

Untersuchungen zur Chemie von Übergangsmetall-Gallyl-Verbindungen

INAUGURAL – DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Tobias Oliver Adamczyk
aus München

2008

Untersuchungen zur Chemie von Übergangsmetall-Gallyl-Verbindungen

INAUGURAL – DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Tobias Oliver Adamczyk
aus München

2008

Tag der mündlichen Prüfung: *30. Januar 2009*

Untersuchungen zur Chemie von Übergangsmetall-Gallyl-Verbindungen

Gutachter:

Prof. Dr. Gerald Linti

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

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

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

Heidelberg, den 05. Dezember 2008

Tobias Adamczyk

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2005 bis Dezember 2008, am Institut für Anorganische Chemie der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gerald Linti.

Meinen Eltern

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Gerald Linti gilt mein besonderer Dank. Nachdem ich einige Jahre abseits der Chemie tätig war, hat er mir ermöglicht meine Dissertation unter seiner Leitung anzufertigen. Dafür und für seine Anregungen und Unterstützung mein ganz herzliches Dankeschön! Bei Problemen mit den Rechnungen und beim Lösen der Kristallstrukturen hat er sich stets spontan die Zeit genommen, um den Problemen auf den Grund zu gehen. Ich denke es ist nicht zu Letzt auch sein Verdienst, dass in unserem Arbeitskreis ein so gutes Betriebsklima herrschte.

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

Philipp Butzug, der guten Seele des AKs, möchte ich für seine Einsatzbereitschaft danken. Neben Bestellungen, Reparaturen und Destillation der Lösungsmittel, schuf er die Voraussetzungen für ein produktives und angenehmes Arbeiten. Darüber hinaus möchte ich ihm für die Messungen der kristallographischen Datensätze und die interessanten Gespräche und lustigen Abende danken! Thomas Zessin hat fast im Alleingang die gesamte Arbeit Korrektur gelesen und war über das normale Maß hinaus hilfsbereit und wenn Hilfestellung erforderlich, stets zur Stelle! Abgesehen davon, hat auch der kollegiale Umgang und die netten Gespräche mit Annekathrin Seifert, Kirill Monakhov und Ovidiu Feier-lova für die gute Atmosphäre im Arbeitskreis gesorgt.

Da der Arbeitskreis „Comba“ zu groß ist um sämtliche Leute namentlich zu erwähnen, muss ich doch hinzufügen, dass ich neben vielen informativen Gesprächen, auch schöne Abende und gesanglich untermauerte Schiausflüge miterleben durfte! Abendliche Gesprächszirkel mit Stefan Helmle, Christoph Busche, Dr. Marion Kerscher, Prof. Peter Comba, Steffen Wunderlich, Nina Dovalil, Christina Haaf und Sebastian Wiesner – der mir die blühenden Landschaften und Bergbauschächte um Leipzig näher brachte – werden mir mit Sicherheit im Gedächtnis bleiben!

Meinem Münchner Freundeskreis, darunter Sandkasten- und Studiengefährten wie Chrisi, Jochen, Harry, Olli, Mike, Dani, Kelly und Tim, möchte ich für Ihre Besuche

und aufmunternden Telefonate danken. Besonderer Dank geht an Franziska und Marco, die auch in nicht so angenehmen Zeiten immer parat standen!

Den Reiseantritt nach Heidelberg hat mit Sicherheit Jacqueline Kettinger mit zu verantworten und ich freue mich über den nach wie vor herzlichen Kontakt!

Bei meinen Eltern möchte ich mich auf diesem Weg dafür bedanken, dass sie mir immer wenn nötig, mit Rat und Tat zur Seite standen und ich jederzeit auf ihre Unterstützung zählen konnte!

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

Abkürzungen und Symbole

Bu	Butyl	M	Übergangsmetall
ca.	circa	Me	Methyl
Cp	η^5 -cyclopentadienyl	mg	Milligramm
d	Dublett	mmol	Millimol
E	Erdmetall	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
EI	Elektron Impact	Ph	Phenyl
Et	Ethyl	pm	Picometer
eV	Elektronen Volt	R	Organylgruppe
FAB	Fast Atom Bombardement	RT	Raumtemperatur
Fp	$\text{FeCp}(\text{CO})_2$	s	stark (IR Spektroskopie) Singulett (NMR Spektroskopie)
Gl.	Gleichung	t	Triplett
h	Stunden	THF	Tetrahydrofuran
Hypersilyl	tris(trimethylsilyl)silyl	tmp	2,2,6,6-tetramethylpiperidin
IR	Infrarot	X	Halogen
L	Ligand	δ	chemische Verschiebung
m	medium (IR Spektroskopie) Multiplett (NMR Spektroskopie)	$^\circ$	Grad (Temperatur / Winkel)

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	2
Überblick über besprochene Strukturen	3
1. Einleitung	6
1.1 Strukturtypen	7
1.1.1 Strukturtypen mit einem Erdmetallzentrum	8
1.1.2 Strukturtypen mit terminalen ER-Fragmenten	9
1.1.3 Heteroleptische und μ -verbrückte Strukturtypen mit ER- und ER ₂ -Fragmenten	11
1.2 Subvalente Galliumverbindungen	16
1.2.1 Gallium (I) Verbindungen	16
1.2.2 Digallane	20
1.3 Synthesewege	24
1.3.1 Insertionsreaktionen	24
1.3.2 Substitutionsreaktionen	25
1.3.3 Salzeliminierung	25
1.4 Reaktivität	26
1.5 Zielsetzung und Aufgabenstellung	27
1.6 Literatur	28
2. Umsetzungen mit Ga₂Cl₄ x 2 Dioxan	32
2.1 Einleitung	32
2.2 Umsetzung des Galliumdichlorids mit Carbonylferrat	32
2.3 Umsetzung des Galliumdichlorids mit Na₂WO₄ x 2 H₂O	33
2.4 Spektroskopische Untersuchungen	34
2.4.1 IR-Spektroskopische Charakterisierung	34
2.4.2 Massenspektroskopische Charakterisierung	35
2.5 Kristallstrukturanalyse	36
2.5.1 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 2.4	36
2.5.2 Quantenchemische Berechnungen an 2.4R	39
2.5.3 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 2.6	41
2.6 Literatur	46
3. Umsetzungen mit [Ga(μ-Cl){Si(SiMe₃)₃]}₄	48
3.1 Einleitung	48
3.2 Synthese des [Ga(μ-Cl){Si(SiMe₃)₃]}₄	49
3.3 Umsetzungen von [Ga(μ-Cl){Si(SiMe₃)₃]}₄ mit Carbonylmetallaten	50
3.3.1 Umsetzungen von [Ga(μ -Cl){Si(SiMe ₃) ₃]} ₄ mit Carbonylferrat	50
3.3.2 Umsetzungen von [Ga(μ -Cl){Si(SiMe ₃) ₃]} ₄ mit Carbonylcobalt	51
3.4 Quantenchemische Rechnungen	52
3.4.1 Quantenchemische Berechnung an 3.6R	53
3.4.2 Quantenchemische Berechnung an 3.7R	54
3.5 Umsetzungen mit [FeCp(CO)₂]₂	55

3.6 Umsetzung mit Alkinen	56
3.7 Spektroskopische Untersuchungen	59
3.7.1 IR-spektroskopische Charakterisierung	59
3.7.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung	60
3.8 Kristallstrukturanalyse	61
3.8.1 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3.2	61
3.8.2 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3.3	63
3.8.3 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3.4	66
3.8.4 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3.5	71
3.8.5 Quantenchemische Berechnung an 3.5R	77
3.8.6 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3.9	79
3.8.7 Quantenchemische Berechnung an 3.9R	82
3.9 Literatur	83
4. Darstellung von Aminogallanen	85
4.1 Umsetzungen mit $K[FeCp(CO)_2]$	88
4.2 Substitutionsreaktionen	89
4.3 Spektroskopische Untersuchungen	90
4.3.1 NMR-Spektroskopische Charakterisierung	90
4.3.2 IR-Spektroskopische Charakterisierung	91
4.4 Kristallstrukturanalyse	92
4.5 Quantenchemische Berechnungen	95
4.6 Literatur	105
5. Zusammenfassung und Ausblick	106
6. Experimenteller Teil	108
6.1 Allgemeine Bemerkungen	108
NMR-Spektroskopie	108
IR-Spektroskopie	108
Massenspektroskopie	108
Röntgenstrukturanalyse	108
Quantenchemische Rechnungen	109
Verwendete Chemikalien	109
6.2 Beschreibung der Versuche	110
6.3 Literatur	113
Anhang zu den Kristallstrukturen	114
Publikationsliste	147

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, Charakterisierung und quantenchemischen Berechnung von Verbindungen mit Übergangsmetall-Gallyl-Einheiten.

Als Ausgangsstoffe werden die subvalenten, zweiwertigen Galliumverbindungen $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \times 2$ Dioxan (**2**), $[\text{Ga}(\mu\text{-Cl})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (**3.1**) und das dreiwertige $\text{tmp}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$ (**4.2**) synthetisiert.

Bei der Reaktion von **4.2** mit Phenol konnten Kristalle von $[\text{tmpH}_2]^+ [(\text{PhO})_3\text{GaFeCp}(\text{CO})_2]^-$ (**4.3**) erhalten werden. Dabei wurden die beiden tmp-Reste durch drei Phenolat-Reste substituiert und das Galliumatom koordinativ abgesättigt. DFT-optimierte Strukturen **4.3R** - **4.12R** werden für Vergleiche bezüglich der Bindungssituation herangezogen.

Bei Umsetzungen von **2** mit Carbonylmetallaten konnte durch Einsatz von Tetracarbonylferrat, $\text{Ga}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_4\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (**2.4**) mit einer adamantanartigen Struktur erhalten werden. Die Synthese von $\text{Ga}_{10}\text{Cl}_{14}(\text{OH})_{16}$ (**2.6**) gelang durch die Reaktion von (**2**) mit Natriumwolframat.

Bei der Verwendung von Collmanns Reagenz $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ kristallisierte $\text{Ga}_7\text{Cl}_6(\text{OH})_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ (**3.3**) nach Zugabe von **3.1** aus. Dabei handelt es sich um einen Chelatkomplex mit helikaler Struktur. Bei analogen Reaktionsbedingungen führte die Umsetzung von **3.1** mit $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ zu $[\text{K}(\text{THF})][\text{Ga}\{\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\}_2]$ (**3.5**). Im Kristall bilden sich Kanäle die durch sechs Formelelemente gebildet werden, in welche Lösungsmittelmoleküle eingelagert werden können. Diese Struktur zeigt Verwandtschaft zu den Metal Organic Frameworks (MOFs) die u.a. in der Katalyse und Gasspeicherung Einsatz finden. Durch die hohe Disproportionierungsneigung von **3.1** und einhergehenden Redoxprozessen, wurden bei unterschiedlichen Umsetzungen von **3.1** mit Nucleophilen $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [\text{GaCl}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^-$ (**3.2**), $\{[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}] \times 2 \text{K}(\text{Donor})_x\}$ (**3.4**), $[\text{FeCp}(\text{CO})_3]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ (**3.8**) und $\text{Ga}_4(\text{OH})_4\text{O}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (**3.9**) erhalten.

Abstract

This work is concerned with synthesis, characterization and quantum chemical calculations of compounds with transitionmetal-gallyl-fragments.

As starting materials, the subvalent gallium compounds $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \times 2$ Dioxan (**2**), $[\text{Ga}(\mu\text{-Cl})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (**3.1**) and the Ga(III) compound $\text{tmp}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$ (**4.2**) were synthesized.

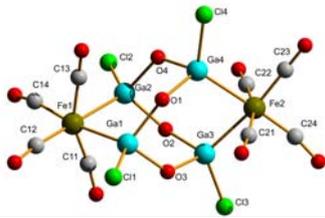
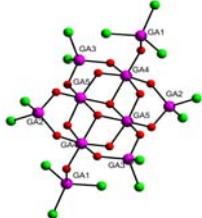
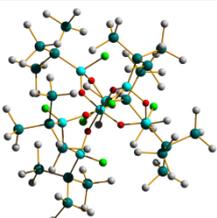
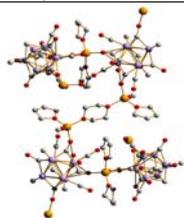
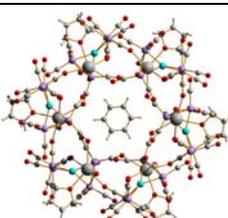
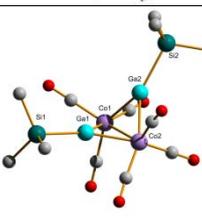
Reaction of **4.2** with Phenol lead to crystallization of $[\text{tmpH}_2]^+ [(\text{PhO})_3\text{GaFeCp}(\text{CO})_2]^-$ (**4.3**). Both tmp groups were substituted by three phenolate groups and additionally the gallium atom became saturated by means of coordination. DFT optimized structures of **4.3R** - **4.12R** were used to compare binding situations.

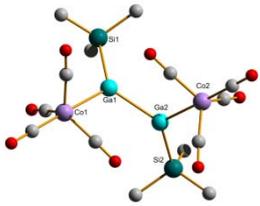
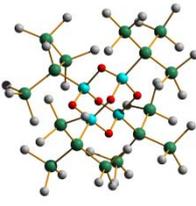
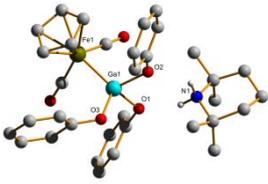
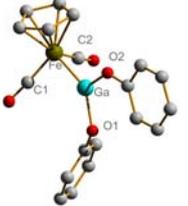
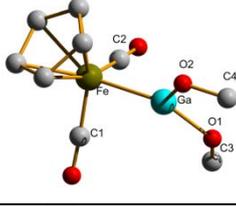
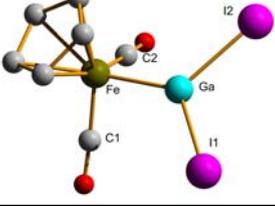
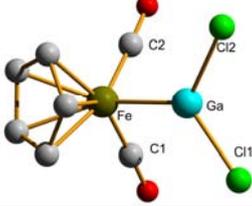
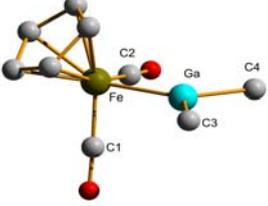
Reaction of **2** with carbonylmetallats lead to $\text{Ga}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_4\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (**2.4**), a compound with adamantan-like structure, when using tetracarbonylferrat. Synthesis of $\text{Ga}_{10}\text{Cl}_{14}(\text{OH})_{16}$ (**2.6**) was achieved by reaction of **2** with sodium wolframmat.

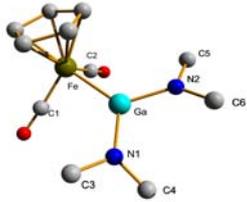
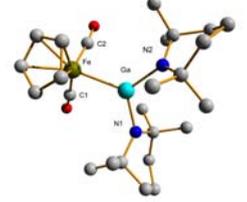
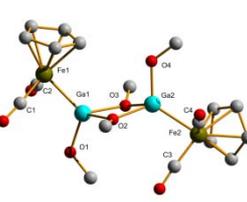
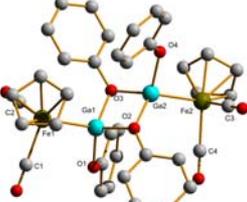
Crystals of $\text{Ga}_7\text{Cl}_6(\text{OH})_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ (**3.3**) were obtained, when using Collmann's reagent $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in a reaction with **3.1**. Crystallographic investigations showed the helical structure and the chelating mode of complex **3.3**. Analogue reaction conditions for reaction of **3.1** with $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, gave yellow crystals of $[\text{K}(\text{THF})][\text{Ga}\{\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\}_2]$ (**3.5**). Six of the formula elements built channels in the crystal, in which solvent molecules were incorporated. This structure shows similarities to Metal Organic Frameworks (MOFs), being used in catalysis and storage of gases. The disproportionation tendencies of **3.1** lead to accompanying redox processes. Therefore reactions of **3.1** with different nukleophiles lead to $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [\text{GaCl}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^-$ (**3.2**), $[\{\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\} \times 2 \text{K}(\text{Donor})_x]$ (**3.4**), $[\text{FeCp}(\text{CO})_3]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ (**3.8**) and $\text{Ga}_4(\text{OH})_4\text{O}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (**3.9**).

Überblick über besprochene Strukturen

Tabelle I: Überblick über analysierte, kristallographisch bestimmte, oder berechnete Strukturen:

Kristallstruktur	Berechnet	Formel	Abbildung
2.4	2.4R	$\text{Ga}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_4\text{Fe}_2(\text{CO})_8$	
2.6		$\text{Ga}_{10}\text{Cl}_{14}(\text{OH})_{16}$	
3.2		$[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ $[\text{GaCl}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^-$	
3.3		$\text{Ga}_7\text{Cl}_6(\text{OH})_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_6$	
3.4		$[\text{Li}(\text{Donor})_x]_2 [\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$	
3.5	3.5R	$[\text{Ga}\{\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\}_2\text{K}(\text{THF})_6]$	
	3.6R	$[\text{Co}(\text{CO})_3(\mu\text{-GaSiMe}_3)]_2$	

	3.7R	$[\text{Ga}(\text{SiMe}_3)\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	
3.9	3.9R	$\text{Ga}_4(\text{OH})_4\text{O}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4$	
4.3	4.3R (im Anion)	$[\text{tmpH}_2]^+$ $[(\text{PhO})_3\text{GaFeCp}(\text{CO})_2]^-$	
	4.4R	$(\text{PhO})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$	
	4.5R	$(\text{MeO})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$	
	4.6R	$\text{I}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$	
	4.7R	$\text{Cl}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$	
	4.8R	$(\text{Me})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$	

	4.9R	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$	 ORTEP diagram of the monomeric complex $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$. The structure shows a central Ga atom coordinated to a Cp ring, two methylamino groups (N1, N2), and two carbonyl groups (C1, C2). The Ga atom is also coordinated to the Fe atom of the Cp ring. Labels include Fe, Ga, N1, N2, C1, C2, C3, C4, C5, and C6.
	4.10R	$\text{tmp}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$	 ORTEP diagram of the monomeric complex $\text{tmp}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$. The structure shows a central Ga atom coordinated to a Cp ring, two trimethylphosphino groups (P1, P2), and two carbonyl groups (C1, C2). The Ga atom is also coordinated to the Fe atom of the Cp ring. Labels include Fe, Ga, P1, P2, C1, C2, C3, C4, C5, and C6.
	4.11R	$[(\text{MeO})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2]_2$	 ORTEP diagram of the dimeric complex $[(\text{MeO})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2]_2$. The structure shows two Ga atoms bridged by two oxygen atoms (O1, O2). Each Ga atom is also coordinated to a Cp ring, two methoxy groups (O3, O4), and two carbonyl groups (C1, C2). The Ga atoms are also coordinated to the Fe atoms of the Cp rings. Labels include Fe1, Fe2, Ga1, Ga2, O1, O2, O3, O4, C1, C2, C3, and C4.
	4.12R	$[(\text{PhO})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2]_2$	 ORTEP diagram of the dimeric complex $[(\text{PhO})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2]_2$. The structure shows two Ga atoms bridged by two oxygen atoms (O1, O2). Each Ga atom is also coordinated to a Cp ring, two phenoxy groups (O3, O4), and two carbonyl groups (C1, C2). The Ga atoms are also coordinated to the Fe atoms of the Cp rings. Labels include Fe1, Fe2, Ga1, Ga2, O1, O2, O3, O4, C1, C2, C3, and C4.

1. Einleitung

Seit Anfang der 90er Jahre spielen organometallische Verbindungen in den Materialwissenschaften als Vorstufen für III/V Halbleiter eine bedeutende Rolle. In diesem Zug erweckte die Chemie von Aluminium, Gallium und Indium mit Übergangsmetallfragmenten ein großes Interesse. Die Halbleiterschichten, welche mit CVD (chemical vapor decomposition) erzeugt werden, können durch Moleküle mit diskreter Zusammensetzung als single source precursor verwendet werden. Diese Moleküle, in denen eine gewünschte Atomkombination kovalent verbunden ist, werden als dünne Schichten aufgetragen. So kann man z.B. Ga und As^[1], oder zur Zeit noch wichtiger, Galliumnitrid in einem Molekül mit einer bestimmten Stöchiometrie erzeugen und so bestimmte Materialien wie II/IV Halbleiter, Oxide, harte Materialien wie Carbide, Boride, Nitride oder intermetallische Phasen kreieren^[2].

Mit dem von Hieber 1942 unter Druck hergestellten $[\text{In}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_3]$ ^[3] begann ein Aufschwung in der Chemie der Übergangsmetalle mit Gruppe 13 Elementen.

Im Zusammenhang mit der Olefinpolymerisation, mit Hilfe von Ziegler-Natta Katalysatoren, rückten Übergangsmetalle und Aluminium in den Fokus der Gruppe 13 Forschung. 1960 berichteten Natta et al. von einer diamagnetischen Verbindung, die bei der Umsetzung von AlEt_3 mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ ^[4] entstand und die, wie wir heute wissen, keine kovalente Ti-Al Bindung, sondern eine verbrückende Struktur hat. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{AlPh}_3]$ ^[5], ein Lewisäure-Base Addukt, ist die erste Verbindung mit einer kovalenten σ -(M-Al)-Bindung.

Seit der Entdeckung der Fischer-carbenkomplexe finden isoelektronische Fragmente der höheren Kohlenstoffhomologen und benachbarten Hauptgruppenelemente große Beachtung^[6].

Beispiele von carbenanalogen Hauptgruppenmetall-Übergangsmetallkomplexen sind zum Einen ein Eisen-Germanium Komplex, zum Anderen eine Eisen-Galliumverbindung.

Beim kationischen $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{GeMe}_2(\text{dmap}^+)]$ ($\text{dmap} = 4$ -dimethylaminopyridin)^[7] diskutieren Ogino et al.^[8] eine Fe-Ge Doppelbindung, während Robinson et al. beim neutralen $[(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{GaAr}^*]$ ($\text{Ar}^* = 2,6$ -bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl)^[9] auf eine Fe-Ga Dreifachbindung schließen, was auf einen carbinanalogen Komplex hindeuten würde. Für

diese These spricht der kurze Bindungsabstand zwischen Gallium und Eisen und die lineare Anordnung Fe-Ga-C(Ph).^[10-12] Cotton et al. teilt die Idee der starken Ga \leftarrow Fe π -Rückbindung nicht und favorisiert eine Fe-Ga Einfachbindung. Bei einer Dreifachbindung wäre am Gallium formal eine negative, am Eisen eine positive Ladung und die C-O Schwingung müsste bei einer starken Ga \leftarrow Fe zu höheren Wellenzahlen verschoben sein, was sie in der Tat aber nicht ist.

Die meisten Diskussionen über Bindungssituationen in Komplexen M-ER zwischen Übergangsmetallen M, Erdmetallen E und deren Komplexligandfragmenten ER, beziehen sich auf folgende wesentliche Faktoren:

- RE \leftarrow M π -Rückbindung
- M-E \leftarrow R π -Donorfunktion
- RE \rightarrow M σ -Donoreigenschaften
- Sterische Abschirmung der Gruppe R

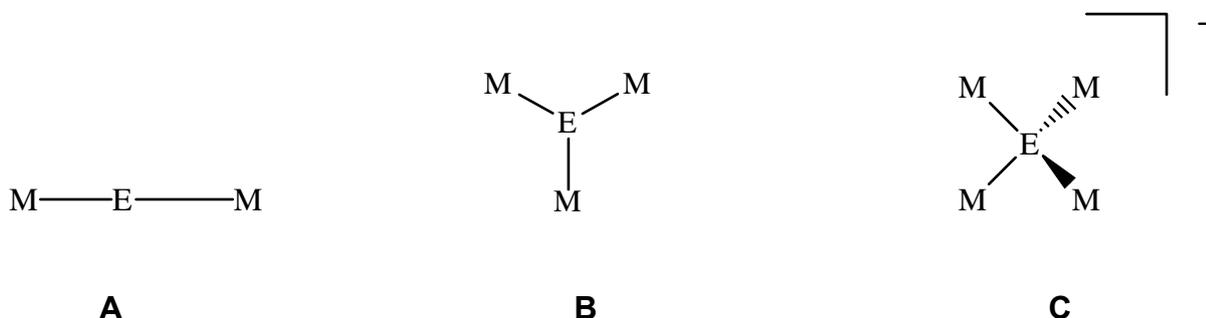
Theoretische Studien haben ergeben, dass in (CO)₄Fe-GaPh eine schwache π -Rückbindung vom Eisen zum Gallium vorliegt. Ein wichtiges Ergebnis dieser Studien ist, dass diese Bindung zu einem großen Teil ionischer Natur ist. Die Berechnungen deuten nicht auf eine Mehrfachbindung hin.

Anscheinend wurde zu viel Beachtung auf die Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallen und Erdmetallen gelegt, während die ladungsspezifischen Wechselwirkungen zu wenig berücksichtigt wurden.^[13]

1.1 Strukturtypen

Grundsätzlich können sowohl Elementatome E, sowie Gruppierungen ER, ER₂ und ER₃ an Übergangsmetallzentren gebunden sein. Die wesentlichen Strukturtypen für nicht heteroatomverbrückende Komplexe aus Übergangsmetallen mit Organoerdmetallfragmenten sind im Folgenden zusammengestellt.

1.1.1 Strukturtypen mit einem Erdmetallzentrum



Die Strukturtypen **A-C** entsprechen Verbindungen bei denen ein substituentenfreies Zentrum E di-, tri-, oder tetrakoordiniert von Übergangsmetallfragmenten umgeben ist. Der Typ **B** ist der häufigste Vertreter und leitet sich von den Elementtrihalogeniden ab. Diese Chemie, besonders für Indium und Thallium, wurde großenteils von Norman et al. untersucht^[14-17].

Im Gegensatz dazu gibt es nur einen Vertreter der Gruppe **A**, nämlich die zweifach koordinierte, lineare Verbindung $[(\text{CO})_5\text{Cr-Tl-Cr}(\text{CO})_5]^-$ ^[18].

Für den Strukturtyp **C** gibt es nur wenige Beispiele. Diese können als Lewisbase-Addukte des Typs M_3E (Typ **B**) angesehen werden.

1.1.2 Strukturtypen mit terminalen ER-Fragmenten

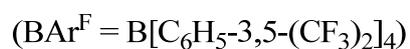
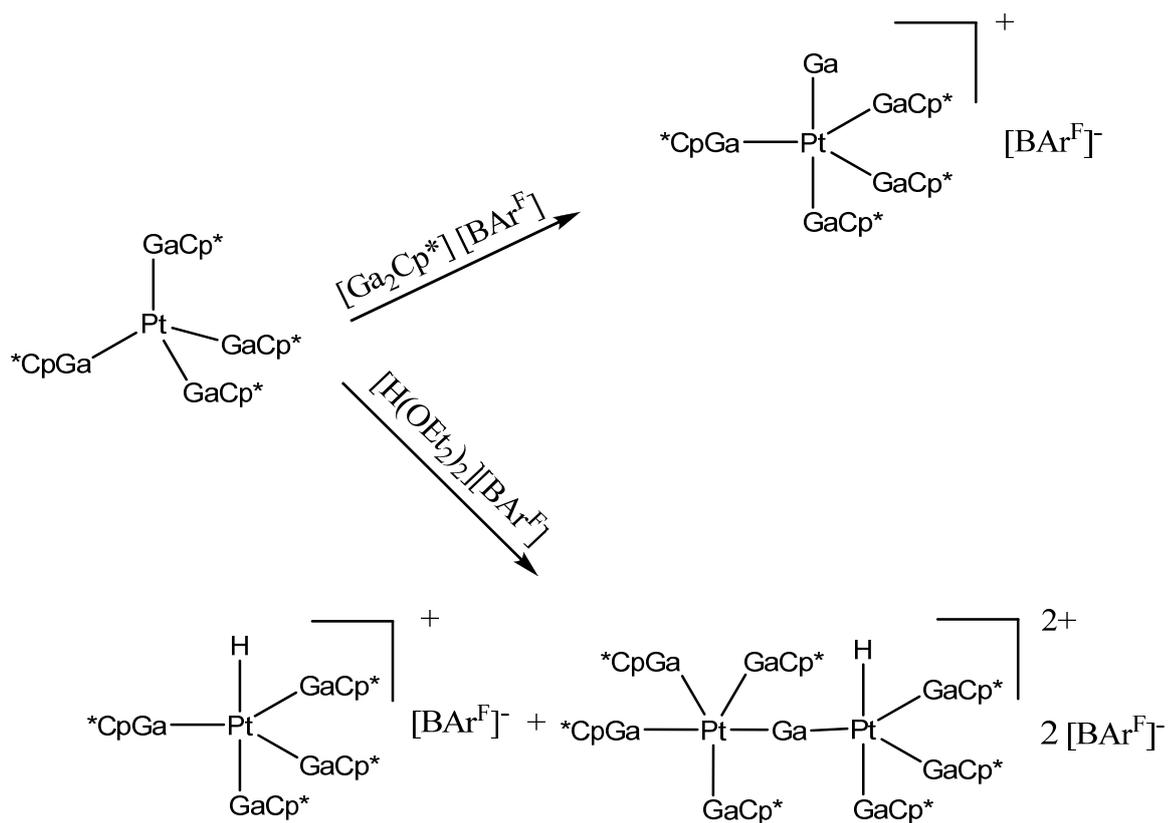


Tabelle 1: Übersicht über ausgewählte terminale ER-Komplexe

Aluminium	Gallium	Indium
$[(\text{CO})_4\text{Fe-AlCp}^*]^{[19]}$	$[(\text{CO})_5\text{Cr-GaCp}^*]^{[20]}$	$[(\text{CO})_5\text{Cr-InCp}^*]^{[21]}$
$[(\text{CO})_5\text{Cr-AlCp}^*]^{[22]}$	$[(\text{CO})_4\text{Fe-GaCp}^*]^{[20]}$	$[(\text{CO})_5\text{W-In}\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]^{[23]}$
	$[(\text{CO})_4\text{Fe-GaAr}^*]^{[9]}$	$[(\text{CO})_4\text{Fe-In}\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]^{[23]}$
	$[\text{GaPt}(\text{GaCp}^*)_4][\text{BAR}^{\text{F}}]^{[24]}$	$[\text{Ni}\{\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3\}_4]^{[25]}$
	$[(\text{CO})_5\text{CrGatmp}]^{[26]}$	$[\text{InPt}(\text{PPh}_3)_3][\text{BAR}^{\text{F}}]^{[24]}$

Verschieden Arbeitsgruppen haben wertvolle Erkenntnisse mit Komplexen, in denen Monoorganylelementeinheiten RE (R = Cp*, C(SiMe₃)₃, Ar*) formal als CO-Analoga fungieren, geliefert. Befinden sich diese Einheiten in terminaler Position, entspricht dies dem Strukturtyp **D**.

Außergewöhnliche Verbindungen dieses Strukturtyps wurden von Fischer et al. ^[27] synthetisiert. An die homoleptischen Komplexe wird zusätzlich ein substituentenfreies E⁺-Kation als Ligand gebunden. Warum soll ein E⁺-Kation (E = Ga, In) an den 18 Elektronen Komplex $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ binden? Offenbar reagiert Ga⁺ nicht wie GaCp* als Lewis-Base, sondern als weiche Lewis-Säure. Von Tolman et al. wurde die analoge Protonierung elektronenreicher Übergangsmetallzentren eingehend untersucht. ^[28] Entsprechend reagieren auch die homoleptischen Verbindungen mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$ (**Schema 1.1**).



Schema 1.1

Das „nackte“ Ga^+ Kation (analoges gilt für In^+) nimmt bei dem monomeren, trigonal-bipyramidalen Komplex die axiale Position ein, wobei der Bindungsabstand zum Zentralatom vergleichbar zu den Abständen von den in äquatorialer Position befindlichen GaCp^* Liganden zum Platin ist.

1.1.3 Heteroleptische und μ -verbrückte Strukturtypen mit ER- und ER₂-Fragmenten

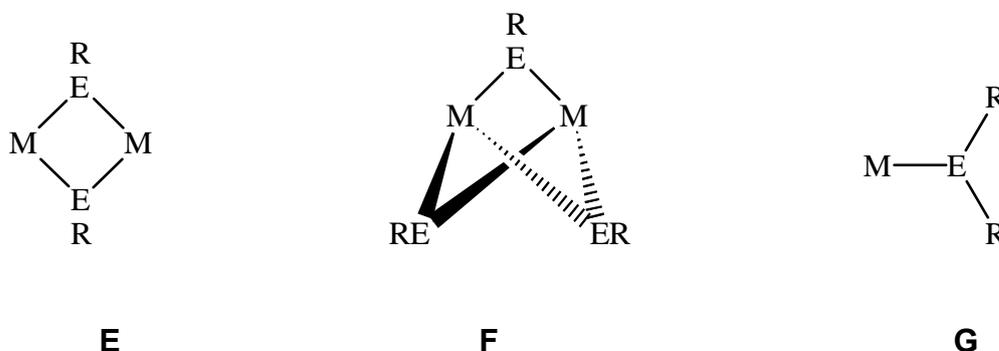


Tabelle 2: Überblick über ausgewählte heteroleptische und verbrückte ER- und ER₂-Komplexe

Aluminium		
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-AlCp}^*)_2]$ ^[29]		$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Al}(\text{tmp})_2]$ ^[30] $\{[\text{Cp}_2\text{Ti-AlEt}_2]_2\}$ ^[31]
Gallium		
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-GaCp}^*)_2]$ ^[20]	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-GaCp}^*)_3]$ ^[20] $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-GaSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_2(\mu\text{-CO})]$ ^[33] $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-GaSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]$ ^[33]	$[\text{cis}-(\text{CyPCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)(\text{Np})\text{Pt-GaNp}_2]$ ^[32]
Indium		
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-InC}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ ^[34]		$[\text{IrH}(\text{Et})(\text{InEt}_2)(\text{PMe}_3)_3]$ ^[35]

Neben terminaler Koordination können ER-Fragmente, wie CO, auch verbrückend koordinieren (**Tabelle 2**).

Da die Alkylgruppe R isolobal zum 18-Elektronenfragment $[(\text{CO})_5\text{M}]^-$ (M = Mn, Re) angesehen werden kann, entspricht das Fragment RE formal der $\{[(\text{CO})_5\text{M}]^-\text{E}\}$ Einheit. Die Strukturen **E** und **F** spiegeln Verbindungen wieder, in denen das RE-Fragment oder $\{[(\text{CO})_5\text{M}]^-\text{E}\}$ mit E als Ligand im Metallcluster in μ -verbrückender Position auftritt^[36, 37].

Die donorfreen Komplexe MER_2 (**G**) und M_2ER (**H**) mit sterisch wenig anspruchsvollen Alkylgruppen ($R = CH_3, Et$) neigen aus thermodynamischen Gründen dazu in die homoleptischen Produkte M_3E (**B**) und R_3E zu zerfallen. Räumlich ausgedehnte Alkylgruppen oder Metallfragmente stabilisieren die Strukturen **G** und **H** kinetisch.

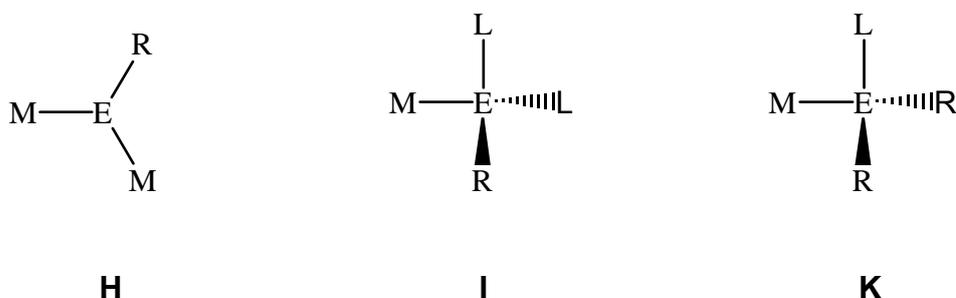


Tabelle 3: Überblick über ausgewählte heteroleptische und verbrückte ER -, L_2ER - und LER_2 -Komplexe

Aluminium		
$[\{Cp(CO)_2Fe\}_2-AlAr]$ ^[38]	$[(CO)_5W-Al(R)(L)_2]$ ^[39]	$[Cp(CO)_2Fe-Al(iBu)(R^n)]$ ^[40] $[Cp(PMe_3)_2Rh-AlMe(Cl)(\mu-Cl)AlMe_2(Cl)]$ ^[41] $[Cp(PMe_3)_2Rh-AlMe_2(\mu-Cl)AlMe_2(Cl)]$ ^[41]
Gallium		
$[(CO)_4Fe-Ga(Me)Fe(CO)_4]^{2-}$ ^[42]	$[(CO)_5Cr-Ga(R)(tmeda)]$ ^[39] $[(CO)_4Fe-GaCl(tmeda)]$ ^[44]	$[Ru(CO)_3\{GaCl(thf)_2\}\{GaCl_2(thf)\}_2]$ ^[43] $[Ni\{GaC(SiMe_3)_3\}_4]$ ^[45]
Indium		
	$[(CO)_5Cr-InBr(thf)_x]$ ^[46]	$[Cp(CO)_2Fe-In(R^n)_2]$ ^[47] $[Cp(PPh_3)Ni-InBr_2(OPPH_3)]$ ^[48] $[(dppe)_2Au_3In_3Cl_6(thf)_6]$ ^[49]

Es gibt viele Beispiele in denen E vierfach koordiniert ist und der generellen Formel $[M_aE(R,X)_bL_c]$ ($a + b + c = 4$) zugeordnet werden kann (Strukturen **I - N**).

Im Falle von einfachen Substituenten wie Methylgruppen oder Halogeniden als R, sind Strukturen vom Typ **D** unbekannt, wohl aber deren adduktstabilisierte Verbindungen des Typs **I – M**. Das Gleiche gilt auch für die wenigen Verbindungen der Typen **G** und **H**.

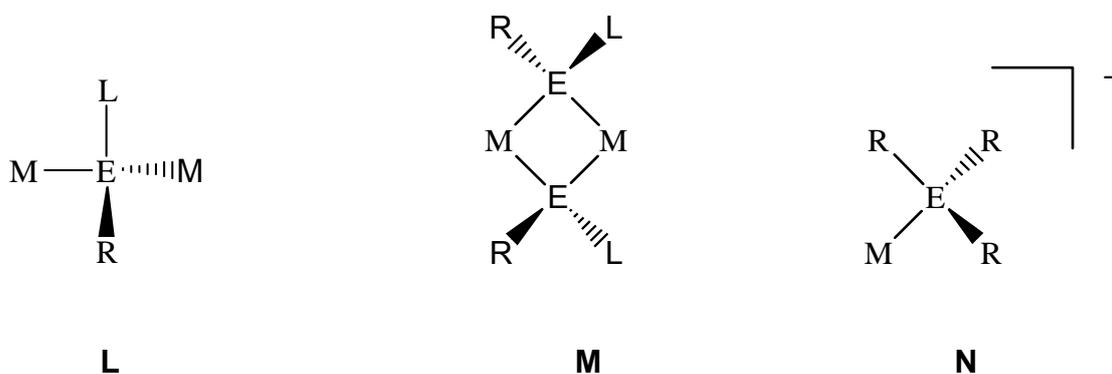


Tabelle 4: Überblick über ausgewählte heteroleptische und verbrückte LER-, und ER₃-Komplexe

Aluminium	$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{AlPh}_3]^-$ ^[5]
Gallium	$\{[(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{thf})]_2\}$ ^[50] $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Ga}(\text{OPh})_3]^-$ (4.3)

Strukturen des Typs **N** liegen für Komplexe vor, in welchen Übergangsmetallkomplexe als Lewisbase fungieren.

