5)		H11B 8f 1 -0.15660 0.38380 0.17330 0.1570 H19B 8f 1 0.5 -0.05520 0.21990 -0.07250 0.0680
C5	8f	1			-0.3650(7)	0.46783(14)	-0.0459(10)		H11C 8f 1 -0.29010 0.37020 0.20360 0.1570 C19 8f 1 0.5 -0.194(3) 0.2733(8) -0.150(3) 0.072(6)
H5A	8f	1			-0.41650	0.46570	-0.14000	0.1420	C12 8f 1 -0.3323(5) 0.35942(11) -0.0482(6) H20A 8f 1 0.5 -0.26840 0.26240 -0.12280 0.1080
H5B	8f	1			-0.35920	0.49240	-0.02270	0.1420	H12A 8f 1 -0.36740 0.36140 -0.14590 0.0930 H20B 8f 1 0.5 -0.22320 0.29450 -0.19830 0.1080
C6	8f	1			-0.4382(8)	0.44904(16)	0.0503(12)		H12B 8f 1 -0.39150 0.34570 -0.00820 0.0930 H20C 8f 1 0.5 -0.12640 0.27830 -0.06890 0.1080
H6A	8f	1			-0.52540	0.45920	0.04320	0.1670	H12C 8f 1 -0.24680 0.34840 -0.03140 0.0930 C21 8f 1 0.5 -0.2511(10) 0.2439(3) -0.3665(11) 0.069(3)
H6B	8f	1			-0.38860	0.45080	0.14530	0.1670	C13 8f 1 0.5 -0.073(1) 0.24645(19) -0.1751(11) H21A 8f 1 0.5 -0.22430 0.22620 -0.42280 0.1030
C7	8f	1			-0.4505(5)	0.41071(14)	0.0040(8)		C14 8f 1 0.5 -0.1031(11) 0.2120(2) -0.2510(12) H21B 8f 1 0.5 -0.26840 0.26520 -0.41810 0.1030
H7A	8f	1			-0.49850	0.39770	0.06080	0.1130	H14A 8f 1 0.5 -0.16460 0.19890 -0.20980 0.0750 H21C 8f 1 0.5 -0.33020 0.23650 -0.33930 0.1030
H7B	8f	1			-0.50010	0.40930	-0.09110	0.1130	H14B 8f 1 0.5 -0.14720 0.21670 -0.34620 0.0750 N1 8f 1 -0.2373(3) 0.41626(8) -0.0560(3)
C8	8f	1			-0.3183(4)	0.39553(11)	0.0166(5)		C15 4e 2 0 0.19266(19) -1/4 N2 4e 2 0 0.26640(12) -1/4
C9	8f	1			-0.1363(7)	0.46439(16)	0.0961(7)		H15A 8f 1 0.5 0.01690 0.17780 -0.16890 0.1110
									H15B 8f 1 0.5 -0.01690 0.17780 -0.33110 0.1110
									C16 8f 1 0.5 -0.0199(11) 0.2400(3) -0.0199(10) 0.1010
									H16A 8f 1 0.5 -0.08380 0.22680 0.01540 0.1010

Anisotropic displacement parameters, in Å ²						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ga1	0.0412(3)	0.0277(2)	0.0390(3)		0.01410(18)	-0.00244(18)
Ga2	0.0562(4)	0.0262(3)	0.0458(4)	0.00071(17)	0.0241(3)	0.00000
Cr1	0.0380(3)	0.0285(3)	0.0339(4)	0.00000	0.0100(3)	0.0032(3)
O1	0.0425(18)	0.058(2)	0.096(3)	0.0111(15)	0.0071(16)	0.0131(19)
O2	0.076(2)	0.0499(19)	0.060(2)	-0.0118(17)	0.0060(17)	-0.0103(17)
O3	0.107(3)	0.072(2)	0.051(2)	0.006(2)	0.033(2)	0.0177(19)
C1	0.054(3)	0.038(2)	0.054(3)	-0.005(2)	0.013(2)	0.006(2)
C2	0.050(2)	0.039(2)	0.044(2)	-0.0002(19)	0.0073(19)	0.004(2)
C3	0.061(3)	0.045(2)	0.046(3)	0.004(2)	0.018(2)	0.001(2)
C4	0.066(3)	0.033(2)	0.073(3)	-0.007(2)	0.026(2)	-0.018(2)
C5	0.102(5)	0.036(3)	0.227(10)	0.015(3)	0.056(6)	-0.012(4)
C6	0.119(6)	0.060(4)	0.276(12)	0.010(4)	0.124(7)	-0.029(5)
C7	0.069(3)	0.054(3)	0.178(7)	0.004(3)	0.070(4)	-0.007(4)
C8	0.060(3)	0.048(3)	0.058(3)	-0.009(2)	0.030(2)	-0.010(2)
C9	0.143(6)	0.074(4)	0.091(5)	-0.046(4)	0.039(4)	-0.043(4)
C10	0.162(6)	0.031(3)	0.106(5)	-0.004(3)	0.063(5)	0.003(3)
C11	0.142(6)	0.123(6)	0.054(4)	-0.033(5)	0.033(4)	0.005(4)
C12	0.068(3)	0.039(2)	0.089(4)	-0.002(2)	0.040(3)	0.001(3)
C13	0.070(6)	0.021(4)	0.071(7)	0.007(4)	0.038(6)	0.009(4)
C14	0.098(8)	0.031(5)	0.064(7)	-0.011(5)	0.030(6)	0.007(5)
C15	0.161(9)	0.029(4)	0.076(6)	0.00000	0.001(6)	0.00000
C16	0.109(8)	0.049(5)	0.057(6)	0.006(5)	0.045(6)	0.011(5)
C17	0.076(11)	0.049(11)	0.19(3)	0.002(8)	0.071(17)	0.060(15)
N1	0.0484(18)	0.0303(17)	0.043(2)	-0.0012(14)	0.0169(15)	-0.0055(15)
N2	0.141(6)	0.025(3)	0.096(5)	0.00000	0.089(5)	0.00000

Verbindung: $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu^2\text{-Gatmp})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ (**22**)

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Co}_2\text{Ga}_2\text{O}_6$ (22) AKS82
Molare Masse [g/mol]	705.85
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.316 x 0.216 x 0.398
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimension [pm]	a=967.1(2), b=1062.9(2), c=1465.5(3), $\beta=96.64(3)^\circ$
V[Å ³]	1496.2(5)
Z	2
$\rho(\text{calcd.})[\text{g}/\text{cm}^3]$	1.567
$\mu[\text{mm}^{-1}]$	2.908
F(000)	716
$2\Theta_{\text{max.}}[^\circ]$	48
Refl. gemessen	9615
Refl. unabhängig	4669
Refl. beobachtet	4211
R_{int}	0.098
Indexbereich h	-11→11
k	-12→12
l	-16→16
Daten/Parameter/Restraints	4669/333/1
GOOF	0.992
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0402
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1083
Final R [alle Daten]	0.0453
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1053
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.92/-0.95

Atomic parameters								
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ga1		2a	1		1.84798(6)	-0.05959(6)	0.28862(4)	
Ga2		2a	1		1.63561(7)	0.15327(6)	0.30324(4)	
Co2		2a	1		1.61707(8)	-0.06425(9)	0.33173(5)	
Co1		2a	1		1.83797(8)	0.09802(8)	0.39986(6)	
N1		2a	1		1.9602(6)	-0.1383(5)	0.2117(4)	
N2		2a	1		1.5503(6)	0.2847(5)	0.2375(4)	
O19		2a	1		2.0781(6)	-0.0390(7)	0.4929(4)	
O20		2a	1		1.9697(7)	0.3168(6)	0.3220(5)	
O21		2a	1		1.6946(6)	0.1680(7)	0.5596(4)	
O22		2a	1		1.5361(6)	-0.1667(6)	0.1480(4)	
O23		2a	1		1.3424(6)	0.0071(7)	0.3817(5)	
O24		2a	1		1.6917(9)	-0.2630(7)	0.4707(5)	
C1		2a	1		1.9754(8)	-0.2784(7)	0.2158(5)	
C2		2a	1		2.1245(8)	-0.3142(7)	0.2021(5)	
H2A		2a	1		2.18720	-0.28800	0.25710	0.0550
H2B		2a	1		2.13060	-0.40680	0.19720	0.0550
C3		2a	1		2.1755(8)	-0.2554(8)	0.1177(6)	
H3A		2a	1		2.11790	-0.28530	0.06170	0.0540
H3B		2a	1		2.27320	-0.28080	0.11370	0.0540
C4		2a	1		2.1661(7)	-0.1107(8)	0.1241(6)	
H4A		2a	1		2.19510	-0.07300	0.06750	0.0510
H4B		2a	1		2.23130	-0.08100	0.17670	0.0510
C5		2a	1		2.0163(6)	-0.0651(7)	0.1363(4)	
C6		2a	1		1.8696(8)	-0.3470(9)	0.1449(6)	
H6A		2a	1		1.89380	-0.33150	0.08280	0.0750
H6B		2a	1		1.77560	-0.31520	0.14980	0.0750
H6C		2a	1		1.87250	-0.43760	0.15740	0.0750
C7		2a	1		1.9473(11)	-0.3217(8)	0.3128(6)	
H7A		2a	1		2.01110	-0.27800	0.35910	0.0910
H7B		2a	1		1.96220	-0.41270	0.31860	0.0910
H7C		2a	1		1.85100	-0.30170	0.32200	0.0910
C8		2a	1		1.9204(8)	-0.0726(8)	0.0444(5)	
H8A		2a	1		1.82720	-0.04230	0.05350	0.0700
H8B		2a	1		1.91440	-0.16000	0.02310	0.0700
H8C		2a	1		1.95870	-0.02010	-0.00160	0.0700
C9		2a	1		2.0286(8)	0.0744(7)	0.1651(6)	
H9A		2a	1		1.93600	0.10770	0.17230	0.0660
H9B		2a	1		2.06920	0.12260	0.11780	0.0660
H9C		2a	1		2.08850	0.08160	0.22360	0.0660
C10		2a	1		1.4776(7)	0.3853(7)	0.2853(5)	
C11		2a	1		1.4982(8)	0.5140(6)	0.2397(5)	
H11A		2a	1		1.44060	0.57810	0.26660	0.0470
H11B		2a	1		1.59690	0.53970	0.25290	0.0470
C12		2a	1		1.4581(8)	0.5093(7)	0.1352(5)	
H12A		2a	1		1.35780	0.48970	0.12140	0.0520
H12B		2a	1		1.47540	0.59220	0.10790	0.0520
C13		2a	1		1.5443(8)	0.4083(6)	0.0936(5)	
H13A		2a	1		1.64370	0.43310	0.10290	0.0460
H13B		2a	1		1.51570	0.40420	0.02660	0.0460
C14		2a	1		1.5290(7)	0.2758(6)	0.1353(4)	
C15		2a	1		1.3216(8)	0.3575(8)	0.2905(6)	
H15A		2a	1		1.26940	0.36950	0.22980	0.0690
H15B		2a	1		1.28590	0.41490	0.33460	0.0690
H15C		2a	1		1.31090	0.27040	0.31050	0.0690
C16		2a	1		1.5491(9)	0.3919(8)	0.3848(5)	
H16A		2a	1		1.64940	0.40460	0.38420	0.0770
H16B		2a	1		1.53310	0.31300	0.41670	0.0770
H16C		2a	1		1.51030	0.46220	0.41690	0.0770
C17		2a	1		1.3869(8)	0.2155(8)	0.0979(5)	
H17A		2a	1		1.37240	0.13880	0.13260	0.0720
H17B		2a	1		1.38730	0.19460	0.03280	0.0720
H17C		2a	1		1.31160	0.27520	0.10470	0.0720
C18		2a	1		1.6455(8)	0.1917(8)	0.1049(5)	
H18A		2a	1		1.73640	0.22720	0.12810	0.0650
H18B		2a	1		1.63690	0.18790	0.03770	0.0650
H18C		2a	1		1.63740	0.10680	0.12980	0.0650
C19		2a	1		1.9828(8)	0.0119(8)	0.4566(5)	
C20		2a	1		1.9148(8)	0.2309(7)	0.3497(5)	
C21		2a	1		1.7500(8)	0.1414(8)	0.4963(5)	
C22		2a	1		1.5735(7)	-0.1249(7)	0.2204(5)	
C23		2a	1		1.4525(7)	-0.0157(8)	0.3648(5)	
C24		2a	1		1.6626(9)	-0.1854(9)	0.4168(6)	
C14	0.040(3)	0.032(4)	0.023(3)	0.002(3)	0.001(3)	-0.002(3)		
C15	0.044(4)	0.038(4)	0.058(5)	0.009(3)	0.021(4)	0.007(4)		
C16	0.076(5)	0.048(4)	0.031(4)	0.027(4)	0.007(4)	-0.010(3)		
C17	0.055(4)	0.046(4)	0.042(4)	-0.011(4)	-0.002(4)	-0.006(4)		
C18	0.056(4)	0.045(4)	0.030(4)	0.012(3)	0.008(3)	0.003(3)		
C19	0.051(4)	0.045(5)	0.032(4)	0.006(4)	0.002(3)	-0.008(3)		
C20	0.052(4)	0.032(4)	0.044(4)	0.000(3)	0.017(3)	-0.009(3)		
C21	0.049(4)	0.047(4)	0.035(4)	0.010(4)	-0.001(3)	-0.002(4)		
C22	0.037(3)	0.026(3)	0.038(4)	-0.003(3)	0.007(3)	-0.002(3)		
C23	0.044(4)	0.048(4)	0.033(4)	-0.003(3)	0.016(3)	0.001(3)		
C24	0.067(5)	0.053(5)	0.050(5)	0.004(4)	0.023(4)	0.000(5)		
O24	0.139(6)	0.064(4)	0.060(4)	0.043(5)	0.048(4)	0.042(4)		
C1	0.049(4)	0.029(4)	0.033(4)	0.008(3)	0.008(3)	-0.003(3)		
C2	0.054(4)	0.040(4)	0.044(4)	0.023(3)	0.005(3)	-0.007(3)		
C3	0.040(4)	0.043(4)	0.055(5)	0.008(3)	0.017(3)	-0.010(4)		
C4	0.039(4)	0.040(4)	0.054(5)	0.001(3)	0.024(3)	-0.007(4)		
C5	0.034(3)	0.033(3)	0.035(3)	-0.001(3)	0.011(3)	0.001(3)		
C6	0.054(4)	0.034(4)	0.064(5)	-0.007(4)	0.019(4)	-0.011(4)		
C7	0.098(6)	0.038(5)	0.053(5)	0.017(4)	0.036(5)	0.013(4)		
C8	0.063(4)	0.044(4)	0.033(4)	0.004(4)	0.006(3)	0.007(4)		
C9	0.051(4)	0.030(4)	0.055(5)	-0.006(3)	0.022(4)	-0.002(3)		
C10	0.045(4)	0.034(3)	0.028(3)	0.014(3)	0.012(3)	0.000(3)		
C11	0.054(4)	0.023(4)	0.040(4)	0.007(3)	0.005(3)	0.002(3)		
C12	0.057(4)	0.031(4)	0.043(4)	0.001(3)	0.007(3)	0.007(3)		
C13	0.053(4)	0.031(4)	0.030(4)	0.000(3)	0.005(3)	0.006(3)		

Verbindung: $[(\mu^1\text{-Gatmp})_2\text{Ni}(\mu^2\text{-Gatmp})_3\text{Ni}(\mu^1\text{-Gatmp})_2]$ (**23**)

Summenformel	$\text{C}_{63}\text{H}_{126}\text{N}_7\text{Ni}_2\text{Ga}_7$ (23) AKS86
Molare Masse [g/mol]	1587.17
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.644 x 0.170 x 0.088
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	C2/c
Zelldimension [pm]	a = 12.790(3), b = 12.767(3), c = 26.794(5), $\alpha = 81.55(3)^\circ$, $\beta = 81.50(3)^\circ$, $\gamma = 62.00(3)$
V[Å ³]	3805.8(13)
Z	12
$\rho(\text{calcd.})[\text{g}/\text{cm}^3]$	1.385
$\mu[\text{mm}^{-1}]$	2.958
F(000)	1652
$2\Theta_{\text{max.}}[^\circ]$	48
Refl. gemessen	24437
Refl. unabhängig	11229
Refl. beobachtet	7405
R_{int}	0.0969
Indexbereich <i>h</i>	-14→14
<i>k</i>	-14→14
<i>l</i>	-30→30
Daten/Parameter/Restraints	11229/712/546
GOOF	1.416
Final R [$I > 2s(I)$]	0.1289
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.3907
Final R [alle Daten]	0.1674
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.3525
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	3.54/-3.57

Verbindung: [(tmp)₆Ga₆O₆] (27)

Summenformel	C ₅₄ H ₁₀₈ Ga ₆ N ₆ O ₆ (27) AKS89
Molare Masse [g/mol]	1355.78
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.16 x 0.31 x 0.33
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 13.41(3), b = 13.74(3), c = 17.78(4) α = 83.03(3)°
V[Å ³]	3252.0(11)
Z	2
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.385
μ [mm ⁻¹]	2.497
F(000)	1416
2 Θ _{max} . [°]	48
Refl. gemessen	21153
Refl. unabhängig	9704
Refl. beobachtet	4523
R_{int}	0.0784
Indexbereich h	15→15
k	-15→15
l	-19→20
Daten/Parameter/Restraints	9704/673/0
GOOF	1.013
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0994
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.3318
Final R [alle Daten]	0.1783
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.2644
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	1.32/-1.67

H43B	2i	1	0.25000	0.24590	-0.07160	0.6390	H38A	2i	1	0.34240	0.47170	-0.02540	0.4980
H43C	2i	1	0.20370	0.34260	-0.04320	0.6390	H38B	2i	1	0.24570	0.42400	-0.05650	0.4980
C38	2i	1	0.319(5)	0.426(3)	-0.060(2)								

Atom	Anisotropic displacement parameters, in Å ²					
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ga6	0.0897(12)	0.0887(11)	0.0579(9)	-0.0005(9)	0.0204(8)	-0.0107(8)
Ga5	0.0907(12)	0.0618(10)	0.1124(14)	0.0204(8)	-0.0006(11)	0.0151(9)
Ga4	0.0635(10)	0.1096(14)	0.1054(14)	-0.0093(9)	-0.0163(10)	-0.0279(11)
O6	0.094(8)	0.124(10)	0.110(9)	0.006(7)	0.002(7)	-0.035(7)
O4	0.110(9)	0.123(10)	0.103(8)	0.005(8)	0.010(8)	-0.015(7)
N5	0.094(9)	0.073(8)	0.082(8)	0.037(7)	0.021(7)	0.008(6)
N4	0.062(7)	0.071(7)	0.079(7)	0.009(5)	-0.008(6)	-0.009(6)
O5	0.087(9)	0.146(12)	0.160(13)	0.019(8)	-0.004(9)	-0.009(10)
C41	0.108(12)	0.065(9)	0.072(9)	0.008(8)	-0.002(9)	0.007(7)
C28	0.051(7)	0.069(8)	0.097(10)	0.008(6)	-0.006(8)	-0.006(7)
N6	0.081(8)	0.078(7)	0.058(6)	-0.012(6)	0.003(6)	-0.020(5)
C34	0.109(15)	0.115(16)	0.17(2)	-0.038(13)	-0.020(15)	0.013(15)
C29	0.121(15)	0.112(14)	0.093(12)	0.014(11)	-0.038(11)	-0.009(10)
C37	0.078(10)	0.068(9)	0.100(11)	0.008(8)	-0.005(9)	0.001(8)
C31	0.156(19)	0.079(11)	0.110(14)	-0.017(12)	-0.033(14)	-0.008(10)
C32	0.09(1)	0.069(9)	0.078(9)	-0.006(7)	-0.019(8)	-0.009(7)
C39	0.27(3)	0.079(13)	0.125(17)	0.076(17)	0.02(2)	0.004(12)
C45	0.38(5)	0.21(3)	0.103(17)	-0.14(3)	0.05(2)	-0.069(19)
C35	0.15(2)	0.084(14)	0.33(4)	0.034(13)	-0.13(3)	-0.008(18)
C33	0.125(19)	0.29(4)	0.123(18)	0.11(2)	0.032(16)	0.02(2)
C36	0.21(3)	0.108(16)	0.16(2)	-0.029(17)	0.07(2)	0.039(15)
C30	0.16(2)	0.111(16)	0.141(18)	-0.015(15)	-0.060(17)	-0.010(14)
C40	0.51(8)	0.27(4)	0.20(3)	0.29(5)	0.17(4)	0.19(3)
C44	0.15(3)	0.59(9)	0.13(2)	-0.19(4)	-0.01(2)	0.12(4)
C46	0.094(11)	0.086(10)	0.062(8)	0.021(8)	0.002(8)	-0.011(7)
C50	0.087(11)	0.084(10)	0.069(9)	-0.015(8)	0.018(8)	-0.010(7)
C47	0.22(3)	0.16(2)	0.047(9)	-0.026(19)	0.025(13)	-0.011(10)
C51	0.128(18)	0.15(2)	0.20(2)	0.028(15)	-0.061(18)	-0.095(19)
C54	0.086(14)	0.28(3)	0.18(2)	-0.054(18)	0.023(15)	-0.13(2)
C49	0.15(2)	0.23(3)	0.113(17)	-0.07(2)	0.039(16)	0.003(19)
C48	0.13(2)	0.26(3)	0.086(14)	-0.02(2)	0.058(14)	-0.058(17)
C52	0.17(2)	0.081(13)	0.18(2)	0.010(13)	-0.048(19)	-0.041(14)
C53	0.070(12)	0.17(2)	0.19(2)	0.019(13)	0.014(14)	0.021(19)
C42	0.27(5)	0.56(8)	0.22(4)	0.27(5)	-0.14(4)	-0.29(5)
Ga1	0.0863(12)	0.0968(12)	0.0511(8)	0.0021(9)	0.0161(8)	-0.0079(8)
Ga2	0.0635(9)	0.0753(10)	0.0745(10)	-0.0138(7)	0.0017(8)	-0.0080(8)
Ga3	0.0820(11)	0.0499(8)	0.1037(13)	0.0104(7)	0.0112(10)	-0.0056(8)
O2	0.103(9)	0.112(9)	0.092(8)	-0.002(7)	-0.007(7)	-0.008(7)
O3	0.083(7)	0.101(8)	0.097(7)	0.013(6)	0.027(6)	0.008(6)
O1	0.143(11)	0.098(8)	0.066(6)	-0.004(7)	-0.004(7)	0.009(6)
N1	0.068(7)	0.069(7)	0.053(6)	0.004(5)	0.008(5)	0.003(5)
C23	0.060(8)	0.069(8)	0.095(10)	0.013(6)	0.005(8)	-0.014(7)
N2	0.069(7)	0.081(8)	0.077(7)	-0.013(6)	0.000(6)	-0.018(6)
N3	0.073(7)	0.031(5)	0.117(9)	0.002(5)	0.020(7)	-0.004(5)
C1	0.103(11)	0.062(8)	0.054(7)	0.016(7)	-0.009(8)	-0.005(6)
C14	0.068(9)	0.073(9)	0.110(12)	-0.013(7)	0.008(9)	0.007(8)
C7	0.113(14)	0.108(13)	0.072(10)	0.033(10)	0.005(10)	-0.002(9)
C2	0.117(14)	0.121(13)	0.040(7)	0.026(11)	-0.007(8)	-0.004(8)
C3	0.154(18)	0.113(14)	0.052(8)	0.017(12)	0.014(10)	-0.006(8)
C4	0.142(16)	0.079(10)	0.071(9)	0.009(10)	0.012(10)	-0.030(8)
C10	0.087(11)	0.073(9)	0.089(10)	-0.007(8)	-0.021(9)	-0.005(8)
C19	0.089(10)	0.061(8)	0.066(8)	-0.004(7)	0.009(8)	-0.009(6)
C18	0.126(18)	0.20(3)	0.098(14)	-0.039(17)	0.010(13)	0.001(15)
C27	0.110(15)	0.117(16)	0.135(17)	0.003(12)	0.001(13)	-0.029(13)
C17	0.075(12)	0.131(18)	0.22(3)	-0.002(12)	0.047(16)	0.013(17)
C5	0.062(8)	0.078(9)	0.062(8)	0.003(7)	0.012(7)	-0.009(7)
C21	0.16(2)	0.057(10)	0.22(3)	0.037(12)	-0.09(2)	-0.031(13)
C9	0.128(15)	0.082(11)	0.089(11)	0.015(10)	0.011(11)	-0.003(9)
C22	0.14(2)	0.089(15)	0.41(5)	0.024(14)	-0.14(3)	0.03(2)
C24	0.30(4)	0.113(17)	0.125(18)	-0.11(2)	-0.09(2)	0.034(14)
C26	0.061(12)	0.30(4)	0.15(2)	0.012(17)	0.017(14)	-0.03(2)
C13	0.092(13)	0.100(14)	0.17(2)	-0.012(11)	-0.006(14)	0.036(14)
C6	0.116(14)	0.087(11)	0.089(11)	-0.018(10)	0.001(10)	0.004(9)
C11	0.131(18)	0.095(14)	0.19(2)	-0.023(13)	-0.032(18)	-0.059(15)
C20	0.16(3)	0.035(10)	0.55(7)	0.011(12)	-0.09(4)	0.00(2)
C15	0.103(19)	0.49(6)	0.18(3)	-0.08(3)	0.063(19)	-0.21(4)
C12	0.107(17)	0.14(2)	0.19(3)	-0.049(15)	-0.015(17)	-0.017(18)
C25	0.27(4)	0.122(19)	0.31(4)	-0.10(2)	0.22(3)	-0.09(2)
C16	0.19(3)	0.142(19)	0.090(14)	0.014(18)	-0.020(15)	0.008(13)
C8	0.078(11)	0.128(15)	0.110(13)	0.001(10)	0.012(10)	-0.032(12)
C43	0.24(5)	0.34(6)	0.77(14)	-0.01(4)	0.26(7)	-0.35(8)
C38	0.80(11)	0.21(3)	0.19(3)	0.37(6)	0.24(5)	0.14(3)