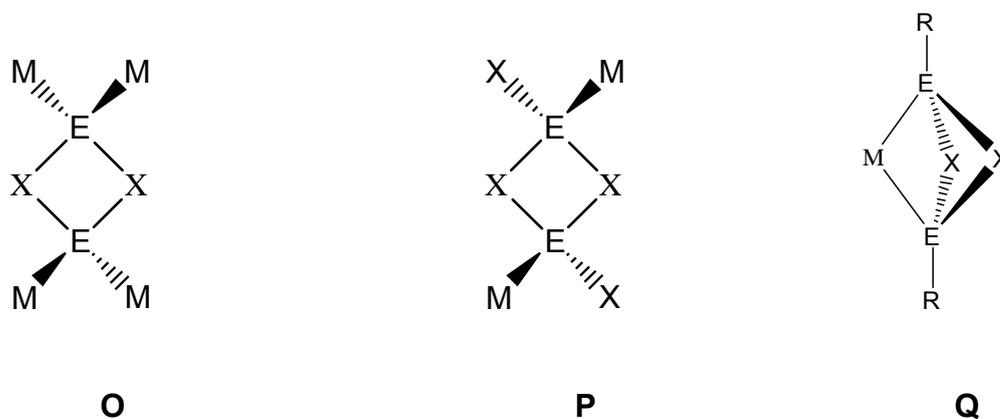


Tabelle 5: Überblick über ausgewählte heteroleptische und verbrückte EX-, EX₂- und EXR-Komplexe

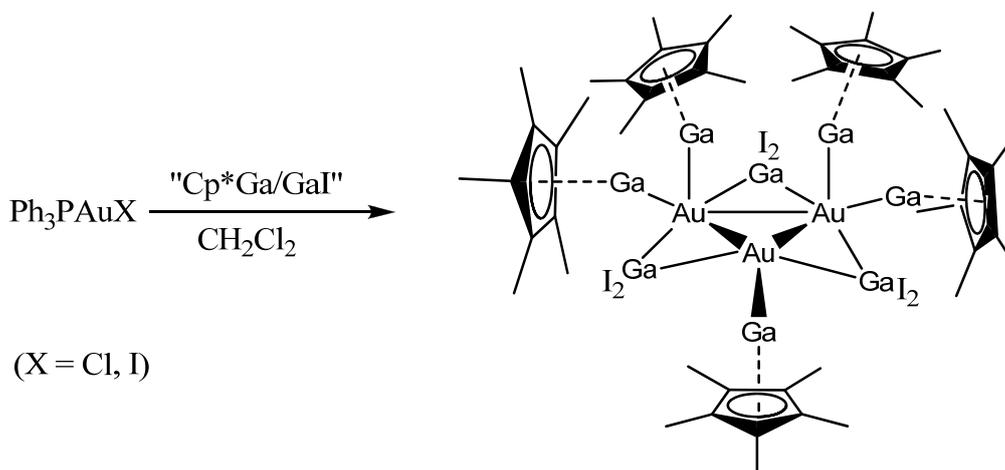
Gallium	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4]\text{Ga}_4\text{S}_4$ ^[51]
Indium	
$[\{\{\text{Cp}(\text{PEt}_3)\text{Ni}\}_2\text{InCl}\}_2]$ ^[52]	$[\{\{\text{Me}_3\text{Si}\}_3\text{C-In}(\mu\text{-Cl})\}_2\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]$ ^[53]

Komplexe mit EX, EX₂ oder ERX Fragmenten die Halogenide enthalten, bilden normalerweise halogenidverbrückende Strukturen $[\{\text{M}_2\text{EX}\}_2]$ **O** oder $[\{\text{MEX}_2\}_2]$ **P**.

Ausgehend von diesen Strukturen gelangt man durch Zugabe von Lewisbasen zu den monomeren, vierfach koordinierten Strukturen von **K** und **L**.

Für den Strukturtyp **Q** ist bis jetzt nur eine Verbindung röntgenographisch charakterisiert worden.

Der von Sharp et al. 2004 synthetisierte Gallium-Gold-Komplex ist strukturell interessant, da wir hier von einem dreikernigen Goldcluster ausgehen können, der von terminalen GaCp* Liganden und von μ -verbrückenden GaI₂-Einheiten koordiniert ist (**Gleichung 1.1**)^[54].



Gleichung 1.1

Es zeigt sich, dass die Chemie der Aluminiumverbindungen eine spezielle Position einnimmt. Es gibt nur wenige kristallographisch verifizierte Komplexe mit M-Al Strukturelementen, die unverbrückt vorliegen.

Da die meisten bekannten Strukturen durch die Umsetzung von EX_3 oder ER_3 Verbindungen entstanden, folgt daraus, dass das Verhältnis von M/E typischer Weise ≥ 1 ist. Komplexe die mehr Erdmetallatome als Übergangsmetallatome enthalten, sind relativ selten.

Auffällig ist außerdem, dass der größte Anteil der M-E Komplexe Metallcarbonylfragmente besitzt, was wohl von der zugänglicheren Synthese herrührt.

1.2 Subvalente Galliumverbindungen

1.2.1 Gallium (I) Verbindungen

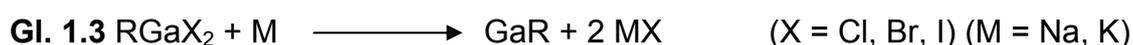
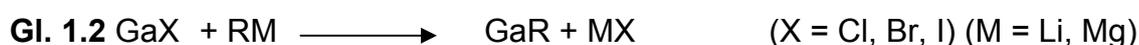
Die schwereren Homologen der 13. Gruppe sind als Monohalogenide bekannt und leicht zugänglich. Gegenüber Disproportionierung sind im kristallinen TlCl und InCl die Verbindungen thermodynamisch durch Halogenidbrücken stabilisiert. Bei den leichteren homologen B-, Al- und Galliumverbindungen konnte diese Stabilisierung nicht festgestellt werden, da in zum Teil stark exothermen Reaktionen, die energetisch günstigeren Disproportionierungsprodukte - reines Element und dreiwertige Spezies – gebildet werden. Somit gestaltet sich die Darstellung der leichteren Gruppe 13 Elemente in der Oxidationsstufe I als nicht trivial.

Lange Zeit hat sich daher die Chemie der Al(I) und Ga(I) Derivate auf matrixisolierte Hochtemperaturverbindungen beschränkt.

Oligomere Al(I) und Ga(I) Monohalogenide sind als donorstabilisierte, thermodynamisch stabile Verbindungen bekannt. Allerdings liegen diese als unterschiedlich strukturierte AlX und GaX Einheiten vor.

Von Bor sind zahlreiche polyedrische Molekülverbindungen des Typs B_nX_n ($X = Cl, Br, I$) isoliert worden^[55].

Nachfolgend sind einige Reaktionen skizziert, die bei exakter Reaktionsführung und geeigneter Wahl von R, die Disproportionierung größtenteils umgehen können und so die gewünschten E(I) Substrate zugänglich machen^[56, 57].



Nach **Gleichung 1.2** werden die Galliumhalogenide mittels Salzeliminierung mit Hilfe von Metallorganylen substituiert. Die Reaktion nach **Gleichung 1.4** ist von daher nicht das Mittel der Wahl, da im günstigsten Fall 50% Ausbeute zu erwarten sind.

Mit dem freien Elektronenpaar am zweifach koordinierten Ga(I) Zentrum, lässt sich folgende Verbindung (**Abbildung 1**), aus elektronischer Sicht, als ein Carbenanalogon bezeichnen. Power et al. erhielten die Verbindung, in dem sie $\text{Li}\{(\text{NDippCMe})_2\text{CH}\}$ (Dipp = $\text{C}_6\text{H}_3\text{iPr}_2$ -2,6) mit 'Gal' und Kalium in Toluol umsetzten^[58].

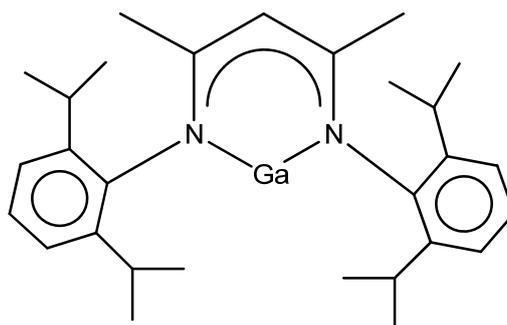


Abbildung 1

Die Verbindung $[\text{Ga}_2\text{R}_2\text{Na}_2]$ (**Abbildung 2**) besteht aus einer $[\text{Ga}_2\text{R}_2]^{2-}$ Einheit. Für sie wurde auf Grund der kurzen Bindungslänge von 232 pm eine Dreifachbindung vorgeschlagen. Vergleiche mit anderen Verbindungen mit kurzen Ga-Ga Abständen, in denen aus geometrischen Gründen eine Dreifachbindung nicht sinnvoll sein kann und aus der Berechnung von Kraftkonstanten, legen jedoch dar, dass es sich hier um eine Einfachbindung handelt^[59].

Nach **Gleichung 1.3** konnten Robinson et al. das erste Cyclotrigallan als Dinatriumsalz synthetisieren (**Abbildung 3**). Dieses bildet ein trigonalbipyramidales Ga_3Na_2 -Gerüst aus^[60].

Gleichung 1.4 beschreibt die Umsetzung donorstabilisierter Digallane mit drei Äquivalenten Alkyl- oder Silyllithiumverbindungen, wobei das zweiwertige Gallium einer Disproportionierung unterliegt. Es bilden sich die Ga(I) und Ga(III) – Verbindungen.

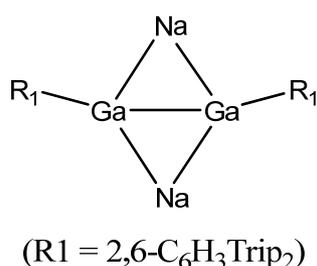


Abbildung 2

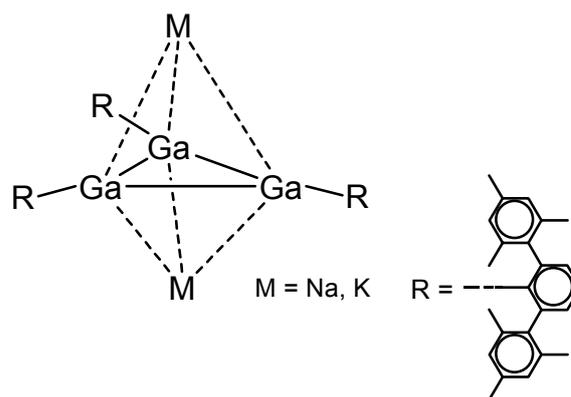


Abbildung 3

Die erste Verbindung des Typs Ga₄R₄ konnten Uhl et al. synthetisieren (**Abbildung 4**)^[61]. Sie erhielten die Verbindung durch die Reaktion von Ga₂Br₄ x 2 Dioxan mit solvensfreiem Tris(trimethylsilyl)methylithium.

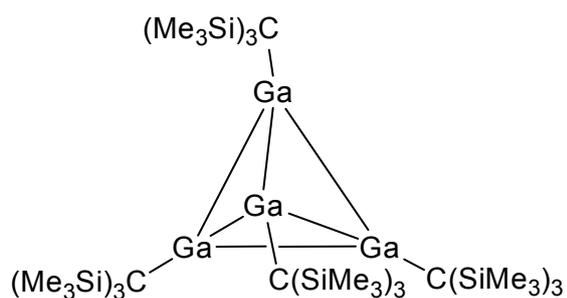


Abbildung 4

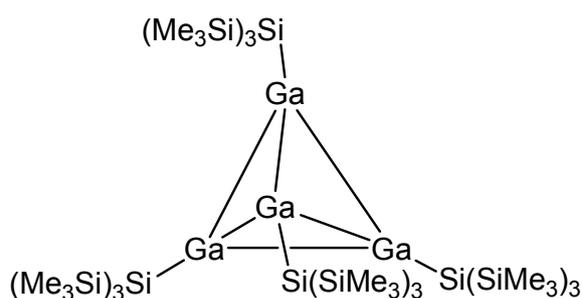


Abbildung 5

Die erste tetraedrische Ga(I)-Silylverbindung (**Abbildung 5**) erhielten Linti et al. durch analoge Reaktionsführung^[62]. Beide tetraedrisch gebauten, homoleptischen Tetramere, besitzen ein Ga₄R₄- Gerüst vom Realgar-Typ.

Dass diese Verbindungen gegenüber Disproportionierung unempfindlich sind, liegt an der sterischen Abschirmung durch die voluminösen Substituenten und einer damit verbundenen kinetischen Stabilisierung. Als weiteren stabilisierenden Faktor können diese Substituenten gegenüber Elektronenmangelverbindungen als effektive Elektronendonoren auftreten^[63].

Der Ga₄-Cluster in Ga₄R₂K₂ (**Abbildung 6**), hat wegen seiner metalloiden Eigenschaften eine interessante Bindungssituation. Formal hat Gallium hier die Oxidationsstufe 0. Die

kurze Ga-Ga Bindung von 246 pm und die Planarität der Ga₄-Einheit zeigt Analogien zu α -Gallium (Ga-Ga = 245 pm) und β -Gallium mit seiner Leiterstruktur. Die „Butterfly“ Struktur (**Abbildung 7**) kann als Intermediat zwischen den tetraedrischen Ga₄R₄ Clustern und der planaren Ga₄-Einheit (**Abbildung 6**) gesehen werden. Gallium hat hier die formale Oxidationsstufe von 0,5.

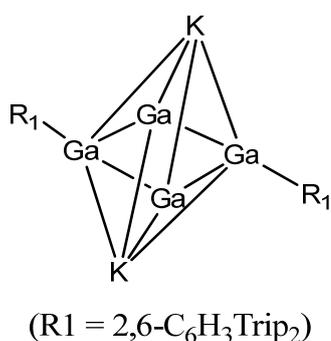


Abbildung 6

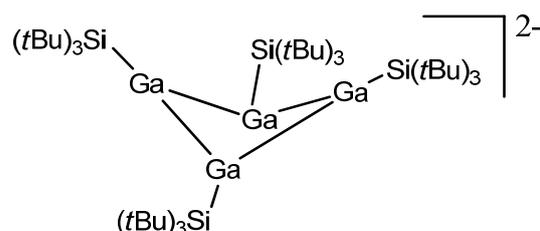


Abbildung 7

Schnöckel et al. war es durch Tieftemperaturkondensationstechnik möglich, metastabile GaCl-Hochtemperaturverbindungen in eine flüssige Phase zu überführen^[64]. Die so erhaltenen Subhalogenide besitzen eine genügend lange Halbwertszeit, um diese Verbindungen für weitere chemische Reaktionen einzusetzen. Mit kryochemisch hergestelltem GaCl konnte auf diese Weise Cyclopentadienylgallium GaCp und (Pentamethyl)cyclopentadienylgallium GaCp*^[65] hergestellt werden.

Während beide Moleküle in der Gasphase als Monomere vorliegen, bildet GaCp* im Festkörper hexamere Aggregate, mit oktaedrischer Anordnung der Galliumatome aus (**Abbildung 8**).

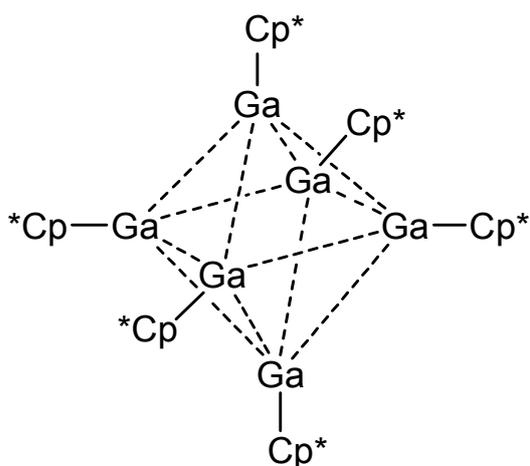


Abbildung 8

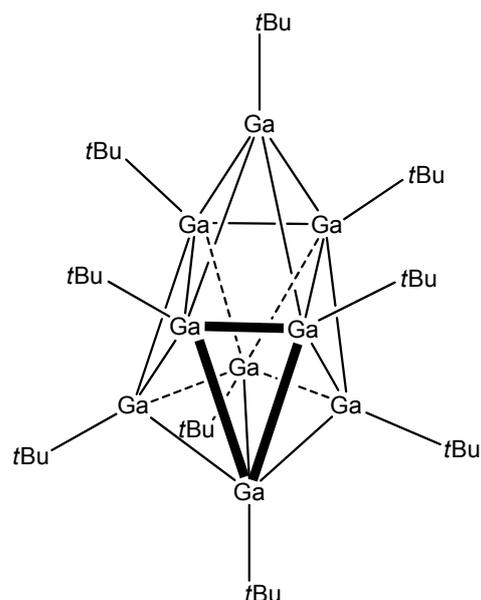


Abbildung 9

Der von Uhl et al. synthetisierte $[\text{Ga}_9\text{R}_9]$ Cluster (**Abbildung 9**) kann als dreifach überkappedes Prisma angesehen werden und ist strukturell mit den $[\text{B}_9\text{X}_9]^{n-}$ Boranen^[66] verwandt.

Durch diesen Überblick über verschiedene Ga(I)-Verbindungen (ohne Anspruch auf Vollständigkeit), lässt sich die strukturelle Vielfalt und die verschiedenartigen Bindungssituationen von Galliumclustern erahnen.

1.2.2 Digallane

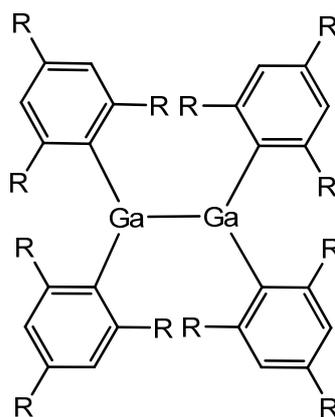
Durch Oxidation von elementarem Gallium mit Gallium(III)halogeniden entsteht als Primärprodukt ein Gallium(I,III)chlorid, ein Lewis-Säure-Base Addukt aus GaX und GaX_3 . Erst durch die Zugabe eines Donors wie Dioxan, erhält man das zweiwertige Digallan (**Abbildung 10**) in guten Ausbeuten.



Diese Methode der Komproportionierung gelingt nur mit den entsprechenden Halogeniden ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und ist nicht auf andere Derivate des dreiwertigen Galliums anzuwenden^[67].

Deshalb konnte als Beispiel für Alkylverbindungen, nur das Dimer des Bis(trimethylsilyl)methylgallium (**Abbildung 12**) im Jahre 1989 - und als erste solvensfreie Organometallverbindung mit Ga-Ga-Bindung überhaupt - nach **Gleichung 1.8** in guten Ausbeuten aus $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \times 2$ Dioxan und $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ synthetisiert werden ^[66].

Sieben Jahre später veröffentlichten Linti et al. die Synthese der analogen Tris(trimethylsilyl)silylverbindung (**Abbildung 13**)^[69]. Power et al. und Cowley et al. präsentierten 1993 die nachfolgenden Tetraaryldigallane (**Abbildung 14**)^[70].



- a) R = Isopropyl
b) R = Trifluormethyl

Abbildung 14

Gemischtvalente Digallane (**Abbildung 15**) und (**Abbildung 16**) ^[71] wurden erstmalig im Jahre 2001 hergestellt.

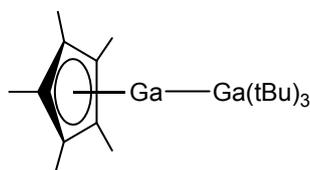


Abbildung 15

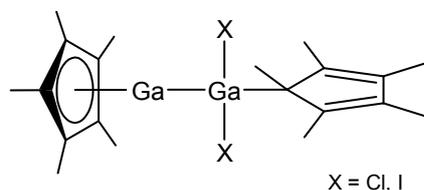
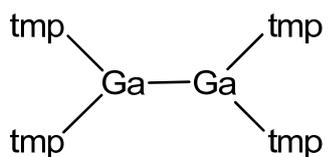


Abbildung 16

Die Darstellung der ersten Tetraaminodigallane (**Abbildung 17 - 19**) stand innerhalb des letzten Jahrzehnts bei verschiedenen Arbeitsgruppen im Blickpunkt des Interesses^[72].



tmp = 2,2,6,6-tetramethyl-
piperidino

Abbildung 17

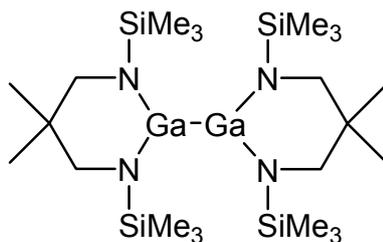


Abbildung 18

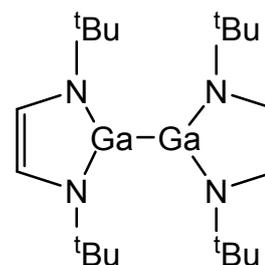


Abbildung 19

Es gelang Jones et al. ^[73] paramagnetische Tetraaminodigallane in Form der Diaza-butadien-Gallium(II)komplexe (**Abbildung 20**) und (**Abbildung 21**) darzustellen und mithilfe von EPR und ENDOR zu charakterisieren.

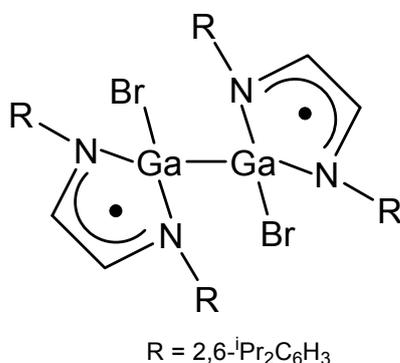


Abbildung 20

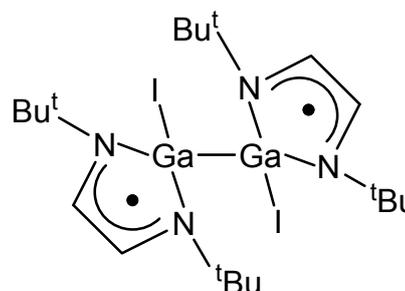


Abbildung 21

Ein Beispiel für ein Tetraalkoxydigallan ist das Tetra(*tert*-butoxy)digallan (**Abbildung 22**), das durch die Umsetzung von Ga₂Cl₄ x 2 Dioxan und KO^tBu erhalten wird und im Kristall als Dimer vorliegt^[72].

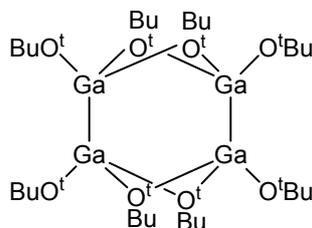
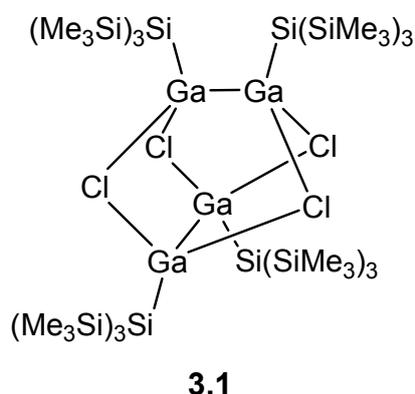


Abbildung 22

Eine Besonderheit dieser Verbindung ist die verzerrt-kubische Struktur des Ga_4O_4 -Grundgerüsts, da die bislang bekannten dimeren Digallane mit einem Ga_4X_4 -Gerüst vom Realgar-Typ waren. Die Digallan-Einheiten stehen nicht wie in **Abbildung 4** oder **Abbildung 5** orthogonal, sondern parallel zueinander.

Ein weiteres Beispiel für ein dimeres Digallan mit orthogonal zueinander stehenden Ga-Ga Einheiten ist Verbindung **3.1**. Dieses gemischt substituierte Digallan wird in **Kapitel 3** für Reaktionen eingesetzt.



1.3 Synthesewege

1.3.1 Insertionsreaktionen

Für Metall-Metallbindungen und Metallhalogenidbindungen, insbesondere bei Carbonylen, ist die Insertion von subvalenten Halogeniden E_2X_4 und EX ($\text{E} = \text{Ga}, \text{In}$) eine gängige Methode^[8, 52, 74-81]. So führt die Insertion von InX in die M-M Bindung von $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]_2$ zu den dimeren Komplexen $[\{\text{InBr}\{\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}\}_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[15]. Die Synthese des RuGa_3 Komplexes $[(\text{CO})_3\text{Ru}\{\text{GaCl}(\text{thf})_2\}\{\text{GaCl}_2(\text{thf})\}_2]$ ^[43] aus Ga_2Cl_4 und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ kann genauso über eine Insertionsreaktion erklärt werden, wie analoge Reaktionen von Green et al. mit „Gal“^[8, 52].

Hsieh et al. berichteten über Reaktionen von InCl mit Übergangsmetallen für die eine M- InCl_2 Bindung auf Grund von IR und Elementaranalyse Daten postuliert wurden^[79]. Neuerliche Untersuchungen der Verbindungen $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$, $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$,

$\text{trans-Pt}(\text{Cl})(\text{SiPh}_3)(\text{PMe}_2\text{-Ph})_2$] zeigten jedoch, dass es sich hierbei um wesentlich komplexere Vorgänge, mit zusätzlichen Redoxreaktionen, handelt^[82].

1.3.2 Substitutionsreaktionen

In der Chemie der Gruppe 13 Elemente ist die Verwendung von RE Verbindungen als Ligand, der als 2e Donor an Übergangsmetallkomplexe auftritt, relativ neu. Als Ausgangsmaterialien dienen Cluster des Typs $(\text{RE})_4$ ($\text{R} = \text{Cp}^*$, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$). Diese sind in der Lage schwächer gebundene Liganden wie CO oder Alkene zu substituieren und so Cluster mit einem umgekehrten Verhältnis von $\text{E}/\text{M} \geq 1$ zu synthetisieren. Als Paradebeispiel dient hier der homoleptische $\text{Ni}(\text{InR})_4$ Komplex, welcher durch die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ mit $[\{(\text{SiMe}_3)_3\text{C}\}\text{In}]_4$ ^[25] entsteht und ein $\text{E}/\text{M} = 4$ Verhältnis aufweist.

1.3.3 Salzeliminierung

Verbindungsklassen der Typen **I – N** lassen sich auf dem Weg der Salzmetathese von Erdmetallhalogeniden $\text{X}_{3-a}\text{ER}_a$ ($a = 1,2$; $\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl, Cp^*) mit Übergangsmetallcarbonylatoen ($\text{L} = \text{CO}$, Cp , Cp^* , PR_3 ; $\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W , Re , Fe , Ru , Co , Ni) darstellen. Die Halogenide können funktionalisiert werden, was zu den Strukturtypen **O** und **P** führen kann, zumeist bilden sich aber in geringer Ausbeute anionische Metallate. Für eine erfolgreiche Synthese sind verschiedene Faktoren wichtig. Dies ist einerseits die Nukleophilie der Metallcarbonylate im Vergleich zum Lösungsmittel und der Abgangsgruppe X. Andererseits spielen die Lewisäureeigenschaften des Erdmetalls und die sterischen Eigenschaften am Zentrum E eine Rolle.

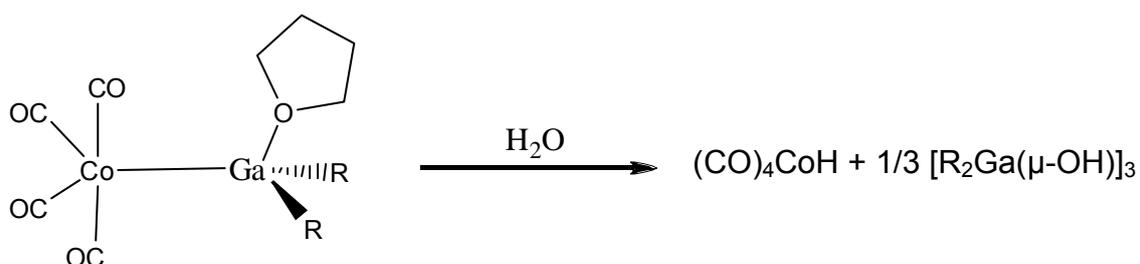
Durch Einsatz von sterisch sehr raumgreifenden Substituenten, oder der Verwendung einer sehr starken Lewisbase, wird die Bildung des dreikernigen Komplexes **H** unterdrückt.

Strukturtypen **A**, **H**, **I** und **K** können durch die Umsetzung mit zweifach negativ geladenen Metallcarbonylatoen $[(\text{CO})_n\text{M}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W , Fe , Ru) mit $\text{E} = \text{Ga}$, In , Tl erreicht werden. Erneut können auch hier Redoxprozesse auftreten^[18, 42, 83]. So ist es Linti et al. durch Einsatz von raumgreifenden Tris(trimethylsilyl)silylgruppen als Liganden am Gallium gelungen, eine Reihe von Eisen-Galliumclustern herzustellen^[33].

1.4 Reaktivität

Zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften der M-Ga Bindung sollen beispielhaft die Verbindungen Co-Ga und Fe-Ga beleuchtet werden. Die Bindungen der M-Ga Komplexe der Strukturtypen **B**, **K** und **L** sind durch eine polare M-Ga Bindung gekennzeichnet. Diese wird leicht durch sowohl elektrophile, wie auch nukleophile Reaktionspartner gebrochen. Es herrscht ein kompetitiver Wettbewerb der beiden Metallzentren um die Donorliganden.

Wird zum Cobalt-Gallium-Komplex ein Äquivalent Wasser zugesetzt, spaltet sich der Komplex und es entsteht $[(CO)_4CoH]$ und das trimere, flüchtige Alkylgalliumhydroxid:



Gleichung 1.9

Elektrophile Reaktionspartner brechen sofort die Metall-Metallbindung. Die Tendenz zur heterolytischen Spaltung der Cobalt-Galliumbindung in Lösung hängt einerseits vom Substitutionsmuster an den Metallen und andererseits vom Lösungsmittel ab.



Betrachtet man das IR-Spektrum in Pentan oder Benzol, sieht man nur die vier $\nu(\text{CO})$ Schwingungen, die man für einen Cs symmetrischen Komplex „Ga“- $\text{Co}(\text{CO})_4$ erwartet.

In THF beginnt der Komplex zu zerfallen, in DMSO, HMPT und Acetonitril ist er vollständig gespalten.

Wenn in polaren Lösungen Chloride enthalten sind, kommt es zu einer schnellen M-E Spaltung (**Gleichung 1.10**). Das erklärt auch warum eine Salzeliminierungsreaktion in diesen Lösungsmitteln Probleme verursacht.

1.5 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}\}\text{GaCl}]_4$ (**3.1**) und $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \times 2$ Dioxan (**2**) Derivate mit metallorganischen Resten herzustellen. In Anbetracht der hohen Redoxanfälligkeit der Digallane, war dabei zu erwarten, dass die Ga-Ga-Bindungen nur schwer zu erhalten sein werden.

Zudem war es zu untersuchen, ob ausgehend von **3.1**, andere gemischt substituierte Digallanderivate, wie z.B. Alkynylverbindungen, zugänglich wären.

Um die relative Stabilität der Übergangsmetall-Gallium-Bindungen in Folgereaktionen auszuloten, sollten mit dem Bis(amino)gallylderivat $\text{tmp}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$ weitere $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ substituierte Galliumverbindungen zugänglich gemacht werden.

Die praktischen Arbeiten sollten durch DFT-Untersuchungen an den Zielstrukturen ergänzt werden.

1.6 Literatur

- [1] J. E. Miller and J. G. Ekerdt, *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, 7-9.
- [2] V. Lakhotia, D. A. Neumayer, A. H. Cowley, R. A. Jones and J. G. Ekerdt, *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 546-552.
- [3] W. Hieber and U. Teller, *Z. anorg. allgem. Chem.* **1942**, *249*, 43-57.
- [4] G. Natta and G. Mazzanti, *Tetrahedron* **1960**, *8*, 86-100.
- [5] J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen and R. E. Hughes, *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 1097-1105.
- [6] E. O. Fischer, *Angewandte Chemie* **1974**, *86*, 651-663.
- [7] H. Tobita, K. Ishiyama, Y. Kawano, S. Inomata and H. Ogino, *Organometallics* **1998**, *17*, 789-794.
- [8] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout and S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763-2765.
- [9] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana and G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4511-4513.
- [10] H. Fischer, A. Motsch, U. Schubert and D. Neugebauer, *Angewandte Chemie* **1981**, *93*, 483-487.
- [11] U. Schubert, E. O. Fischer and D. Wittmann, *Angewandte Chemie* **1980**, *92*, 662-663.
- [12] M. R. Terry, C. Kelley, N. Lugan, G. L. Geoffroy, B. S. Haggerty and A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 3607-3617.
- [13] C. Boehme, J. Uddin and G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249-276.
- [14] N. A. Compton, R. J. Errington and N. C. Norman, *Advances in Organometallic Chemistry* **1990**, *31*, 91-182.
- [15] L. M. Clarkson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, L. J. Farrugia, S. G. Bott and J. L. Atwood, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999)* **1991**, 2241-2252.
- [16] W. Schatz, H. P. Neumann, B. Nuber, B. Kanellakopoulos and M. L. Ziegler, *Chemische Berichte* **1991**, *124*, 453-463.
- [17] J. C. Calabrese, L. M. Clarkson, T. B. Marder, N. C. Norman and N. J. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999)* **1992**, 3525-3529.

- [18] B. Schiemenz and G. Huttner, *Angewandte Chemie* **1993**, *105*, 1840-1841 (See also *Angew Chem , Int Ed Engl* , 1993, 1832(1812), 1772-1844).
- [19] J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme and G. Frenking, *Angewandte Chemie, International Edition in English* **1997**, *36*, 70-72.
- [20] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann and H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305-1314.
- [21] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum and H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 2550-2552.
- [22] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev and H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94-97.
- [23] D. L. Reger, S. S. Mason, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty and F. P. Arnold, *Organometallics* **1994**, *13*, 5049-5053.
- [24] S. Aldridge, *Angew. Chem., Int.* **2006**, *45*, 8097-8099.
- [25] W. Uhl, M. Pohlmann and R. Wartchow, *Angewandte Chemie, International Edition* **1998**, *37*, 961-963.
- [26] A. Seifert and G. Linti, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11398-11404.
- [27] R. A. Fischer, M. M. Schulte and T. Priermeier, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *493*, 139-142.
- [28] C. A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3128 - 3129.
- [29] C. Üffing, A. Ecker, R. Köppe and H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 2373-2375.
- [30] B. N. Anand, I. Krossing and H. Nöth, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 1979-1981.
- [31] P. Corradini and A. Sirigu, *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*, 601-611.
- [32] R. A. Fischer, H. D. Kaesz, S. I. Khan and H. J. Muller, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 1601-1602.
- [33] G. Linti and W. Köstler, *Chemistry--A European Journal* **1998**, *4*, 942-949.
- [34] W. Uhl, S. U. Keimling, W. Hiller and M. Neumayer, *Chemische Berichte* **1996**, *129*, 397-400.
- [35] D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2575-2580.
- [36] H. Preut and H. J. Haupt, *Chemische Berichte* **1974**, *107*, 2860-2869.
- [37] H. J. Haupt and F. Neumann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1974**, *74*, 185-195.
- [38] H. Braunschweig, J. Müller and B. Ganter, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 7443-7444.

- [39] R. A. Fischer, M. M. Schulte, J. Weiss, L. Zsolnai, A. Jacobi, G. Huttner, G. Frenking, C. Boehme and S. F. Vyboishchikov, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 1237-1248.
- [40] R. A. Fischer and T. Priermeier, *Organometallics* **1994**, *13*, 4306-4314.
- [41] J. M. Mayer and J. C. Calabrese, *Organometallics* **1984**, *3*, 1292.
- [42] R. A. Fischer, M. M. Schulte, E. Herdtweck and M. R. Mattner, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 2010-2017.
- [43] G. N. Harakas and B. R. Whittlesey, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 2704-2707.
- [44] M. M. Schulte, *Dissertation* **1996**, Technische Universität München.
- [45] W. Uhl, *Reviews in Inorganic Chemistry* **1998**, *18*, 239-282.
- [46] H. Behrens, M. Moll, E. Sixtus and G. Thiele, *Z. Naturforsch.* **1977**, *B*, 1109-1113.
- [47] R. A. Fischer, E. Herdtweck and T. Priermeier, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 934-943.
- [48] J. Weiss, T. Priermeier and R. A. Fischer, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 71-75.
- [49] F. P. Gabbai, A. Schier, J. Riede and H. Schmidbaur, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 3855-3856.
- [50] J. C. Vanderhooft, R. D. Ernst, F. W. Cagle, Jr., R. J. Neustadt and T. H. Cymbaluk, *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1876-1880.
- [51] U. App and K. Merzweiler, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1997**, *623*, 478-482.
- [52] J. J. Schneider, U. Denninger, J. Hagen, C. Kruger, D. Blaser and R. Böse, *Chemische Berichte/Recueil* **1997**, *130*, 1433-1440.
- [53] J. L. Atwood, S. G. Bott and P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 747-755.
- [54] U. Anandi and P. R. Sharp, *Angew Chem Int Ed Engl* **2004**, *43*, 6128-6131.
- [55] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*.
- [56] C. Dohmeier, D. Loos and H. Schnöckel, *Angewandte Chemie, International Edition in English* **1996**, *35*, 129-149.
- [57] G. Linti and H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 285-319.
- [58] N. J. Hardman, B. E. Eichler and P. P. Power, *Chemical Communications (Cambridge)* **2000**, 1991-1992.
- [59] R. Koppe and H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1095-1099.
- [60] X.-W. Li, W. T. Pennington and G. H. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 7578-7579.