Verbindung: [(tmp)₄Ga₄Se₄] (29)

Summenformel	C ₃₆ H ₇₂ Ga ₄ N ₄ Se ₄ (29) AKS99
Molare Masse [g/mol]	1155.7
Kristallsystem	tetragonal
Kristallgröße [mm ³]	0.27 x 0.32 x 0.23
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	I4 ₁ /a
Zelldimension [pm]	a = 16.74(2), b = 16.74(2), c = 16.59(3)
V[Å ³]	4652.5(13)
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.650
μ [mm ⁻¹]	5.449
F(000)	2304
2 Θ _{max} [°]	48
Refl. gemessen	14704
Refl. unabhängig	1835
Refl. beobachtet	1188
R _{int}	0.1430
Absorptionskorr.	numerisch
Min/max. transm.	0.3146/0.4426
Indexbereich h	-19→19
k	-19→19
l	-18→18
Daten/Parameter/Restraints	1835/113/0
GOOF	0.820
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0363
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0739
Final R [alle Daten]	0.0636
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0684
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.70/-0.66

Atomic parameters								
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Se1	16f	1			0.98233(3)	0.35970(3)	0.04515(3)	
Ga1	16f	1			1.09735(3)	0.26566(3)	0.05366(3)	
N1	16f	1			1.1861(2)	0.2889(2)	-0.0120(2)	
C1	16f	1			1.2098(3)	0.2298(3)	-0.0756(3)	
C2	16f	1			1.2710(4)	0.2673(3)	-0.1339(3)	
H2A	16f	1			1.29210	0.22490	-0.16960	0.0470
H2B	16f	1			1.24320	0.30680	-0.16830	0.0470
C3	16f	1			1.3406(3)	0.3082(4)	-0.0928(4)	
H3A	16f	1			1.37690	0.33200	-0.13340	0.0540

H3B	16f	1			1.37130	0.26930	-0.06030	0.0540
C4	16f	1			1.3060(3)	0.3733(3)	-0.0387(3)	
H4A	16f	1			1.27690	0.41240	-0.07250	0.0440
H4B	16f	1			1.35040	0.40190	-0.01180	0.0440
C5	16f	1			1.2489(3)	0.3406(3)	0.0260(3)	
C6	16f	1			1.1347(4)	0.2114(4)	-0.1273(4)	
H6A	16f	1			1.09560	0.18220	-0.09460	0.0770
H6B	16f	1			1.15010	0.17870	-0.17380	0.0770
H6C	16f	1			1.11110	0.26160	-0.14620	0.0770
C7	16f	1			1.2421(4)	0.1510(3)	-0.0412(4)	
H7A	16f	1			1.29310	0.16090	-0.01380	0.0770
H7B	16f	1			1.25030	0.11270	-0.08510	0.0770

H7C	16f	1			1.20360	0.12900	-0.00260	0.0770
C8	16f	1			1.2064(4)	0.4133(3)	0.0632(3)	
H8A	16f	1			1.17160	0.43800	0.02270	0.0570
H8B	16f	1			1.24620	0.45230	0.08120	0.0570
H8C	16f	1			1.17420	0.39600	0.10930	0.0570
C9	16f	1			1.2993(3)	0.2987(4)	0.0922(4)	
H9A	16f	1			1.26380	0.27670	0.13350	0.0690
H9B	16f	1			1.33560	0.33760	0.11700	0.0690
H9C	16f	1			1.33060	0.25540	0.06800	0.0690

Anisotropic displacement parameters, in Å ²						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Se1	0.0240(3)	0.0212(3)	0.0246(3)	-0.0005(2)	-0.0006(2)	0.0013(2)
Ga1	0.0205(3)	0.0218(3)	0.0238(3)	-0.0008(3)	0.0009(2)	-0.0009(3)
N1	0.021(2)	0.022(2)	0.029(2)	-0.001(2)	-0.0017(19)	-0.0006(19)

C1	0.039(4)	0.025(3)	0.036(3)	-0.001(3)	0.014(3)	-0.005(2)
C2	0.043(4)	0.035(3)	0.040(4)	-0.003(3)	0.019(3)	0.000(3)
C3	0.036(4)	0.046(4)	0.053(4)	-0.003(3)	0.019(3)	0.015(3)
C4	0.030(3)	0.037(3)	0.044(4)	-0.014(3)	0.003(3)	0.010(3)
C5	0.025(3)	0.031(3)	0.029(3)	-0.005(3)	0.000(2)	0.002(2)
C6	0.055(4)	0.059(4)	0.040(4)	-0.019(4)	0.010(3)	-0.021(3)

C7	0.065(5)	0.030(4)	0.059(4)	0.008(3)	0.032(4)	0.004(3)
C8	0.045(4)	0.034(3)	0.036(3)	-0.009(3)	0.000(3)	0.000(3)
C9	0.031(4)	0.060(4)	0.048(4)	-0.009(3)	-0.007(3)	0.008(3)

Verbindung: $[\{N(SiMe_3)dipp\}_4Ga_4Se_4]$ (**31**)

Summenformel	$C_{60}H_{104}Ga_4N_4Se_4Si_4$ (31) AKS103
Molare Masse [g/mol]	1588.55
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.24 x 0.07
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zelldimension	a = 1384.6(3), b = 3737.2(8), c = 1514.3(3), β =110.25(3)°
V[Å ³]	7351.47
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.435
μ [mm ⁻¹]	3.53
F(000)	3232.0
2 Θ _{max} . [°]	52
Refl.gemessen	42774
Refl. unabhängig	13716
Refl. beobachtet	7681
R_{int}	0.0710
Absorbtion korr.	numerisch
Min/max. transm.	0.3963/0.7393
Indexbereich <i>h</i>	-17→16
<i>k</i>	-46→46
<i>l</i>	-18→18
Daten/ Parameter/Restraints	13716/713/0
GOOF	0.788
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0372
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0748
Final R [alle Daten]	0.0832
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0915
min/max.Restelektronendichte [e/Å ³]	0.70/-0.91

H59A	4e	1	1.22480	0.20860	0.46300	0.0780
H59B	4e	1	1.25320	0.16800	0.44870	0.0780
H59C	4e	1	1.33990	0.19440	0.51350	0.0780

C60	4e	1	1.3004(4)	0.13222(16)	0.6480(4)	
H60A	4e	1	1.27990	0.12500	0.70120	0.0600
H60B	4e	1	1.37500	0.13590	0.66980	0.0600

H60C	4e	1	1.28120	0.11340	0.59990	0.0600
------	----	---	---------	---------	---------	--------

Anisotropic displacement parameters, in Å²

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Se1	0.0288(3)	0.0302(3)	0.0248(2)	0.0001(2)	0.0097(2)	0.0021(2)
Se2	0.0297(3)	0.0277(3)	0.0274(3)	-0.0010(2)	0.0076(2)	-0.0014(2)
Se3	0.0281(3)	0.0266(2)	0.0239(2)	0.0033(2)	0.0093(2)	-0.0010(2)
Se4	0.0297(3)	0.0301(3)	0.0220(2)	0.0069(2)	0.0069(2)	0.0017(2)
Ga1	0.0249(3)	0.0254(3)	0.0224(3)	0.0022(2)	0.0062(2)	0.0018(2)
Ga2	0.0293(3)	0.0278(3)	0.0213(3)	0.0034(2)	0.0085(2)	-0.0018(2)
Ga3	0.0240(3)	0.0284(3)	0.0236(3)	0.0008(2)	0.0053(2)	-0.0023(2)
Ga4	0.0304(3)	0.0269(3)	0.0229(3)	0.0029(2)	0.0112(2)	0.0031(2)
Si1	0.0384(9)	0.0345(8)	0.0421(9)	0.0103(7)	0.0127(7)	0.0036(7)
Si2	0.0561(10)	0.0417(9)	0.0207(7)	0.0082(8)	0.0136(7)	-0.0006(6)
Si3	0.0366(9)	0.0341(8)	0.0479(9)	-0.0036(7)	0.0107(8)	-0.0154(7)
Si4	0.0425(9)	0.0342(8)	0.0495(9)	-0.0015(7)	0.0269(8)	0.0028(7)
N1	0.024(2)	0.031(2)	0.027(2)	-	0.0067(18)	0.0042(17)
N2	0.040(3)	0.031(2)	0.022(2)	0.0041(19)	0.012(2)	-
N3	0.021(2)	0.037(2)	0.032(2)	0.0040(18)	0.0052(19)	0.0091(19)
N4	0.045(3)	0.025(2)	0.030(2)	0.004(2)	0.017(2)	0.0094(18)
C1	0.031(3)	0.037(3)	0.029(3)	0.005(2)	0.002(2)	0.002(2)
C2	0.044(3)	0.046(3)	0.032(3)	0.007(3)	0.004(3)	0.007(3)
C3	0.066(5)	0.113(6)	0.019(3)	-0.003(5)	0.007(3)	-0.001(3)
C4	0.071(6)	0.134(8)	0.047(5)	-0.015(6)	0.000(4)	-0.030(5)
C5	0.054(5)	0.086(6)	0.067(5)	-0.018(4)	-0.011(4)	-0.023(4)
C6	0.033(3)	0.050(4)	0.044(3)	-0.002(3)	-0.001(3)	0.000(3)
C7	0.056(4)	0.056(4)	0.030(3)	0.001(3)	0.019(3)	0.007(3)

C8	0.067(5)	0.077(5)	0.049(4)	-0.009(4)	0.028(4)	0.012(3)
C9	0.109(7)	0.063(5)	0.081(5)	0.006(5)	0.045(5)	0.025(4)
C10	0.034(3)	0.050(4)	0.065(4)	-0.006(3)	0.008(3)	0.006(3)
C11	0.054(4)	0.064(5)	0.111(6)	-0.023(4)	0.004(4)	0.011(4)
C12	0.058(5)	0.088(6)	0.101(6)	0.003(4)	0.025(5)	0.005(5)
C13	0.055(4)	0.055(4)	0.059(4)	0.011(3)	0.030(3)	-0.009(3)
C14	0.061(4)	0.066(5)	0.066(4)	0.033(4)	0.015(4)	0.016(4)
C15	0.066(4)	0.041(4)	0.064(4)	-0.011(3)	0.032(4)	-0.004(3)
C16	0.054(4)	0.033(3)	0.023(3)	0.010(3)	0.016(3)	-0.003(2)
C17	0.057(4)	0.039(3)	0.025(3)	0.007(3)	0.016(3)	-0.005(2)
C18	0.081(5)	0.028(3)	0.043(3)	0.001(3)	0.024(3)	-0.001(3)
C19	0.083(5)	0.044(4)	0.046(4)	0.026(4)	0.016(4)	0.006(3)
C20	0.058(4)	0.065(5)	0.037(3)	0.031(4)	0.013(3)	0.005(3)
C21	0.041(3)	0.052(4)	0.025(3)	0.014(3)	0.010(3)	0.006(2)
C22	0.050(4)	0.044(3)	0.035(3)	-0.002(3)	0.015(3)	-0.002(3)
C23	0.080(5)	0.098(6)	0.063(5)	-0.017(5)	0.018(4)	-0.035(4)
C24	0.067(5)	0.061(4)	0.058(4)	-0.007(4)	0.015(4)	-0.002(3)
C25	0.041(4)	0.074(5)	0.040(3)	0.008(3)	0.012(3)	0.014(3)
C26	0.046(4)	0.083(5)	0.060(4)	-0.006(4)	0.002(4)	0.007(4)
C27	0.061(5)	0.142(8)	0.069(5)	0.004(5)	0.036(4)	0.012(5)
C28	0.134(7)	0.056(4)	0.034(3)	0.017(4)	0.040(4)	-0.002(3)
C29	0.059(4)	0.065(4)	0.039(3)	0.005(3)	0.024(3)	0.013(3)
C30	0.058(4)	0.058(4)	0.037(3)	0.002(3)	0.004(3)	0.008(3)
C31	0.027(3)	0.046(3)	0.038(3)	0.003(2)	-0.001(3)	-0.017(3)
C32	0.041(3)	0.054(4)	0.039(3)	0.009(3)	0.002(3)	-0.010(3)
C33	0.039(4)	0.079(5)	0.055(4)	0.022(4)	-0.006(3)	-0.013(4)
C34	0.035(4)	0.091(6)	0.076(5)	0.028(4)	0.002(4)	-0.018(4)
C35	0.030(3)	0.078(5)	0.067(4)	0.007(3)	0.006(3)	-0.024(4)

C36	0.030(3)	0.049(4)	0.052(4)	-0.004(3)	0.010(3)	-0.019(3)
C37	0.060(4)	0.084(5)	0.035(3)	0.023(4)	0.004(3)	0.005(3)
C38	0.096(6)	0.095(6)	0.049(4)	0.012(5)	0.008(4)	0.023(4)
C39	0.084(6)	0.111(7)	0.047(4)	0.039(5)	0.014(4)	-0.006(4)
C40	0.034(3)	0.068(4)	0.043(3)	-0.009(3)	0.017(3)	-0.012(3)
C41	0.060(4)	0.092(6)	0.052(4)	0.009(4)	0.019(4)	-0.014(4)
C42	0.065(5)	0.103(6)	0.067(5)	-0.023(5)	0.023(4)	0.002(4)
C43	0.056(4)	0.071(5)	0.110(6)	-0.024(4)	0.021(4)	-0.049(5)
C44	0.106(6)	0.054(4)	0.069(5)	0.026(4)	0.032(5)	0.005(4)
C45	0.051(4)	0.047(4)	0.059(4)	0.004(3)	0.022(3)	-0.019(3)
C46	0.050(3)	0.034(3)	0.033(3)	0.009(3)	0.023(3)	0.010(2)
C47	0.070(4)	0.042(3)	0.031(3)	0.018(3)	0.029(3)	0.011(2)
C48	0.100(6)	0.052(4)	0.042(4)	0.039(4)	0.028(4)	0.018(3)
C49	0.111(7)	0.079(5)	0.041(4)	0.043(5)	0.019(4)	0.023(4)
C50	0.109(6)	0.063(4)	0.024(3)	0.020(4)	0.022(4)	0.005(3)
C51	0.065(4)	0.039(3)	0.031(3)	0.014(3)	0.024(3)	0.003(2)
C52	0.063(4)	0.039(3)	0.042(3)	0.024(3)	0.027(3)	0.010(3)
C53	0.074(5)	0.040(4)	0.063(4)	0.019(3)	0.035(4)	0.009(3)
C54	0.095(6)	0.040(4)	0.081(5)	0.010(4)	0.037(5)	0.008(3)
C55	0.079(5)	0.048(4)	0.030(3)	0.012(3)	0.024(3)	-0.002(3)
C56	0.086(5)	0.049(4)	0.050(4)	0.000(4)	0.030(4)	0.000(3)
C57	0.112(6)	0.056(4)	0.066(5)	0.005(4)	0.060(5)	-0.010(3)
C58	0.054(4)	0.046(4)	0.061(4)	-0.010(3)	0.027(3)	-0.005(3)
C59	0.075(5)	0.064(5)	0.071(5)	-0.015(4)	0.045(4)	0.010(4)
C60	0.038(3)	0.049(4)	0.068(4)	0.002(3)	0.026(3)	0.000(3)

Verbindung: $[\text{Li}(\text{THF})_3]^+[\text{Ga}_{13}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6]^-$ (**34**)

Summenformel	$\text{C}_{77}\text{H}_{202}\text{Ga}_{13}\text{LiO}_4\text{Si}_{24}$ (34) AKS101
Molare Masse [g/mol]	2779.85
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.34 x 0.31 x 0.09
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	I 2/a
Zelldimension [pm]	a = 2465.1(5), b = 4278.2(9), c = 2682.0(5), $\beta = 97.44(3)^\circ$
V[Å ³]	28045.95
Z	8
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.317
μ [mm ⁻¹]	2.69
F(000)	11504.0
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	36
Refl. gemessen	10178
Refl. unabhängig	3281
Refl. beobachtet	3281
R_{int}	0.2364
Absorptionskorr.	numerisch
Min/max. transm.	0.4567/0.7883
Indexbereich <i>h</i>	-21→21
<i>k</i>	-37→37
<i>l</i>	-23→23
Daten/Parameter/Restraints	10178/1127/0
GOOF	0.468
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0400
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0651
Final R [alle Daten]	0.1458
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0946
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.37/-0.37

Atom	Ox.	Wyck	Site	S.O.F	Atomic parameters			U [Å ²]	H5C		H20B		H20C		H21A		H21B		H21C		H22A		H22B		H23A		H23B		H23C		H24A		H24B		H24C		H25A		H25B		H25C		H26A		H26B		H26C		H27A		H27B		H27C		H28A		H28B		H28C		H29A		H29B		H29C		H30A		H30B		H30C		H31A		H31B		H31C		H32A		H32B		H32C		H33A		H33B		H33C		H34A		H34B		H34C		H35A		H35B																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
					x/a	y/b	z/c		0.24740	0.06650	0.10290	0.1350	-0.20140	0.10150	0.08920	0.1710	-0.23570	0.07000	0.09230	0.1710	-0.1771(6)	0.0226(4)	0.0224(7)	-0.18900	0.02920	-0.01230	0.1920	-0.20790	0.01320	0.03660	0.1920	-0.14740	0.00730	0.02290	0.1920	-0.1316(7)	0.0086(4)	0.2499(7)	-0.15830	-0.00600	0.26100	0.1780	-0.11920	0.02310	0.27720	0.1780	-0.10020	-0.00320	0.24070	0.1780	-0.2208(6)	0.0086(4)	0.1534(7)	-0.24900	0.00300	0.17440	0.1560	-0.20490	-0.01050	0.14120	0.1560	-0.23720	0.02110	0.12480	0.1560	-0.2041(5)	0.0668(4)	0.2138(7)	-0.02390	0.06000	0.22200	0.1410	-0.18290	0.07590	0.24380	0.1410	-0.0954(6)	-0.0336(3)	0.1231(7)	-0.07390	-0.05230	0.11770	0.1380	-0.12470	-0.03120	0.09500	0.1380	-0.11130	-0.03580	0.15450	0.1380	0.0051(6)	-0.0048(4)	0.1783(7)	0.01600	-0.02690	0.17890	0.1630	-0.00780	0.00060	0.21030	0.1630	0.03650	0.00830	0.17330	0.1630	-0.0199(5)	0.0021(4)	0.0669(6)	-0.00490	-0.01860	0.06090	0.1460	0.13934(14)	0.21326(10)	0.35564(18)	H12C	8f	1	0.05370	0.22200	0.09140	0.1870	0.1720	0.1870	H27B	8f	1	0.00940	0.01770	0.06890	0.1460	0.10683(16)	0.22566(12)	0.43106(19)	H13	8f	1	-0.1560(6)	0.2305(4)	0.1851(7)	-0.04830	0.00740	0.03920	0.1460	0.13850(17)	0.25624(11)	0.30255(19)	H13A	8f	1	-0.18960	0.23170	0.20090	0.1520	0.1520	C28	8f	1	0.1035(7)	0.1902(4)	0.4712(7)	Si16	8f	1	0.22678(16)	0.19197(12)	0.3679(2)	H13B	8f	1	-0.14520	0.25160	0.17590	0.1520	0.1520	H28A	8f	1	0.08160	0.19480	0.49830	0.1910	0.09971(16)	0.04054(11)	0.38842(18)	H13C	8f	1	-0.12680	0.22120	0.20870	0.1520	0.1480	H28B	8f	1	0.14060	0.18420	0.48580	0.1910	0.1063(2)	0.06328(13)	0.4681(2)	C14	8f	1	-0.2114(5)	0.2305(4)	0.0812(6)	H28C	8f	1	0.08660	0.17300	0.45070	0.1910	0.18369(18)	0.02370(13)	0.3710(2)	H14A	8f	1	-0.24150	0.23980	0.09670	0.1280	0.1280	C29	8f	1	0.0401(6)	0.2438(5)	0.4206(8)	Si20	8f	1	0.0372(2)	-0.00083(14)	0.3853(2)	H14B	8f	1	-0.22630	0.21720	0.05300	0.1280	0.44970	0.2280	0.15368(13)	0.13674(10)	0.37780(16)	H14C	8f	1	-0.18910	0.24710	0.06900	0.1280	0.39040	0.2280	0.11828(17)	0.16637(14)	0.4471(2)	C15	8f	1	-0.2088(5)	0.1713(4)	0.1413(6)	H29C	8f	1	0.04430	0.26640	0.41600	0.2280	0.22720(17)	0.16318(12)	0.3325(2)	H15A	8f	1	-0.24130	0.17790	0.15610	0.1260	0.3294(6)	Si24	8f	1	-0.18391(17)	0.08859(11)	0.4045(2)	H15B	8f	1	-0.18660	0.15740	0.16460	0.1260	0.30870	0.1240	C1	8f	1	0.1105(7)	0.1663(4)	0.0280(7)	H15C	8f	1	-0.22020	0.16030	0.10960	0.1260	0.32950	0.1240	0.11370	0.18840	0.01910	0.1750	C16	8f	1	-0.1142(7)	0.2163(4)	-0.0234(7)	H30C	8f	1	0.18440	0.29140	0.36380	0.1240	0.07280	0.16180	0.03360	0.1750	H16A	8f	1	-0.12900	0.21040	-0.05780	0.1750	0.4688(6)	H1C	8f	1	0.12030	0.15320	0.00060	0.1750	H16B	8f	1	-0.07890	0.22680	-0.02360	0.1750	0.50370	0.1500	0.1547(5)	0.1906(3)	0.1300(6)	H16C	8f	1	-0.13980	0.23050	-0.00980	0.1750	0.45460	0.1500	0.15920	0.21040	0.11240	0.1190	C17	8f	1	-0.0491(5)	0.1601(4)	-0.0071(6)	H31C	8f	1	0.19250	0.24690	0.46770	0.1500	0.18420	0.18840	0.15790	0.1190	H17A	8f	1	-0.06250	0.15070	-0.03970	0.1520	0.2954(7)	H2C	8f	1	0.11940	0.19060	0.14310	0.1190	H17B	8f	1	-0.03450	0.14370	0.01640	0.1520	0.28220	0.1490	C3	8f	1	0.2287(5)	0.1571(4)	0.0692(7)	H17C	8f	1	-0.02010	0.17520	-0.01140	0.1520	0.32820	0.1490	H3A	8f	1	0.23530	0.17610	0.05050	0.1720	C18	8f	1	-0.1674(5)	0.1557(4)	0.0059(7)	H32C	8f	1	0.04450	0.26340	0.27210	0.1490	H3B	8f	1	0.23330	0.13880	0.04830	0.1720	H18A	8f	1	-0.16960	0.14600	-0.02730	0.1540	C33	8f	1	0.1534(6)	0.2464(4)	0.2397(6)	H3C	8f	1	0.25470	0.15610	0.10000	0.1720	H18B	8f	1	-0.19960	0.16900	0.00730	0.1540	0.26560	0.1440	C4	8f	1	0.2398(5)	0.1231(4)	0.2151(6)	H18C	8f	1	-0.16630	0.13940	0.03170	0.1540	H33B	8f	1	0.12190	0.23550	0.22140	0.1440	H4A	8f	1	0.26830	0.11410	0.23980	0.1510	C19	8f	1	-0.1063(5)	0.0798(5)	0.0225(7)	H33C	8f	1	0.18560	0.23280	0.24220	0.1440	H4B	8f	1	0.21100	0.13220	0.23260	0.1510	H19A	8f	1	-0.12820	0.08710	-0.00840	0.1720	C34	8f	1	0.2774(5)	0.2195(4)	0.4000(8)	H4C	8f	1	0.25580	0.13940	0.19590	0.1510	H19B	8f	1	-0.07750	0.06580	0.01400	0.1720	H34A	8f	1	0.31430	0.21110	0.39970	0.1780	C5	8f	1	0.2638(4)	0.0799(4)	0.1304(6)	H19C	8f	1	-0.08960	0.09780	0.04120	0.1720	H34B	8f	1	0.27040	0.22240	0.43490	0.1780	H5A	8f	1	0.29310	0.06850	0.15090	0.1350	C20	8f	1	-0.2129(5)	0.0820(4)	0.0719(8)	H34C	8f	1	0.27430	0.23970	0.38260	0.1780	H5B	8f	1	0.27890	0.09870	0.11650	0.1350	H20A	8f	1	-0.23400	0.08680	0.03920	0.1710