- [61] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh and W. Schwarz, *Angewandte Chemie* **1992**, *104*, 1378-1380 (See also *Angew Chem , Int Ed Engl* , 1992, 1331(1310), 1364-1376).
- [62] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*.
- [63] H. Bock and W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*.
- [64] M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg and H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*.
- [65] D. Loos and H. Schnöckel, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *463*, 37-40.
- [66] W. Uhl, L. Cuypers, K. Harms, W. Kaim, M. Wanner, R. Winter, R. Koch and W. Saak, *Angew Chem Int Ed Engl* **2001**, *40*, 566.
- [67] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*. 1449-1461
- [68] K. L. Brown and D. Hall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**.
- [69] G. Linti and W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, *105*, 593-595.
- [70] X. He, R. A. Barlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon and P. P. Power, *Angew Chem Int Ed Engl* **1993**, *105*, 761.
- [71] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum and H.-G. Stammer, *Organometallics* **2001**, *20*, 2854-2858.
- [72] G. Linti, W. Köstler and A. Rodig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1319-1326.
- [73] R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, D. P. Mills, M. Kloth and D. M. Murphy, *Chemistry Europ. Journal.* **2005**, *11*, 2972.
- [74] A. T. T. Hsieh and M. J. Mays, *Journal of Organometallic Chemistry* **1972**, *37*, 9-14.
- [75] D. J. Patmore and W. A. G. Graham, *Chemical Communications (London)* **1965**, 591.
- [76] D. J. Patmore and W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1405-1407.
- [77] J. Chatt, C. Eaborn and P. N. Kapoor, *Journal of Organometallic Chemistry* **1970**, *23*, 109-115.
- [78] J. Hoyano, D. J. Patmore and W. A. G. Graham, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1968**, *4*, 201-203.
- [79] A. T. T. Hsieh and M. J. Mays, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1971**, *7*, 223-225.
- [80] A. T. T. Hsieh and M. J. Mays, *Journal of the Chemical Society [Section] D: Chemical Communications* **1971**, 1234-1235.
- [81] A. T. T. Hsieh, *Inorganica Chimica Acta* **1975**, *14*, 87-104.
- [82] J. Weiß, *Dissertation* **1997**.
- [83] O. J. Curnow, B. Schiemenz, G. Huttner and L. Zsolnai, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *459*, 17-20.

2. Umsetzungen mit Ga₂Cl₄ x 2 Dioxan

2.1 Einleitung

Das Gallium(II)halogenid Ga₂Cl₄ x 2 Dioxan (**2**) hat sich als ideales Startmaterial zur Synthese von Digallanen Ga₂R₄ (R = Organyl, Silyl, Amino)^[1-7] erwiesen.

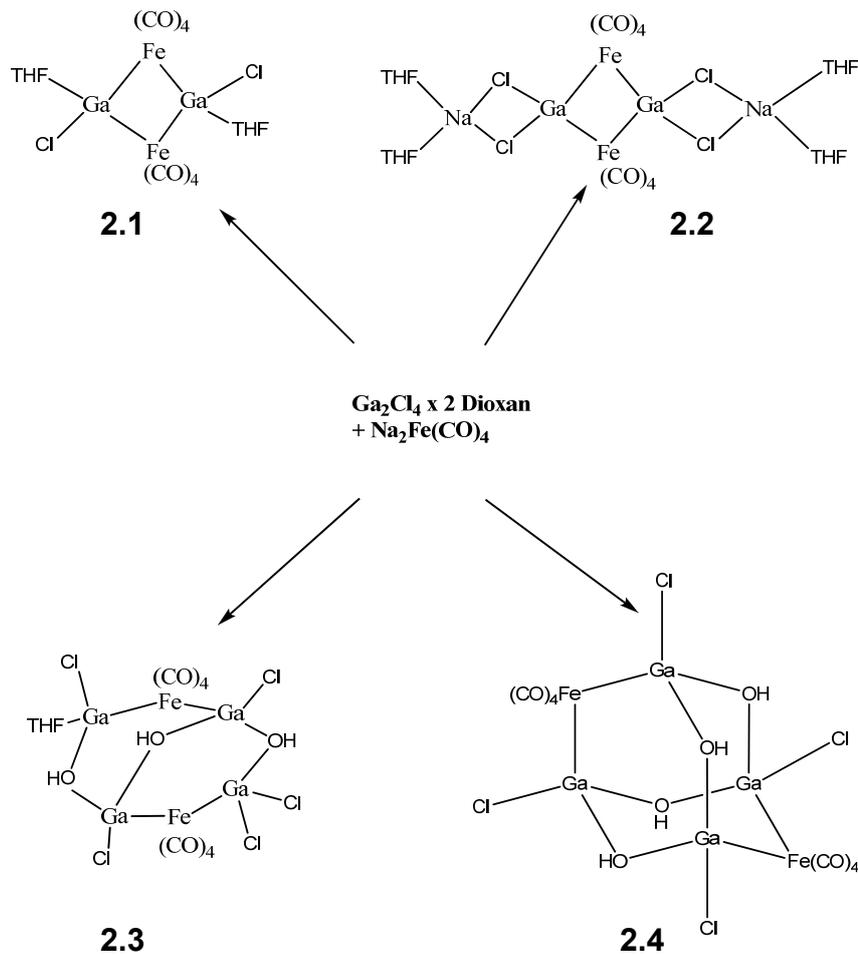
Mit metallorganischen Resten konnten bislang keine Digallane erhalten werden. Sowohl mit KFeCp(CO)₂^[8, 9] als auch mit Na₂Fe(CO)₄^[10] werden Redoxreaktionen beobachtet. Mit letzterem bilden sich verschiedene Verbindungen mit Gallium-Eisen-Bindung^[11]. Neben den farblosen Galliumhydroxospezies **2.4** und **2.3** konnten die gelben, gemischt substituierten Verbindungen **2.2** und **2.1** erhalten werden.

2.2 Umsetzung des Galliumdichlorids mit Carbonylferrat

Die Umsetzung von Ga₂Cl₄ x 2 Dioxan (**2**) mit Collmanns Reagenz (Na₂Fe(CO)₄) wurde nochmals untersucht^[11]. Dabei wurde ein Gemisch aus verschiedenen Gallium-Eisenverbindungen erhalten. Abgesehen von den bereits von Li charakterisierten Produkten, konnte die Galliumhydroxospezies **2.4** bestimmt werden.

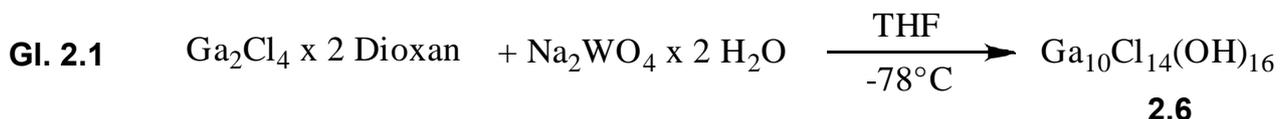
Wie in **Schema 2.1** gezeigt, wurden Ga₂Cl₄ x 2 Dioxan mit Na₂Fe(CO)₄ im Verhältnis 1:2 umgesetzt. Dazu wurden die Edukte in THF gelöst und innerhalb von 30 Minuten in vorgelegtes, auf -78°C gekühltes THF simultan zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Von der dunklen Lösung wurde das Lösungsmittel abgezogen und zurück blieb ein brauner, zäher Rückstand. Dieser wurde zuerst in Hexan aufgenommen, in dem er sich aber kaum löst. Die zart rosafarbene Lösung wurde abfiltriert und der Rest in Toluol gelöst. Aus der schwarzgrünen Lösung fielen wenige, schwarze Kristalle [Fe₃(CO)₁₂] aus. Nach Abfiltrieren wurde der restliche Niederschlag in THF gelöst. Aus der dunkelroten Lösung konnten einige farblose Kristalle **2.4** als [(CO)₈Fe₂{Ga(OH)Cl₄}] röntgenographisch charakterisiert werden. Das bei obiger Reaktion entstandene Trieisencarbonyl [Fe₃(CO)₁₂], ist ein Beleg für zusätzlich ablaufende Redoxprozesse.

Die Bildung von Hydroxo-Derivaten kann auf den herstellungsbedingten Hydroxidgehalt von Na₂Fe(CO)₄ zurückgeführt werden.



Schema 2.1

2.3 Umsetzung des Galliumdichlorids mit Na₂WO₄ x 2 H₂O



Das kristallwasserhaltige Natriumwolframat wurde in THF bei -78°C vorgelegt, anschließend das in THF gelöste Digallan im dreifachen Überschuss zugesetzt und die Reaktionslösung übers Wochenende gerührt und aufgetaut. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Es entstand eine braun-gelbe Lösung, die vom ungelösten Teil abfiltriert wurde. Der

ungelöste Rest wurde in THF aufgenommen und die milchig, gelbliche Lösung über eine Fritte abgetrennt. Aus der THF-Fraktion fiel Verbindung **2.6** in Form farbloser Kristalle in 35% Ausbeute an.

2.4 Spektroskopische Untersuchungen

2.4.1 IR-Spektroskopische Charakterisierung

Die charakteristischen Wellenzahlen der CO-Schwingung neutraler Metallcarbonyle liegen im Bereich von 1700-2200 cm⁻¹. Das Ausmaß der M-CO-Rückbindung korreliert mit der Überlappung der bindenden M(d, π)-Orbitale mit den antibindenden CO(π*)-Orbitalen und ist dadurch entgegengesetzt proportional zur CO-Bindungsstärke. Umso stärker die M-CO-Rückbindung ist, desto schwächer wird die CO-Bindung und die entsprechenden CO-Schwingungen werden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 2.1 zeigt ausgewählte CO-Schwingungen von Referenzverbindungen^[12, 13]

	CO-Schwingungen in [cm ⁻¹]
Fe(CO) ₅	2034 (s) ; 2013 (vs)
Fe ₂ (CO) ₉	2082 (m) ; 2019 ; 1829 (s) (μ ₂ -CO)
Fe(CO) ₄ ²⁻	1790

Aus diesem Grund liegen die Banden μ₂-verbrückender Carbonyle im Bereich von 1750 - 1850 cm⁻¹ - wie im Falle von Fe₂(CO)₉ - wohingegen die Banden terminaler CO Schwingungen zwischen 1850 und 2120 cm⁻¹ zu finden sind. Auch die Banden der CO-Schwingungen anionischer Carbonylkomplexe sind durch die stärkere Rückbindung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (**Tabelle 2.1**).

Koordiniert eine GaR- bzw. GaR₂-Gruppe an ein Carbonylmetall-Fragment ist zu erwarten, dass die CO-Schwingungen bei höheren Wellenzahlen als beim anionischen Metallcarbonylat zu sehen sind.

Anhand von **Tabelle 2.2** kann man erkennen, dass sich die Werte für bereits charakterisierte R_nGa-Fe(CO)_n-Derivate, im selben Wellenzahlbereich befinden, wie die der Ausgangsverbindung Fe(CO)₅ (**Tabelle 2.1**).

Tabelle 2.2 zeigt CO-Schwingungen von Produkt und Referenzverbindungen^[11, 14-16]

	CO-Schwingungen in [cm ⁻¹]
[Fe ₂ (CO) ₆ {μ-GaSi(SiMe ₃) ₃ }] ₃	1964 (s), 1921 (s)
[(CO) ₄ Fe-GaCp*]	2037 (s), 1966 (s), 1942 (vs)
2.1	2089 (w), 2027 (s), 1996(s), 1926(s)
2.2	2026 (w), 2003 (s), 1972(s), 1915(s)
2.3	2085 (w), 2075 (s), 2045(s), 2030(s), 1984(s)
2.4	2020 (s) ; 1997 (vs)

Aus der Reaktionslösung von **2.4** wurde, in einer Flüssigzelle und Argonatmosphäre, ein IR-Spektrum in THF als Lösungsmittel aufgenommen. Versteht man die Verbindung als zu L₂Fe(CO)₄ strukturanalog, erwartet man entsprechend der C_{2v} Symmetrie, vier Absorptionsbanden (2A₁ + B₁ + B₂). Aufgrund der breiten Banden bei 2020 cm⁻¹ und 1997 cm⁻¹ können aber nur zwei Schwingungen charakterisiert werden. Vermutlich werden schwächere Banden von diesen überdeckt.

2.4.2 Massenspektroskopische Charakterisierung

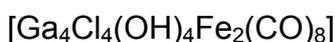
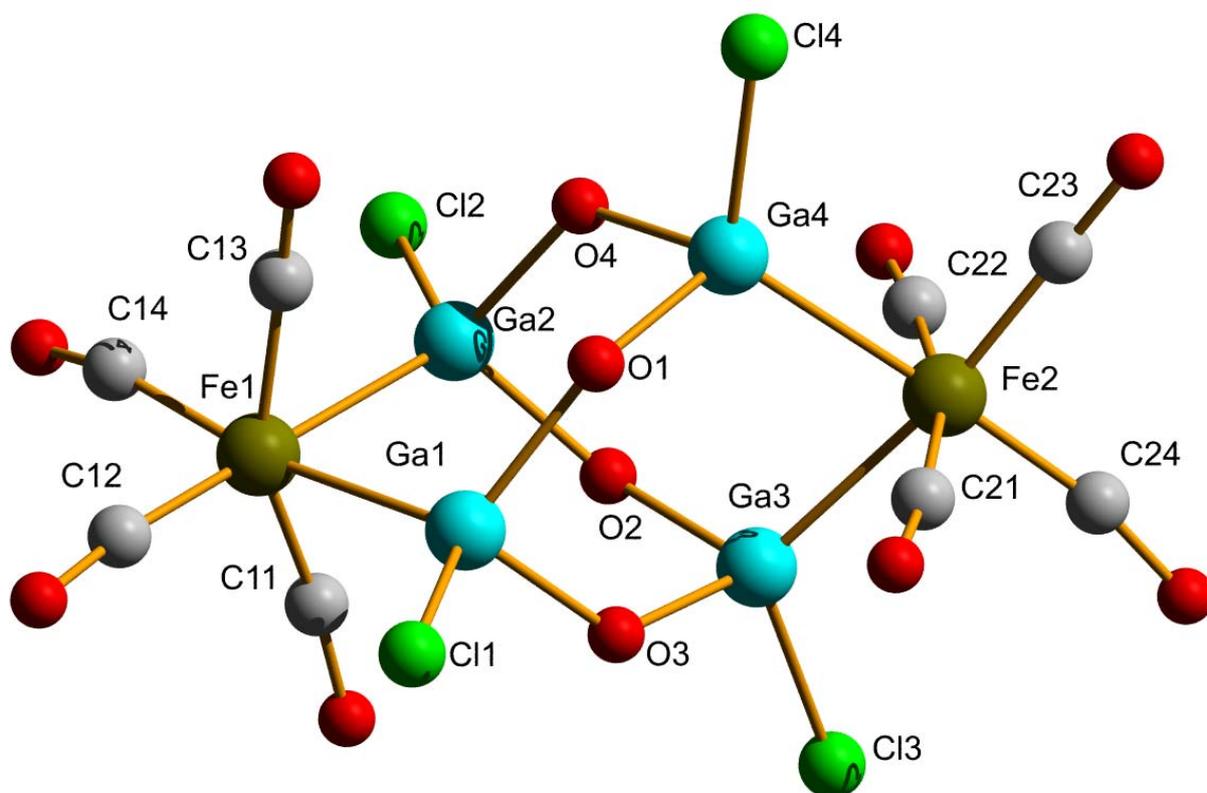
Von Verbindung **2.6** wurde ein FAB⁺ Massenspektrum aufgenommen. Der [M+1]⁺ Peak, welcher durch die Protonierung bei FAB⁺ entsteht, wurde bei 1465,85 gefunden. Dieser stimmt mit dem berechneten Isotopenmuster überein. Ein signifikantes Fragmentierungsmuster ist in dem komplexen Spektrum nicht erkennbar.

2.5 Kristallstrukturanalyse

2.5.1 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 2.4

Die farblosen Stäbchen der Verbindung **2.4** kristallisieren in der Raumgruppe P1. In einer Elementarzelle sind neben sieben THF-Molekülen, zwei Einheiten dieser Galliumverbindung. Sie ist eine der seltenen Galliumverbindungen mit adamantanartiger Struktur.

Abbildung 23 zeigt die Kristallstruktur von **2.4**



Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [pm], [°] und (Standardabweichungen).

Ga(1)-O(3) 192(2), Ga(1)-O(1) 194(2), Ga(1)-Cl1 219,5(13), Ga(1)-Fe(1) 243,0(7), Ga(2)-O(2) 188(3), Ga(2)-O(4) 191(2), Ga(2)-Cl(2) 218,4(12), Ga(2)-Fe(1) 244,3(8), Ga(3)-O(3) 181(3), Ga(3)-O(2) 189(3), Ga(3)-Cl(3) 219,5(11), Ga(3)-Fe(2) 242,4(7), Ga(4)-O(1) 184(3), Ga(4)-O(4) 188(3), Ga(4)-Cl(4) 216,9(11), Ga(4)-Fe(2) 242,6(7), Cl(1)-Ga(1)-Fe(1) 117.9(4), Cl(2)-Ga(2)-Fe(1) 119.8(4), Cl(3)-Ga(3)-Fe(2) 118.4(4), Cl(4)-Ga(4)-Fe(2) 121.2(4), Ga(4)-O(1)-Ga(1) 131.6(14), Ga(2)-O(2)-Ga(3) 130.5(16), Ga(3)-O(3)-Ga(1) 131.2(15), Ga(4)-O(4)-Ga(2) 127.2(14), Ga(2)-Fe(1)-Cl(2) 28.263(233), C(14)-Fe(1)-Ga(1) 170.1(14), C(12)-Fe(1)-Ga(2) 179.2(14), Ga(1)-Fe(1)-Ga(2) 84.6(2), C(23)-Fe(2)-Ga(3) 171.9(15), C(24)-Fe(2)-Ga(4) 178.(2)

Man kann diese Verbindung in zwei verschiedene Baueinheiten zerlegen:

1. Oktaedrisch koordiniertes Eisen, welches von vier Carbonylgruppen und zwei Galliumeinheiten umgeben ist,
2. Tetraedrisch koordiniertes Gallium, das je von zwei Sauerstoffatomen (OH), einem Chloratom und einem Eisenatom umgeben ist.

Die vier Hydroxylgruppen verbinden μ_2 -verbrückend jeweils zwei Galliumatome mit einander.

Betrachtet man die Bindungssituation genauer, fällt auf, dass die vorhandenen Längen und Winkel teils beträchtlich von den idealen Polyedergeometrien abweichen.

Die Bindungslängen vom Fe(1) zu den einzelnen Carbonylen liegen im Bereich von 175 - 177 pm. Zu erwarten sind Werte um 180 pm. Dies deutet auf verstärkte M-C-Bindungen hin.

Die beiden äquatorialen Galliumatome sind mit 242,9 pm und 244,3 pm in etwa gleich weit entfernt und im Vergleich mit anderen Fe-Ga Längen im normalen Bereich. So findet man bei [(CO)₄FeGa₃{Si(SiMe₃)₃}(OH)₄]^[17] oder [{Cp(CO)₂Fe}₃Ga]^[9] Werte um 248 pm und 244 pm für die Gallium-Eisen Bindungslängen.

In **2.4** sollten die unterschiedlichen Liganden Auswirkungen auf die Geometrie des Oktaeders haben. Tatsächlich ist der 90° Winkel, welcher in einem idealen Oktaeder vorliegen sollte, zwischen den Galliumatomen [Ga(1)-Fe(1)-Ga(2)] mit 84,6° verkleinert. Im Gegenzug ist der Winkel zwischen den, zu den Galliumatomen trans befindlichen, CO-Fragmenten mit 88,2° [C(12)-Fe(1)-C(14)] sehr nahe am 90° Winkel. So findet man auch Winkel von 179,3° und 170,4° zwischen Ga-Fe-C(trans-ständig) anstatt 180°. Die axial angeordneten CO [C(11), C(13)] sind in Richtung der Galliumatome orientiert und beschreiben mit C(11)-Fe(1)-C(13) = 154,5° einen deutlich verkleinerten Winkel.

Nach dem VSEPR Modell beanspruchen hohe Ladungsdichten mehr Raum. Die dreiwertigen Galliumatome, die darüber hinaus mit elektronenziehenden, elektronegativen Liganden koordiniert sind, sollten am Eisen weniger Platz benötigen. Als Folge würde man einen kleineren Winkel Ga-Fe-Ga als 90° erwarten, was mit 84,6° auch der Fall ist. Dadurch sollte für die zwei äquatorialen CO mehr Platz zur Verfügung stehen. Zu erwarten ist ein C-Fe-C Winkel von über 90°. Dieser ist mit 88,2° aber kleiner als erwartet.

Auf den ersten Blick sieht die Bindungssituation am Fe(2) ähnlich aus. Auch hier findet man Eisencarbonylbindungen im Bereich von 175 pm bis 177 pm. Dies entspricht auch dem erwarteten Wert um 180 pm. Die Fe-Ga Bindungslängen sind 242,4 pm und 242,7 pm und damit mit denen am Fe(1) vergleichbar. Auch hier sind die Winkel Ga-Fe-C (trans-ständig) mit 172,0° und 177,6° und der Winkel der beiden axialen CO mit 164,2° kleiner als 180°.

Der C(24)-Fe(2)-C(23) Winkel zwischen den trans zu den Galliumatomen koordinierten CO ist mit 93,2° etwas vergrößert, so wie von der theoretischen Betrachtung zu erwarten ist.

Alle vier Galliumatome sind tetraedrisch koordiniert. Idealerweise würde man Winkel um 109,5° erwarten. In Abhängigkeit von der Art der Liganden, elektronischer Eigenschaften und sterischer Einflüsse, werden diese Winkel aber unterschiedlich groß ausfallen. Ein Blick auf die Bindungslängen lässt erkennen, dass relativ große Schwankungen für Ga-O Bindungen vorkommen. So liegen die Bindungsabstände im Bereich von 181,1 pm – 192,6 pm. Von den Kovalenzradien würde man einen Ga-O Abstand von 192 pm erwarten. Es liegen also teils erhebliche Abweichungen in den Bindungslängen vor. Der relativ schlechte R1-Wert von 0.0956 lässt aber keine sichere Interpretation zu.

Jedes Galliumatom ist von zwei μ_2 -verbrückenden Sauerstoffen bzw. Hydroxylgruppen koordiniert. Die vier Ga-Cl Abstände im Molekül sind mit 216,9 pm – 219,6 pm relativ einheitlich.

Interessant ist auch der Blick auf die Bindungswinkel. Während alle vier Cl-Ga-Fe Winkel mit Werten von 117,9° - 121,2° weit über dem Tetraederwinkel liegen, gilt dies für die O-Ga-Fe Winkel nur bedingt. Die Winkel rangieren in einem Bereich von 110,7° - 117,6°. Im Gegensatz dazu, sind die Cl-Ga-O Winkel dieser Fragmente im Bereich von 102,0° - 110,3° kleiner, und die meisten unter 109,5°.

An allen tetraedrisch koordinierten Galliumatomen sind die O-Ga-O Winkel mit 91,5° - 95,9° deutlich kleiner als der Tetraederwinkel.

In **2.3** findet man Fe-Ga Bindungslängen von 238 – 242 pm. Auch hier ist das Galliumatom vierfach koordiniert und hat vergleichbare ClGa(OH)₂Fe – Strukturelemente. In diesen findet man Ga-Cl und Ga-O Bindungslängen von 220 pm und 190 pm^[11], was mit denen in **2.4** im Einklang steht.

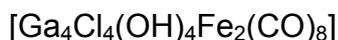
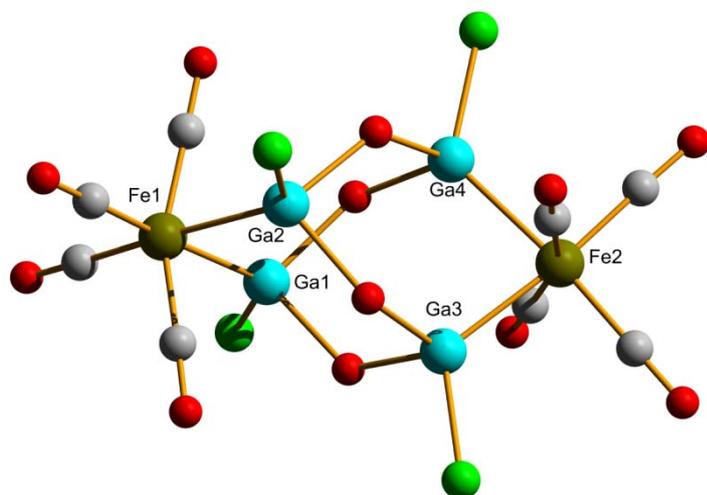
Im Vergleich dazu finden sich in [(Me₃Si)₃SiGa][μ -Fe(CO)₄](μ -OH)₃Ga[Si(SiMe₃)₃(OH)]^[18] Ga-O Bindungslängen um 195 pm. Diese geringfügige Verlängerung der Bindung kann

auf die – im Vergleich zu Cl - weniger elektronegativen Si(SiMe₃)₃-Gruppen zurückgeführt werden.

Auf Grund des Isolobalkonzeptes, kann eine Fe(CO)₄-Einheit durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden. Dies lässt einen (RGa)₄(OH)₄O₂ -Grundkörper erwarten wie er in **3.9** zu finden ist. Diese Verbindung wird in **Kapitel 3** näher besprochen.

2.5.2 Quantenchemische Berechnungen an 2.4R

Abbildung 24 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von Verbindung **2.4R**



Bindungslängen in [pm]:

Fe(1)-Ga(1) 236,7

Fe(1)-Ga(2) 237,9

Fe(2)-Ga(3) 236,9

Fe(2)-Ga(4) 236,7

Ga(1)-O 194,5

Ga(2)-O 194,2 – 194,3

Ga(3)-O 194,1 – 194,7

Ga(4)-O 194,6 -194,7

Bindungswinkel in [°]:

Ga(1)-Fe(1)-Ga(2) 85,3

Ga(3)-Fe(2)-Ga(4) 85,7

Cl(1)-Ga(1)-Fe(1) 124,7

Cl(2)-Ga(2)-Fe(1) 122,1

Cl(3)-Ga(3)-Fe(2) 123,7

Cl(4)-Ga(4)-Fe(2) 123,8

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit DFT (B3LYP, 6-31G*) in Turbomole durchgeführt.

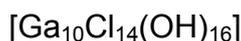
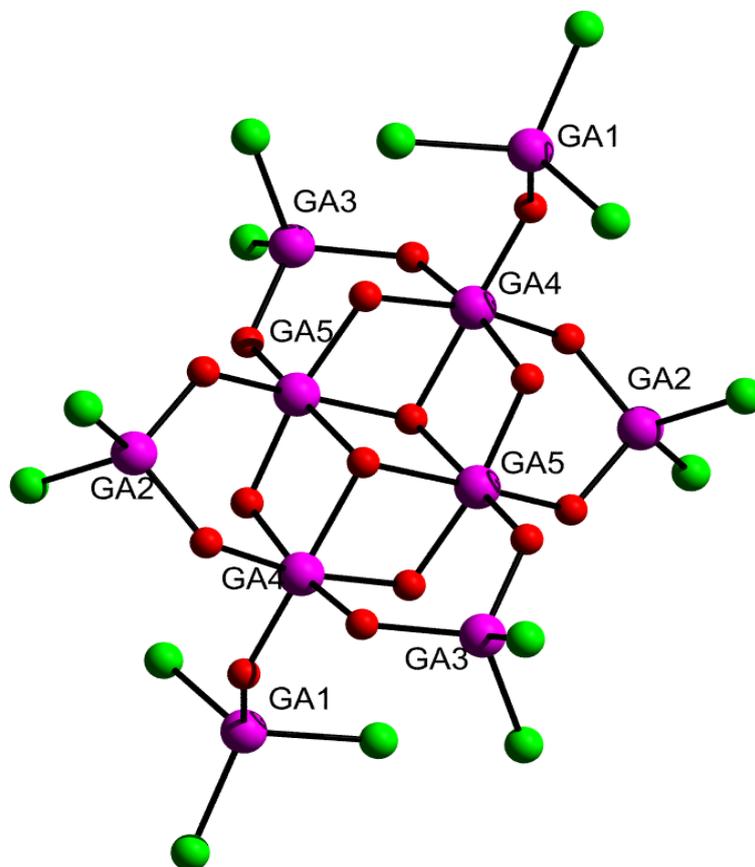
Im Vergleich zur Kristallstruktur zeigen sich bei der Berechnung der Verbindung einige Unterschiede. Der Abstand der Carbonyle zum jeweils zentralen Eisenatom beträgt zwischen 179,0 pm - 180,4 pm, ist also um wenige pm länger als die im Kristall gefundenen Abstände mit 175 pm - 177 pm. Dagegen sind die berechneten Abstände Fe-Ga mit rund 238 pm etwas kürzer als die mit 242 pm – 244 pm gefundenen. Die cis-

ständigen Carbonyle bilden C-Fe-C Winkel zwischen 95,5° und 97,5°. Die Winkel der trans zueinander stehenden Carbonyle betragen um 161° und weichen damit auch deutlich vom 180° Winkel ab. Die Ga-Fe-Ga Winkel liegen um 85°. Damit sind kaum Unterschiede zu den Werten aus der Kristallstruktur zu erkennen.

Die Situation an den tetraedrischen Galliumatomen sieht folgendermaßen aus: Die Ga-Cl Abstände sind um 218 pm, die Ga-O Abstände um 194 pm lang. Die jeweiligen Werte, welche sich aus den O-Ga-Cl Winkeln berechnen, liegen zwischen 100,0° und 103,5°. Sie sind damit deutlich kleiner als der Tetraederwinkel. Die Cl-Ga-Fe Winkel hingegen sind mit Werten von 122,1° - 124,7°, genauso wie die O-Ga-Fe Winkel mit Werten im Bereich von 114,1° - 116,7° wesentlich größer als 109,5°. Damit entsprechen sie dem Trend, der auch aus der Kristallstruktur ersichtlich wurde.

2.5.3 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 2.6

Abbildung 25 zeigt die Kristallstruktur von 2.6



Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome und mit auskristallisierenden THF-Moleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in [pm], [°] und (Standardabweichungen).

Ga(1)-Cl(3) 216,04(4), Ga(1)-Cl(2) 218,51(4), Ga(1)-Cl(1) 218,86(4), Ga(3)-Cl(7) 217,30(8), Ga(3)-Cl(6) 219,32(4), Ga(2)-Cl(5) 217,62(6), Ga(2)-Cl(4) 217,82(4), Ga(1)-O(1) 186,90(4), Ga(2)-O(2) 186,03(5), Ga(3)-O(5) 185,87(4), Ga(3)-O(3) 186,05(3), Ga(4)-O(1) 195,15(3), Ga(4)-O(2) 197,45(5), Ga(4)-O(8) 195,68(4), Ga(4)-O(3) 197,01(4), Ga(4)-O(4) 207,30(4), Ga(5)-O(6) 194,40(4), Ga(5)-O(7) 195,31(5), Ga(5)-O(5) 194,24(3), Ga(5)-O(8) 193,91(3), Ga(5)-O(4) 205,75(5), Cl(2)-Ga(1)-Cl(3) 109,805(13), Cl(1)-Ga(1)-Cl(3) 110,688(11), Cl(1)-Ga(1)-Cl(2) 111,431(10), Cl(2)-Ga(1)-O(1) 108,082(14), Ga(1)-O(1)-Ga(4) 133,601(12), Cl(4)-Ga(2)-Cl(5) 111,620(9), Ga(2)-O(2)-Ga(4) 122,344(15), Ga(3)-O(5)-Ga(5) 122,960(12), Ga(3)-O(3)-Ga(4) 122,399(10), O(5)-Ga(5)-O(7) 99,053(11), O(6)-Ga(5)-O(8) 170,174(15), Cl(7)-Ga(3)-O(5) 113,308(14), Cl(6)-Ga(3)-O(3) 109,172(9), O(1)-Ga(4)-O(3) 96,194(9)

Die Ga₁₀-Verbindung **2.6** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe P2₁/n. Aus Gründen der Übersicht sind die mit auskristallisierenden THF-Moleküle weggelassen.

Im Wesentlichen kann die Struktur in zwei verschiedene Polyedergruppen zerlegt werden (**Abbildung 26**):

1. Den Kern der Verbindung bilden vier, jeweils oktaedrisch von Hydroxylgruppen umgebene Galliumatome.
2. Um diesen Kern befinden sich sechs tetraedrisch koordinierte Galliumeinheiten.

Polyederansicht 1



Abbildung 26 zeigt Koordinationspolyeder von **2.6**

Ebenen im Molekül

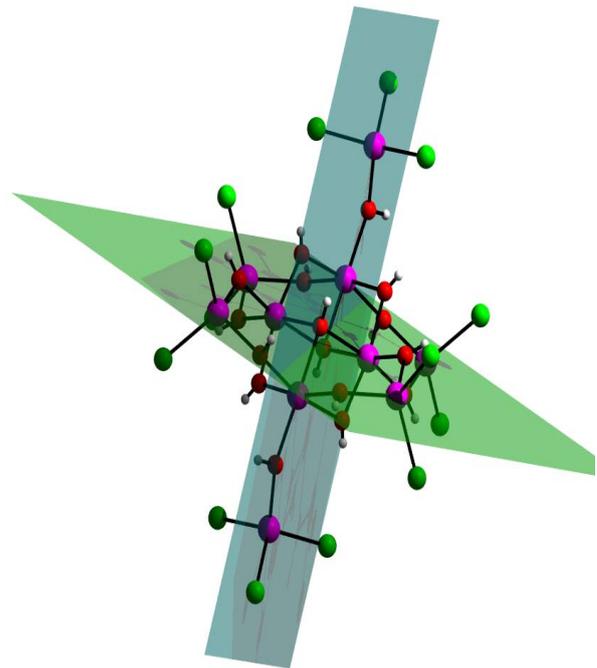


Abbildung 27 zeigt Ebenen im Molekül **2.6**

In einer anderen Darstellung (**Abbildung 28**) kann man als Basispolyeder ein Oktaeder annehmen (schwarze Linie), an dessen Ecken jeweils ein tetraedrisch koordiniertes Gallium sitzt (rote Polyeder). Das Innere des Oktaeders besteht wiederum aus vier kantenverknüpften Oktaedern, welche von vier, an zwei Ecken mit den Oktaedern verknüpften Tetraedern und von zwei über eine Ecke an das Oktaeder gebundene Tetraedern darstellt. Auf der Ebene, welche von den in axialer Position liegenden Ga-Atomen aufgespannt wird (grüne Ebene **Abbildung 27**), liegen darüber hinaus noch zwei der oktaedrisch koordinierten Ga-Atome (Ga(5) und Ga(5A)). Das bei der Umsetzung

verwendete Wolframat bildet in Polywolframaten übrigens auch Strukturen mit kanten- und eckenverknüpften Oktaedern aus^[19].

Die äquatorialen Kantenlängen betragen 598,5 pm (Ga(2A)-Ga(3)) und 615,7 pm (Ga(2)-Ga(3)).

Polyederansicht 2

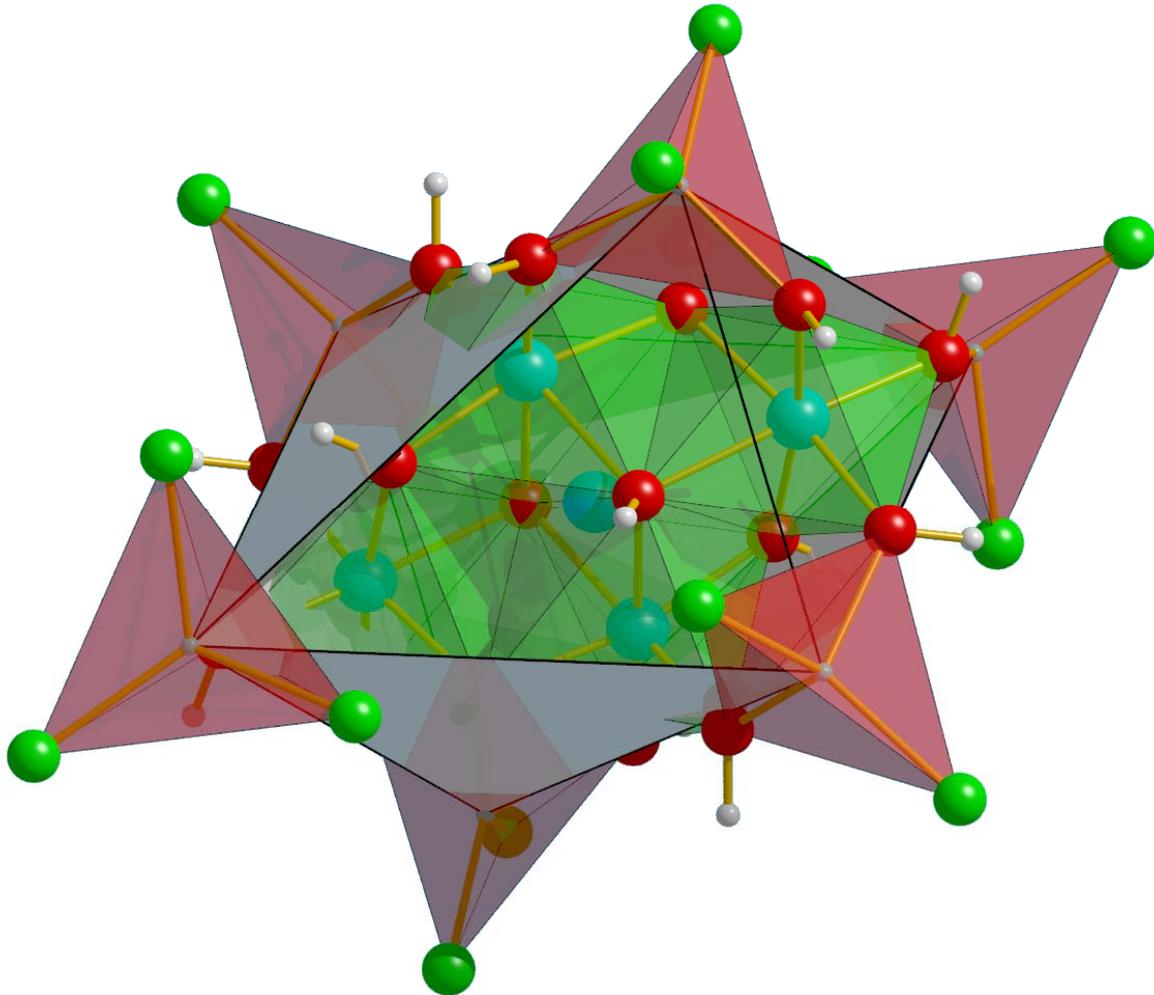


Abbildung 28 zeigt Koordinationspolyeder von **2.6**

Die beiden axial liegenden Ga-Atome [Ga(1) und Ga(1A)] liegen mit den beiden Atomen Ga(4) und Ga(4A) in einer Ebene. Der Winkel dieser beiden Ebenen beträgt aber nicht 90°, wie dies bei einem idealen Oktaeder zu erwarten wäre. Alle zehn Galliumatome liegen auf insgesamt zwei Ebenen.

Zur genaueren Betrachtung scheint es sinnvoll, Bindungslängen und –winkel, anhand von **Abbildung 25** zu analysieren. Auf Grund der vorhandenen Zentro-Symmetrie müssen nur fünf der zehn Ga-Einheiten betrachtet werden.

Die terminalen OGaCl₃-Einheiten Ga(1) und Ga(1A) haben Ga-O Abstände von 186,9 pm zu den jeweiligen verbrückenden Hydroxylgruppen. Diese Abstände sind mit denen in **2.3** und **2.4** vergleichbar. Die Ga-Cl Abstände liegen im Bereich von 216,0 -218,9 pm. Vom idealen Tetraederwinkel weichen die vorhanden Winkel mit 106,6° – 111,4° [O(1)-Ga(1)-Cl(1) und (O(1)-Ga(1)-Cl(1))] nur wenig ab.