Si10	0.068(3)	0.126(5)	0.077(5)	-0.008(3)	-0.003(3)	-0.012(4)	C19	0.06(1)	0.19(2)	0.094(17)	-0.005(12)	0.011(10)	0.018(16)	C52	0.141(15)	0.125(18)	0.13(2)	-0.026(13)	0.067(14)	-0.005(16)
Si11	0.073(3)	0.078(4)	0.099(5)	-0.017(3)	0.013(3)	-0.018(4)	C20	0.069(11)	0.086(14)	0.18(2)	-0.01(1)	-0.022(12)	-0.028(14)	C53	0.19(2)	0.15(2)	0.14(2)	0.048(16)	-0.023(17)	0.101(18)
Si12	0.072(3)	0.082(4)	0.099(5)	0.001(3)	0.005(3)	-0.019(4)	C21	0.107(13)	0.113(16)	0.14(2)	-0.023(11)	-0.056(13)	-0.079(14)	C54	0.110(11)	0.075(13)	0.108(16)	-0.019(10)	0.066(11)	0.021(11)
Si13	0.042(2)	0.064(3)	0.058(4)	-0.019(2)	-0.004(2)	-0.014(3)	C22	0.145(15)	0.138(18)	0.070(16)	-0.022(13)	0.001(13)	0.033(14)	Li1	0.088(19)	0.16(4)	0.28(5)	0.00(2)	0.11(2)	-0.07(4)
Si14	0.068(3)	0.082(4)	0.059(4)	-0.002(3)	0.005(3)	-0.008(3)	C23	0.090(11)	0.059(13)	0.16(2)	-0.039(10)	0.008(12)	-0.019(13)	O1	0.053(7)	0.125(12)	0.29(2)	-0.002(8)	0.061(9)	0.006(13)
Si15	0.077(3)	0.070(4)	0.067(4)	-0.020(3)	0.011(3)	-0.017(3)	C24	0.037(8)	0.122(16)	0.123(18)	-0.008(9)	0.014(9)	-0.024(13)	C55	0.060(11)	0.14(2)	0.17(2)	-0.036(13)	-0.006(12)	0.002(18)
Si16	0.047(3)	0.084(4)	0.143(6)	-0.003(3)	0.005(3)	-0.024(4)	C25	0.114(12)	0.053(12)	0.117(18)	-0.033(10)	0.048(11)	-0.042(11)	C56	0.062(11)	0.16(2)	0.17(2)	0.004(13)	0.009(13)	-0.016(19)
Si17	0.073(3)	0.057(3)	0.049(4)	0.015(2)	-0.002(2)	0.016(3)	C26	0.080(11)	0.118(16)	0.116(18)	0.035(10)	-0.029(11)	0.003(14)	C57	0.130(15)	0.074(15)	0.113(19)	0.002(12)	0.039(13)	0.008(13)
Si18	0.129(4)	0.087(4)	0.045(4)	0.015(3)	0.013(3)	0.019(3)	C27	0.06(1)	0.159(18)	0.074(15)	0.005(11)	0.018(10)	-0.030(14)	C58	0.17(2)	0.10(2)	0.77(8)	0.056(19)	0.25(3)	0.04(3)
Si19	0.080(3)	0.102(4)	0.074(4)	0.026(3)	0.000(3)	-0.001(4)	C28	0.221(18)	0.094(15)	0.084(17)	-0.072(14)	0.082(14)	-0.051(13)	O2	0.153(11)	0.184(14)	0.083(11)	-0.022(11)	0.010(9)	-0.022(12)
Si20	0.117(4)	0.095(5)	0.101(6)	-0.021(3)	-0.005(4)	0.034(4)	C29	0.100(13)	0.24(3)	0.11(2)	0.073(15)	-0.012(13)	0.010(18)	C59	0.136(19)	0.32(4)	0.29(4)	-0.01(2)	0.13(2)	-0.03(4)
Si21	0.038(2)	0.056(3)	0.048(3)	-0.004(2)	0.013(2)	-0.002(3)	C30	0.100(11)	0.086(13)	0.060(14)	-0.046(10)	0.004(10)	-0.002(11)	C60	0.33(4)	0.22(3)	0.058(19)	0.00(3)	0.06(2)	-0.03(2)
Si22	0.067(3)	0.138(5)	0.083(5)	-0.034(3)	0.031(3)	-0.053(4)	C31	0.126(13)	0.107(15)	0.062(15)	-0.004(12)	-0.008(11)	-0.019(12)	C61	0.027(10)	0.38(4)	0.28(3)	0.009(17)	-0.051(16)	-0.11(4)
Si23	0.066(3)	0.097(4)	0.086(4)	0.032(3)	0.029(3)	0.017(4)	C32	0.049(9)	0.109(15)	0.134(19)	-0.014(9)	-0.011(10)	0.027(14)	C62	0.139(16)	0.21(3)	0.19(3)	-0.065(18)	0.088(17)	0.02(2)
Si24	0.085(3)	0.066(4)	0.080(4)	-0.017(3)	0.034(3)	-0.005(3)	C33	0.139(13)	0.063(12)	0.095(17)	-0.069(10)	0.050(11)	-0.022(11)	O3	0.159(11)	0.178(14)	0.26(2)	0.013(11)	0.095(12)	-0.148(14)
C1	0.180(16)	0.080(15)	0.084(17)	0.011(13)	-0.003(14)	-0.008(13)	C34	0.067(11)	0.102(16)	0.18(2)	-0.028(10)	-0.008(12)	-0.021(15)	C63	0.18(2)	0.41(4)	0.65(7)	0.24(2)	-0.21(3)	-0.36(4)
C2	0.068(10)	0.072(13)	0.099(16)	0.001(9)	0.017(10)	-0.020(11)	C35	0.047(11)	0.28(3)	0.54(5)	0.044(14)	-0.019(18)	0.28(3)	C64	0.068(13)	0.13(2)	0.44(5)	0.069(14)	-0.03(2)	-0.03(3)
C3	0.120(12)	0.078(14)	0.16(2)	-0.051(10)	0.077(12)	-0.047(13)	C36	0.065(11)	0.32(3)	0.18(3)	0.004(15)	0.051(13)	-0.12(2)	C65	0.20(3)	0.18(3)	0.17(3)	0.02(2)	0.01(2)	0.01(2)
C4	0.068(9)	0.138(16)	0.085(14)	-0.020(11)	-0.030(9)	-0.056(14)	C37	0.43(3)	0.17(2)	0.10(2)	-0.16(2)	0.15(2)	-0.055(17)	C66	0.61(5)	0.25(3)	0.16(3)	0.35(3)	0.12(3)	0.04(3)
C5	0.035(8)	0.125(15)	0.114(17)	0.019(9)	0.029(9)	0.012(13)	C38	0.214(19)	0.22(2)	0.10(2)	0.129(18)	0.062(15)	0.056(18)	O4	0.136(9)	0.102(11)	0.127(13)	0.001(9)	0.004(9)	-0.010(11)
C6	0.094(11)	0.105(14)	0.080(15)	0.057(10)	0.039(10)	0.027(12)	C39	0.167(16)	0.110(17)	0.071(17)	0.034(13)	0.018(13)	-0.024(14)	C67	0.25(3)	0.11(2)	0.22(4)	0.02(2)	-0.04(3)	-0.04(2)
C7	0.086(10)	0.090(13)	0.105(16)	-0.028(10)	0.058(10)	-0.047(12)	C40	0.185(17)	0.128(18)	0.100(19)	0.097(14)	-0.015(15)	0.004(15)	C68	0.20(2)	0.31(5)	0.18(3)	-0.07(3)	-0.08(2)	0.05(3)
C8	0.067(9)	0.065(12)	0.088(15)	0.031(9)	0.002(9)	0.013(11)	C41	0.058(11)	0.28(3)	0.11(2)	-0.026(14)	0.000(11)	-0.028(19)	C69	0.30(4)	0.23(3)	0.39(6)	0.11(3)	-0.08(4)	0.17(4)
C9	0.084(10)	0.071(12)	0.097(16)	0.040(9)	-0.01(1)	0.004(11)	C42	0.119(14)	0.142(19)	0.11(2)	-0.007(13)	-0.013(13)	0.007(16)	C70	0.47(6)	0.27(4)	0.36(6)	-0.07(4)	-0.14(5)	0.24(4)
C10	0.107(12)	0.093(14)	0.084(16)	-0.037(11)	-0.018(11)	0.021(12)	C43	0.33(3)	0.071(16)	0.16(3)	-0.052(18)	-0.06(2)	0.071(16)	C77	0.077(12)	0.14(2)	0.106(18)	-0.013(13)	0.017(11)	0.003(16)
C11	0.094(11)	0.046(11)	0.080(14)	-0.001(9)	-0.037(10)	0.009(10)	C44	0.170(18)	0.15(2)	0.095(19)	-0.063(15)	-0.040(15)	0.023(16)	C72	0.107(16)	0.35(4)	0.13(2)	-0.09(2)	-0.004(16)	-0.08(3)
C12	0.079(11)	0.132(18)	0.17(2)	-0.022(11)	0.039(13)	0.016(16)	C45	0.146(17)	0.16(2)	0.24(3)	-0.046(15)	0.068(18)	0.09(2)	C71	0.089(15)	0.13(2)	0.29(4)	0.025(15)	0.065(19)	0.03(3)
C13	0.088(11)	0.125(16)	0.091(17)	0.038(11)	0.009(11)	0.034(14)	C46	0.078(10)	0.159(18)	0.088(16)	-0.026(11)	0.05(1)	-0.028(14)	C73	0.32(4)	1.6(2)	0.10(3)	-0.49(7)	-0.04(3)	-0.03(7)
C14	0.061(10)	0.079(13)	0.103(16)	0.002(9)	-0.04(1)	0.005(11)	C47	0.087(12)	0.28(3)	0.13(2)	0.032(14)	-0.025(12)	-0.157(19)	C74	0.126(15)	0.16(2)	0.21(3)	-0.043(16)	0.080(16)	0.02(2)
C15	0.063(9)	0.090(13)	0.101(16)	-0.006(9)	0.015(9)	0.017(12)	C48	0.38(3)	0.15(2)	0.20(3)	-0.18(2)	0.16(2)	-0.091(19)	C76	0.19(3)	0.41(5)	0.26(4)	-0.12(3)	-0.09(2)	0.23(4)
C16	0.151(15)	0.130(18)	0.063(15)	0.024(13)	-0.014(12)	0.040(14)	C49	0.129(14)	0.21(2)	0.25(3)	0.082(14)	0.101(16)	0.18(2)	C75	0.141(18)	0.08(2)	0.63(7)	-0.065(17)	0.22(3)	-0.02(3)
C17	0.104(12)	0.136(18)	0.066(15)	-0.016(12)	0.022(10)	-0.008(13)	C50	0.104(12)	0.21(2)	0.108(18)	0.051(15)	-0.044(12)	-0.072(18)							
C18	0.068(10)	0.101(14)	0.128(18)	-0.01(1)	-0.034(11)	-0.013(13)	C51	0.045(8)	0.096(14)	0.104(16)	0.012(9)	0.019(9)	-0.009(12)							

Verbindung: $[\text{Ga}\{\text{(NdippCMe)}_2\text{CH}\}\text{Co}(\text{CO})_3\text{Ga}\{\text{(NdippCMe)}_2\text{CH}\}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**36**)

Summenformel	$\text{C}_{77}\text{H}_{106}\text{Co}_2\text{Ga}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$ (36) AKS108
Molare Masse [g/mol]	1504.96
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.18 x 0.37
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 1293.5(3), b = 1474.2(3), c = 22.460(5) $\alpha = 84.05(3)^\circ$, $\beta = 75.18(3)^\circ$, $\gamma = 68.19(3)^\circ$
V[Å ³]	3843.9(13)
Z	2
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.300
μ [mm ⁻¹]	1.175
F(000)	1584
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	42
Refl. gemessen	17011
Refl. unabhängig	7815
Refl. beobachtet	3872
R_{int}	0.0948
Indexbereich <i>h</i>	-12→12
<i>k</i>	-14→14
<i>l</i>	-22→22
Daten/Parameter/Restraints	7815/876/0
GOOF	0.847
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0652
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1452
Final R [alle Daten]	0.1238
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1606
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	1.05/-0.74

Verbindung: [Li(THF)₃HGa(OH){(NdippCMe)₂CH}]⁺[Ga₃{Si(SiMe₃)₃}(SiMe₃)₃]⁻ (**37**)

Summenformel	C ₈₀ H ₁₇₅ Ga ₄ LiN ₂ O ₄ Si ₁₆ (37) AKS17
Molare Masse [g/mol]	1964.48
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.18 x 0.23 x 0.04
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 15.14(3), b = 19.10(4), c = 20.91(4), α = 89.83(3) $^\circ$, β = 75.98(3) $^\circ$, γ = 85.05(3) $^\circ$
V[Å ³]	5844(2)
Z	2
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.116
μ [mm ⁻¹]	1.114
F(000)	2104
2 Θ _{max} .[$^\circ$]	48
Refl. gemessen	17373
Refl. unabhängig	6727
Refl. beobachtet	6727
R_{int}	0.1038
Indexbereich <i>h</i>	-16 \rightarrow 16
<i>k</i>	-21 \rightarrow 21
<i>l</i>	-23 \rightarrow 23
Daten/Parameter/Restraints	17373/1031/0
GOOF	0.651
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0451
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0950
Final R [alle Daten]	0.1391
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0779
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.70/-0.44

C34	0.081(8)	0.059(5)	0.103(7)	-0.021(5)	-0.048(6)	0.006(5)	C51	0.031(5)	0.057(5)	0.025(4)	0.004(4)	0.007(3)	-0.001(3)	C68	0.140(12)	0.055(6)	0.109(9)	-0.025(7)	-0.015(8)	-0.007(6)
C35	0.123(10)	0.076(6)	0.054(5)	0.006(6)	-0.032(6)	-0.018(4)	C52	0.049(6)	0.057(5)	0.050(5)	0.012(4)	0.002(4)	0.017(4)	C69	0.215(16)	0.063(7)	0.103(9)	-0.078(8)	0.015(9)	-0.024(6)
C36	0.090(8)	0.052(5)	0.081(6)	-0.025(5)	-0.034(5)	-0.017(4)	C53	0.038(6)	0.060(5)	0.073(6)	-0.003(4)	-0.012(4)	-0.001(4)	C70	0.110(13)	0.124(10)	0.133(10)	-0.052(9)	-0.068(9)	0.036(8)
C37	0.018(5)	0.033(4)	0.024(4)	0.001(3)	-0.003(3)	0.000(3)	C54	0.039(6)	0.045(4)	0.028(4)	-0.004(4)	-0.015(4)	0.004(3)	C71	0.104(18)	0.36(3)	0.28(3)	0.046(18)	-0.106(19)	0.05(2)
C38	0.032(5)	0.023(3)	0.033(4)	-0.006(3)	-0.007(3)	0.002(3)	C55	0.061(7)	0.050(5)	0.025(4)	-0.019(4)	-0.019(4)	0.005(3)	C72	0.104(19)	0.32(3)	0.27(3)	0.021(17)	-0.049(19)	-0.02(2)
C39	0.033(5)	0.032(4)	0.028(4)	0.004(3)	-0.008(3)	0.000(3)	C56	0.099(9)	0.059(5)	0.036(5)	-0.025(5)	-0.022(5)	0.010(4)	C73	0.051(10)	0.175(12)	0.140(11)	0.013(9)	-0.013(8)	-0.005(9)
C40	0.051(6)	0.031(4)	0.036(4)	-0.007(3)	-0.004(4)	0.015(3)	C57	0.105(10)	0.083(7)	0.046(6)	-0.005(6)	-0.041(6)	0.024(5)	C74	0.076(9)	0.114(8)	0.060(6)	0.016(6)	0.006(5)	0.040(5)
C41	0.071(7)	0.032(4)	0.036(4)	-0.003(4)	-0.017(4)	-0.009(3)	C58	0.083(8)	0.068(6)	0.061(6)	0.007(5)	-0.045(6)	0.004(5)	C75	0.064(9)	0.195(12)	0.142(10)	0.045(9)	0.027(8)	0.106(9)
C42	0.034(5)	0.028(4)	0.026(4)	-0.019(3)	-0.005(3)	0.006(3)	C59	0.064(7)	0.045(4)	0.040(4)	-0.003(4)	-0.032(4)	-0.003(3)	C76	0.118(10)	0.056(5)	0.052(5)	-0.017(6)	-0.016(6)	0.020(4)
C43	0.038(5)	0.035(4)	0.021(3)	-0.007(3)	-0.009(3)	0.003(3)	C60	0.059(7)	0.070(6)	0.026(4)	-0.008(5)	-0.003(4)	0.001(4)	C77	0.067(8)	0.096(7)	0.064(6)	-0.039(5)	-0.003(5)	0.032(5)
C44	0.044(6)	0.044(4)	0.025(4)	-0.015(4)	-0.009(3)	0.001(3)	C61	0.067(8)	0.088(6)	0.046(5)	-0.015(5)	-0.003(5)	-0.002(4)	C78	0.10(3)	0.15(3)	0.030(16)	0.02(2)	0.027(14)	-0.042(17)
C45	0.064(7)	0.048(4)	0.016(4)	-0.016(4)	-0.009(4)	0.002(3)	C62	0.091(8)	0.073(6)	0.050(5)	-0.012(5)	0.007(5)	-0.006(4)	C79	0.072(11)	0.199(14)	0.070(9)	0.061(10)	-0.051(7)	-0.062(9)
C46	0.056(6)	0.042(4)	0.024(4)	-0.006(4)	0.005(4)	0.000(3)	C63	0.045(6)	0.071(6)	0.044(5)	0.016(5)	-0.027(4)	-0.007(4)	C80	0.04(2)	0.24(4)	0.09(2)	-0.05(2)	0.048(17)	-0.08(2)
C47	0.033(5)	0.035(4)	0.022(4)	-0.004(3)	0.005(3)	0.006(3)	C64	0.093(9)	0.064(6)	0.129(9)	-0.003(6)	-0.011(7)	-0.030(6)	C81	0.047(19)	0.108(19)	0.062(18)	0.007(14)	-0.022(13)	0.001(13)
C48	0.051(6)	0.036(4)	0.024(4)	-0.006(4)	-0.015(3)	0.006(3)	C65	0.071(8)	0.067(6)	0.082(6)	-0.007(5)	-0.004(5)	-0.011(5)	C82	0.27(5)	0.11(2)	0.008(11)	0.05(3)	-0.01(2)	-0.013(12)
C49	0.038(6)	0.067(5)	0.044(4)	-0.005(4)	-0.013(4)	0.013(4)	C66	0.105(10)	0.093(7)	0.053(6)	-0.052(6)	0.003(6)	-0.007(5)							
C50	0.059(7)	0.058(5)	0.052(5)	0.007(4)	-0.029(4)	0.000(4)	C67	0.111(11)	0.077(7)	0.111(9)	-0.011(7)	0.006(7)	-0.028(7)							

Verbindung: [HGa(OEt){(NdippCMe)2CH}] (38a), [MeGa(OEt){(NdippCMe)2CH}] (38b),
 [MeGa(I){(NdippCMe)2CH}] (38c)

Summenformel	C ₆₂ H _{93.50} Ga ₂ I _{0.50} N ₄ O _{1.50} (38a-c) AKS102
Molare Masse [g/mol]	1121.8
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	0.41 x 0.32 x 0.05
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zelldimension [pm]	a = 17.097(3), b = 18.905(4), c = 19.158(4) β = 102.02(3)°
V[Å ³]	6056(2)
Z	4
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.230
μ [mm ⁻¹]	1.186
F(000)	2376
2 Θ _{max} . [°]	45
Refl. gemessen	31989
Refl. unabhängig	7608
Refl. beobachtet	3627
R_{int}	0.1213
Absorptionskorr.	numerisch
Min/max. transm.	0.7151/0.9371
Indexbereich <i>h</i>	-17→18
<i>k</i>	-20→20
<i>l</i>	-20→20
Daten/Parameter/Restraints	7608/675/8
GOOF	0.704
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0472
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1008
Final R [alle Daten]	0.1069
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1152
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.80/-0.56