Schaut man sich nun die GaCl₂O₂-Fragmente der Struktur an [Ga(2), Ga(2A), Ga(3), Ga(3A)], liegen hier sehr ähnliche Winkel vor. Der Bereich ist von 106,7° bis 111,6° [O(7)-Ga(2)-O(2) und Cl(5)-Ga(2)-Cl(4)]. Da diese Ga-Tetraeder über die beiden Sauerstoffatome eckenverknüpft mit jeweils zwei Oktaedern verbunden sind, ist diese geringe Abweichung vom Tetraederwinkel hier schon bemerkenswerter als bei den einfach verknüpften OGaCl₃ Einheiten. Die Ga-O Abstände liegen im Bereich von 185,6 pm bis 186,0 pm, während bei den Ga-Cl Abständen etwas größere Differenzen zu erkennen sind. Während die beiden Ga-Cl Abstände am Ga(2) bei 217,6 pm und 217,8 pm liegen, sind die Bindungslängen am Ga(3) mit 217,3 pm und 219,3 pm ähnlich. Nach der Betrachtung der tetraedrischen Ga-Fragmente, werden nun die oktaedrisch koordinierten Galliumeinheiten analysiert [Ga(4), Ga(4A), Ga(5), Ga(5A)]. Wegen der Symmetrie müssen wieder nur zwei der vier Galliumatome angeschaut werden [Ga(4), Ga(5)]. Neben der Verknüpfung zu den Oktaedern, ist Ga(4) über Sauerstoff zu zwei GaCl₂-Einheiten und einer GaCl₃-Einheit verbunden, während Ga(5) nur zu zwei GaCl₂-Einheiten verbunden ist. Dies könnte zu unterschiedlichen Bindungslängen und Winkeln bei der Betrachtung der beiden oktaedrischen Einheiten führen. Darüber hinaus sind neben den μ₂-OH, auch zwei μ₃-verbrückende OH [O(4), O(4A)] vorhanden. Es ist zu erwarten, dass sich daraus differierende Längen und Winkel im Vergleich mit den μ₂-OH ergeben.

Die Bindungslängen Ga(5)-μ₂-OH sind 193,9 pm und 195,3 pm, während der Abstand zu den μ₃-OH Gruppen mit 204,3 pm (äquatorial) und 205,8 pm (axial) wesentlich länger sind. Die Winkel der trans-ständigen O-Ga-O Bindungen liegen im Bereich von 168,4° – 170,2°, während die O-Ga-O Winkel der cis-ständigen OH-Gruppen im Bereich von 78,2° [O(4)-Ga(5)-O(4A)] bis 99,1° [O(5)-Ga(5)-O(7)] teils stark vom idealen 90° Winkel abweichen.

Der Ga-μ₃-OH Abstand am Ga(4) ist mit 207,0 pm sogar noch länger als am Ga(5). Besonders interessant ist, dass die anderen fünf Ga-O Abstände in einem Bereich von 195,1 pm – 197,5 pm liegen, der Oktaeder also nur an einer Ecke der äquatorialen Ebene so stark abweicht. Die zueinander trans-ständigen OH-Gruppen bilden O-Ga-O Winkel von 167,3° - 169,7° anstatt der idealen 180°. Die meisten zueinander cis-ständigen OH-Gruppen bilden O-Ga-O Winkel um 90° (88°-95°).

Al₁₀(OH)₁₆(OSiEt₃)₁₄^[20] entspricht strukturell gesehen Verbindung **2.6** und kann als das kleinste stabile Fragment von Boehmit und Diaspor und neben [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺^[21] als Bindeglied zwischen oligomeren Aluminiumalkoxiden und makroskopischem Aluminiummineral angesehen werden. Interessanterweise ist [Ga₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺^[22] im Gegensatz zu [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ instabil. Dies lässt sich auf die bevorzugte tetraedrische Koordination von Gallium zurückführen und erklärt auch die hohe Stabilität von β-Ga₂O₃ (in welchem die Galliumatome zur Hälfte tetraedrisch koordiniert sind), gegenüber der α- oder γ- Phase, mit oktaedrischer Koordination der Galliumatome^[23]. In **2.6** sind vier der Galliumatome oktaedrisch, die umgebenden sechs Galliumatome tetraedrisch koordiniert. Wie in β-Ga₂O₃ sollte dies zur Stabilität von **2.6** beitragen. Im Gegensatz zu [Ga₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, ist [Ga₁₃(R)₆(μ₃-OH)(μ₂-OH)₁₂(H₂O)₆]³⁺ (R = C₆H₁₁O₅N) aber eine stabile Verbindung, was auf die dreizähligen Liganden R zurück geführt werden kann und in der alle Galliumatome oktaedrisch koordiniert sind und in Oktaederlücken des durch die OH-Gruppen vorgegebenen Brucitgitters liegen^[24].

2.6 Literatur

- [1] W. Uhl, L. Cuyppers, K. Harms, W. Kaim, M. Wanner, R. Winter, R. Koch and W. Saak, *Angew Chem Int Ed Engl* **2001**, *40*, 566.
- [2] G. Linti and W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, *105*, 593.
- [3] X. He, R. A. Barlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon and P. P. Power, *Angew Chem Int Ed Engl* **1993**, *105*, 761.
- [4] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum and H.-G. Stammer, *Organometallics* **2001**, *20*, 2854-2858.
- [5] G. Linti, W. Köstler and A. Rodig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1319-1326.
- [6] R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, D. P. Mills, M. Kloth and D. M. Murphy, *Chemistry Europ. Journal.* **2005**, *11*, 2972.
- [7] A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 168-173.
- [8] G. Linti, G. Li and H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 82-91.
- [9] R. M. Campbell, L. M. Clarkson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, N. L. Pickett and N. C. Norman, *Chemische Berichte* **1992**, *125*, 55-59.
- [10] C. Boehme and G. Frenking, *Chemistry--A European Journal* **1999**, *5*, 2184-2190.
- [11] G. Li, *Dissertation* **2002**, *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*.
- [12] J. M. Maher, J. P. Beatty and N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354-1358.
- [13] C. Elschenbroich and S. Albrecht, *Teubner Wiesbaden* **1993**, *1. korr. Nachdruck*, 253 - 257.
- [14] H. Fölsing, O. Segnitz, U. Bossek, K. Merz, M. Winter and R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 132-137.
- [15] R. A. Fischer, A. Miehr and T. Priermeier, *Chemische Berichte* **1995**, *128*, 831-843.
- [16] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann and H.-G. Stammer, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305-1314.
- [17] G. Linti and W. Köstler, *Chemistry--A European Journal* **1998**, *4*, 942-949.
- [18] A. H. Cowley, A. Decken, C. A. Olazabal and N. C. Norman, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 3435-3437.
- [19] A. F. Hollemann and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1985**, *91.-100. Auflage*, Walter de Gruyter & Co., Berlin 30.
- [20] K. Wieghardt, M. Kleine-Boymann, B. Nuber and J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1988**, *25*, 1654-1658.
- [21] G. Johansson, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 771-775.

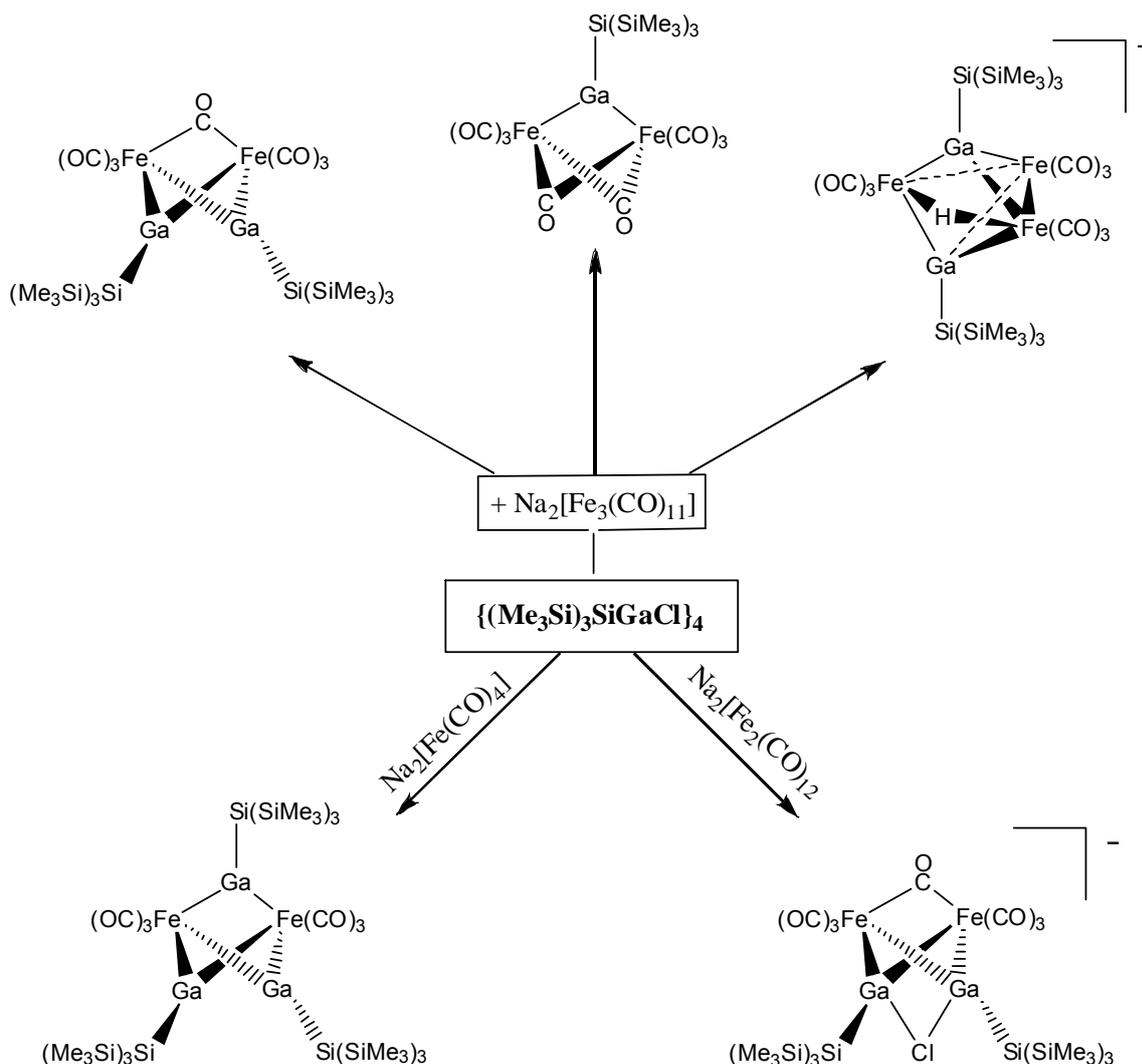
- [22] S. M. Bradley, R. A. Kydd and R. Yamdagni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 413-416.
- [23] A. R. Barron, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, 14, 123-153.
- [24] J. C. Goodwin, S. J. Teat and S. L. Heath, *Angew Chem Int Ed Engl* **2004**, 43, 4037-4041.

3. Umsetzungen mit $[\text{Ga}(\mu\text{-Cl})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_4$

3.1 Einleitung

Der Übergang vom dimeren Galliumdichlorid (**2**), zum gemischt substituierten tetrameren $(\text{GaRCl})_4$ **3.1** ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), resultiert in einer geschützten Koordinationsstelle am Gallium durch eine Hypersilylgruppe. Bei Reaktionen mit **3.1** erwartet man daher Produkte mit GaR-Fragmenten.

Durch Umsetzung des tetrameren, μ -chloro-verbrückten Galliumhypersilylchlorid (**3.1**) mit verschiedenen Carbonylferraten, ist es Linti et al.^[1] gelungen eine Reihe interessanter, neuer Cluster darzustellen. Die GaR-Einheit dient hier formal als CO-Analogon. Das Carbonyl wird durch die Galliumhypersilyleinheit ersetzt und es entstehen, wie in **Schema 3.1** dargestellt, μ -GaR verbrückte Cluster.



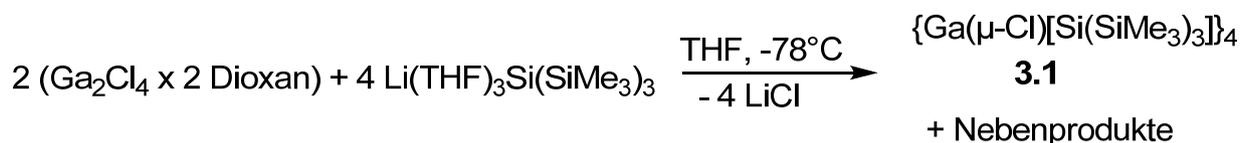
Schema 3.1

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch die Umsetzung von Galliumhypersilylchlorid mit $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ und anderen Carbonylmetallaten versucht, neuartige Übergangsmetallgalliumverbindungen zu synthetisieren. Darüberhinaus sollten ausgehend von **3.1** Alkinylderivate des Galliums erhalten werden. Alkinylgalliumverbindungen werden zurzeit u.a. wegen ihrer Eignung als oligodente Lewissäuren und der Möglichkeit der Bildung von Carbogallanen im Wesentlichen von der Arbeitsgruppe Uhl untersucht^[2].

3.2 Synthese des $[\text{Ga}(\mu\text{-Cl})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_4$

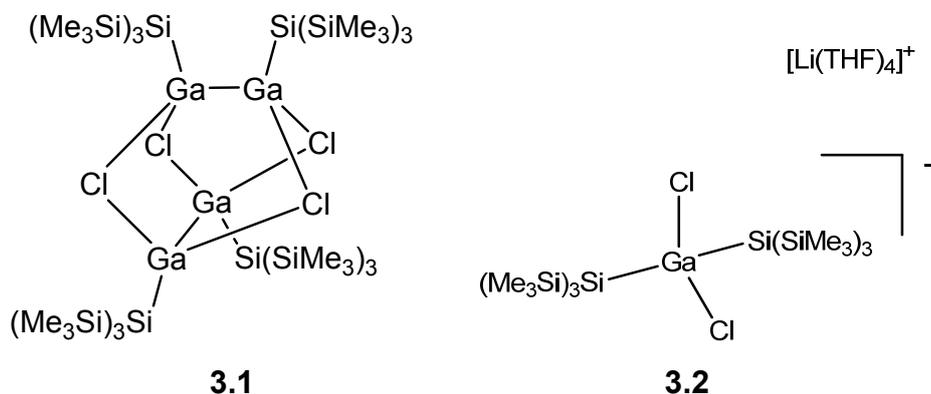
Die bereits bekannte Synthese von **3.1** wurde in dieser Arbeit leicht modifiziert und sei deshalb nochmal beschrieben.

Wie in **Gleichung 3.1** dargestellt, wurden Lösungen von $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \times 2$ Dioxan mit Lithiumhypersilanid simultan in -78°C gekühltes THF getropft.



Gleichung 3.1

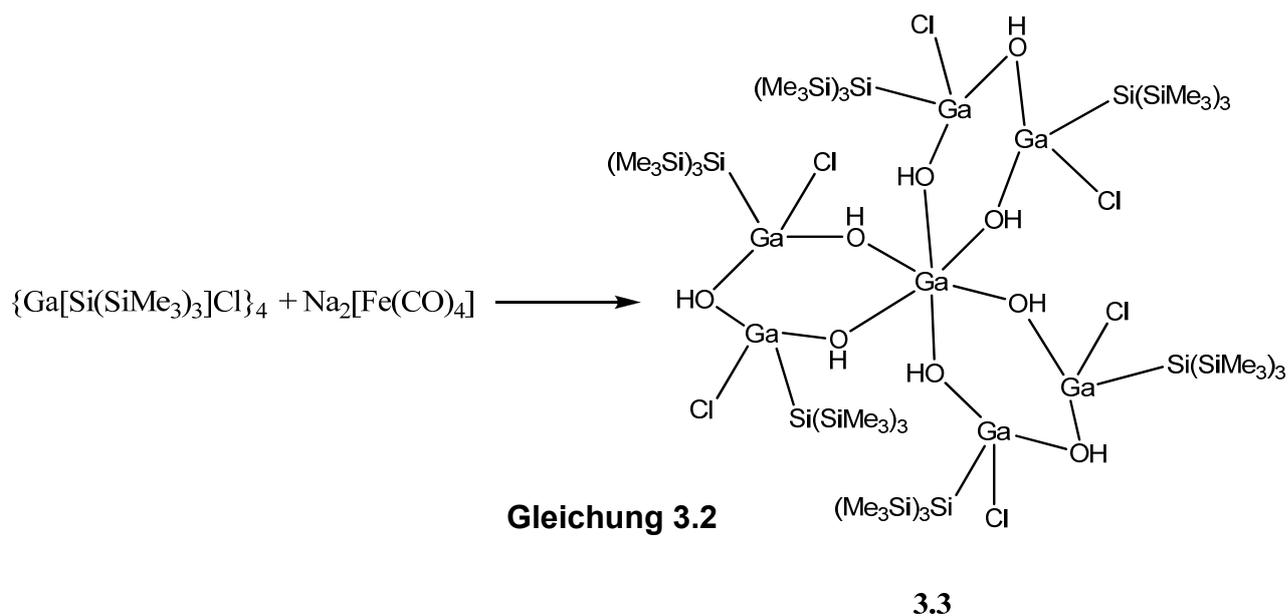
Bei dieser Reaktion kommt es auf die genaue Einhaltung der Reaktionsführung an, da sich ansonsten nicht das gewünschte Produkt bildet, so dass Redoxreaktionen ablaufen. Gute Erfolge konnten durch den Einsatz zweier Spritzenpumpen erzielt werden. Mit diesen war es möglich die beiden THF-Lösungen von $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \times 2$ Dioxan und Lithiumhypersilanid gleichmäßig zuzutropfen und so die nötige Stöchiometrie zu gewährleisten. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und erneutem Aufnehmen in Hexan, wurde durch fraktionierte Kristallisation das reine Produkt **3.1** in Ausbeuten von 48% gewonnen. Als Nebenprodukt konnte $\text{Li}(\text{THF})_4^+ [\text{GaCl}_2\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^-$ (**3.2**) in Form von farblosen Kristallen röntgenographisch charakterisiert werden.



3.3 Umsetzungen von $[\text{Ga}(\mu\text{-Cl})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_4$ mit Carbonylmetallaten

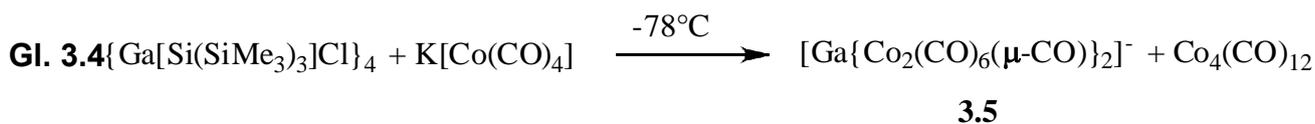
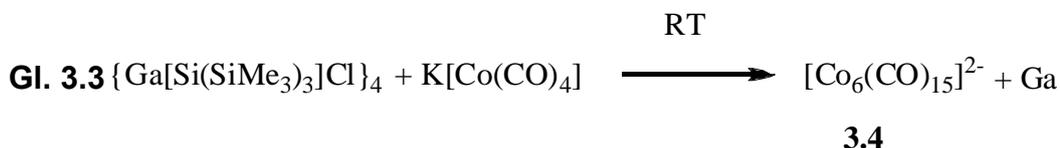
3.3.1 Umsetzungen von $[\text{Ga}(\mu\text{-Cl})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_4$ mit Carbonylferrat

Galliumhypersilylchlorid wurde in einem Kolben in THF vorgelegt. Das Collmanns Reagenz ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$) wurde als THF-Lösung langsam zugetropft. Über Nacht wurde auf 60°C erwärmt und gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, in Hexan aufgenommen und die gelbe Lösung filtriert. Es kristallisierten farblose Plättchen **3.3** aus dem Hexanfiltrat. Das käufliche Collmanns Reagenz enthält herstellungsbedingt Hydroxidionen, was eine Erklärung für die Entstehung von **3.3** sein kann.



3.3.2 Umsetzungen von $[\text{Ga}(\mu\text{-Cl})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]_4$ mit Carbonylcobaltat

Umsetzung von Galliumhypersilylchlorid mit $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ lieferte als Resultat die Verbindungen **3.4** und **3.5**.



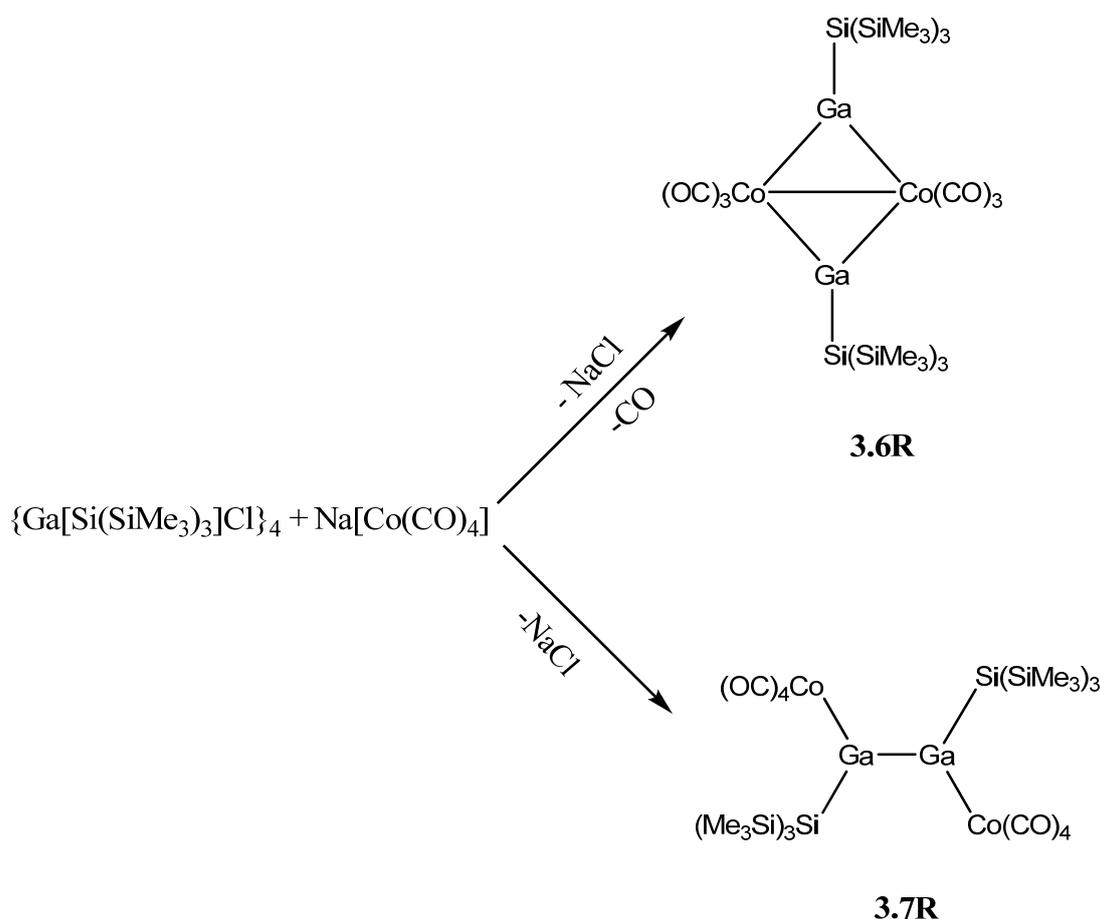
Galliumhypersilylchlorid wurde in THF gelöst und bei Raumtemperatur wurde eine dunkel violette Lösung von $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in THF zugetropft (**Gleichung 3.3**). Nach 20 minütigem Rühren verfärbte sich die Lösung grünlich. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dioxan aufgenommen. Da keine Kristallisation stattfand, wurde Dioxan entfernt und Toluol zugefügt. Nach einigen Wochen kristallisierten violette Plättchen, die als Verbindung **3.4** identifiziert werden konnten. Die Umsetzung mit dem Galliumhypersilylchlorid führte zu einer Oxidation des Cobaltcarbonylats, wobei es selber zu elementarem Gallium reduziert wurde.

Eine analoge Umsetzung bei -78°C (**Gleichung 3.4**) lieferte eine hellblaue Reaktionslösung. Nach Auftauen, Rühren über Nacht und Abziehen des Lösungsmittels, bleibt ein brauner Rückstand zurück. Lösen in verschiedenen Lösungsmitteln (Hexan, Toluol, THF) lieferte neben schwarzen $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ Kristallen, einige gelb-orangefarbene Nadeln der Verbindung **3.5**. Scheer et al. setzten das Carbonylcobaltat mit Cp^*GaCl_2 in Toluol um. Dabei wurde das Anion von **3.5** mit verschiedenen Gegenionen erhalten. Im Massenspektrum konnte über das Anlegen einer stetig steigenden Spannung die außergewöhnliche Stabilität des GaCo_4 -Clusters nachgewiesen werden^[3]. Durch diese hohe Stabilität ist auch die vollständige Substituierung des Galliumhypersilylchlorids zu verstehen. Neben den offensichtlichen Substitutionsreaktionen, liefen bei dieser Umsetzung zusätzlich Redoxprozesse ab.

Bei der Reaktion nach (**Gleichung 3.3**) wurden eigentlich Produkte wie **3.6R**, **3.7R** oder dazu analoge Verbindungen (**Schema 3.2**) erwartet. Formal kann **3.6R** als Derivat des

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ angesehen werden, bei dem die beiden μ_2 -verbrückenden CO-Gruppen durch je ein $\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$ -Fragment substituiert sind.

Wenn man von einer Digallaneinheit des tetrameren Galliumhypersilylchlorids ausgeht, entspricht Verbindung **3.7R** dem Produkt, welches bei einer Salzeliminierungsreaktion entsteht. Da beide Verbindungen aber nicht isoliert werden konnten, wurden die Strukturen mit DFT-Methoden berechnet.



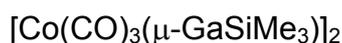
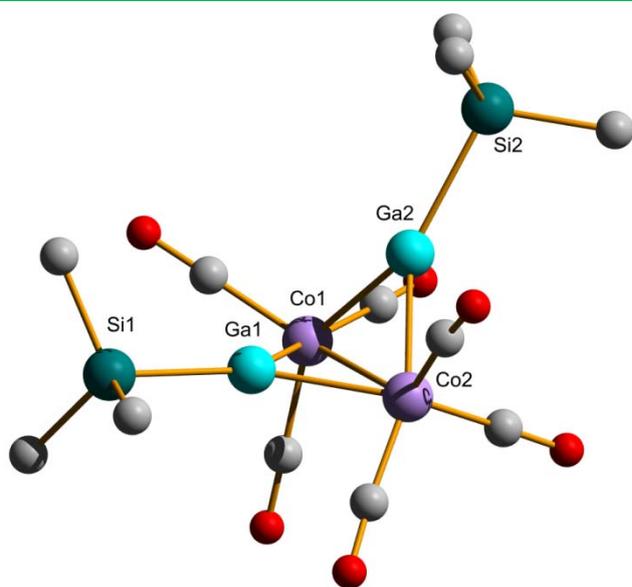
Schema 3.2

3.4 Quantenchemische Rechnungen

Verbindung **3.6R** ist das Produkt, welches durch Salzeliminierung und Decarbonylierung des Cobaltcarbonylats entsteht. Der Unterschied in **3.5** besteht darin, dass ein $\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$ -Fragment durch eine verbrückende Carbonylgruppe ersetzt ist. Darüber hinaus ist die Hypersilyleinheit am anderen Gallium durch eine zweite $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ -Einheit substituiert. Zur Berechnung von **3.6R** wurden statt $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3^-$, die weniger raumgreifenden SiMe_3 -Gruppen verwendet.

3.4.1 Quantenchemische Berechnung an **3.6R**

Abbildung 29 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **3.6R**



Bindungslängen:

Ga(1)-Co(1) 234,2 pm

Ga(1)-Co(2) 235,4 pm

Co(1)-Co(2) 280,8 pm

Si(1)-Ga(1) 244,5 pm

Bindungswinkel:

Co(1)-Ga(1)-Co(2) 73,4°

Ga(1)-Co(1)-Ga(2) 81,1°

Ga-Co-C (*cis*ständig) 80,6° - 105,7°

Ga-Co-C (*trans*ständig) 142,1° - 161,6°

Si-Ga-Co 140,2° - 146,2°

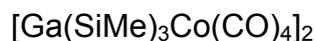
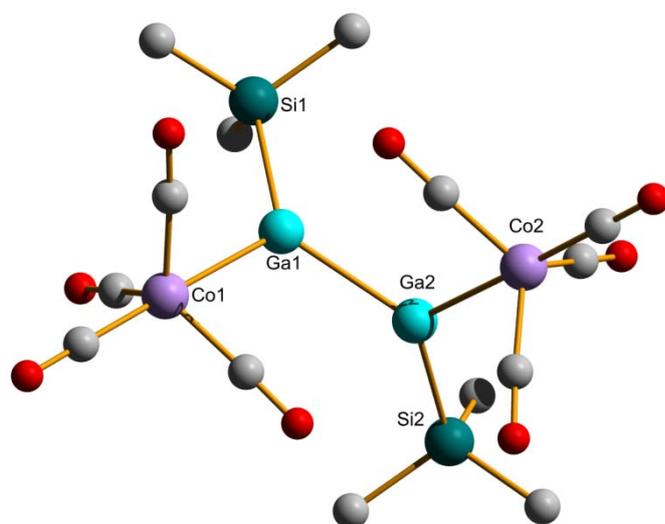
Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

Die beiden μ -verbrückten GaSiMe_3 -Einheiten sind mit jeweils 234,2 pm und 235,4 pm an die Cobaltatome gebunden. Die Bindungslänge ist dabei wesentlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien (251 pm). Dies trifft mit 237,8 – 239,6 pm und 237,1 – 244,0 pm auch auf die Ga-Co Bindungslängen in $[(\mu\text{-GaCp}^*)_2\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ ^[4] und **3.5** zu. Dabei bilden sie in **3.6R** einen Co-Ga-Co Winkel von 73,4°. Dieser beträgt in **3.5** nur 64,5°. Die Bindungslänge zwischen den beiden Cobaltatomen beträgt 280,8 pm, was in Bezug auf die Kovalenzradien eine starke Verlängerung darstellt. In $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ beträgt der Co-Co Abstand hingegen nur 252 pm und in **3.5** um 256 pm. In der kürzlich im Arbeitskreis synthetisierten Verbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{Gatmp})_2$ ist die Co-Co Bindung sogar noch etwas länger [$d_{\text{Co-Co}} = 283,6 \text{ pm}$] ^[5]. Die oktaedrisch koordinierten Cobaltatome weichen in **3.6R** in ihrer Geometrie stark von den Oktaederwinkeln ab. So betragen die C-Co-C Winkel, welche durch die Carbonylliganden gebildet werden, zwischen 102,5° und 109,6° was eher für eine tetraedrische Koordination spricht. Die Ga-Co-C (*cis*-ständig) Winkel sind im Bereich von 80,6°- 105,7°, die Ga-Co-C (*trans*-ständig) im Bereich von 142,1° - 161,6°. Diese starke Verzerrung kann nicht von raumgreifenden Substituenten verursacht werden.

Stattdessen muss die Verzerrung auf die verbrückenden Galliumfragmente und der daraus resultierenden, verzerrten Geometrie zurückgeführt werden.

3.4.2 Quantenchemische Berechnung an **3.7R**

Abbildung 30 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **3.7R**



Bindungslängen:

Ga(1)-Ga(2) 253,3 pm

Co(1)-Ga(1) 248,3 pm

Ga(1)-Si(1) 247,1 pm

Bindungswinkel:

Co(1)-Ga(1)-Ga(2) 112,3°

Co(1)-Ga(1)-Si(1) 119,5°

Si(1)-Ga(1)-Ga(2) 128,0°

Si(1)-Ga(1)-Ga(2)-Si(2) 90,6°

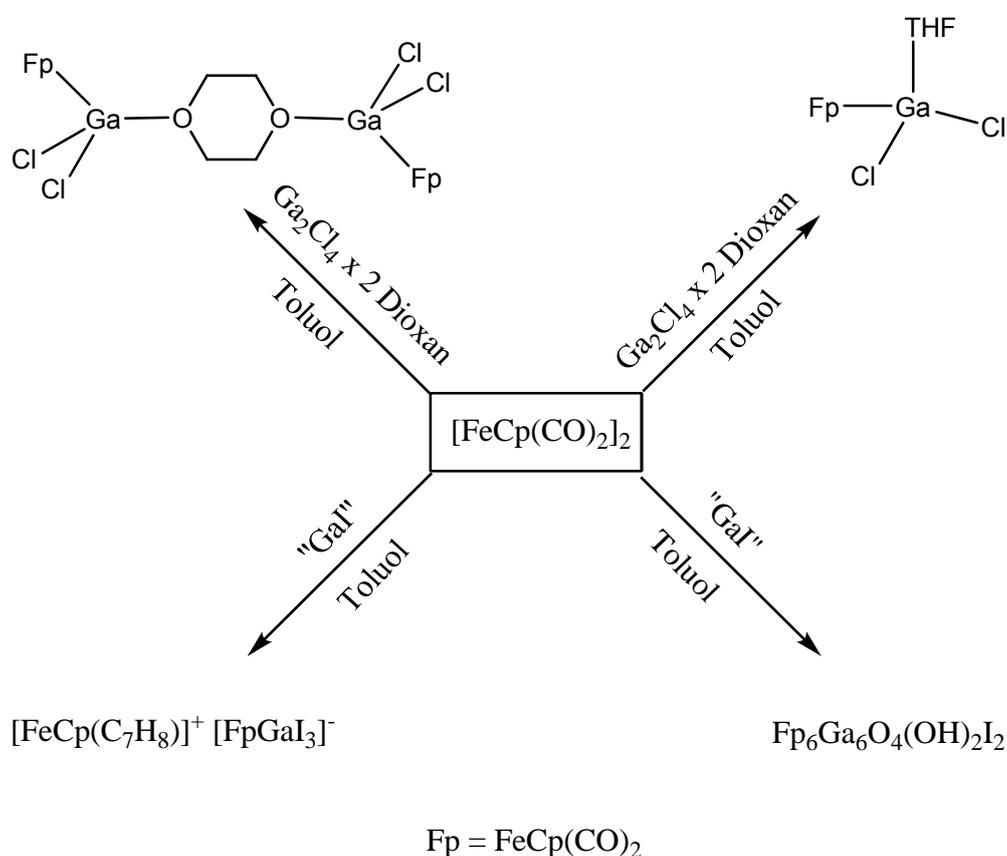
Co(1)-Ga(1)-Ga(2)-Co(2) 100,6°

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

Bei Verbindung **3.7R**, welche als Substitutionsprodukt von einer Digallaneinheit mit zwei $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Fragmenten beschrieben werden kann, beträgt der Ga-Ga Abstand 253,3 pm und liegt im Vergleich mit dem anionischen $[\text{Si}t\text{Bu}_3\text{Ga}]_4^{2-}$ [$d_{\text{Ga-Ga}} = 243$ pm], dem neutralen $[\text{Si}t\text{Bu}_3\text{Ga}]_4$ [$d_{\text{Ga-Ga}} = 257$ pm] und mit **3.1** 250 pm^[6, 7] im normalen Bereich. Die Co-Ga Bindungslänge in **3.7R** beträgt 248,3 pm und ist damit länger als im Molekül **3.6R** [$d_{\text{Co-Ga}}$ um 235 pm], obwohl dort eine verbrückte Struktur vorliegt, was meist längere Bindungsabstände zur Folge hat. Das dreifach substituierte Gallium in **3.7R** bildet einen Si-Ga-Co Winkel von 119,4° und entspricht somit dem erwarteten 120° Winkel. Der Si-Ga-Ga Winkel weicht mit 128,0° und der Co-Ga-Ga Winkel von 112,3° von diesem Winkel ab. Der Si-Ga-Ga-Si Torsionswinkel beträgt 90,7° und der Co-Ga-Ga-Co Torsionswinkel 100,6°. Letzterer ist somit etwas größer als die erwarteten 90°.

3.5 Umsetzungen mit $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$

Linti et al. setzten das dimere Eisencarbonylderivat $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ mit verschiedenen subvalenten Galliumverbindungen um. Produkte die durch Umsetzung von $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \times 2$ Dioxan und Greenschem „Gal“ entstanden, sind in **Schema 3.3** dargestellt ^[8]. Die Reaktionen können über oxidative Additionen bzw. die Insertion von Metallfragmenten in Ga-Ga-Bindungen beschrieben werden.

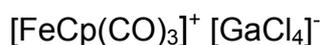
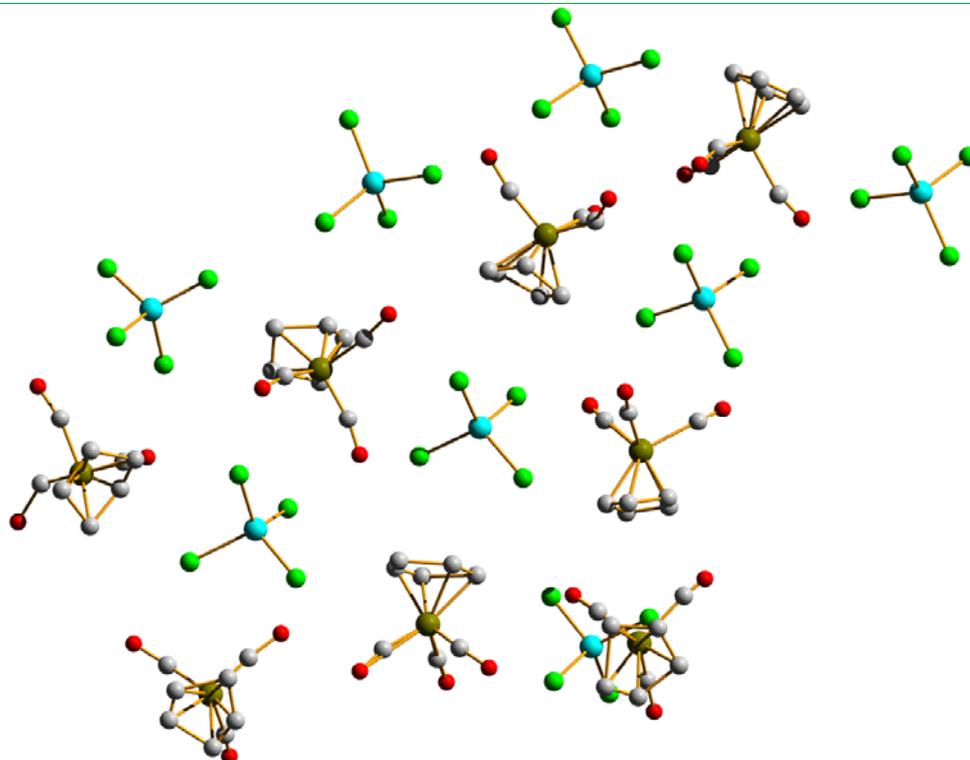


Schema 3.3

Bei der Umsetzung des $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ mit **3.1** wurde $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ in THF vorgelegt, auf -78°C gekühlt und die Galliumverbindung als THF-Lösung langsam zugetropft. Nach Rühren und Auftauen über Nacht, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der resultierende braun-rote Niederschlag in Hexan aufgenommen und filtriert. Daraus kristallisierten farblose Quader von **3.8** als das $[\text{FeCp}(\text{CO})]_2^+$ Kation. Die Literatur bekannte

Verbindung ^[9] wurde hier nicht näher charakterisiert, ist jedoch ein weiteres Indiz für die ausgeprägte Disproportionierungsanfälligkeit der Ausgangsverbindung **3.1**.