Anisotropic displacement parameters, in Å ²																					
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	C15	0.072(6)	0.061(5)	0.050(4)	0.007(4)	0.019(4)	0.002(4)	C110	0.062(5)	0.054(5)	0.044(4)	0.006(4)	0.004(4)	-0.007(4)	
I	0.0630(9)	0.0879(9)	0.0685(8)	0.0157(7)	0.0189(7)	0.0096(7)	C16	0.126(9)	0.138(9)	0.062(6)	0.011(7)	0.000(6)	0.012(6)	C111	0.048(5)	0.046(5)	0.034(4)	0.004(3)	-0.002(3)	-0.008(3)	
Ga1	0.0363(5)	0.0307(4)	0.0507(4)	0.0005(4)	0.0004(3)	-0.0007(4)	C17	0.091(8)	0.089(7)	0.098(7)	-0.012(5)	0.035(6)	0.016(5)	C112	0.052(5)	0.055(5)	0.043(4)	-0.007(4)	0.014(4)	0.010(3)	
Ga2	0.0304(4)	0.0472(5)	0.0339(4)	-0.0035(4)	0.0044(3)	-0.0003(3)	C18	0.036(4)	0.022(4)	0.051(4)	0.004(3)	-0.001(4)	0.003(3)	C113	0.084(7)	0.077(6)	0.099(6)	-0.035(5)	0.040(5)	0.005(5)	
N2	0.037(3)	0.025(3)	0.057(3)	0.002(3)	0.001(3)	0.003(3)	C19	0.032(4)	0.034(4)	0.059(4)	0.009(3)	0.002(4)	0.006(3)	C114	0.109(8)	0.068(6)	0.065(5)	0.012(5)	0.013(5)	0.020(4)	
N102	0.029(3)	0.033(3)	0.037(3)	-0.003(2)	0.009(2)	-0.003(2)	C20	0.054(5)	0.039(4)	0.066(5)	0.003(4)	-0.006(4)	-0.012(4)	C115	0.075(6)	0.033(4)	0.053(4)	-0.005(4)	0.014(4)	-0.006(3)	
N101	0.030(4)	0.030(3)	0.037(3)	-0.003(2)	0.014(3)	-0.002(2)	C21	0.050(5)	0.035(4)	0.070(5)	-0.013(4)	-0.007(4)	-0.001(4)	C116	0.080(7)	0.056(6)	0.127(8)	0.008(5)	0.022(6)	0.014(5)	
O1	0.078(4)	0.024(3)	0.075(3)	-0.002(3)	-0.003(3)	-0.002(2)	C22	0.049(5)	0.032(4)	0.071(5)	-0.011(3)	0.005(4)	0.006(4)	C117	0.091(7)	0.052(5)	0.101(6)	0.019(5)	0.003(5)	0.021(5)	
O101	0.000(5)	0.115(10)	0.121(9)	0.034(6)	0.001(6)	0.009(7)	C23	0.045(5)	0.028(4)	0.063(5)	-0.007(3)	0.004(4)	0.006(3)	C118	0.030(4)	0.055(5)	0.030(4)	-0.002(3)	0.010(3)	-0.002(3)	
N1	0.034(3)	0.024(3)	0.049(3)	-0.001(2)	0.006(3)	0.000(2)	C24	0.040(5)	0.052(5)	0.060(4)	0.002(4)	0.014(4)	-0.005(4)	C119	0.037(4)	0.075(6)	0.038(4)	-0.008(4)	0.011(3)	-0.011(4)	
C1	0.032(4)	0.041(4)	0.051(4)	0.001(3)	0.005(3)	-0.002(3)	C25	0.081(7)	0.082(7)	0.109(7)	0.012(5)	0.041(6)	0.001(5)	C120	0.049(5)	0.103(7)	0.042(5)	-0.007(5)	0.007(4)	-0.015(5)	
C2	0.034(4)	0.045(5)	0.073(5)	0.013(3)	0.003(4)	-0.005(4)	C26	0.056(6)	0.098(7)	0.101(6)	-0.005(5)	0.016(5)	0.040(5)	C121	0.039(5)	0.140(9)	0.034(4)	0.005(5)	-0.001(4)	0.011(6)	
C3	0.042(5)	0.027(4)	0.066(4)	0.010(3)	0.004(4)	0.001(3)	C27	0.054(6)	0.049(5)	0.065(5)	-0.010(4)	0.011(4)	0.010(4)	C122	0.053(5)	0.089(6)	0.043(4)	0.016(4)	0.015(4)	0.027(4)	
C4	0.037(5)	0.049(5)	0.082(5)	-0.001(3)	-0.011(4)	-0.012(4)	C28	0.068(6)	0.077(6)	0.083(6)	-0.018(5)	0.021(5)	0.002(5)	C123	0.044(5)	0.058(5)	0.043(4)	0.002(4)	0.018(3)	0.011(4)	
C5	0.052(5)	0.043(5)	0.087(5)	0.015(4)	-0.009(4)	-0.002(4)	C29	0.117(8)	0.088(7)	0.064(5)	0.000(6)	0.015(5)	0.024(5)	C124	0.067(6)	0.047(5)	0.060(5)	-0.017(4)	0.017(4)	-0.021(4)	
C6	0.028(4)	0.030(4)	0.049(4)	-0.006(3)	-0.001(3)	-0.008(3)	C30	0.023(4)	0.099(7)	0.056(4)	0.005(4)	-0.001(4)	-0.024(4)	C125	0.108(8)	0.073(6)	0.095(6)	-0.006(5)	0.028(6)	-0.034(5)	
C7	0.041(5)	0.036(4)	0.079(5)	-0.010(3)	0.014(4)	0.001(4)	C31	0.060(6)	0.063(6)	0.125(7)	0.007(4)	0.012(5)	-0.018(5)	C126	0.088(8)	0.095(8)	0.137(8)	-0.050(6)	0.030(7)	-0.016(6)	
C8	0.064(6)	0.024(4)	0.102(7)	-0.004(4)	0.008(5)	0.007(4)	C101	0.027(4)	0.030(4)	0.042(4)	-0.004(3)	0.005(3)	-0.002(3)	C127	0.071(6)	0.048(5)	0.055(4)	0.002(4)	0.024(4)	0.017(4)	
C9	0.065(6)	0.041(5)	0.109(7)	-0.002(4)	0.020(6)	-0.015(5)	C102	0.035(4)	0.026(4)	0.050(4)	0.006(3)	-0.001(3)	-0.003(3)	C128	0.100(8)	0.054(5)	0.126(7)	0.015(5)	0.063(6)	0.012(5)	
C10	0.053(5)	0.066(6)	0.074(5)	-0.006(4)	0.010(4)	-0.023(5)	C103	0.035(4)	0.019(3)	0.049(4)	-0.004(3)	0.015(3)	-0.007(3)	C129	0.080(7)	0.054(5)	0.121(7)	0.014(5)	0.000(6)	-0.003(5)	
C11	0.040(5)	0.042(4)	0.048(4)	0.005(3)	0.000(4)	-0.005(3)	C104	0.038(4)	0.061(5)	0.044(4)	0.002(3)	-0.007(3)	-0.001(3)	C130	0.28(4)	0.28(4)	0.086(17)	0.05(3)	-0.06(2)	-0.13(2)	
C12	0.070(6)	0.049(5)	0.082(6)	-0.017(4)	0.025(5)	0.012(4)	C105	0.039(4)	0.055(5)	0.055(4)	0.011(4)	0.017(3)	-0.001(4)	C131	0.020(7)	0.079(8)	0.084(8)	0.031(6)	0.002(6)	0.013(7)	
C13	0.15(1)	0.090(7)	0.088(7)	-0.005(7)	0.034(7)	0.025(6)	C106	0.030(4)	0.046(4)	0.034(4)	-0.002(3)	-0.004(3)	0.001(3)	C132	0.134(9)	0.082(6)	0.051(5)	0.007(6)	0.020(5)	-0.002(4)	
C14	0.093(8)	0.083(7)	0.152(9)	-0.030(6)	0.056(7)	0.008(6)	C107	0.030(4)	0.051(4)	0.033(4)	0.001(3)	0.001(3)	-0.001(3)								
							C108	0.040(5)	0.078(6)	0.032(4)	0.000(4)	0.004(3)	0.000(4)								
							C109	0.049(5)	0.085(6)	0.050(5)	0.021(4)	0.008(4)	-0.018(5)								

Verbindung: [HGa(SnPh3){(NdippCMe)2CH}] (**39a**), [IGa(SnPh3){(NdippCMe)2CH}] (**39b**)

Summenformel	Sn ₂ Ga ₂ IH ₁₂₉ N ₄ C ₁₀₈ (39a,b) AKS104
Molare Masse [g/mol]	1986.87
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm ³]	0.37x0.14x0.13
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimension [pm]	a = 10.903(2), b = 2.154(2), c = 20.730(4) α = 97.53(3)°, β = 102.22(3)°, γ = 10.09(3)°
V[Å ³]	2458.8(8)
Z	1
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.342
μ [mm ⁻¹]	1.41
F(000)	1020.0
2 Θ _{max.} [°]	48
Refl. gemessen	16021
Refl. unabhängig	7360
Refl. beobachtet	4400
R_{int}	0.0733
Absorptionskorr.	numerisch
Min/max. transm.	0.7314/0.8590
Indexbereich h	-12 \rightarrow 12
k	-12 \rightarrow 13
l	-23 \rightarrow 23
Daten/Parameter/Restraints	7360/546/0
GOOF	0.865
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0507
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0896
Final R [alle Daten]	0.0967
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.0976
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.74/-0.66

C39	0.03546	0.08436	0.04798	0.01039	0.00060	0.00656
C40	0.04484	0.09721	0.05969	0.03211	0.00310	-0.00172
C41	0.03482	0.07244	0.04232	0.02274	0.00062	-0.00214
C42	0.03307	0.03890	0.02984	0.01735	0.01343	0.01680
C43	0.04186	0.06430	0.03015	0.01825	0.00199	0.02080
C44	0.06248	0.07610	0.04014	0.03345	0.01529	0.03922

C45	0.07188	0.05137	0.05453	0.02995	0.03780	0.03286
C46	0.04509	0.03913	0.04854	0.00758	0.01944	0.00506
C47	0.03870	0.04599	0.02708	0.01714	0.00347	0.01019
C48	0.09988	0.07726	0.02527	-0.00191	-0.00935	-0.01045
C49	0.05911	0.10663	0.04443	0.00964	0.00631	-0.02433
C50	0.09614	0.12517	0.06667	0.06416	-0.00343	-0.01828

C51	0.08819	0.09395	0.07879	0.04435	0.01985	0.00327
C52	0.05827	0.10645	0.04842	0.01435	0.01243	-0.01296
C53	0.05318	0.06416	0.04201	0.00314	0.00283	-0.00650
C54	0.17297	0.11687	0.05976	-0.01807	0.02097	0.01743

Verbindung: $[\text{Li}(\text{THF}_4)]^+[\text{Ga}\{\text{I}_2\text{GaN}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SiMe}_3)\}]^-$

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{GaI}_2\text{LiN}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ AKS60
Molare Masse [g/mol]	947.48
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm^3]	-
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo $\text{K}\alpha$ 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Zelldimension [pm]	$a = 16.853(3)$, $b = 13.926(3)$, $c = 19.086(4)$ $\beta = 91.17(3)^\circ$
$V[\text{Å}^3]$	4478.4(16)
Z	4
$\rho(\text{calcd.})[\text{g}/\text{cm}^3]$	1.405
$\mu[\text{mm}^{-1}]$	2.079
$F(000)$	1912
$2\Theta_{\text{max.}}[^\circ]$	48
Refl. gemessen	28162
Refl. unabhängig	7019
Refl. beobachtet	4371
R_{int}	0.0697
Indexbereich h	19→19
k	-15→15
l	-21→21
Daten/Parameter/Restraints	7019/421/0
GOOF	0.921
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0437
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.1191
Final R [alle Daten]	0.0778
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1069
max/min Restelektronendichte [$\text{e}/\text{Å}^3$]	1.979/-1.969

Verbindung: Ga[N(4-*t*BuC₆H₄)(SiMe₃)₃]₃

Summenformel	C ₃₄ H ₆₀ Gal ₂ LiN ₂ O ₄ Si ₂ AKS62a
Molare Masse [g/mol]	974.58
Kristallsystem	monoklin
Kristallgröße [mm ³]	-
Temp.[K]	200
Wellenlänge	Mo K α 0.71073 Å (Graphit Monocromator)
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimension [pm]	a = 22.098(4), b = 10.985(2), c = 20.677(4) β = 117.75(3)
V[Å ³]	4442.2(15)
Z	3
ρ (calcd.)[g/cm ³]	1.093
μ [mm ⁻¹]	0.727
F(000)	1576
2 Θ _{max} [°]	40
Refl. gemessen	18677
Refl. unabhängig	4455
Refl. beobachtet	3580
R_{int}	0.0490
Indexbereich <i>h</i>	-22→22
<i>k</i>	-10→10
<i>l</i>	-20→20
Daten/Parameter/Restraints	4455/448/0
GOOF	1.018
Final R [$I > 2s(I)$]	0.0379
Final $w R_2$ [$I > 2s(I)$]	0.0985
Final R [alle Daten]	0.0475
Final $w R_2$ [alle Daten]	0.1019
max/min Restelektronendichte [e/Å ³]	0.510/-0.265

Atomic parameters								
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ga1	4e	1			0.27246(2)	0.44277(3)	0.31757(2)	
Si1	4e	1			0.31905(6)	0.33312(10)	0.47773(6)	
Si2	4e	1			0.33913(6)	0.70871(9)	0.36705(6)	
Si3	4e	1			0.21097(7)	0.20930(9)	0.21153(6)	
N1	4e	1			0.32930(15)	0.3490(2)	0.39868(16)	
N2	4e	1			0.26873(15)	0.6116(3)	0.32124(16)	
N3	4e	1			0.22149(15)	0.3663(2)	0.22895(15)	
C1	4e	1			0.2783(2)	0.1869(4)	0.4833(3)	
H1A	4e	1			0.30570	0.11830	0.48110	0.0960
H1B	4e	1			0.23210	0.18180	0.44220	0.0960
H1C	4e	1			0.27590	0.18390	0.52940	0.0960
C2	4e	1			0.2592(3)	0.4567(4)	0.4742(3)	
H2A	4e	1			0.27770	0.53590	0.47040	0.1130
H2B	4e	1			0.25410	0.45440	0.51880	0.1130
H2C	4e	1			0.21450	0.44440	0.43160	0.1130
C3	4e	1			0.4027(2)	0.3499(4)	0.5614(2)	
H3A	4e	1			0.43450	0.28760	0.56160	0.0970
H3B	4e	1			0.39610	0.34030	0.60480	0.0970
H3C	4e	1			0.42160	0.43090	0.56190	0.0970
C4	4e	1			0.38226(18)	0.2908(3)	0.38944(19)	
C5	4e	1			0.40854(19)	0.3436(3)	0.3467(2)	
H5A	4e	1			0.39210	0.42150	0.32590	0.0470
C6	4e	1			0.4577(2)	0.2875(3)	0.3331(2)	
H6A	4e	1			0.47320	0.32700	0.30270	0.0520
C7	4e	1			0.48528(19)	0.1731(3)	0.3636(2)	
C8	4e	1			0.4606(2)	0.1217(3)	0.4080(2)	
H8A	4e	1			0.47860	0.04560	0.43050	0.0480
C9	4e	1			0.4104(2)	0.1773(3)	0.4209(2)	
H9A	4e	1			0.39500	0.13790	0.45140	0.0480
C10	4e	1			0.5382(2)	0.1133(3)	0.3452(2)	
C11	4e	1			0.5996(2)	0.1994(4)	0.3670(3)	
H11A	4e	1			0.62110	0.21440	0.41980	0.0970
H11B	4e	1			0.58390	0.27670	0.34080	0.0970
H11C	4e	1			0.63300	0.16190	0.35430	0.0970
C12	4e	1			0.5053(3)	0.0888(4)	0.2624(2)	
H12A	4e	1			0.49040	0.16600	0.23580	0.0980
H12B	4e	1			0.46580	0.03500	0.24810	0.0980
H12C	4e	1			0.53890	0.04990	0.25060	0.0980
C13	4e	1			0.5642(3)	-0.0078(4)	0.3859(3)	
H13A	4e	1			0.58140	0.00540	0.43850	0.1110
H13B	4e	1			0.60110	-0.03920	0.37700	0.1110
H13C	4e	1			0.52660	-0.06670	0.36830	0.1110
C14	4e	1			0.3759(3)	0.7622(5)	0.3071(3)	
H14A	4e	1			0.34330	0.81680	0.26960	0.1350
H14B	4e	1			0.38500	0.69200	0.28370	0.1350
H14C	4e	1			0.41870	0.80600	0.33670	0.1350
C15	4e	1			0.3130(2)	0.8431(4)	0.4026(3)	
H15A	4e	1			0.27800	0.88910	0.36170	0.0920
H15B	4e	1			0.35280	0.89520	0.43010	0.0920
H15C	4e	1			0.29430	0.81580	0.43490	0.0920
C16	4e	1			0.4088(2)	0.6286(4)	0.4470(3)	
H16A	4e	1			0.39160	0.60270	0.48080	0.1030
H16B	4e	1			0.44760	0.68410	0.47220	0.1030
H16C	4e	1			0.42380	0.55720	0.42980	0.1030
C17	4e	1			0.20272(19)	0.6627(3)	0.2762(2)	
C18	4e	1			0.1907(2)	0.7561(3)	0.2259(2)	
H18A	4e	1			0.22790	0.78640	0.21960	0.0660