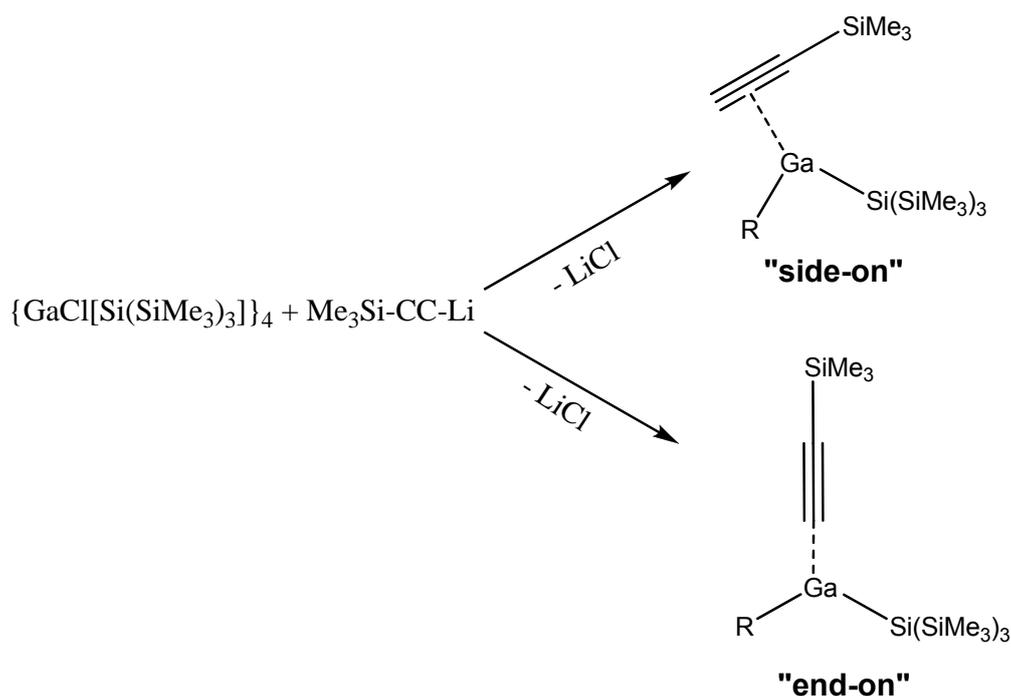
Abbildung 31 zeigt die Kristallstruktur von **3.8**



Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

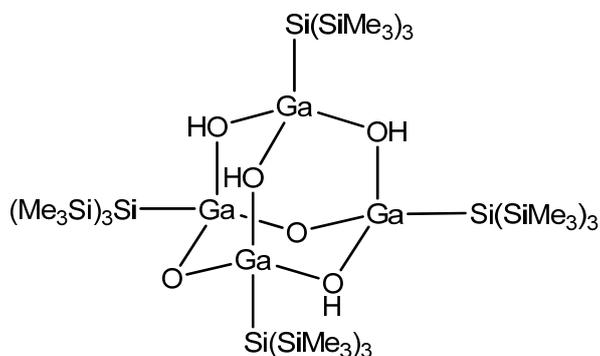
3.6 Umsetzung mit Alkinen

Wie in **Schema 3.4** dargestellt, sollte herausgefunden werden, ob Galliumhypersilylchlorid **3.1** durch Umsetzung mit lithiierten Alkinen Gallium(II)alkinylderivate zugänglich sind. Dabei ist vor Allem von Interesse ob eine side-on oder end-on Bindung vorliegt, oder gar Weiterreaktion zu Käfigmolekülen erfolgen kann.

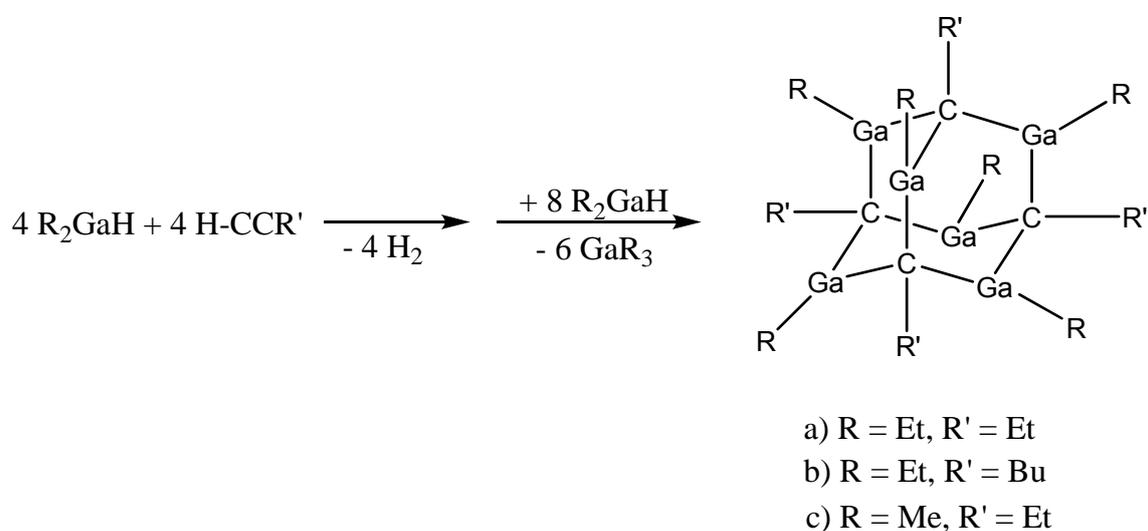


Schema 3.4

Galliumhypersilylchlorid wurde dazu bei -78°C in THF vorgelegt und die lithiierte Lösung des Alkins im stöchiometrischen Verhältnis 1:4 langsam zugetropft. Es wurde über Nacht gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose, gelartige Rückstand in Toluol gelöst. Diese Lösung wurde abfiltriert und der Rückstand in THF aufgenommen, aus welchem wenige farblose Kristalle ausfielen, die röntgenographisch als Verbindung **3.9** identifiziert werden konnten. Hier handelt es sich um eine der wenigen adamantanartigen Galliumverbindungen. NMR-Spektren konnten keinen Hinweis auf Galliumalkinverbindungen liefern. Interessanterweise konnte **3.9** als Kation mit nur einer Oxogruppe von Linti et al. synthetisiert werden ^[10].

**3.9**

Ebenso ist **2.4** als isolobales Derivat aufzufassen. Roesky et al. erhielten neben ionischen Verbindungen eine zu **3.9** analoge Verbindung, in welcher statt der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen ans Galliumatom koordiniert sind ^[11]. Andere adamantanartige Galliumverbindungen konnten von Uhl et al. synthetisiert werden. Die entstandenen Produkte resultierten bei der Hydrogallierung mit Alkinen und können mit der generellen Formel $(\text{GaR})_6(\text{CCH}_2\text{R}')_4$ beschrieben werden^[2]. **Gleichung 3.4** skizziert die Darstellung^[12]:

**Gleichung 3.4**

3.7 Spektroskopische Untersuchungen

3.7.1 IR-spektroskopische Charakterisierung

Die CO-Schwingungen aus der Reaktionslösung deuten darauf hin, dass neben dem röntgenographisch charakterisierten Produkt **3.3** noch eine andere Verbindung entstanden ist. Die Schwingungen liegen mit 2019 (s) und 1997 (vs) cm^{-1} im Bereich für neutrale Metallcarbonyle. Zwischen 1750 - 1850 cm^{-1} sind keine Banden zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass keine verbrückenden Carbonyle vorhanden sind. Wie aus **Tabelle 3.1** zu entnehmen ist, handelt es sich auch nicht um die neutrale Ausgangsverbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder das eingesetzte Anion $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$. Möglich wäre ein terminaler Galliumkomplex $[(\text{CO})_4\text{FeGaSi}(\text{SiMe}_3)_3]$. Für $[(\text{CO})_4\text{FeGaCp}^*]$ ^[4] wurden ja ähnliche Werte beobachtet. Für die Reaktionslösung nach **Gleichung 3.3**, konnten sechs teilweise überlagerte Schwingungen gefunden werden. Diese liegen sowohl im Bereich von terminalen, wie auch verbrückenden Carbonylschwingungen und sprechen für die Bildung von $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Das IR-Spektrum der hochsymmetrischen Verbindung **3.5** zeigt Banden bei 1968 cm^{-1} für die Schwingungen der terminalen und bei 1764 cm^{-1} für die der verbrückten Carbonylgruppen.

Tabelle 3.1 zeigt CO -Schwingungen von synthetisierten Produkten und ausgewählten Verbindungen ^[4, 13-15]

	CO -Schwingungen in [cm^{-1}]
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-GaSi}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]$	1964 (s) ; 1921 (s)
$[(\text{CO})_4\text{Fe-GaCp}^*]$	2037 (s) ; 1966 (s) ; 1942 (vs)
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	2034 (s) ; 2013 (vs)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	2082 (m) ; 2019 ; 1829 (s) (μ_2 -CO)
$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$	1790
3.3 (Reaktionslösung)	2019 (s), 1997 (vs)
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-GaCp}^*\}_2]$	2032, 1948
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	2112, 2071, 2059, 2044, 2031, 2001, 1886, 1857 (μ_2 -CO)
$\text{Co}(\text{CO})_4^-$	1890
3.4 (Reaktionslösung)	2045 (m), 2017 (s), 2013 (s), 1983 (w), 1931(s), 1888 (m)
3.5 (KBr) ^[16]	1968 (s), 1764 (m)

3.7.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die Ausgangsverbindung **3.1** zeigt im ^1H -NMR bei $\delta^1\text{H} = 0,41$ ein Singulett für die ans Silizium gebundenen Methylgruppen. Beim Hypersilyllithium, einer Vorstufe von **3.1**, beträgt die Verschiebung $\delta^1\text{H} = 0,6$. Aus der Reaktionslösung von **3.3** wurden Signale bei $\delta^1\text{H} = 0,38$ und $\delta^{13}\text{C} = 3,2$ für die $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen gefunden. Im Vergleich zu **3.1** ist es damit zu hohem Feld verschoben. Die ^{13}C -Verschiebung liegt für letzteres bei $^{13}\text{C} = 3,5$ und für ^{29}Si bei $\delta = -8,2$. Der typische Bereich für SiMe_3 -Gruppen ist im ^{13}C -NMR $\delta = 2,5$ bis 5, für das Silizium $\delta^{29}\text{Si} = -7$ bis -9 . Von letzterem können aber keine eindeutigen Zuordnungen zu speziellen Substitutionsmustern am Gallium gemacht werden. Für das quartäre Si-Atom wurde das ^{29}Si -Signal für **3.1** bei $\delta^{29}\text{Si} = -112,2$ gefunden. Die Verschiebungen der quartären Siliziumatome reagieren spezifischer auf die Umgebung, erfordern aber eine größere Substanzmenge, da sie nur schwache Signale liefern^[10].

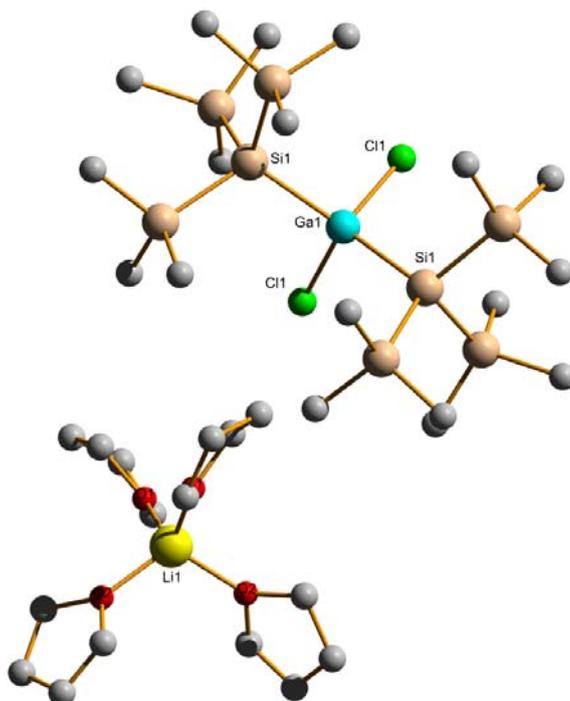
Für Verbindung **3.9** werden in den NMR-Spektren die Signale $\delta^1\text{H} = 0,26$ und $0,28$ sowie bei $\delta^{13}\text{C} = 3,45$ und $3,55$ Hypersilylgruppen zugeordnet. Durch die stärkere Abschirmung erfahren sie gegenüber **3.1** eine Hochfeldverschiebung.

Für **3.5** sieht man im ^{13}C -NMR $\delta^{13}\text{C} = 211,2$ die Carbonylgruppen.

3.8 Kristallstrukturanalyse

3.8.1 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3.2

Abbildung 32 zeigt die Kristallstruktur von 3.2



Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in [pm], [°] und (Standardabweichungen).

Ga(1)-Cl(1) 229,17(10), Ga(1)-Si(1) 243,56(10), Si(1)-Si(2) 234,41(14), Si(2)-C(2) 187,7(4), Si(2)-C(1) 187,8(5), O1-C(13) 142,0(5), O(1)-Li(1) 191,0(5), Cl(1')-Ga(1)-Cl(1) 105,34(7), Cl(1')-Ga(1)-Si(1') 101,93(4), Cl(1)-Ga(1)-Si(1') 103,72(4), Si(1')-Ga(1)-Si(1) 137,05(5), Si(4)-Si(1)-Si(2) 109,04(5), Si(2)-Si(1)-Ga(1) 113,03(5), Si(3)-Si(1)-Ga(1) 107,71(5), C(2)-Si(2)-C(1) 106,4(2), C(5)-Si(3)-Si(1) 111,88(16)

Verbindung **3.2** fällt in Form farbloser Kristalle an und kristallisiert in der Raumgruppe *Pnna*. Auf Grund des vorhandenen C₂-Symmetrieelements, sind bei der Betrachtung der Galliumverbindung sowohl die beiden Ga-Cl, wie auch die Ga-Si-Abstände und Winkel gleich. Die Ga-Cl Bindungen liegen mit 229,2 pm, genau wie die Ga-Si-Bindungen mit 243,6 pm im zu erwartenden Bereich bei vierfach koordinierten Galliumatomen $[\text{C}_{38}\text{H}_{109}\text{Ga}_2\text{Si}_{14}\text{KO}_4]$ $[d_{\text{Ga-Si}} 244,8 - 248,9 \text{ pm}]$ ^[17]. Da das Galliumatom tetraedrisch

koordiniert ist, würde man idealerweise Bindungswinkel von $109,5^\circ$ sehen. Auf Grund der unterschiedlichen Eigenschaften der Liganden Cl und $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ wird es aber Abweichungen von diesem Winkel geben. Da die Winkel Cl-Ga(1)-Si mit $101,9^\circ$ und $103,7^\circ$ kleiner als der Tetraederwinkel sind, sollten auf Grund der Winkelsumme die restlichen Winkel größer als $109,5^\circ$ sein. Auf den Cl-Ga-Cl Winkel trifft dies mit $105,3^\circ$ nicht zu, aber auf Si-Ga-Si mit $137,0^\circ$. Durch den großen Raumanpruch der Hypersilylreste wird die Geometrie verständlich.

Kalottenmodell

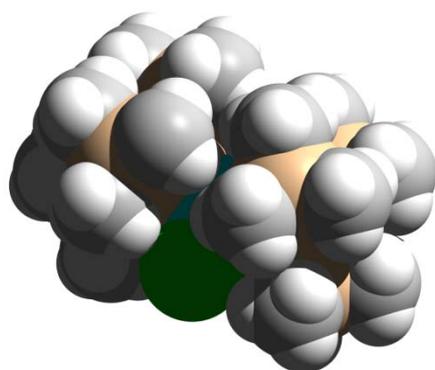


Abbildung 33 zeigt **3.2** im Kalottenmodell

Wie das Kalottenmodell (**Abbildung 33**) zeigt, können die Hypersilylliganden wegen ihrer Sterik nicht näher zusammenrücken, was die Winkelaufweitung erklärt. In $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}\}_2\text{Ga}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ werden neben Ga-Si Bindungslängen um 259 pm, ähnliche Si-Ga-Si Winkel von 138° gefunden ^[18].

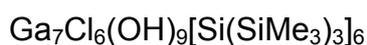
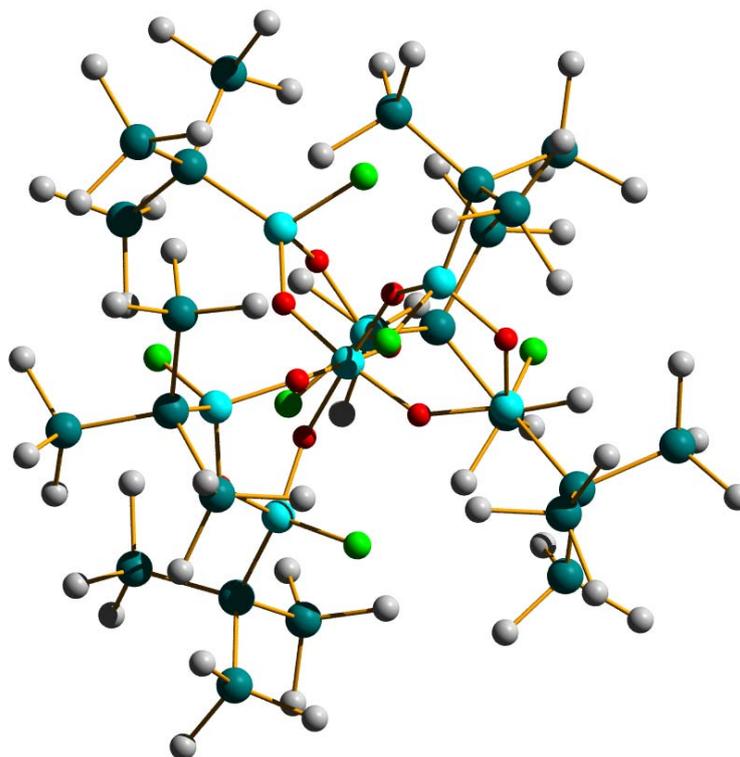
Die $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen in **3.2** sind nicht ganz symmetrisch aufgebaut. Das zentrale Si(1)-Atom ist zu den anderen Si-Atomen über Bindungslängen um 234 pm und Winkeln Si-Si(1)-Si von $106,2^\circ$ bis $109,0^\circ$ verbunden. Die Ga-Si(1)-Si Winkel liegen im Bereich von $107,7^\circ$ - $113,4^\circ$.

Die einzelnen SiMe_3 -Fragmente sind wiederum aus Si-C-Einheiten mit Bindungslängen von 186,3 pm – 189,6 pm und C-Si-C Winkeln von $110,9^\circ$ - $112,7^\circ$ aufgebaut. Die Ladung des anionischen $\text{GaCl}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2^-$ wird durch das Kation $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ ausgeglichen.

3.8.2 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3.3

Verbindung **3.3** kristallisiert triklin, in Form farbloser Plättchen, in der Raumgruppe $\bar{1}$

Abbildung 34 zeigt die Kristallstruktur von **3.3**



Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in [pm], [°] und (Standardabweichungen).

Ga(1)-O(9) 189,5(5), Ga(1)-O(20) 192,9(8), Ga(1)-Cl(8) 225,6(2), Ga(1)-Si(27) 239,8(2), Ga(4)-O(6) 190,0(5), Ga(4)-O(20) 192,2(8), Ga(4)-Cl(4) 225,3(2), Ga(4)-Si(21) 240,1(2), Ga(7)-O(6) 198,7(5), Ga(7)-O(9) 199,4(5), O(9)-Ga(1)-O(20) 97,2(3), O(9)-Ga(1)-Cl(8) 102,36(16), O(20)-Ga(1)-Cl(8) 98,0(2), O(9)-Ga(1)-Si(27) 125,35(17), O(20)-Ga(1)-Si(27) 113,7(2), Cl(8)-Ga(1)-Si(27) 115,57(8), O(6)-Ga(4)-O(20) 96,8(3), O(6)-Ga(4)-Cl(4) 102,60(16), O(20)-Ga(4)-Cl(4) 99,2(2), O(6)-Ga(4)-Si(21) 125,45(17), O(20)-Ga(4)-Si(21) 113,2(2), Cl(4)-Ga(4)-Si(21) 115,27(8), O(4)-Ga(7)-O(6) 93,3(2), O(4)-Ga(7)-O(7) 91,6(2), O(6)-Ga(7)-O(7) 173,5(2), O(4)-Ga(7)-O(5) 173,4(2), O(6)-Ga(7)-O(5) 91,5(2), O(7)-Ga(7)-O(5) 83,9(2), O(4)-Ga(7)-O(9) 91,8(2), O(6)-Ga(7)-O(9) 84,5(2), O(7)-Ga(7)-O(9) 91,1(2), O(5)-Ga(7)-O(9) 93,1(2), O(4)-Ga(7)-O(8) 83,7(2), O(6)-Ga(7)-O(8) 91,1(2), O(7)-Ga(7)-O(8) 93,6(2), O(5)-Ga(7)-O(8) 91,8(2), O(9)-Ga(7)-O(8) 173,6(2), Ga(1)-O(9)-Ga(7) 137,5(3), Ga(4)-O(20)-Ga(1) 129,3(4)

Näher betrachtet kann die Verbindung mit der Summenformel $\text{Ga}_7(\text{OH})_9\text{Cl}_6[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ in zwei Einheiten unterteilt werden:

1. Ein zentrales, oktaedrisch von OH – Gruppen koordiniertes Galliumatom und
2. Sechs, von je einem Cl und $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ tetraedrisch koordinierte Galliumatome.

Schaut man sich das oktaedrisch koordinierte zentrale Galliumatom Ga(7) an, so kann man von einem homoleptischen Komplex sprechen. Daher sind gleiche Bindungslängen und Winkel von um 90° bzw. 180° zu erwarten. Tatsächlich gibt es nur geringe Abweichungen in den Bindungslängen Ga-OH mit 198,7 pm – 199,4 pm. Trotzdem sind diese Abstände etwas länger, als man auf Grund der Kovalenzradien von 192 pm erwartet. In **2.6** findet man Ga-OH Bindungslängen um 186 pm für die terminal gebundenen OH, zu **3.3** vergleichbare Werte um 195 pm für μ -verbrückte OH und um 205 pm für die μ_3 -OH-Gruppen.

Die Bindungswinkel O-Ga(7)-O(cis-ständig) mit $83,7^\circ$ - $93,3^\circ$ und O-Ga(7)-O(trans-ständig) um $173,5^\circ$ in **3.3** zeigen kleinere Abweichungen zur idealen Geometrie. Interessanterweise zeigen alle drei der zueinander trans angeordneten μ_2 -OH – Gruppen Winkel, die unter 1° voneinander differieren. Der Unterschied zu idealen Oktaederwinkeln scheint also von sterischen Gründen herzurühren.

Bei der Betrachtung der Liganden fällt eine Besonderheit auf. Wie in **Abbildung 35** zu sehen ist, wird das zentrale Galliumatom Ga(7) von drei zweizähligen Liganden koordiniert. Aus Gründen der Übersicht wurden, neben den Wasserstoffatomen, auch die $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen nicht dargestellt. Durch die Chelatliganden entstehen sechsgliedrige Ringe in der Twistform. Die dadurch vorgegebene Geometrie ist für die Abweichungen von den idealen Oktaederwinkeln verantwortlich.

Ansicht des Grundgerüsts

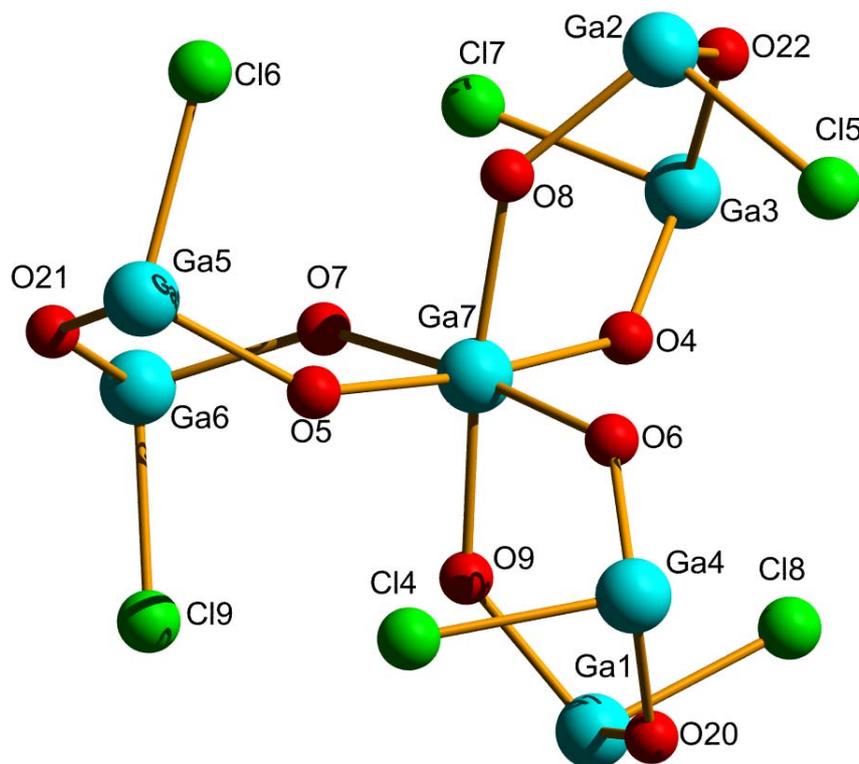


Abbildung 35 zeigt den Grundkörper von **3.3**

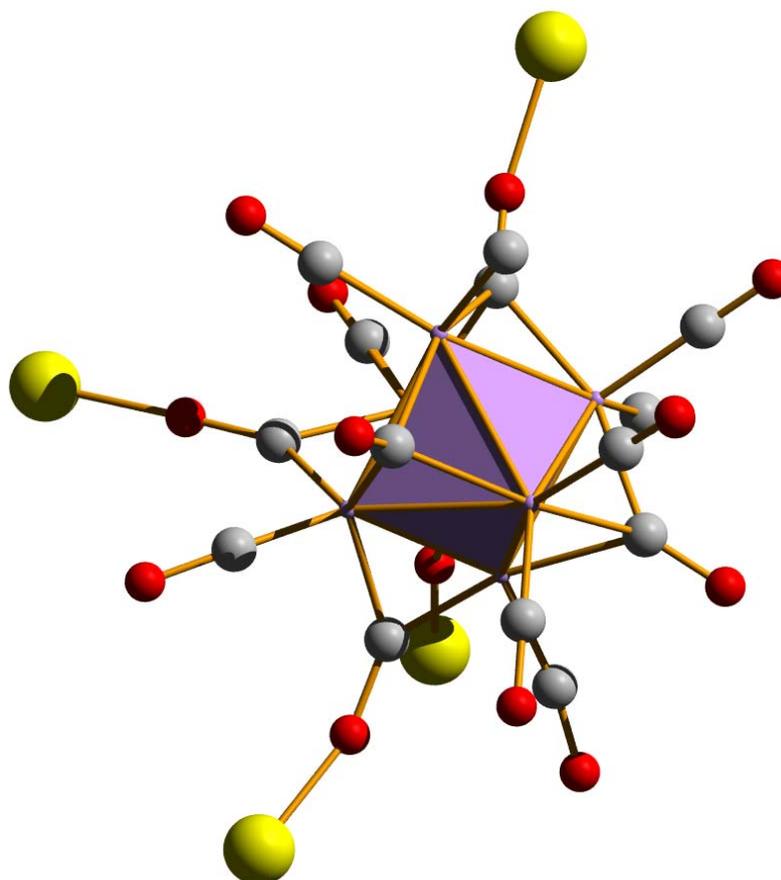
Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome und die $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ – Gruppen nicht dargestellt

Bei **3.3** handelt es sich um einen Chelatkomplex, der wegen seiner helikalen Struktur chiral ist. Die Chelatliganden liegen als Sechsringe in der Twistform vor. Die tetraedrisch umgebenen Galliumatome bilden O-Ga-O Winkel von $96,2^\circ$ - $99,4^\circ$ aus und weichen damit deutlich vom Tetraederwinkel ab. Im Bereich von $98,5^\circ$ bis $102,5^\circ$ liegen die O-Ga-Cl Winkel. Daraus folgt, dass die O-Ga-Si Winkel wesentlich größer als $109,5^\circ$ sein müssen. Mit Werten zwischen $125,3^\circ$ und $125,9^\circ$ trifft dies auch zu. Als Folge des hohen Raumbedarfs der Hypersilylgruppen kommt es zur beschriebenen starken Winkel-aufweitung.

3.8.3 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3.4

Die Verbindung **3.4** kristallisiert triklin, in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von violetten Plättchen. Das Grundgerüst der Verbindung ist ein Oktaeder, an dessen Ecken je ein Cobaltatom sitzt. Dieses Polyeder wird von einer Ligandenhülle aus terminalen und verbrückenden Carbonylen umgeben.

Abbildung 36 zeigt die Kristallstruktur von **3.4** als Polyederansicht



Durch Protonierung von $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ ist es Hart et al. gelungen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+ [\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ zu synthetisieren. In jener Verbindung ist das H-Atom in der Mitte des oktaedrischen Cobaltcluster lokalisiert^[19]. Ebenso konnte $[\text{Co}_6\text{N}(\text{CO})_{15}]^-$ durch Umsetzung mit NOBF_4 erhalten werden, wobei ein Stickstoffatom in den Cobaltoktaeder eingelagert wurde^[20].

Bei **3.4** werden vier der Carbonylgruppen über Lithiumkationen mit anderen Cobaltclustern der Form $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ verbunden. Dadurch entstehen zweidimensional vernetzte Strukturen (**Abbildung 37**). Die vierfach koordinierten Li^+ -Kationen werden neben zwei Carbonylsauerstoffen von je zwei THF-Molekülen umgeben.

Schichtbildung über Li^+ -Ionen

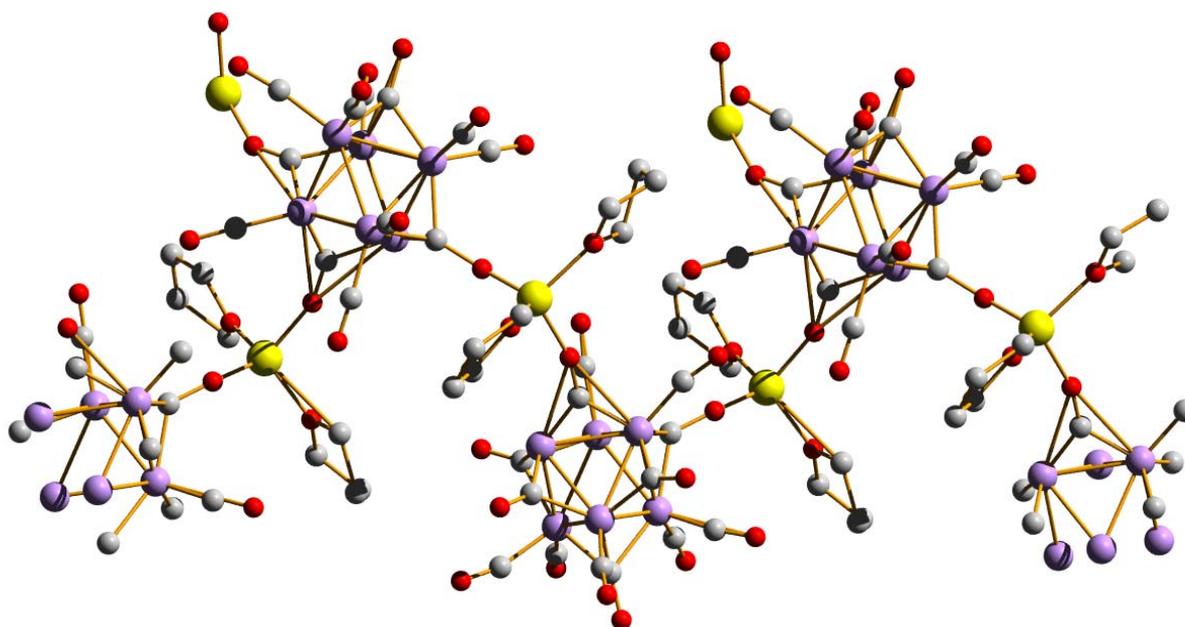


Abbildung 37 zeigt Kettenbildung von **3.4**

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt

Bei einigen der Lithiumionen ist eines der THF-Moleküle durch Dioxan substituiert. Dieses ist über seinen zweiten Sauerstoff mit einem weiteren Lithiumion ober- oder unterhalb der Schicht koordiniert. Durch diese zusätzliche Vernetzung entstehen räumliche Schichtstrukturen wie in **Abbildung 38** zu sehen ist.

Raumvernetzung durch Dioxan

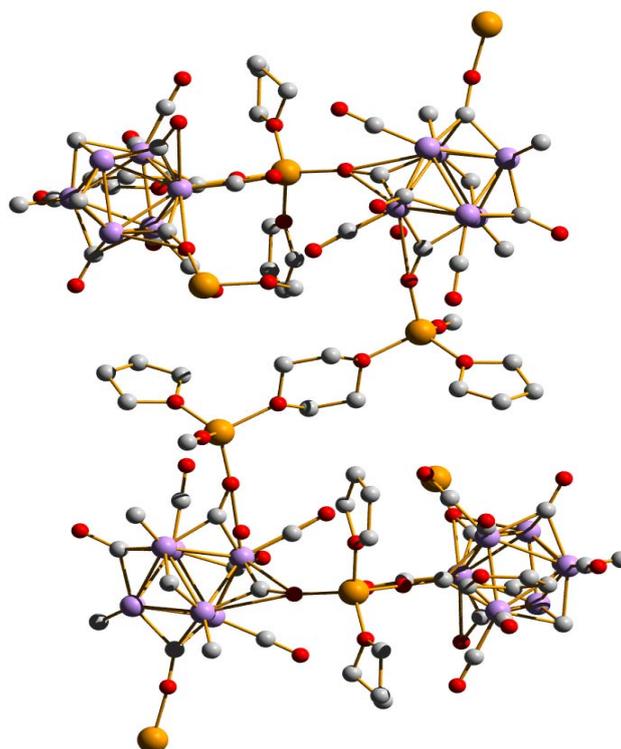


Abbildung 38 zeigt dreidimensionale Vernetzung von **3.4**

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Bei genauerer Betrachtung des Cobaltoktaeders (**Abbildung 39**) fällt auf, dass alle sechs Cobaltatome achtfach koordiniert sind. Es gibt zwei Arten der Koordinationsphäre und dementsprechend zwei verschiedene Sätze von Cobaltatomen.

Wenn man sich die Bindungsverhältnisse und Winkel von Co(3), Co(4) und Co(6) anschaut fällt auf, dass sich die Co-Co Bindungen zwischen diesen Cobaltatomen im Bereich von 247 pm bewegen, während die Bindungen zu den Cobaltatomen Co(1), Co(2) und Co(5) mit 249,8 pm – 253,1 pm länger sind.

Co(3), Co(4) und Co(6) haben jeweils eine terminal gebundene Carbonylgruppe und sind zu je zwei μ_2 - und einem μ_3 -verbrückten CO verbunden. Zur Benennung werden diese Cobaltatome „Co der oberen Ebene“ genannt.

Co(1), Co(2) und Co(5) gehen je zwei Bindungen zu μ_3 -verbrückten Carbonylen ein und haben zwei terminale CO. Diese Cobaltatome werden „Co der unteren Ebene“ genannt.

$[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ besteht aus zwei Sorten unterschiedlich gebundener Cobaltatome.

Ansicht des Grundgerüsts

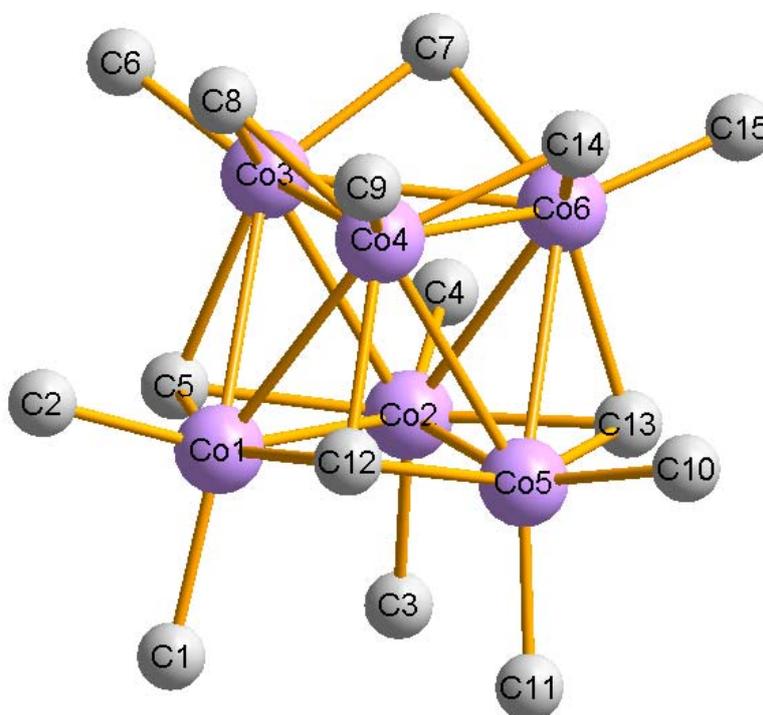


Abbildung 39 zeigt den Grundkörper von **3.4**

Aus Gründen der Übersicht werden hier nur die Co und C Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in [pm], [°] und (Standardabweichungen).