C19	4e	1		0.1268(2)	0.8056(3)	0.1850(3)	
H19A	4e	1		0.12170	0.86980	0.15210	0.0750
C20	4e	1		0.0695(2)	0.7657(3)	0.1900(2)	
C21	4e	1		0.0808(2)	0.6713(4)	0.2394(2)	
H21A	4e	1		0.04320	0.64030	0.24460	0.0590
C22	4e	1		0.1452(2)	0.6212(3)	0.2811(2)	
H22A	4e	1		0.15020	0.55680	0.31390	0.0530
C23	4e	1		-0.0014(2)	0.8206(4)	0.1452(3)	
C24	4e	1	0.5	-0.0017(5)	0.9130(8)	0.0832(7)	
H24A	4e	1	0.5	0.01120	0.86820	0.05050	0.1070
H24B	4e	1	0.5	0.03110	0.97900	0.10700	0.1070
H24C	4e	1	0.5	-0.04760	0.94730	0.05480	0.1070
C25	4e	1	0.5	-0.0533(6)	0.7264(8)	0.1012(6)	0.052(3)
H25D	4e	1	0.5	-0.03600	0.67770	0.07370	0.0780
H25E	4e	1	0.5	-0.09600	0.76660	0.06720	0.0780
H25F	4e	1	0.5	-0.06200	0.67320	0.13410	0.0780
C24A	4e	1	0.5	-0.0369(11)	0.771(4)	0.0777(9)	
H24D	4e	1	0.5	-0.04060	0.83040	0.04070	0.6000
H24E	4e	1	0.5	-0.08280	0.74830	0.06970	0.6000
H24F	4e	1	0.5	-0.01300	0.69830	0.07400	0.6000
C25A	4e	1	0.5	-0.0492(10)	0.7949(18)	0.1887(11)	0.160(7)
H25D	4e	1	0.5	-0.01930	0.79210	0.24160	0.2410
H25E	4e	1	0.5	-0.07330	0.71710	0.17240	0.2410
H25F	4e	1	0.5	-0.08260	0.86070	0.17730	0.2410
C26	4e	1	0.5	-0.0160(7)	0.8997(17)	0.1945(7)	
H26A	4e	1	0.5	0.02020	0.96080	0.21690	0.1920
H26B	4e	1	0.5	-0.01790	0.84990	0.23290	0.1920
H26C	4e	1	0.5	-0.06010	0.94070	0.16630	0.1920
C26A	4e	1	0.5	-0.0015(17)	0.946(3)	0.160(2)	0.250(17)
H26D	4e	1	0.5	0.02520	0.99050	0.14090	0.3750
H26E	4e	1	0.5	0.01880	0.95870	0.21300	0.3750
H26F	4e	1	0.5	-0.04870	0.97650	0.13670	0.3750
C27	4e	1		0.1389(3)	0.1791(4)	0.1208(3)	
H27A	4e	1		0.09610	0.20300	0.12060	0.1370
H27B	4e	1		0.13740	0.09210	0.10970	0.1370
H27C	4e	1		0.14480	0.22610	0.08390	0.1370
C28	4e	1		0.2876(3)	0.1442(5)	0.2044(4)	
H28A	4e	1		0.32800	0.14630	0.25250	0.1820
H28B	4e	1		0.29630	0.19300	0.16990	0.1820
H28C	4e	1		0.27800	0.05990	0.18700	0.1820
C29	4e	1		0.2047(4)	0.1306(4)	0.2853(3)	
H29A	4e	1		0.16310	0.15650	0.28710	0.1720
H29B	4e	1		0.24480	0.15010	0.33180	0.1720
H29C	4e	1		0.20300	0.04260	0.27690	0.1720
C30	4e	1		0.19775(19)	0.4440(3)	0.16468(19)	
C31	4e	1		0.2418(2)	0.4861(3)	0.1389(2)	
H31A	4e	1		0.28900	0.46610	0.16460	0.0510
C32	4e	1		0.2177(2)	0.5577(4)	0.0757(2)	
H32A	4e	1		0.24910	0.58530	0.05950	0.0570
C33	4e	1		0.1493(2)	0.5897(3)	0.0359(2)	
C34	4e	1		0.10585(19)	0.5478(3)	0.0629(2)	
H34A	4e	1		0.05870	0.56820	0.03760	0.0450
C35	4e	1		0.1294(2)	0.4768(3)	0.1259(2)	
H35A	4e	1		0.09820	0.45040	0.14250	0.0450
C36	4e	1		0.1255(2)	0.6673(4)	-0.0339(2)	
C37	4e	1		0.1623(3)	0.7890(4)	-0.0139(3)	
H37A	4e	1		0.14990	0.83280	0.01960	0.1540
H37B	4e	1		0.14900	0.83750	-0.05830	0.1540
H37C	4e	1		0.21190	0.77530	0.01000	0.1540

C38	4e	1	0.0491(3)	0.6882(5)	-0.0717(3)	
H38A	4e	1	0.03610	0.73160	-0.03860	0.1340
H38B	4e	1	0.02540	0.60970	-0.08510	0.1340
H38C	4e	1	0.03630	0.73700	-0.11590	0.1340
C39	4e	1	0.1428(3)	0.5993(5)	-0.0898(3)	
H39A	4e	1	0.12860	0.64940	-0.13370	0.1230
H39B	4e	1	0.11860	0.52130	-0.10310	0.1230
H39C	4e	1	0.19220	0.58480	-0.06760	0.1230

Anisotropic displacement parameters, in Å²

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ga1	0.0311(3)	0.0258(2)	0.0317(3)	0.00339(16)	0.0069(2)	0.00086(16)
Si1	0.0478(8)	0.0508(7)	0.0348(7)	0.0161(5)	0.0161(6)	0.0075(5)
Si2	0.0356(7)	0.0355(6)	0.0491(7)	-0.0038(5)	0.0146(6)	-0.0093(5)
Si3	0.0665(9)	0.0273(6)	0.0379(7)	-0.0018(5)	0.0037(7)	-0.0007(5)
N1	0.0324(19)	0.0314(16)	0.0327(19)	0.0066(13)	0.0091(17)	0.0003(13)
N2	0.030(2)	0.0257(16)	0.041(2)	0.0032(13)	0.0036(18)	-0.0029(13)
N3	0.039(2)	0.0275(16)	0.0285(18)	0.0025(14)	0.0056(17)	0.0029(13)
C1	0.053(3)	0.081(3)	0.058(3)	0.013(2)	0.027(3)	0.026(2)
C2	0.090(4)	0.082(3)	0.070(3)	0.039(3)	0.051(3)	0.017(3)
C3	0.077(4)	0.065(3)	0.034(3)	0.007(2)	0.011(3)	0.000(2)
C4	0.029(2)	0.034(2)	0.027(2)	0.0032(17)	0.006(2)	0.0001(16)
C5	0.038(3)	0.0275(19)	0.043(2)	0.0090(17)	0.012(2)	0.0089(17)
C6	0.044(3)	0.039(2)	0.044(3)	0.0054(19)	0.018(2)	0.0111(18)
C7	0.035(3)	0.039(2)	0.030(2)	0.0069(18)	0.007(2)	0.0062(17)
C8	0.044(3)	0.032(2)	0.038(2)	0.0167(18)	0.014(2)	0.0102(17)
C9	0.047(3)	0.035(2)	0.036(2)	0.0068(18)	0.018(2)	0.0089(17)
C10	0.040(3)	0.051(2)	0.037(3)	0.018(2)	0.016(2)	0.0057(19)
C11	0.047(3)	0.088(3)	0.056(3)	0.009(2)	0.022(3)	-0.001(2)
C12	0.068(3)	0.075(3)	0.051(3)	0.019(3)	0.025(3)	-0.005(2)
C13	0.081(4)	0.066(3)	0.091(4)	0.043(3)	0.053(3)	0.029(3)
C14	0.062(4)	0.125(5)	0.089(4)	-0.028(3)	0.041(4)	-0.017(3)
C15	0.058(3)	0.045(2)	0.066(3)	0.001(2)	0.016(3)	-0.019(2)
C16	0.041(3)	0.048(3)	0.081(4)	-0.003(2)	-0.002(3)	-0.015(2)
C17	0.032(3)	0.0242(19)	0.045(3)	0.0008(17)	0.006(2)	-0.0064(18)
C18	0.043(3)	0.034(2)	0.071(3)	-0.005(2)	0.013(3)	0.010(2)
C19	0.047(3)	0.032(2)	0.071(3)	0.003(2)	-0.003(3)	0.014(2)
C20	0.039(3)	0.032(2)	0.060(3)	0.009(2)	0.000(3)	-0.009(2)
C21	0.036(3)	0.052(3)	0.054(3)	0.004(2)	0.018(3)	-0.006(2)
C22	0.049(3)	0.039(2)	0.043(3)	0.004(2)	0.020(3)	0.0011(18)
C23	0.045(3)	0.052(3)	0.079(4)	0.020(2)	0.001(3)	-0.004(2)
C24	0.032(6)	0.041(5)	0.083(9)	0.007(4)	-0.023(6)	0.034(5)
C24A	0.123(19)	0.93(8)	0.043(10)	0.32(3)	-0.049(12)	-0.12(3)
C26	0.061(9)	0.195(16)	0.055(7)	0.123(10)	-0.034(7)	-0.049(9)
C27	0.103(5)	0.039(3)	0.066(4)	-0.012(3)	-0.016(3)	-0.012(2)
C28	0.107(5)	0.071(4)	0.151(6)	0.012(3)	0.031(5)	-0.052(4)
C29	0.189(7)	0.049(3)	0.082(4)	-0.043(4)	0.043(5)	0.001(3)
C30	0.033(3)	0.0252(18)	0.031(2)	0.0000(17)	0.010(2)	0.0002(16)
C31	0.027(2)	0.048(2)	0.041(3)	0.0068(18)	0.006(2)	0.0088(19)
C32	0.036(3)	0.060(2)	0.046(3)	-0.006(2)	0.017(2)	0.013(2)
C33	0.037(3)	0.038(2)	0.037(2)	-0.0028(18)	0.010(2)	0.0076(17)
C34	0.026(2)	0.040(2)	0.036(2)	0.0024(17)	0.006(2)	0.0082(18)
C35	0.033(3)	0.036(2)	0.040(3)	-0.0048(17)	0.015(2)	0.0015(18)
C36	0.044(3)	0.057(3)	0.047(3)	0.000(2)	0.011(3)	0.024(2)
C37	0.116(5)	0.068(3)	0.089(4)	-0.027(3)	0.019(4)	0.036(3)
C38	0.061(4)	0.119(4)	0.071(4)	0.022(3)	0.016(3)	0.059(3)
C39	0.089(4)	0.103(4)	0.056(3)	0.011(3)	0.035(3)	0.029(3)