Co(1)-C(2) 166(3), Co(1)-C(1) 178(3), Co(1)-C(12) 199(2), Co(1)-C(5) 200(2), Co(1)-Co(3) 251,8(5), Co(1)-Co(4) 251,9(5), Co(1)-Co(5) 254,3(5), Co(1)-Co(2) 255,3(5), Co(4)-C(9) 167(3), Co(4)-C(14) 181(2), Co(4)-C(8) 182(2), Co(4)-C(12) 193(3), Co(4)-Co(6) 247,1(5), Co(4)-Co(3) 247,2(5), Co(4)-Co(5) 253,1(5), Co(2)-C(3) 177(3), Co(2)-C(4) 179(3), Co(2)-C(13) 193(2), Co(2)-C(5) 195,0(19), Co(2)-Co(6) 249,9(4), Co(2)-Co(5) 253,2(5), Co(2)-Co(3) 253,4(5), Co(5)-C(11) 171(3), Co(5)-C(10) 174(2), Co(5)-C(13) 190(2), Co(5)-C(12) 202(2), Co(5)-Co(6) 251,2(5), Co(6)-C(15) 166(2), Co(6)-C(14) 183,4(19), Co(6)-C(7) 184(2), Co(6)-C(13) 199(3), Co(6)-Co(3) 247,7(4), Co(3)-C(6) 168(3), Co(3)-C(8) 180(2), Co(3)-C(7) 181(2), Co(3)-C(5) 212(2), C(9)-Co(4)-Co(3) 142,(1), C(14)-Co(4)-Co(3) 98,7(7), C(8)-Co(4)-Co(3) 46,6(6), C(12)-Co(4)-Co(3) 111,4(7), Co(6)-Co(4)-Co(3) 60,14(12), C(9)-Co(4)-Co(1) 128,1(14), C(14)-Co(4)-Co(1) 136,2(7), C(8)-Co(4)-Co(1) 85,0(7), C(12)-Co(4)-Co(1) 51,2(7), Co(6)-Co(4)-Co(1) 90,48(15), Co(3)-Co(4)-Co(1) 60,59(13), Co(3)-Co(4)-Co(5) 90,81(15), Co(1)-Co(4)-Co(5) 60,48(14), C(3)-Co(2)-Co(3) 149,7(9), C(4)-Co(2)-Co(3) 87,1(9), C(13)-Co(2)-Co(3) 109,4(8), C(5)-Co(2)-Co(3) 54,4(6), Co(6)-Co(2)-Co(3) 58,95(12), Co(5)-Co(2)-Co(3) 89,36(15), C(3)-Co(2)-Co(1) 102,6(9), C(4)-Co(2)-Co(1) 142,7(8), C(13)-Co(2)-Co(1) 107,8(7), C(5)-Co(2)-Co(1) 50,6(6), Co(6)-Co(2)-Co(1) 89,07(15), Co(5)-Co(2)-Co(1) 60,01(13), Co(3)-Co(2)-Co(1) 59,32(14), C(11)-Co(5)-Co(1) 97,4(11), C(10)-Co(5)-Co(1) 145,7(9), C(13)-Co(5)-Co(1) 109,0(6), C(12)-Co(5)-Co(1) 50,2(7), Co(6)-Co(5)-Co(1) 89,01(17), Co(4)-Co(5)-Co(1) 59,53(14),

Da wir einen oktaedrischen Grundkörper haben, sollten die Winkel Co(1)-Co(4)-Co(6) oder Co(1)-Co(3)-Co(4) 90° betragen. Tatsächlich findet man Winkel nahe 90°. Die Cobaltatome verschiedener Ebenen bilden zueinander gleichseitige Dreiecke.

Interessant sollte der Blick auf die Carbonylbindungen werden, da hier drei verschiedene Bindungsmodalitäten vorliegen. Wir haben einfach gebundene, terminale CO, sowie μ_2 - und μ_3 -verbrückende CO-Liganden.

Die Bindungslängen Co-C zu den terminalen CO-Kohlenstoffen der oberen Ebene bewegen sich im Bereich von 166,5 – 167,8 pm.

Die drei Kohlenstoffatome der μ_2 -verbrückenden CO sind C(7), C(8) und C(14). Sie befinden sich jeweils über einer der drei Co-Co Bindungen der oberen Ebene. Die Co-C Bindungen liegen im Bereich von 180,0 pm - 183,5 pm und sind damit im Schnitt über 14 pm länger als die Bindung zu den terminalen Carbonylen. Die μ_2 -verbrückenden Carbonyle liegen mit geringen Abweichungen mittig über den jeweiligen Co-Co Bindungen.

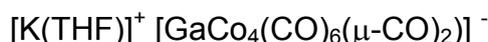
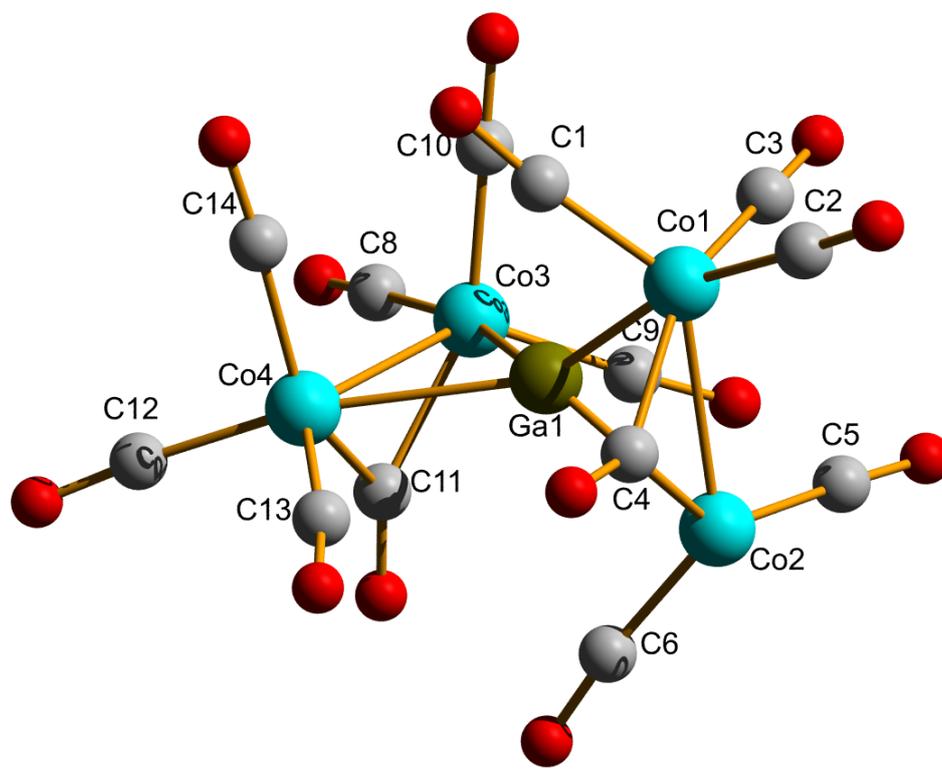
Die Bindungslängen Co-C der μ_3 -verbrückenden CO [C(5), C(12), C(13)] werden genauer analysiert. C(5) ist an Co(1), Co(2) und Co(3) gebunden. Mit 199,9 pm, 194,9 pm und 211,6 pm liegt die Carbonylgruppe nicht genau mittig über der Dreiecksfläche. Für die Carbonylkohlenstoffe C(12) [Co-C 199,3 pm, 202,4 pm, 192,3 pm] und C(13) [Co-C 190,3 pm, 193,0 pm, 198,7 pm] gilt das Gleiche. Alle drei Carbonyle bilden Bindungen mit Co-C Längen aus, die um bis zu 11 pm differieren. Damit liegen sie alle nicht im Zentrum der sie verbrückenden drei Cobaltatome, sondern sind asymmetrisch über den Dreiecksflächen angeordnet. Tatsächlich liegen sie eher über einer Co-Co Bindung, als mittig über der Dreiecksfläche, die aus drei Cobaltatomen aufgespannt wird.

Im Vergleich mit den terminalen und den μ_2 -verbrückenden Carbonylen bilden sie, wie erwartet, längere Co-C Bindungslängen als diese aus. Diese sind aber kürzer als die Summe der Kovalenzradien mit 202 pm.

Die Bindungslängen Li-O sind im Bereich um 191 pm. In $[\text{Li}(\text{THF})]^+ [\text{GaCo}_4(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2]^-$ wurden Li-O(Carbonyl) Abstände von 180,7 – 194,6 pm gefunden ^[16]. Die Winkel am tetraedrisch koordinierten Lithiumion in **3.4** liegen bei einigen Li^+ -Kationen nahe am Tetraederwinkel von $109,5^\circ$, an anderen Lithiumionen weichen sie mit 104° - 116° von diesem ab.

3.8.4 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3.5

Abbildung 40 zeigt die Kristallstruktur von 3.5



Aus Gründen der Übersicht wird hier nur der $[\text{GaCo}_4(\text{CO})_{14}]$ Cluster dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [pm], [°] und (Standardabweichungen).

Ga(1)-Co(1) 237,08(9), Ga(1)-Co(3) 238,04(8), Ga(1)-Co(4) 243,18(8), Ga(1)-Co(2) 244,04(9), Co(2)-C(5) 178,6(5), Co(2)-C(4) 190,9(5), Co(2)-Co(1) 256,41(10), Co(4)-C(11) 189,7(5), Co(4)-Co(3) 257,66(9), Co(3)-C(11) 192,7(5), Co(1)-C(4) 191,8(5), K(1)-O(15) 267,2(5), K(1)-O(4) 271,9(3), K(1)-O(13) 279,9(3), Co(1)-Ga(1)-Co(3) 138,47(3), Co(1)-Ga(1)-Co(4) 136,12(3), Co(3)-Ga(1)-Co(4) 64,74(3), Co(1)-Ga(1)-Co(2) 64,39(3), Co(3)-Ga(1)-Co(2) 136,07(3), Co(4)-Ga(1)-Co(2) 131,55(3), C(6)-Co(2)-C(5) 109,2(2), C(7)-Co(2)-C(4) 90,2(2), C(5)-Co(2)-C(4) 139,9(2), C(7)-Co(2)-Ga(1) 166,89(16), C(5)-Co(2)-Ga(1) 92,66(1), C(4)-Co(2)-Ga(1) 76,83(14), C(6)-Co(2)-Co(1) 133,69(17), C(7)-Co(2)-Co(1) 113,17(16), C(5)-Co(2)-Co(1) 93,75(18), C(4)-Co(2)-Co(1) 48,10(15), Ga(1)-Co(2)-Co(1) 56,49(2), C(13)-Co(4)-C(12) 99,6(2), C(13)-Co(4)-C(14) 108,2(2), C(12)-Co(4)-C(14) 99,2(2), C(13)-Co(4)-C(11) 108,4(2), C(12)-Co(4)-C(11) 88,7(2), C(14)-Co(4)-C(11) 140,6(2), C(13)-Co(4)-Ga(1) 81,07(15), C(12)-Co(4)-Ga(1) 166,10(17), C(14)-Co(4)-Ga(1) 93,77(16), C(11)-Co(4)-Ga(1) 77,97(14), C(13)-Co(4)-Co(3) 133,06(15), C(12)-Co(4)-Co(3) 116,60(15), C(14)-Co(4)-Co(3) 95,12(15), C(11)-Co(4)-Co(3) 48,14(14), Ga(1)-Co(4)-Co(3) 56,67(2), C(8)-Co(3)-C(8) 103,7(2), C(8)-Co(3)-C(10) 109,0(2), C(8)-Co(3)-C(10) 98,9(2), C(8)-Co(3)-C(11) 100,3(2), C(8)-Co(3)-C(11) 90,4(2), C(10)-Co(3)-C(11) 146,0(2), C(8)-Co(3)-Ga(1) 87,12(15), C(8)-Co(3)-Ga(1) 166,00(17), C(10)-Co(3)-Ga(1) 85,68(16), C(11)-Co(3)-Ga(1) 78,75(14), C(8)-Co(3)-Co(4) 133,78(1), C(8)-Co(3)-Co(4) 107,48(1), C(10)-Co(3)-Co(4) 99,02(1), C(11)-Co(3)-Co(4) 47,16(14), Ga(1)-Co(3)-Co(4) 58,60(2)

Verbindung **3.5** kristallisiert trigonal, in orange-gelben Kristallen, in der Raumgruppe $R\bar{3}$.

Auf den ersten Blick handelt es sich hier um ein hoch symmetrisches Molekül mit einer Drehspiegelachse. Das zentrale Galliumatom Ga(1) wird von je zwei Einheiten aus $[\text{Co}_2(\text{CO})_7]^{2-}$ koordiniert, wobei man hier von je zwei zweizähligen Liganden sprechen

kann. Die beiden Achsen Co(1)-Co(2) und Co(3)-Co(4), welche durch die Cobaltatome gebildet werden, stehen mit $88,4^\circ$ fast senkrecht zueinander. Zur genaueren Analyse werden die beiden Chelatliganden getrennt betrachtet.

Der Abstand Co(1)-Co(2) beträgt 256,4 pm und ist damit etwas größer als die Summe der Kovalenzradien (250 pm). Darüber hinaus ist er auch länger als die Co-Co Bindung im $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [252,8(1) – 253,0(1) pm] ^[21], aber kürzer als in $[(\text{CO})_6\text{Co}_2\text{GaCp}^*]$ ^[4]. Der Abstand der Cobaltatome zum Gallium Co(1)-Ga(1) beträgt 237,1 pm, die Bindungslänge Co(2)-Ga(1) 244,0 pm. Damit liegt keine vollkommen symmetrische Koordination des Chelatliganden vor. Co-Ga Bindungslängen in diesem Bereich sind aber beispielsweise von $[(\text{CO})_3\text{Co}\{\mu\text{-}(\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ga})\}_2\text{Co}(\text{CO})_3]$ mit 237,8 – 239,6 pm bekannt ^[4]. Trotzdem sind beide Bindungen zum Gallium kürzer als die Summe der Kovalenzradien mit 251 pm erwarten lässt. Ob selbige Verhältnisse auch beim zweiten Chelatliganden und damit die oben genannte Symmetrie vorliegt, wird anschließend betrachtet. Da im Molekül zwei Arten von Carbonylen existieren – terminale und μ_2 -verbrückende – sollten unterschiedliche Co-C(CO) Bindungslängen zu finden sein. Tatsächlich sind die terminalen Carbonylgruppen mit Abständen von 176 – 179 pm an die Cobaltatome gebunden, während die Co-C(μ_2 -CO) Bindungslänge um 191 pm liegt.

Der Co(1)-Ga(1)-Co(2) Winkel am Gallium beträgt $64,4^\circ$ und weicht damit weit vom Tetraederwinkel ab, den man prinzipiell bei einem vierfach koordinierten Atom erwartet. Dieser kleine Winkel wird durch die vom Chelatliganden vorgegebene Geometrie verursacht und ist ähnlich dem in $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{Gatmp})_2$ ^[5] oder $[(\text{CO})_6\text{Co}_2\text{GaCp}^*]$ ^[4]. An den oktaedrisch koordinierten Cobaltatomen erwartet man Winkel nahe 90° . Die stärksten Abweichungen sollten bei Winkeln zum Gallium und zum μ_2 -verbrückenden CO auftreten. Exemplarisch sollen die Bindungsverhältnisse am Co(1) genauer betrachtet werden. Der Winkel C(1)-Co(1)-C(2) beträgt $103,0^\circ$, C(1)-Co(1)-C(3) $106,6^\circ$, C(2)-Co(1)-C(3) hingegen nur $98,3^\circ$. Alle drei Winkel liegen aber deutlich über 90° . Demzufolge sollten andere Winkel deutlich unter 90° liegen. Während C(1)-Co(1)-Ga(1) und C(3)-Co(1)-Ga(1) mit $88,7^\circ$ und $84,4^\circ$ noch nahe dem 90° Winkel sind, weicht der Co(2)-Co(1)-Ga(1) Winkel mit $59,1^\circ$ sehr stark von diesem ab. Selbiges gilt für den Co(2)-Co(1)-C(4) Winkel des μ -verbrückenden Carbonyls mit $47,8^\circ$. Transständige Substituenten werden, wegen der obigen Winkelabweichungen, sicherlich auch keinen idealen Winkel von 180° bilden. So findet man für C(2)-Co(1)-Ga(1) $166,5^\circ$, C(3)-Co(1)-C(4) $147,7^\circ$ und C(1)-Co(1)-Co(2) $135,7^\circ$.

Wegen der Symmetrieeigenschaften sollten die Verhältnisse am zweiten Chelatliganden sehr ähnliche Bindungseigenschaften aufweisen.

Der Co(3)-Co(4) Abstand ist mit 257,7 pm geringfügig länger als die Co(1)-Co(2) Bindungslänge. Mit 238,0 pm und 243,2 pm ist die Differenz der Co(3)-Ga(1) und Co(2)-Ga(1) Bindungslängen nicht ganz so groß wie beim vorher betrachteten Liganden. Die Co-C Bindungslängen zu den terminalen Carbonylen bewegen sich im Bereich von 175,5 – 180,6 pm. Die Co-C Abstände zum verbrückenden Carbonyl (C11) betragen 189,7 pm und 192,7 pm und sind damit mit obigen Abständen vergleichbar. Daraus folgt, dass auch keine großen Abweichungen für die Bindungswinkel im Vergleich zum ersten Chelatliganden zu erwarten sind.

Der Co(3)-Ga(1)-Co(4) Winkel beträgt $64,7^\circ$. Als Pendant zum vorher besprochenen Co(1), sollen die Bindungswinkel am Co(3) näher betrachtet werden. Die drei Winkel C(8)-Co(3)-C(9), C(9)-Co(3)-C(10), C(8)-Co(1)-C(10) der terminalen Carbonylkohlenstoffe zu einander betragen $103,7^\circ$, $109,0^\circ$ und $98,9^\circ$. Damit unterscheiden sie sich nur marginal von den am Co(1) besprochenen Winkeln und die Voraussetzungen für die erwähnte Symmetrie sind gewährleistet.

Die aus vier Dreiringen aufgebaute spirocyclische Verbindung **3.5** wurde erstmals von Scheer et al. 2002 veröffentlicht und bis dahin, als für Gallium unbekannter Strukturtyp klassifiziert. Die von Scheer angegebenen Daten für die Bindungssituation der $[\text{Ga}\{\text{Co}_2(\text{CO})_7\}_2]$ -Einheit sind denen für **3.5** gefundenen sehr ähnlich. Die Verbindungen wurden sowohl mit $[\text{K}(\text{Toluol})_2]^+$ als auch mit $[\text{Li}(\text{THF})]^+$ als Gegenionen synthetisiert. Während erste Verbindung ein Dimer bildet, wird durch das Lithiumkation eine Kettenstruktur erhalten^[16].

Mit dem hier vorliegenden $[\text{K}(\text{THF})]^+$ als Gegenion entsteht eine interessante Struktur, deren Kristallstruktur in **Abbildung 41** zu sehen ist.

Das innerhalb einer Schicht fünffach koordinierte Kaliumion verbindet zwei der GaCo_4 -Einheiten und wird je von einem verbrückenden und einem terminalen Carbonylsauerstoffatom koordiniert. Die fünfte Koordinationsstelle wird von einem THF-Molekül besetzt. Dadurch entsteht ein zyklisches Hexamer, in dessen Mitte ein Benzolmolekül eingelagert ist.

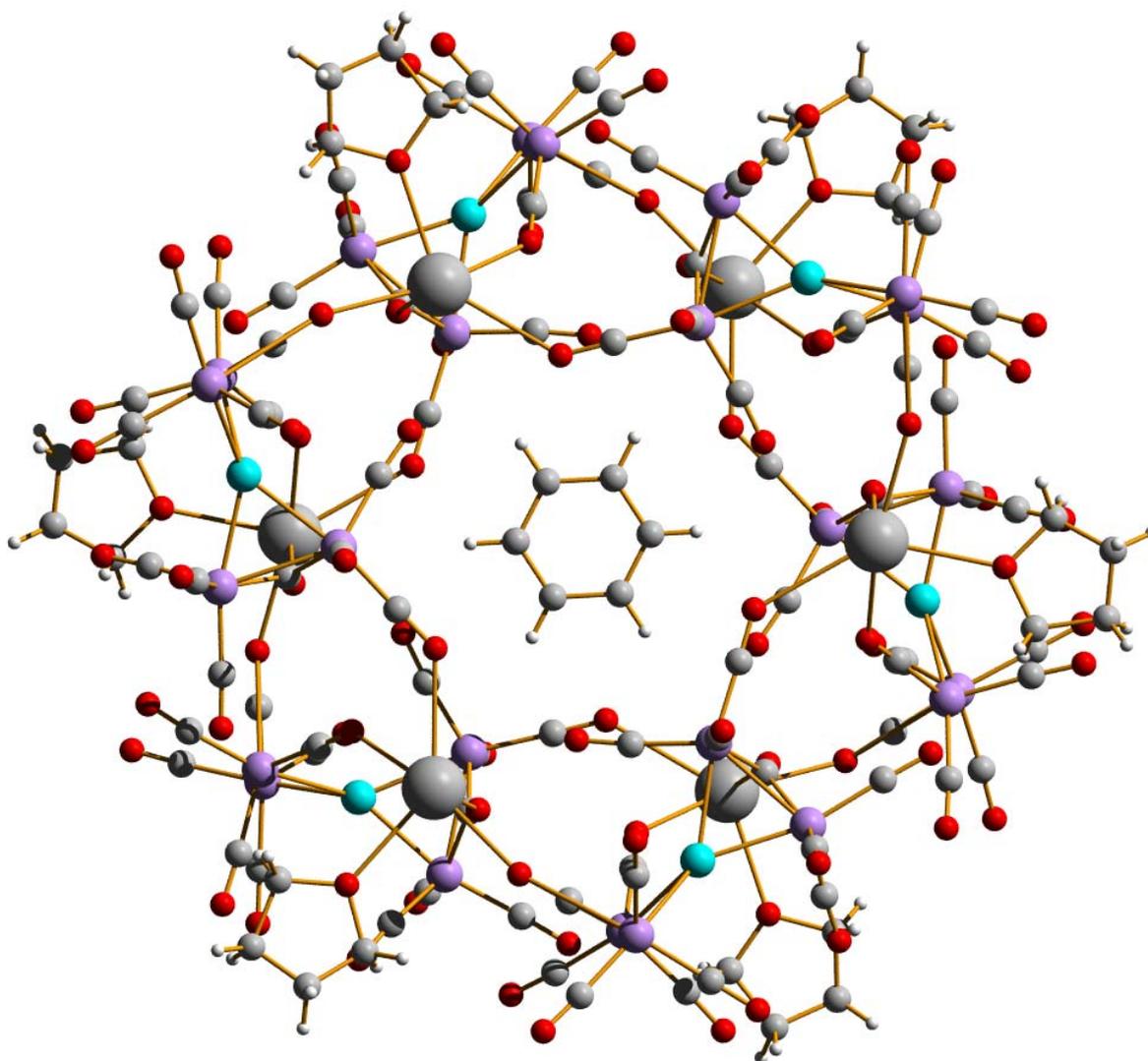


Abbildung 41 zeigt die Porenbildung von **3.5**

Die sich im Ring gegenüberliegenden, jeweils ans Kalium koordinierenden Sauerstoffatome liegen 886,8 pm auseinander und bilden damit eine definierte Porengröße. Das aus Lösungsmittel stammende Benzol hat einen Durchmesser von 460,5 pm und kann somit in diesen Hohlraum eingelagert werden. Der O(Carbonyl)-H(Benzol) Abstand ist mit über 300 pm so groß, dass von keiner Wasserstoffbrückenbindung, sondern von einer reinen Einlagerungsverbindung ausgegangen werden kann. Die hexameren GaCo_4 -Einheiten liegen gestapelt übereinander. **Abbildung 42** zeigt in der Seitenansicht den strukturellen

Aufbau eines solchen Kanals. An den ans Kalium koordinierten THF-Molekülen kann man erkennen, dass diese in jedem zweiten Ring genau übereinander liegen.

Seitenansicht eines Kanals von 3.5

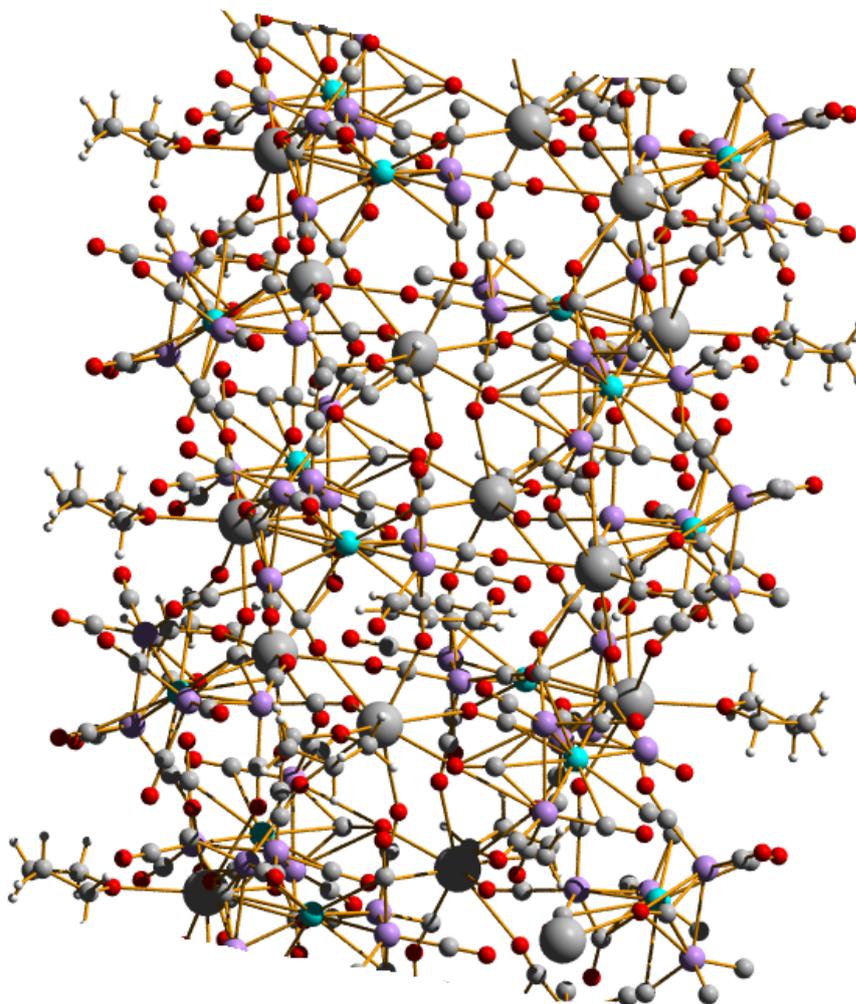


Abbildung 42 zeigt die Schichten eines Kanals in **3.5**

Der Abstand von der ersten bis zur dritten Schicht beträgt 1067,7 pm. In einem Kristall liegen mehrere dieser Kanäle nebeneinander vor und bilden so einen kristallinen, mit Poren versehenen Feststoff (**Abbildung 43**). Die gebildeten Röhren oder Kanäle erinnern stark an die Metal Organic Frameworks (MOFs). Hierbei handelt es sich um koordinative Netzwerke. Ein mehrkerniger Komplex dient als Vernetzungspunkt (Knoten), an welchem mehrere multifunktionelle Liganden (Linker) angeknüpft werden ^[22-24]. So besteht MOF-5 aus tetraedrischen Zn_4O^{6+} Clustern, die über Terephthalatlinker verbrückt werden. Dieses Koordinationspolymer besitzt eine sehr hohe spezifische Oberfläche und wurde im Jahr 1999 von Yaghi et al. synthetisiert. Damit konkurrieren MOFs mit Zeolithen und

Aktivkohlen und könnten diese bald ablösen. Vorteile der MOFs sind die modulare Bauweise und die leichte Veränderbarkeit der Porengröße durch verschiedene Linker. Je nach Einsatzbereich können so Moleküle von Wasserstoff bis zu Fullerenen oder Farbstoffmolekülen eingelagert werden^[25].

In **Abbildung 43** ist dargestellt, wie die Kanäle nebeneinander im Kristall angeordnet sind.

Kalottenmodell

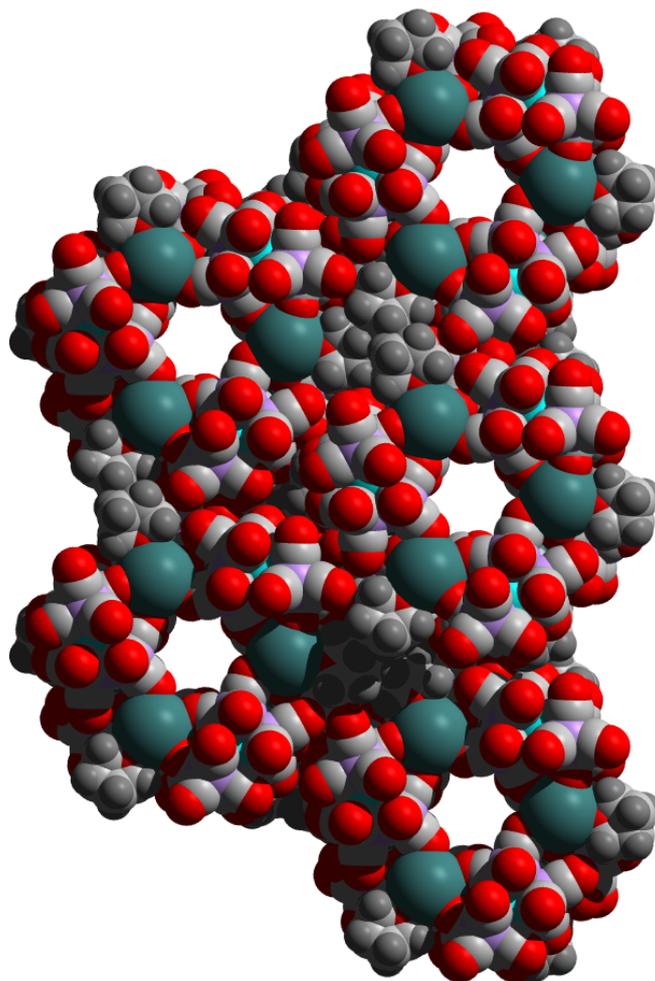
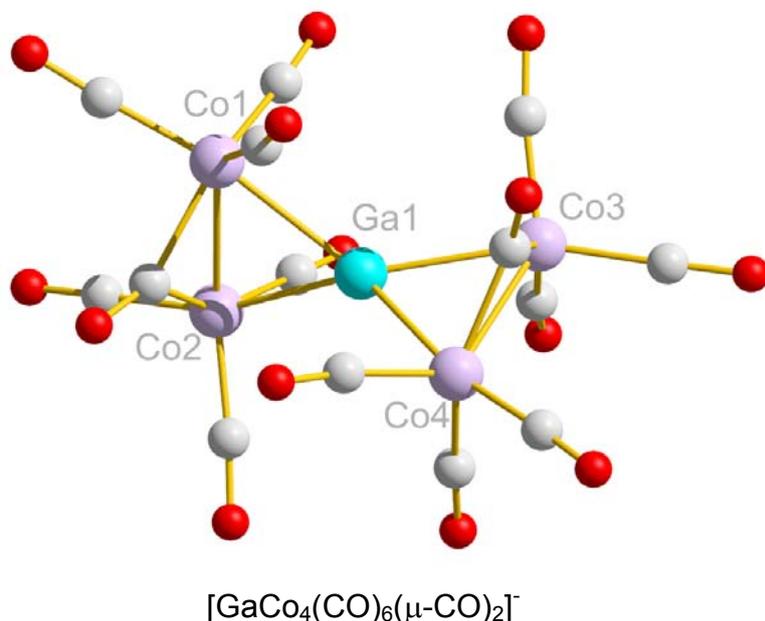


Abbildung 43 zeigt die Anordnung mehrerer Kanäle in **3.5**

Aus Gründen der Übersicht werden die eingelagerten Benzolmoleküle nicht dargestellt.

3.8.5 Quantenchemische Berechnung an 3.5R

Abbildung 44 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von 3.5R

**Bindungslängen:**

Co(1)-Ga(1) 244,3 pm
 Co(2)-Ga(1) 249,0 pm
 Co(3)-Ga(1) 244,3 pm
 Co(4)-Ga(1) 249,1 pm
 Co(1)-Co(2) 261,3 pm
 Co(3)-Co(4) 261,2 pm

Bindungswinkel:

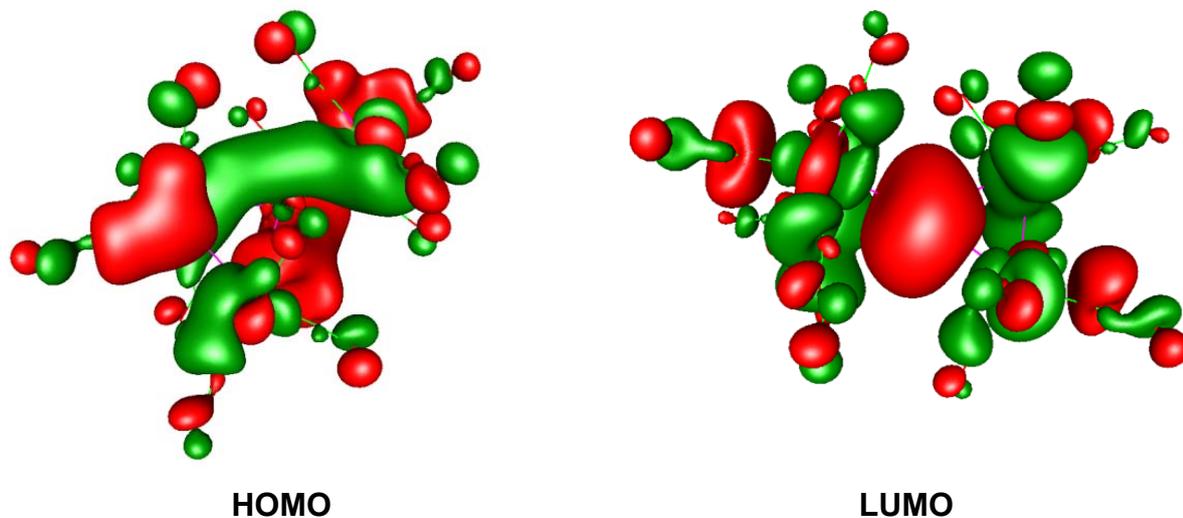
Co(1)-Ga(1)-Co(2) 63,9°
 Co(3)-Ga(1)-Co(4) 63,9°
 [Co(1)-Co(2)]-[Co(3)-Co(4)] 80,8°
 C(trans)-Co(1)-Ga(1) 160,0°
 Co(2)-C($\mu\text{-CO}$)-Co(1) 84,1°

Die Geometrieoptimierung wurde mit DFT (B3LYP, 6-31G*) in Turbomole durchgeführt.

Wie zu erwarten, zeigen die beiden $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ -Fragmente im Vergleich der Bindungslängen und -winkel nur sehr geringe Abweichungen voneinander. Interessant ist, dass auch in der berechneten Struktur unterschiedlich große Co-Ga Bindungslängen vorliegen. Mit 244,3 pm und 249,1 pm ist den kristallographisch gefundenen Differenzen der Bindungslängen Rechnung getragen. Die Bindungen sind allerdings um ca. 7 pm länger als im Kristall. Wie in diesem, sind auch in der berechneten Struktur die Co-Co Längen mit rund 261 pm länger als die Summe der Kovalenzradien und um 5 pm länger als röntgenographisch nachgewiesen. Die Co-Ga-Co und C(trans-ständig)-Co-Ga(1) berechneten Bindungswinkel sind 63,9° und 160,0°. Dies ist den Werten im Kristall sehr ähnlich (64°, 166°). Die Achsen der Cobaltatome Co(1)-Co(2) und Co(3)-Co(4) stehen mit 80,8° fast senkrecht zu einander.

Die Gestalt von HOMO und LUMO sind in **Abbildung 45** wider gegeben.

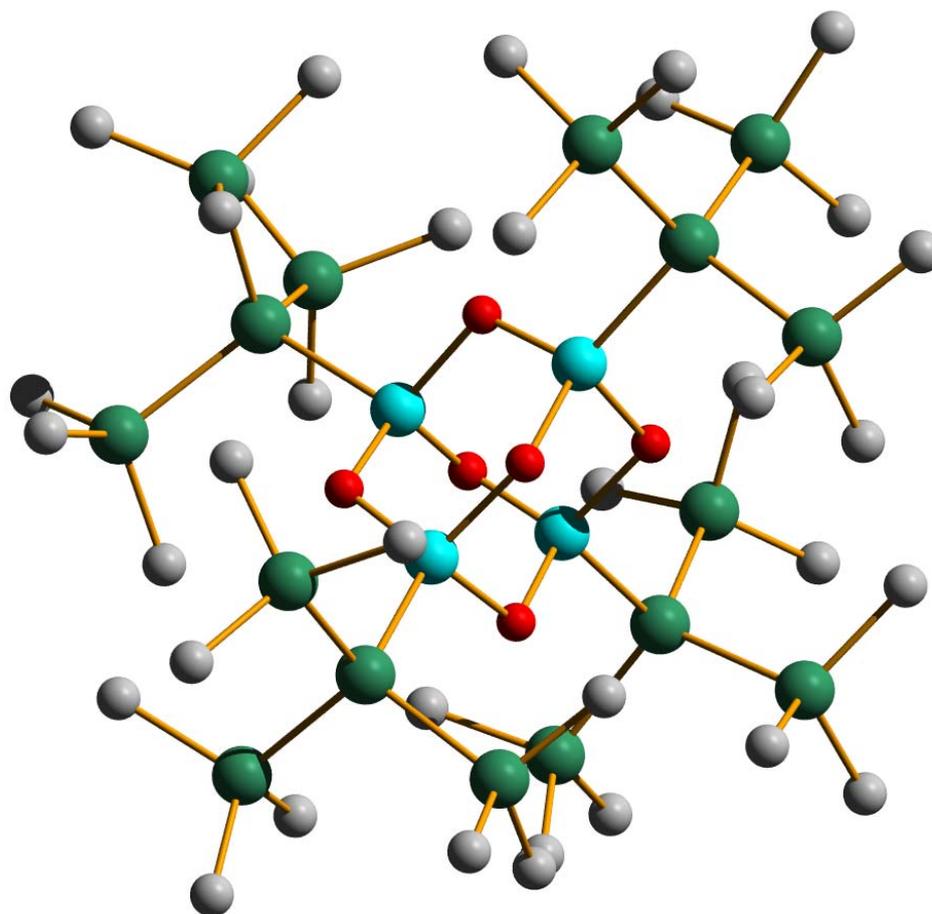
Abbildung 45 zeigt die Gestalt von HOMO und LUMO



Daraus kann man ableiten, dass die Elektronendichte im HOMO hauptsächlich entlang den Co-Co Achsen und im LUMO zu einem großen Teil am Gallium angesiedelt ist. Der berechnete Energieunterschied zwischen beiden Orbitalen ist mit 4 eV zu groß um die orange-gelbe Farbe der Kristalle zu bestätigen. Trotzdem kann man sagen, dass die Bindungsverhältnisse im Kristall durch die Berechnung gut widerspiegelt werden.

3.8.6 Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3.9

Abbildung 46 zeigt die Kristallstruktur von 3.9



Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome und die in der Elementarzelle befindlichen THF-Moleküle nicht dargestellt.

Die orthorhombischen, farblosen Kristalle, kristallisieren in der Raumgruppe $P 2_12_12_1$. Das Grundgerüst bilden vier Galliumatome, die über drei Sauerstoffe mit je drei weiteren Galliumatomen verknüpft sind. Damit bilden sie – wie **2.4** - eine adamantanartige Struktur aus (**Abbildung 47**). Die tetraedrisch koordinierten Galliumatome sind darüber hinaus an je eine $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppe gebunden. Vier der Sauerstoffe gehören zu Hydroxylgruppen, die verbleibenden zwei bilden Oxobrücken. Es ist zu vermuten, dass sich letztere in den Bindungslängen und Winkeln von den Hydroxylgruppen unterscheiden lassen.

Ansicht des adamantanartigen Grundgerüsts

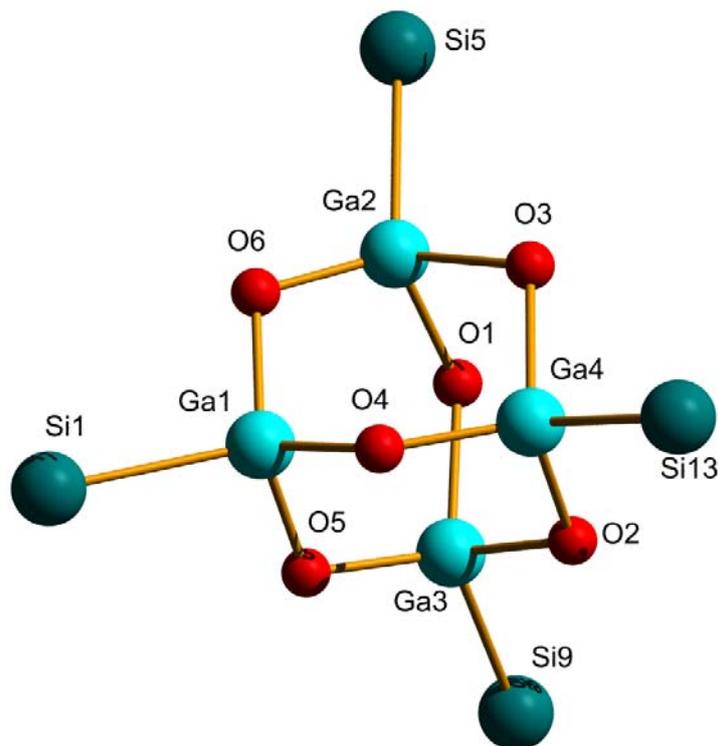


Abbildung 47 zeigt das Grundgerüst von **3.9**

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome und SiMe_3 -Gruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [pm], [°] und (Standardabweichungen).

Ga(1)-O(6) 174(2), Ga(1)-O(5) 177,6(15), Ga(1)-O(4) 188,8(11), Ga(1)-Si(1) 236,4(5), Ga(2)-O(6) 160(3), Ga(2)-O(1) 190,8(9), Ga(2)-O(3) 196,4(9), Ga(3)-O(5) 165,5(15), Ga(3)-O(1) 190,7(8), Ga(3)-O(2) 191,1(9), Ga(3)-Si(9) 239,5(4), Ga(4)-O(4) 163,7(14), Ga(4)-O(2) 187,4(9), Ga(4)-O(3) 188,6(9), O(6)-Ga(1)-Si(1) 106,6(10), O(5)-Ga(1)-Si(1) 107,6(5), O(4)-Ga(1)-Si(1) 109,9(5), O(6)-Ga(2)-Si(5) 113,6(8), O(1)-Ga(2)-Si(5) 110,6(3), O(3)-Ga(2)-Si(5) 111,0(3), O(5)-Ga(3)-Si(9) 115,9(5), O(1)-Ga(3)-Si(9) 112,3(3), O(2)-Ga(3)-Si(9) 111,2(3), O(4)-Ga(4)-Si(13) 114,9(4), O(2)-Ga(4)-Si(13) 114,9(3), O(3)-Ga(4)-Si(13) 111,8(3), Ga(3)-O(1)-Ga(2) 113,8(4), Ga(4)-O(2)-Ga(3) 115,7(5), Ga(4)-O(3)-Ga(2) 114,2(4), Ga(4)-O(4)-Ga(1) 115,2(7), Ga(3)-O(5)-Ga(1) 113,3(8), Ga(2)-O(6)-Ga(1) 110,8(14)

Während Ga(1) zu zweien der Sauerstoffatome Bindungen im Abstand von Ga(1)-O(6) 173,5 pm und Ga(1)-O(5) 177,6 pm bildet, ist die Bindung Ga(1)-O(4) mit 188,8 pm auffallend länger.

Am Ga(2) findet man die invertierte Situation. Hier liegen zwei Ga-O Bindungen im Abstand von 190,7 pm und 196,4 pm vor, während die Ga(2)-O(6) Bindung mit 160,4 pm signifikant kürzer ist.

Wie beim Ga(2) haben wir auch am Ga(3) und Ga(4) die Situation von zwei längeren Ga-O Bindungen [Ga(3)-O 190,7 pm, 191,1 pm und Ga(4)-O 188,6 pm, 187,4 pm] und je einer kurzen Ga-O Bindung [Ga(3)-O(5) 165,5 pm, Ga(4)-O(4) 163,7 pm]. Auf Grund der Bindungslängen ist es nicht möglich die Oxo-, von den Hydroxylgruppen zu unterscheiden, da es drei verschiedenen Sauerstoffe gibt, welche Ga-O Bindungen im Bereich von 160 pm – 165 pm ausbilden. Da auch die OH-Atome nicht in der Elektronendichtekarte lokalisiert werden konnten, ist von einer statistischen Verteilung auszugehen. Diese Verteilung liegt auch im von Linti et al. charakterisierten Kation $[\{\text{S}(\text{SiMe}_3)_3\}_4\text{Ga}_4(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})_5]^+$ ^[10], sowie dem von Roesky et al. synthetisierten $[\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4\text{Ga}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_4]$ ^[11] vor. In letzterem führt dieser Sachverhalt zu relativ einheitlichen Ga-O Bindungslängen, wohingegen in **3.9** zwei Sätze verschieden langer Ga-O Bindung vorliegen.

Am Ga(1) sind die O-Ga(1)-O Winkel 105,9°, 110,5° und 116,2°, während die O-Ga-Si Winkel im Bereich von 106,6°-109,9° alle sehr nahe am Tetraederwinkel liegen.

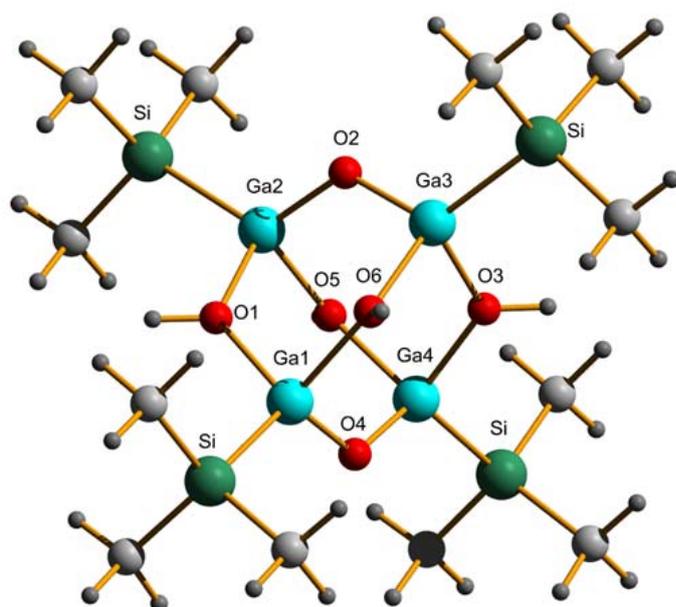
Bei den Galliumatomen Ga(2) - Ga(4) haben wir eine andere Situation. Hier sind die meisten O-Ga-O Winkel mit 98,7° - 111,1° kleiner und die O-Ga-Si Winkel mit 111,5°-115,9° größer als der Tetraederwinkel. Letzteres ist wegen der raumgreifenden Si(SiMe₃)₃-Gruppen auch zu erwarten und entspricht der Bindungssituation in $[\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_4\text{Ga}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_4]$ ^[11] mit O-Ga-O und O-Ga-C Winkel von 100,5° und 117,4°.

Bei Betrachtung der vergrößerten O(6)-Ga(1)-O(5) und O(6)-Ga(1)-(O4) Winkel von 116,2° und 110,5° in **3.9**, ist es wieder die Umgebung der Sauerstoffatome O(4), O(5) und O(6) welche aus der Reihe fällt.

Die Si-Si Bindungslängen sind alle im Bereich von 234 pm und bilden Si-Si-Si Winkel um 109,5°.

3.8.7 Quantenchemische Berechnung an **3.9R**

Abbildung 48 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **3.9R**



Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Statt $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen, wurden für die Berechnungen SiMe_3 -Gruppen verwendet. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

Bindungslängen

Ga-O(H) 198,3 pm

Ga-O 181,5 pm

Ga-Si 242,3 pm

Bindungswinkel

(H)O-Ga-O(H) 94,6°

O-Ga-O(H) 103,7°

Si-Ga-O(H) 113,5°

Si-Ga-O 123,5°

Ga-O(H)-Ga 124,7°

Ga-O-Ga 125,7°

Die quantenchemische Berechnung an **3.9R** zeigt Ga-O(H) Bindungslängen von durchschnittlich 198,3 pm und Ga-O Bindungen [$d_{\text{Ga-O}} = 181,5$ pm], die wie erwartet deutlich kürzer sind. Während die Ga-O Bindungslängen im isolobalen Derivat **2.4** mit 181,1 – 192,6 pm sehr ähnlich sind, variieren die im Kristall **3.9** gefundenen wesentlich stärker [$d_{\text{Ga-O}} = 160,4 - 191,1$ pm].

Mit 242,3 pm sind die Ga-Si Bindungslängen in **3.9R** im normalen Bereich und entsprechen denen in **3.9** oder dem Kation $[\{\text{S}(\text{SiMe}_3)_3\}_4\text{Ga}_4(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})_5]^+$ [10].

Bei den O-Ga-O und Si-Ga-O Winkeln findet man Abweichungen. Die Winkel zu den OH-Gruppen sind um ca. 10° kleiner als zu jenen, mit Beteiligung der Sauerstoffatome O(2) und O(4), was mit der Regel von Bent im Einklang steht.

Die Ga-O(H)-Ga und Ga-O-Ga Winkel differieren mit 124,7° und 125,7° dagegen kaum.

3.9 Literatur

- [1] G. Linti and W. Köstler, *Chemistry--A European Journal* **1998**, *4*, 942-949.
- [2] W. Uhl, L. Cuyper, B. Neumueller and F. Weller, *Organometallics* **2002**, *21*, 2365-2368.
- [3] E. Leiner and M. Scheer, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *646*, 247-254.
- [4] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann and H.-G. Stammer, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305-1314.
- [5] A. Seifert and G. Linti, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11398-11404.
- [6] N. Wiberg, T. Blank, M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Schnöckel, I. Krossing and A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 352-356.
- [7] G. Linti and W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, *105*, 593-595.
- [8] G. Linti, G. Li and H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 82-91.
- [9] R. K. Kochlar and R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 272-278.
- [10] W. Köstler, *Dissertation* **1998**, *Universität Karlsruhe (TH)*.
- [11] H. W. Roesky, M. G. Walawalkar and R. Murugavel, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201-211.
- [12] M. Driess and H. Nöth, *Molecular Clusters of the Main Group Elements* **2004**, *Wiley-VCH Verlag*.
- [13] H. Fölsing, O. Segnitz, U. Bossek, K. Merz, M. Winter and R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 132-137.
- [14] R. A. Fischer, A. Miehr and T. Priermeier, *Chemische Berichte* **1995**, *128*, 831-843.
- [15] G. Li, *Dissertation* **2002**, *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*.
- [16] E. Leiner, O. Hampe and M. Scheer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 584-590.
- [17] G. Linti, S. Coban, A. Rodig and N. Sandholzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1329-1333.
- [18] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins and R. A. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1776-1777.
- [19] D. W. Hart, R. G. Teller, C. Wei, R. Bau, G. Longoni, S. Campanella, P. Chini and T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1458-1466.
- [20] S. Martinengo, S. A., G. Ciani, B. T. Heaton and J. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7095-7097.

[21] P. C. Leung and P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1983**, 39, 535-542.

[22] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388-2430.

[23] O. M. Yaghi, H. L. Li, C. Davis, D. Richardson and T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 474-484.

[24] S. Kaskel, *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, 53, 394-399.

[25] H. K. Cheae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523-527.

4. Darstellung von Aminogallanen

Nitride der Gruppe 13 finden in der Halbleitertechnik große Anwendung. Die Nitride des Bors - als Nichtmetall - haben, im Gegensatz zu den Metallen Aluminium, Gallium und Indium, eine besondere Stellung.^[1-3]

Durch die isoelektronischen Eigenschaften von Bor-Stickstoffverbindungen zu den Kohlenwasserstoffen, zeigen sich Parallelen zur organischen Chemie. Aminoborane des Typs $\text{R}_2\text{B-NR}'_2$, welche bei genügend sterischer Abschirmung als Monomere vorliegen, weisen eine gewisse Analogie zu C=C -Doppelbindungen auf. Gekennzeichnet ist diese durch kurze Bor-Stickstoff Abstände, einen planaren Grundzustand mit dreifach koordinierten Bor- und Stickstoffatomen und einer relativ hohen Rotationsbarriere um die Bor-Stickstoff Bindung^[4]. Erklären lässt sich dies dadurch, dass das freie Elektronenpaar am Stickstoff eine dative π -Bindung mit dem leeren p-Orbital des Bors ausbildet. Im Unterschied zu den Alkenen liegt hier aber eine polare „Doppelbindung“ vor und der Stickstoff behält noch gewissen „Lone-Pair“ Charakter.

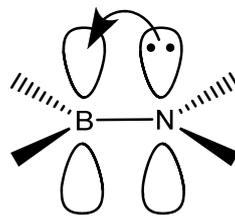


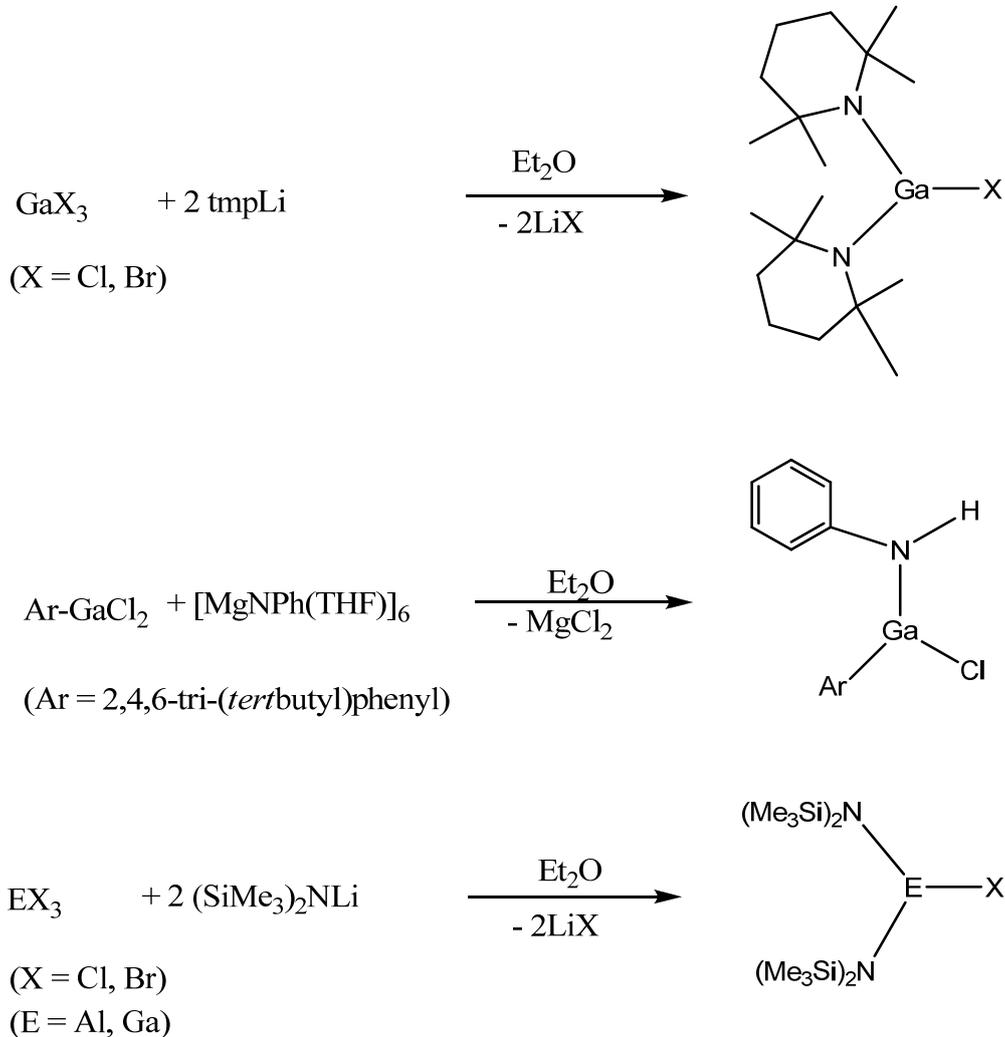
Abbildung 49

Stickstoffverbindungen der höheren Homologen Al, Ga und In zeigen, der Doppelbindungsregel entsprechend, eine große Tendenz zur Oligomerisierung und bilden dem Diamant verwandte tetraedrische Strukturen aus.^[5] Die hohe Oligomerisierungsneigung der Aminokomplexe dieser Gruppe kann auf die Bildung von Metall-Stickstoffbrücken zurückgeführt werden^[6]. Monomere Bis(amino)galliumhalogenide nehmen aus zwei Gründen eine Sonderstellung ein:

1. das freie Elektronenpaar des Stickstoffs geht keine σ - oder π -Bindung ein
2. das Metallzentrum ist koordinativ nicht abgesättigt

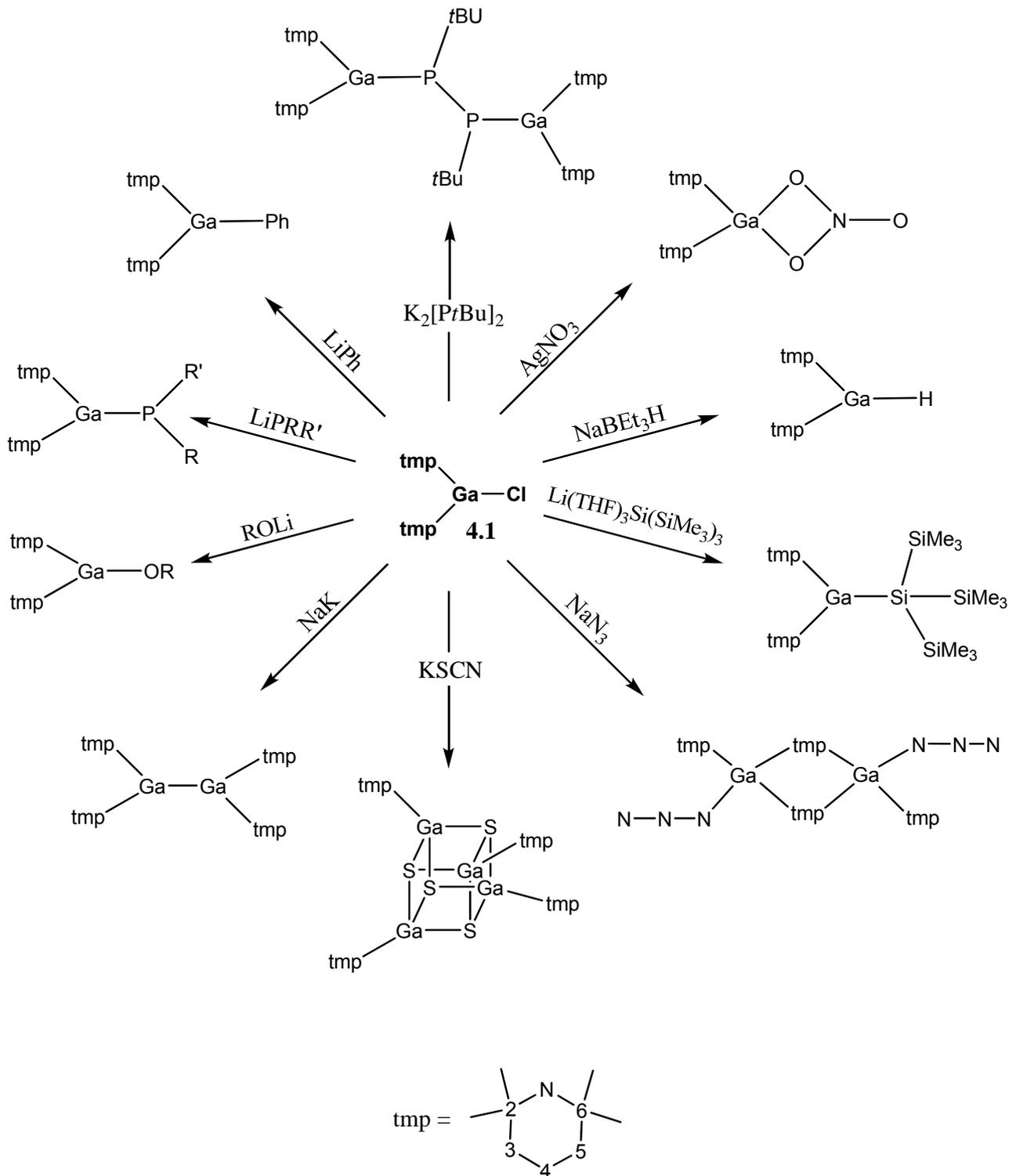
Diese beiden Ursachen machen die Bis(amino)galliumhalogenide zu aussichtsreichen Ausgangsmaterialien für die Synthese von verschiedenen Organogalliumverbindungen.

Die ersten Vertreter dieser Verbindungen wurden 1994 von Linti et al. ^[7] (tmp₂GaX (X = Cl, Br)) und von Power et al. ((Me₃Si)₂N)₂GaCl, RGaCl{N(H)Ph})^[8] dargestellt (**Schema 4.1**).



Schema 4.1

Das tmp₂GaCl wurde als Ausgangsverbindung für verschiedene Umsetzungen verwendet, von denen einige in **Schema 4.2** aufgezeigt sind ^[9].



Schema 4.2

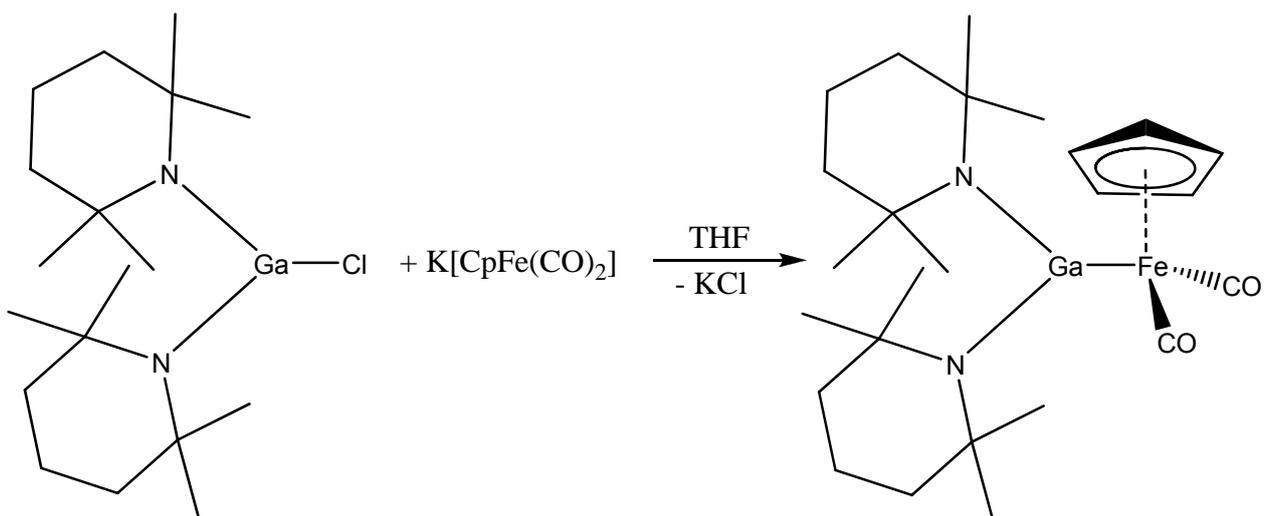
4.1 Umsetzungen mit $\text{K}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$

Das zur Kopplung an tmp_2GaCl benötigte Carbonylferrat wird durch reduktive Spaltung des dimeren Komplexes $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ erhalten.

Zur Reduktion wurde statt der klassischen Natriumamalgammethode, die ungiftigere und schnellere Methode mit einer Natrium-Kaliumlegierung verwendet. Die Reaktionszeit liegt hierbei bei ca. 45 Minuten im Gegensatz zu den 12 Stunden, die für die Reduktion mit Natriumamalgam benötigt werden^[10].

Der Eisenkomplex wurde in THF vorgelegt und dann bei Raumtemperatur die flüssige Natrium-Kaliumlegierung zugegeben. Das Eisencarbonylat fiel in einer Ausbeute von 90 % an.

Die Eisen-Galliumverbindung **4.2** wurde durch Zutropfen von tmp_2GaCl zum hellroten Carbonylferrat (beide gelöst in THF) erhalten. Die Zugabe erfolgte bei -78°C und wurde nach Auftauen auf Raumtemperatur weitere zwei Stunden gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Hexan aufgenommen und bei -78°C ausgefällt^[11]. Das hellorangefarbene Produkt wurde in mäßiger Ausbeute erhalten.



4.1

Gleichung 4.1

4.2

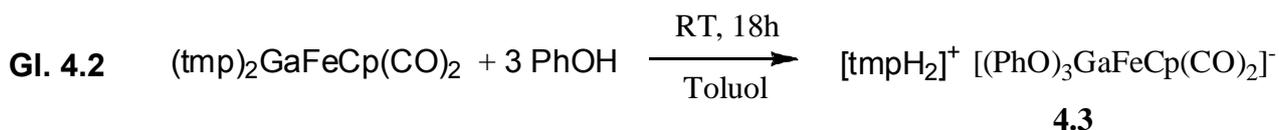
4.2 Substitutionsreaktionen

Verbindung **4.2** wurde mit verschiedenen Brønsted aciden Reaktanden versetzt. Vermutet wurde, dass die tmp-Reste am Gallium durch eine nukleophile Reaktion substituiert werden können. Genauso könnte aber auch das Eisenfragment substituiert werden.

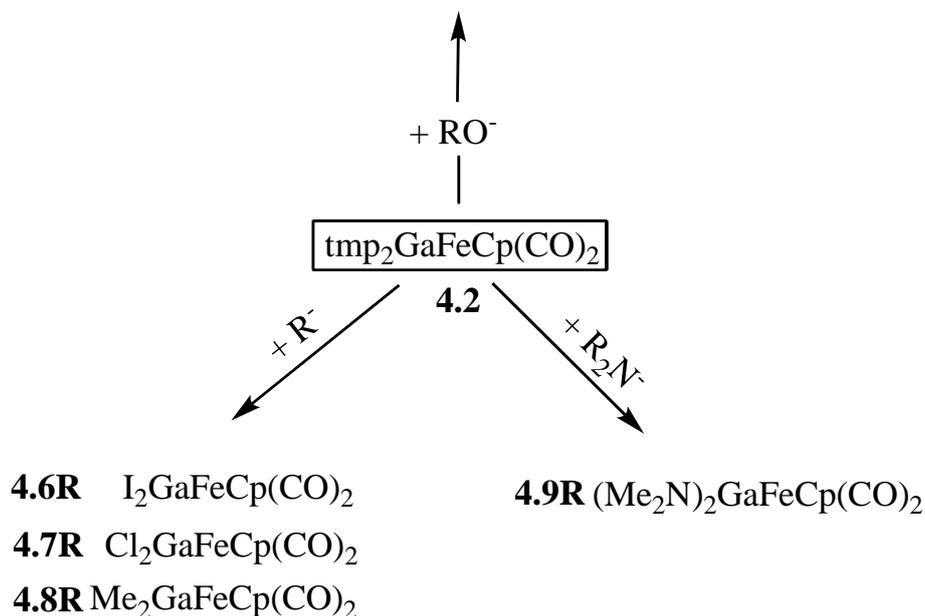
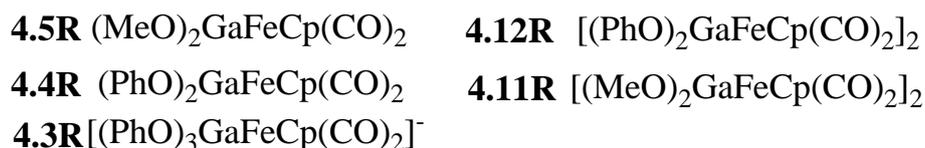
Die Eisen-Galliumverbindung wurde in Toluol gelöst und dann Phenol hinzugegeben, wobei die Lösung eine rot-orange Farbe annahm. Es wurde 18 Stunden bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der verbleibende Feststoff wurde mit Hexan versetzt und nach einer Stunde Rühren die abfiltrierte Lösung zur Kristallisation umgefüllt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in THF aufgenommen und die Lösung zum Kristallisieren bei -30°C in den Gefrierschrank gestellt.

Aus der Reaktion mit Phenol, das nicht einmal wasserfrei sein muss, konnte Verbindung **4.3** in Form von gelben Kristallen erhalten werden (**Gl. 4.2**) Mit wässrigem MeOH und EtOH war dies nicht so. Hier überwog die Hydrolyse, die aber zu keinen definierten Produkten führt. Phenol hat mit einem pKs-Wert um 10 ein wesentlich acideres Proton (Carbolsäure) als Methanol und Ethanol mit pKs-Werten von 16 und 18. Das entstandene Phenolat ist in der Lage die tmp-Reste zu substituieren, zu tmpH₂⁺ zu protonieren und durch Anlagerung eines dritten Phenolats das Gallium koordinativ abzusättigen.



Wie in **Schema 4.3** zu sehen, wurden durch quantenchemischen Rechnungen andere, mögliche Reaktionsprodukte berechnet, die sich durch Ersatz der tmp-Gruppen von **4.2** ableiten. Interessant ist dabei die Ga-Fe Bindungslänge und welchen Einfluss die verschiedenen Liganden auf diese ausüben (**Kapitel 4.5**).



Schema 4.3

4.3 Spektroskopische Untersuchungen

4.3.1 NMR-Spektroskopische Charakterisierung

Im ¹H-NMR Spektrum für das tmpH findet man für die vier Methylgruppen ein scharfes Singulett bei δ¹H = 1,06, für die vier äquivalenten Methylenprotonen in 3- und 5-Position beträgt die Verschiebung δ¹H = 1,26 und die Methylenprotonen in 4-Position δ¹H = 1,53. Mit Ausnahme der γ-CH₂-Gruppen, sind die ¹H- und ¹³C-Kerne im Vergleich zu tmpH beim tmp₂GaCl (**4.1**) entschirmt. Am deutlichsten lässt sich dies bei der Verschiebung für die Methylgruppen erkennen. Während die Verschiebungen für die Methylenprotonen δ¹H = 1,30 (Triplett) und δ¹H = 1,54 (Multiplett) betragen, sind die Methylgruppen mit δ¹H = 1,43 (Singulett) im Vergleich um fast 0,4 ppm Tieffeld verschoben. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Methylgruppen durch die Nähe zum Stickstoff stark auf Veränderungen an diesem reagieren. Durch die Kopplung des Stickstoffs an die Lewisäure Ga(III) wird Elektronendichte vom N-Atom abgezogen. Auch das ans Gallium gebundene Chloratom kann über den elektronenziehenden -I-Effekt über das Metallatom hinweg, entschirmend

auf die Kerne des tmp-Rings wirken. Zu berücksichtigen ist auch, dass durch die Kopplung der Stickstoff im tmp_2GaCl sp^2 -hybridisiert vorliegt. Im tmpH ist der Stickstoff dagegen pyramidal koordiniert. Diese Änderung der Koordinationsgeometrie am Stickstoff spielt eine Rolle bei der Betrachtung der Verschiebungen. Noch stärker ist dieser Effekt bei den, unmittelbar an den Stickstoff gebundenen, quartären C-Atomen in 2- und 6-Position im ^{13}C -NMR Spektrum zu sehen. Während die Verschiebung im tmpH $\delta^{13}\text{C} = 49,6$ zu findet ist, sind die quartären C im tmp_2GaCl um 5 ppm zu tiefem Feld auf $\delta^{13}\text{C} = 54,7$ verschoben. Für $\text{tmp}_2\text{Ga-FeCp(CO)}_2$ (**4.2**) ist zusätzlich zu den tmp-Signalen, welche keine signifikanten Unterschiede zum tmp_2GaCl aufweisen, ein Singulett für die Protonen des Cp-Rings bei $\delta^1\text{H} = 4,2$ zu sehen.

Das ^1H -NMR Spektrum für das entstandene Produkt $(\text{PhO})_3\text{Ga-FeCp(CO)}_2]^-\text{tmpH}_2^+$ (**4.3**) zeigt für das tmpH_2^+ Signale bei $\delta^1\text{H} = 1,07, 1,20$ und $1,41$. Neben einem Singulett für die Cyclopentadienylprotonen, wird für die drei Phenylringe nur ein einfacher Signalsatz gefunden. So erhält man für die Wasserstoffe in ortho-Stellung ein Dublett bei $\delta^1\text{H} = 6,50$, die Protonen in para-Stellung ein pseudo Triplet $\delta^1\text{H} = 6,75$ ppm und für die Protonen in meta-Stellung ein pseudo Triplet $\delta^1\text{H} = 7,02$ ppm. Die Kopplungskonstante beträgt jeweils $^2\text{J} = 0,04$ ppm. Der einfache Signalsatz lässt darauf schließen, dass in Lösung keine Wasserstoffbrückenbindung von einem Phenolsauerstoff zum protonierten tmpH_2^+ existiert. In der Kristallstruktur konnte diese Bindung aber nachgewiesen werden.

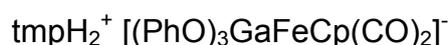
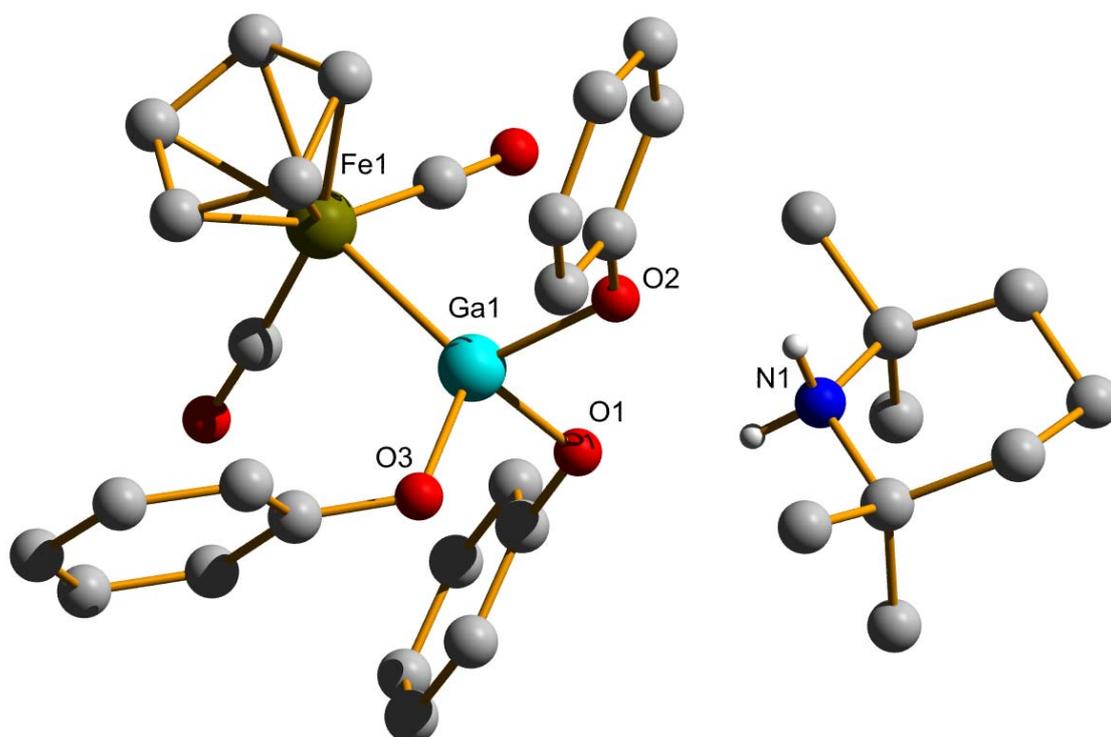
4.3.2 IR-Spektroskopische Charakterisierung

Die Streckschwingungen der Carbonyle sind für **4.2** in einer Flüssigzelle in THF aufgenommen worden. Sie liegen mit 1951 cm^{-1} und 1991 cm^{-1} in einem Bereich, der auch für ähnliche Verbindungen gefunden wurde. Für $^t\text{Bu}_2\text{GaFeCp(CO)}_2$ werden Banden bei 1980 und 1928 cm^{-1} ^[12] und für $\text{Cl}_2\text{NMe}_2\text{GaFeCp(CO)}_2$ bei 1989 und 1934 cm^{-1} ^[13] gefunden.

Für **4.3** werden Banden für die CO-Streckschwingungen bei 1992 und 1919 cm^{-1} gefunden. Diese sind im Vergleich zur Ausgangsverbindung **4.2**, zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Auf Grund der negativen Ladung des Moleküls wird vom lewissauren Gallium nicht so viel Elektronendichte vom Eisenfragment abgezogen. Diese steht für eine stärkere π -Rückbindung in die antibindenden Orbitale der Carbonyle zur Verfügung und die CO-Bindung wird geschwächt.

4.4 Kristallstrukturanalyse

Abbildung 50 zeigt die Kristallstruktur von 4.3



Aus Gründen der Übersicht wurden die Wasserstoffatome (außer am Stickstoff) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in [pm], [°] und (Standardabweichungen).

Ga(1)-O(3) 187,2(3), Ga(1)-O(2) 188,8(3), Ga(1)-O(1) 190,2(3), Ga(1)-Fe(1) 234,99(8), H(2)-O(1) 188,75(505), O(3)-Ga(1)-O(2) 103,76(13), O(3)-Ga(1)-O(1) 103,98(13), O(2)-Ga(1)-O(1) 91,23(12), O(3)-Ga(1)-Fe(1) 119,22(9), O(2)-Ga(1)-Fe(1) 116,52(10), O(1)-Ga(1)-Fe(1) 117,79(9), C(28)-Fe(1)-Ga(1) 84,94(15), C(27)-Fe(1)-Ga(1) 89,49(15), C(24)-Fe(1)-Ga(1) 99,98(14), C(26)-Fe(1)-Ga(1) 106,06(13), C(23)-Fe(1)-Ga(1) 139,96(14), C(25)-Fe(1)-Ga(1) 83,07(12), C(22)-Fe(1)-Ga(1) 145,80(13), C(10)-O(1)-Ga(1) 118,8(2), C(16)-O(2)-Ga(1) 123,7(2), C(29)-O(3)-Ga(1) 122,4(3)

Das koordinativ abgesättigte Galliumatom ist tetraedrisch koordiniert. Durch die Anlagerung des dritten Phenolats an hypothetisches (PhO)₂GaFeCp(CO)₂ entsteht das

Anion [(PhO)₃GaFeCp(CO)₂]⁻. Das Ammoniumion tmpH₂⁺ fungiert als Gegenion. Das Produkt kristallisiert monoklin, in Form gelber Kristalle, in der Raumgruppe P 2₁/n.

Die Ga-O Bindungen der Phenolat-Reste liegen mit 187,2 - 190,1 pm im erwarteten Bereich und sind mit [tmp₂GaOPh] [d_{Ga-O} = 182,2 pm] und [{(SiMe₃)₃Si}Ga(OPh)₃]⁻ [d_{Ga-O} = 182,9 - 189,2 pm] ^[7] vergleichbar.

Die Ga-Fe Bindungslänge ist mit 235 pm kürzer als in tmp₂GaFeCp(CO)₂. Hier beträgt die Ga-Fe Bindungslänge 241 pm. Die Verkleinerung ist auf die elektronegativen Substituenten am Galliumatom zurückzuführen (Regel von Bent), aber vor Allem auch auf den reduzierten sterischen Anspruch der Substituenten.

Die Bindungswinkel O-Ga-Fe, welche die Phenolliganden zum Eisen bilden, sind mit O(3)-Ga(1)-Fe(1) = 119,2°, O(2)-Ga(1)-Fe(1) = 116,5° und O(1)-Ga(1)-Fe(1) = 117,8° im Vergleich zum Tetraederwinkel vergrößert. Dies kann auf das raumgreifende FeCp(CO)₂ Fragment zurückgeführt werden.

Im Gegensatz dazu sind die O-Ga-O Winkel, welche die Phenole untereinander beschreiben, mit O(3)-Ga(1)-O(2) = 103,7°, O(3)-Ga(1)-O(1) = 103,9° und O(2)-Ga(1)-O(1) = 91,2° deutlich kleiner als der Tetraederwinkel von 109,5°. Der Winkel den die beiden Carbonyle am Eisen untereinander beschreiben liegt bei 95,5°, die Winkel C-Fe-Ga, den die beiden Carbonyle zum Gallium bilden, bei 89,5° und 84,9°.

Partielles Kalottenmodell

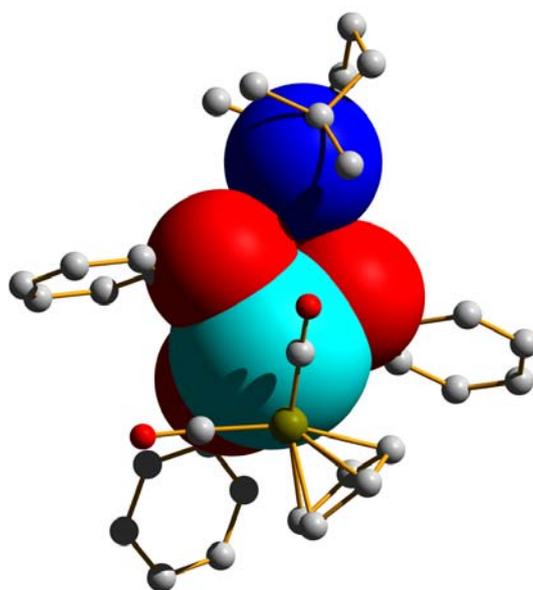


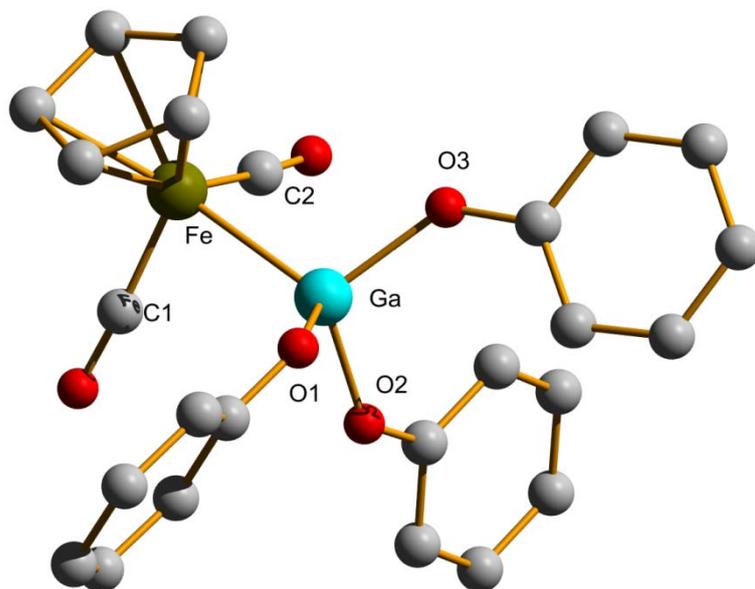
Abbildung 51 zeigt den Kontakt des Ionenpaares (4.3)

Wie im partiellen Kalottenmodell (**Abbildung 51**) erkennbar, besteht zwischen einem Phenolsauerstoff O(1) (rot) und dem, am Stickstoffatom N(1) (blau) des Gegenions tmpH_2^+ lokalisierten Wasserstoffatom, Kontakt. Mit 188,7 pm liegt für O(1)-H(2) eine Wasserstoffbrückenbindung vor. Die Sonderstellung dieses Phenolats sieht man auch an der etwas größeren Bindungslänge O(1)-Ga von 190,1 pm und dem stark abweichenden Winkel O(1)-Ga-O(2) von $91,2^\circ$.

Es zeigt sich, dass die Verbindungen $\text{tmp}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$ und $[(\text{SiMe}_3)_3\text{Si}]\text{Ga}\text{tmp}_2$ ähnlich reaktiv sind. Bei beiden Verbindungen werden bei Substitutionsreaktionen die Ga-N Bindungen, anstatt der Ga-Fe oder Ga-Si Bindung gespalten. Bei Umsetzung mit Phenol entstehen $\text{tmpH}_2^+ [(\text{PhO})_3\text{GaFeCp}(\text{CO})_2]^-$ (**4.3**) und $\text{tmpH}_2^+ [(\text{SiMe}_3)_3\text{Si}\{\text{Ga}(\text{OPh})_3\}]^-$ ^[5].

4.5 Quantenchemische Berechnungen

Abbildung 52 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **4.3R**



Bindungslängen:

Ga-Fe 239,7 pm, Ga-O(1) 189,4 pm, Ga-O(2) 189,0 pm, Ga-O(3) 189,2 pm

Bindungswinkel:

O(1)-Ga-O(2) 102,1°, O(1)-Ga-O(3) 101,4°, O(2)-Ga-O(3) 110,4°, O(1)-Ga-Fe 113,5°, O(2)-Ga-Fe 119,2°, O(3)-Ga-Fe 108,7°



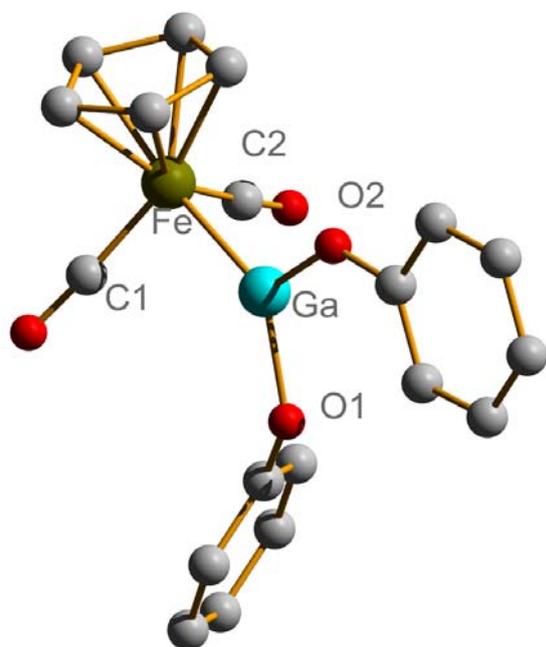
Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit DFT (B3LYP, 6-31G*) in Turbomole durchgeführt.

Nachdem die anionische Natur der Verbindung **4.3R** (**Abbildung 52**) bei der Berechnung Probleme verursacht hat, wurden verschiedene Funktionale und Basissätze ausprobiert. Die besten Ergebnisse konnten mit B3LYP und 6-31G* erzielt werden. Mit BP und def-SV/P wurden viel zu lange Bindungslängen berechnet.

Der Ga-Fe Abstand in **4.3R** beträgt 239,7 pm und unterscheidet sich damit nur um wenige pm von dem im Kristall gefundenen. Größere Unterschiede finden sich in den Bindungswinkeln wieder. Die O-Ga-O Winkel mit 101,4° und 102,1° entsprechen denen im Kristall. Der berechnete O-Ga-O Winkel von 110,4° entspricht aber überhaupt nicht dem 91,2° Winkel des Phenolats, welches im Kristall über die Wasserstoffbrückenbindung an das tmpH_2^+ gebunden ist. Da bei der Berechnung das Gegenion aber nicht berücksichtigt wurde, ist dieser Sachverhalt gut zu erklären. Dementsprechend verhalten sich auch die O-Ga-Fe Winkel, von denen zwei mit 113,5° und 119,2° wieder gut zur Kristallstruktur

passen, der dritte mit $108,7^\circ$ aber stärker von der gefundenen Geometrie abweicht. Die O-Ga Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 189 pm im normalen Bereich.

Abbildung 53 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **4.4R**



$(\text{PhO})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$

Bindungslängen:

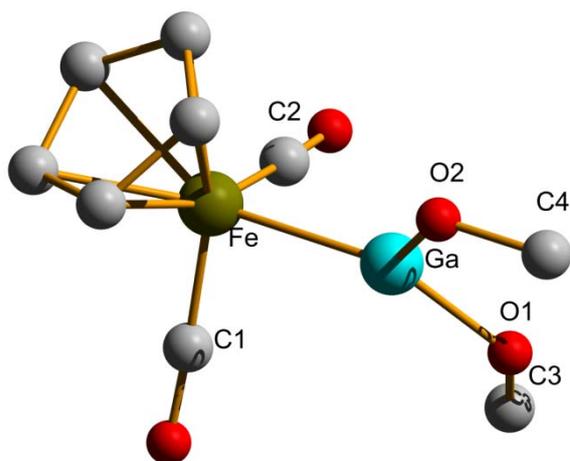
Fe-Ga 231,1 pm, Ga-O(1) 184,5 pm,
Ga-O(2) 184,3 pm

Bindungswinkel:

O-Ga-O Winkel $108,8^\circ$, O(1)-Ga-Fe
 $134,2^\circ$, O(2)-Ga-Fe $116,9^\circ$, C(1)-Fe-
Ga-O(1) $27,7^\circ$, C(2)-Fe-Ga-O(2)
 $116,7^\circ$

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

Auf Grund der sp^2 -Hybridisierung des Galliums liegen in **4.4R (Abbildung 53)** die Atome O(1), O(2), Ga und Fe in einer Ebene. Der Eisen-Gallium Abstand beträgt 231,1 pm, und ist damit um wenige pm kürzer als im anionischen Molekül $(\text{PhO})_3\text{GaFeCp}(\text{CO})_2^-$ **4.3R**. Die Bindungslängen Ga-O zu den beiden Phenolaten liegen bei 184 pm, sind also kleiner als im Anion **4.3R**. Dies ist auf Grund der niedrigeren Koordinationszahl zu erwarten. Der Winkel O-Ga-O, den die Phenolatliganden am Gallium bilden, liegt bei $108,8^\circ$. Dies ist deutlich kleiner als für ein trigonal planar koordiniertes Galliumatom zu erwarten. Interessanterweise unterscheiden sich die Winkel O-Ga-Fe deutlich von einander. O(1)-Ga-Fe ist mit $134,2^\circ$ wesentlich größer als O(2)-Ga-Fe mit $116,9^\circ$. Dies ist dem hohen Raumanspruch der $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ -Einheit geschuldet. Die beiden Phenolringe sind mit rund 64° zu einander verdreht. Der Phenolring am O(1) ist mit $62,4^\circ$ und derjenige am O(2) mit rund $1,8^\circ$ zur Ebene, die aus O(1)-Ga-O(2)-Fe aufgespannt wird, verdreht. Während die C(Carbonyl)-Fe-Ga Winkel beide um 89° liegen, unterscheiden sich die Torsionswinkel C(1)-Fe-Ga-O(1) mit $27,7^\circ$ und C(2)-Fe-Ga-O(2) $116,7^\circ$ stark.

Abbildung 54 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **4.5R** $(\text{MeO})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$ **Bindungslängen:**

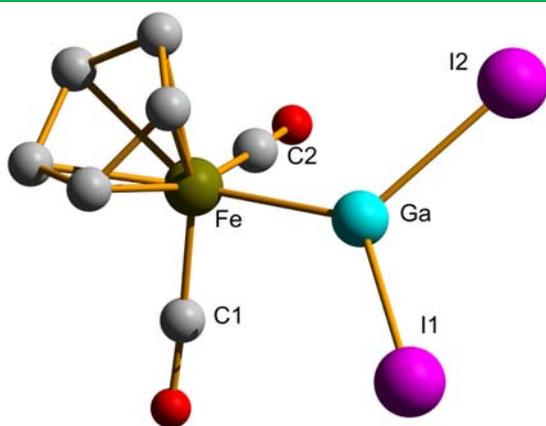
Ga-Fe 232,7 pm, Ga-O(1) 182,8 pm,
Ga-O(2) 182,0 pm

Bindungswinkel:

Ga-O-C(4) 123,4°, Ga-O-C(3) 126,3°,
O(2)-Ga-Fe 120,6°, O(1)-Ga-Fe
132,1°, C(1)-Fe-Ga-O(1) 46,0°, C(2)-
Fe-Ga-O(2) 131,2°, O-Ga-O 107,3°

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

Die dimethoxysubstituierte Gallium-Eisenverbindung **4.5R** (**Abbildung 54**) weist eine kurze Ga-Fe Bindung von 232,7 pm und normale Ga-O Bindungen um 182 pm auf. Das Besondere ist, dass die beiden Methoxygruppen (O(2), C(4) und O(1), C(3)) mit Gallium und Eisen in einer Ebene liegen und nicht nur deren Sauerstoffe. Die beiden Winkel O(2)-Ga-Fe und O(1)-Ga-Fe mit 120,6° und 132,1° unterscheiden sich – ähnlich wie in **4.4R** – um über 10°. Auffällig ist auch die große Abweichung in den Torsionswinkeln C(1)-Fe-Ga-O(1) und C(2)-Fe-Ga-O(2) mit 46,0° und 131,2°.

Abbildung 55 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **4.6R** $\text{I}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$ **Bindungslängen:**

Ga-Fe 232,5 pm, Ga-I(1) 257,0 pm,
Ga-I(2) 257,4 pm

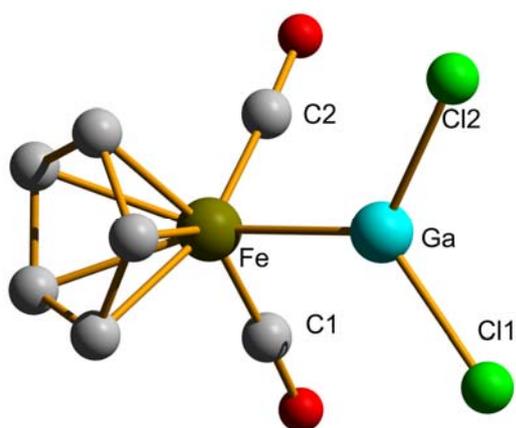
Bindungswinkel:

I(1)-Ga-I(2) 111,2°, I(1)-Ga-Fe
125,1°, I(2)-Ga-Fe 123,3°, C(1)-Fe-
Ga-I(1) 40,6°, C(2)-Fe-Ga-I(2) 52,5°

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

In **4.6R (Abbildung 55)** zeigt das planar koordinierte Galliumatom eine Ga-Fe Bindungslänge von 232,5 pm und zwei gleich lange Ga-I Bindungen (257 pm) auf. Während die beiden I-Ga-Fe Winkel bei ca. 125° liegen, beträgt der Winkel I-Ga-I $111,2^\circ$. Die beiden Torsionswinkel C(1)-Fe-Ga-I(1) und C(2)-Fe-Ga-I(2) liegen mit $40,6^\circ$ und $52,5^\circ$ dicht zusammen.

Abbildung 56 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **4.7R**



$\text{Cl}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$

Bindungslängen:

Ga-Fe 231,2 pm, Ga-Cl(1) 219,4 pm, Ga-Cl(2) 219,6 pm

Bindungswinkel:

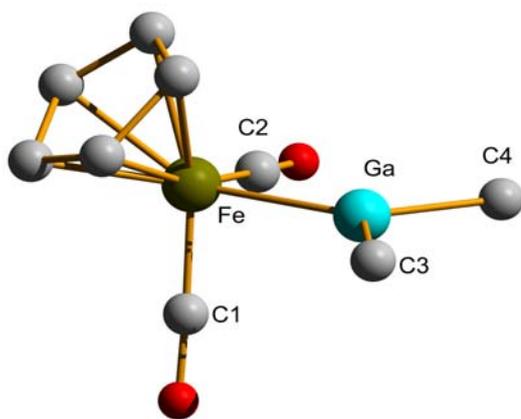
Cl-Ga-Cl $110,2^\circ$, Cl(1)-Ga-Fe $126,0^\circ$, Cl(2)-Ga-Fe $123,5^\circ$, C(1)-Fe-Ga-Cl(1) $37,3^\circ$, C(2)-Fe-Ga-Cl(2) $55,3^\circ$

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

Das dreifach koordinierte Galliumatom in **4.7R (Abbildung 56)** ist mit 231,2 pm sehr nahe an das Eisenfragment gebunden. Mit rund 219 pm liegt die Cl-Ga Bindung im erwarteten Bereich. Mit $110,2^\circ$ ist der Cl-Ga-Cl Winkel kleiner als der Idealwinkel von 120° und etwas kleiner als der I-Ga-I von **4.6R**. Dementsprechend sind die Cl-Ga-Fe Winkel mit $126,0^\circ$ und $123,5^\circ$ etwas vergrößert.

Die C-Fe-Ga Winkel, welche die Carbonyle am Eisen beschreiben und der C-Fe-C Winkel derselben, liegen um 90° . Durch die sp^2 -Hybridisierung am Gallium liegen die beiden Chloratome, Gallium und Eisen in einer Ebene.

Die Torsionswinkel C(1)-Fe-Ga-Cl(1) und C(2)-Fe-Ga-Cl(2) liegen bei $37,3^\circ$ und $55,3^\circ$ und damit etwas weiter auseinander, als dies beim Iod substituierten Molekül **4.6R** beobachtet wird. Im Vergleich sind die O-Ga-O Winkel der Verbindungen **4.4R** und **4.5R** mit $107,3^\circ$ und $108,8^\circ$ kleiner, als die entsprechenden X-Ga-X Winkel der Verbindungen **4.6R** und **4.7R** mit $110,2^\circ$ und $111,2^\circ$.

Abbildung 57 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **4.8R** $(\text{Me})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$ **Bindungslängen:**

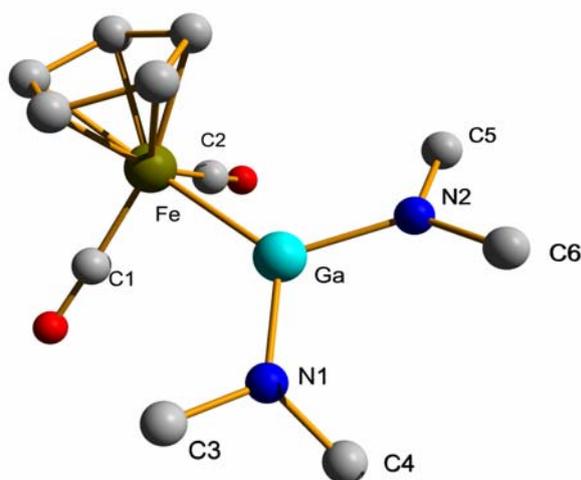
Ga-Fe 237,7 pm, Ga-C(3) 200,9 pm, Ga-C(4) 200,3 pm

Bindungswinkel:

C(3)-Ga-C(4) 115,8°, C(4)-Ga-Fe 123,6°, C(3)-Ga-Fe 120,6°, C(1)-Fe-Ga-C(3) 77,5°, C(2)-Ga-Fe-C(4) 8,5°

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

Bei der dimethylsubstituierten Galliumverbindung **4.8R** (**Abbildung 57**) beträgt die Ga-Fe Bindungslänge 237,7 pm. Damit ist der Abstand länger als dies bei den mit Phenol, Iod oder Chlor substituierten, Molekülen **4.5R** - **4.7R** der Fall ist. Dies ist im Einklang mit der geringeren Elektronegativität des Kohlenstoffatoms. Der Winkel C(3)-Ga-C(4) beträgt 115,8°. C(4)-Ga-Fe 123,6° und C(3)-Ga-Fe 120,6°. Es fällt auf, dass diese Winkel dem 120° Winkel näher sind als in den obigen Molekülen. Die Torsionswinkel C(1)-Fe-Ga-C(3) und C(2)-Ga-Fe-C(4) weichen mit 77,5° und 8,5° hingegen stärker von einander ab.

Abbildung 58 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **4.9R** $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$ **Bindungslängen:**

Ga-Fe 236,3 pm, N(1)-Ga 187,4 pm, N(2)-Ga 187,3 pm

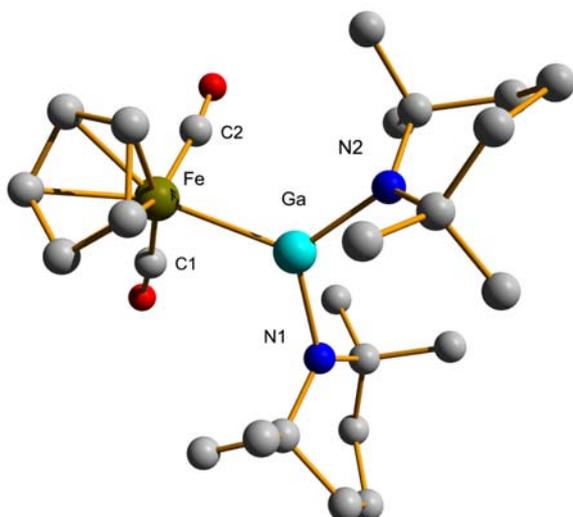
Bindungswinkel:

N(1)-Ga-N(2) 111,9°, N(1)-Ga-Fe 124,8°, N(2)-Ga-Fe 123,1°, C(1)-Fe-Ga-N(1) 30,9°, C(2)-Fe-Ga-N(2) 61,7°

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

Die Bis(dimethylamino)galliumverbindung **4.9R** (**Abbildung 58**) weist eine Ga-Fe Bindungslänge von 236,3 pm auf. Die beiden ans Gallium gebundenen Stickstoffe sind um 187 pm von diesem entfernt und bilden einen N-Ga-N Winkel von $111,9^\circ$. Wie bei den anderen Verbindungen sind die Winkel zum Eisen (N-Ga-Fe) mit um 124° deutlich größer. Auch hier sind die C(Carbonyl)-Fe-Ga Winkel mit etwa 87° nahe am 90° Winkel. Die Torsionswinkel C(1)-Fe-Ga-N(1) und C(2)-Fe-Ga-N(2) differieren mit $30,9^\circ$ und $61,7^\circ$ um fast 30° . Die Methylgruppen an den Stickstoffen sind aus der N(1)-Ga-N(2) Ebene mit Winkeln von C(4)-N(1)-N(2)-C(6) $50,8^\circ$ und C(3)-N(1)-N(2)-C(5) $87,8^\circ$ gegeneinander verdreht.

Abbildung 59 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **4.10R**



$\text{tmp}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2$

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

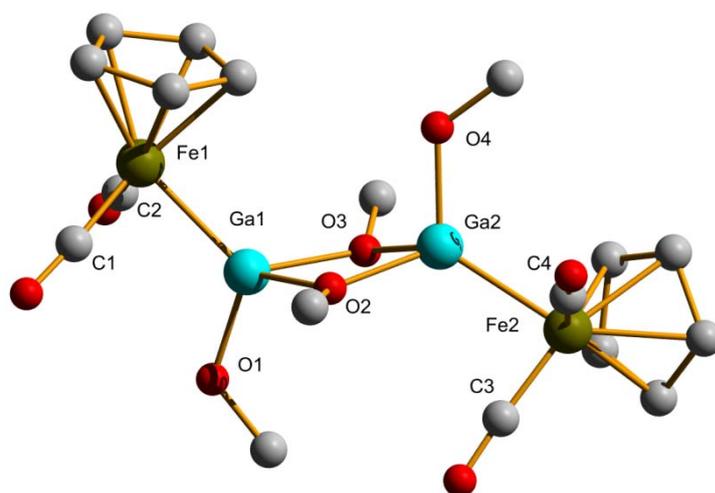
Bindungslängen:

Fe-Ga 245,4 pm, Ga-N(1) 195,0 pm,
Ga-N(2) 195,3 pm

Bindungswinkel:

N(1)-Ga-N(2) $116,6^\circ$, N(1)-Ga-Fe
 $120,8^\circ$, N(2)-Ga-Fe $122,5^\circ$, C(1)-Fe-
Ga-N(1) $27,1^\circ$, C(2)-Fe-Ga-N(2) $62,9^\circ$

In der mit sperrigen Amminoresten substituierten Verbindung **4.10R** (**Abbildung 59**) sind die Ga-N Bindungen deutlich länger (etwa 195 pm). Der Eisen-Gallium Abstand ist mit 245,4 pm um ca. 10 pm länger als in **4.4R** – **4.9R**. Die Winkel N-Ga-N und N-Ga-Fe liegen aber mit $116,6^\circ$ und $120,8^\circ$ im erwarteten Rahmen, d.h. sind einander sehr ähnlich, was dem hohen Raumanspruch der drei Substituenten geschuldet ist. Auch die Torsionswinkel C(1)-Fe-Ga-N(1) und C(2)-Fe-Ga-N(2) liegen mit $27,1^\circ$ und $62,9^\circ$ in dem Bereich, der für die meisten obigen Moleküle gefunden wurde.

Abbildung 60 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **4.11R****Bindungslängen:**

Fe(1)-Ga(1) 234,3 pm, Ga(1)-O(1) 183,0 pm, Ga(1)-O(2) 200,1 pm, Ga(1)-O(3) 201,7 pm, Fe(2)-Ga(2) 235,2 pm, Ga(2)-O(4) 186,0 pm, Ga(2)-O(2) 195,9 pm, Ga(2)-O(3) 197,0 pm

Bindungswinkel:

O(1)-Ga(1)-O(2) 107,6°, O(1)-Ga(1)-O(3) 106,1°, O(1)-Ga(1)-Fe(1) 117,5°, O(2)-Ga(1)-O(3) 76,7°, O(2)-Ga(1)-Fe(1) 120,5°, O(3)-Ga(1)-Fe(1) 121,2°, C(1)-Fe(1)-Ga(1)-O(1) 42,6°, O(4)-Ga(2)-O(2) 104,3°, O(4)-Ga(2)-O(3) 98,6°, O(4)-Ga(2)-Fe(2) 122,8°, O(2)-Ga(2)-O(3) 78,8°, O(2)-Ga(2)-Fe(2) 119,7°, O(3)-Ga(2)-Fe(2) 123°, C(4)-Fe(2)-Ga(2)-O(4) 61,2°, Fe(1)-Ga(1)-Ga(2)-Fe(2) 175,6°

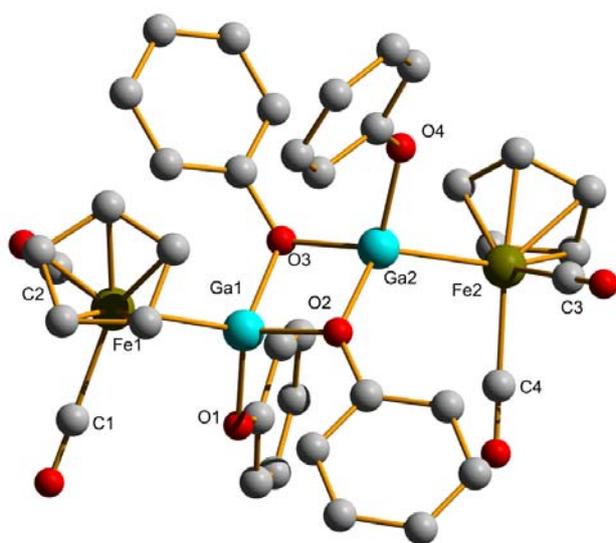
Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

Es ist zu erwarten, dass mit den wenig sperrigen OMe- bzw. OPh-Resten dimere Verbindungen gebildet werden, wie dies z.B. von R_2GaOR -Derivaten^[14-18] bekannt ist.

Bei der dimeren Verbindung **4.11R** haben wir neben terminalen, auch μ_2 -verbrückende Methoxygruppen (**Abbildung 60**). Zu erwarten sind unterschiedliche Bindungslängen und Winkel und gegebenenfalls auch Unterschiede zu der bereits besprochenen, analogen, monomeren Verbindung. Die Bindungslängen vom Gallium ans Eisen liegen mit Fe(1)-Ga(1) 234,3 pm und Fe(2)-Ga(2) 235,2 pm im vergleichbaren Bereich wie bei der monomeren Verbindung **4.5R** mit 232,7 pm. Auch die terminal gebundenen Methoxygruppen liegen mit Bindungslängen Ga(1)-O(1) und Ga(2)-O(4) mit 183,0 pm und 186,0 pm im erwarteten Bereich. Die Ga-O Bindungslängen zu den verbrückenden Methoxygruppen sind mit 195,9 pm – 201,7 pm etwas länger. Dies ist aber, wie die O(terminal)-Ga-O(verbrückend) Winkel um 107°, im normalen Bereich. Auffallend klein sind die O(2)-Ga(1)-O(3) und O(2)-Ga(2)-O(3) Winkel, den die verbrückenden

Substituenten mit $76,7^\circ$ und $78,8^\circ$ beschreiben, während die O-Ga-Fe Winkel alle um 120° liegen. Keine Auffälligkeiten zu anderen Strukturen gibt es bei den Torsionswinkeln C(4)-Fe(2)-Ga(2)-O(4) und C(1)-Fe(1)-Ga(1)-O(1) mit $42,6^\circ$ und $61,2^\circ$. Die beiden Eisenfragmente bilden mit Fe(1)-Ga(1)-Ga(2)-Fe(2) $175,6^\circ$ fast den idealen 180° Winkel.

Abbildung 61 zeigt die geometrieoptimierte Struktur von **4.12R**



$[(\text{PhO})_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2]_2$

Bindungslängen:

Fe(1)-Ga(1) 262,0 pm, Ga(1)-O(1) 198,8 pm,
Ga(1)-O(2) 197,6 pm, Ga(1)-O(3) 199,4 pm,
Fe(2)-Ga(2) 259,7 pm, Ga(2)-O(4) 198,3 pm,
Ga(2)-O(2) 198,3 pm, Ga(2)-O(3) 198,6 pm

Bindungswinkel:

O(1)-Ga(1)-O(2) $111,3^\circ$, O(1)-Ga(1)-O(3) $109,5^\circ$,
O(1)-Ga(1)-Fe(1) $111,2^\circ$, O(2)-Ga(1)-O(3) $94,6^\circ$,
O(2)-Ga(1)-Fe(1) $112,9^\circ$, O(3)-Ga(1)-Fe(1)
 $116,2^\circ$, C(Phenol)-O(1)-Ga(1) $117,4^\circ$, C(1)-
Fe(1)-Ga(1)-O(1) $14,3^\circ$, O(4)-Ga(2)-O(2) $115,5^\circ$,
O(4)-Ga(2)-O(3) $111,0^\circ$, O(4)-Ga(2)-Fe(2) $101,4^\circ$,
O(2)-Ga(2)-O(3) $94,7^\circ$, O(2)-Ga(2)-Fe(2) $121,7^\circ$,
O(3)-Ga(2)-Fe(2) $112,8^\circ$, C(Phenol)-O(4)-Ga(2)
 $125,1^\circ$, C(3)-Fe(2)-Ga(2)-O(4) $65,8^\circ$, Fe(1)-Ga(1)-
Ga(2)-Fe(2) $176,0^\circ$

Aus Gründen der Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mit RI-DFT (BP86, def-SV/P) in Turbomole durchgeführt.

Mit Fe-Ga Bindungslängen um 260 pm, finden wir in der dimeren Verbindung **4.12R** eine Elongation der Fe-Ga Bindung von 25 pm, im Vergleich zur monomeren Verbindung. Die terminal gebundenen Phenolate sind mit Bindungslängen von 198,8 pm und 198,3 pm genauso lang wie die μ_2 -verbrückenden. Während am Ga(1) die Winkel O-Ga-O und O-Ga-Fe alle um den Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ liegen – Ausnahme bildet der O(2)-Ga(1)-O(3) Winkel der verbrückenden Phenolate mit $94,6^\circ$ – haben wir am Ga(2) größere Abweichungen. Interessant sind die Winkel O(4)-Ga(2)-Fe(2) mit $101,4^\circ$ und O(2)-Ga(2)-Fe(2) mit $121,7^\circ$. Hier beträgt die Abweichung der Winkel vom terminal gebundenen O(4) zum Eisen, im Vergleich zum verbrückenden O(2) zum Eisen, 20° . Die Torsionswinkel C(1)-Fe(1)-Ga(1)-O(1) und C(3)-Fe(2)-Ga(2)-O(4) liegen bei $14,3^\circ$ und $65,8^\circ$. Der Fe(1)-

Ga(1)-Ga(2)-Fe(2) Torsionswinkel liegt mit 176,0° nahe an den erwarteten 180°. Dies legt dar, dass mit den Phenolat-Resten ein Dimeres schon stark sterisch überfrachtet wäre. Dies zeigt sich auch in den Dimerisierungsenergien, welche näherungsweise aus den elektronischen Energien berechnet sind.

Zusammenfassung der quantenchemischen Berechnungen

Da immer das gleiche Eisencarbonylfragment ans Gallium gebunden ist, wird die Ga-Fe Bindungslänge neben sterischen Einflüssen, von der elektronischen Situation am Gallium bestimmt. Die elektronische Natur wird durch die Elektronegativität der Substituenten und der Hybridisierung am Gallium bestimmt.

Tabelle 4.5 zeigt Bindungsparameter der quantenchemisch berechneten Verbindungen

	Ga-Fe [pm]	Ga-R [pm]	R-Ga-Fe [°]	Verbindung
[tmpH ₂] ⁺ [(PhO) ₃ GaFp]	235	187,2 - 190,1	116,5°-119,2°	4.3 Kristall
(PhO) ₂ GaFp	231,1	184,3 - 184,5	116,9 - 134,2	4.4R
Cl ₂ GaFp	231,2	219,4 - 219,6	123,5 - 126,0	4.7R
I ₂ GaFp	232,5	257,0 - 257,4	123,3 - 125,1	4.6R
(MeO) ₂ GaFp	232,7	182,0 - 182,8	120,6 - 132,1	4.5R
[(MeO) ₂ GaFp] ₂	234,3 - 235,2	183,0 - 186,0	117,5 - 122,8	4.11R
(Me ₂ N) ₂ GaFp	236,3	187,3 - 187,4	123,1 - 124,8	4.9R
Me ₂ GaFp	237,7	200,3 - 200,9	120,6 - 123,6	4.8R
[(PhO) ₃ GaFp] ⁻	239,7	189,0 - 189,2	108,7 - 119,2	4.3R
tmp ₂ GaFp	245,4	195,0 - 195,3	120,8 - 122,5	4.10R
[(PhO) ₂ GaFp] ₂	259,7 - 262,0	198,3 - 198,8	101,4 - 111,2	4.12R

Fp = FeCp(CO)₂

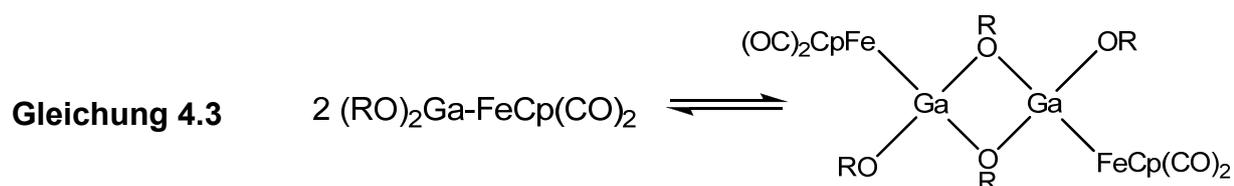
Bis auf die Verbindungen **4.3R**, **4.12R** und **4.11R** ist das Gallium dreifach koordiniert und dadurch als sp²-hybridisiert zu betrachten. Man erwartet daher eine Zunahme der Ga-Fe Bindungslängen in der Reihenfolge der Substituenten PhO < MeO < Cl < I < Me₂N < tmp < Me.

Der Ga-Fe Abstand ist trotz der Unterschiede in den Elektronegativitäten von Cl und O bei Verbindung **4.4R** mit 231,1 pm nahezu gleich den für **4.7R** mit 231,2 pm. Dies deutet auf

zusätzliche sterische Einflüsse hin. **4.10R** hat mit 245,4 pm eine um fast 8 pm längere Bindung als die methylsubstituierte Verbindung **4.8R**. Dies lässt sich jedoch mit dem großen Raumbedarf der tmp-Reste von Verbindung **4.10R** erklären, wodurch das Gallium aus sterischen Gründen nicht näher ans Eisen gebunden werden kann. Da Verbindung **4.3R** als Anion vorliegt, lässt sich dessen Stellung erklären. Durch die zusätzliche negative Ladung und höherer Koordinationszahl, ist der Kovalenzradius des Galliumatoms gegenüber dem in **4.4R** erhöht. Überraschend ist jedoch der kurze Ga-Fe Abstand der dimeren Verbindung **4.11R**. Hier liegt das Gallium tetraedrisch koordiniert vor und sollte so einen etwas größeren Abstand zum Eisenfragment zeigen. Dass die dimere Verbindung **4.12R** mit über 262 pm die längste Ga-Fe Bindung aufweist, verwundert indes nicht. Wie in der Abbildung bei der Berechnung zu sehen ist, wird auf Grund des Raumbedarfs der Phenolgruppen, ein kleinerer Bindungsabstand verhindert.

Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen passen gut zu ähnlichen, schon andernorts charakterisierten Galliumverbindungen (**Kapitel 1**) und der besprochenen Kristallstruktur von [(PhO)₃GaFeCp(CO)₂]⁻ [tmpH₂]⁺ (**4.3**).

Berechnet man entsprechend **Gleichung 4.3** die Differenz der elektronischen Energien zwischen dem zweifachen Energieinhalt der Edukte (**4.4R**, **4.5R**) und den quantenchemisch berechneten Energien der dimeren Produkte, so zeigt sich, dass **4.11R** einen Dimerisierungsenergiegewinn von 156,79 KJ/mol und **4.12R** von 127,06 KJ/mol erfahren. Wie zu erwarten, führen die sperrigeren OPh-Reste zu einem energetisch ungünstigeren Produkt.



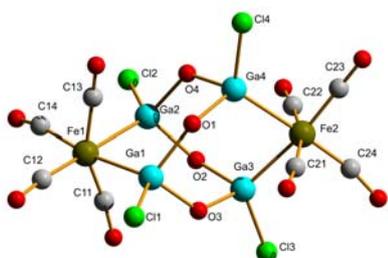
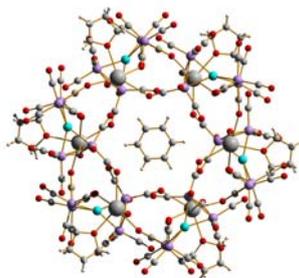
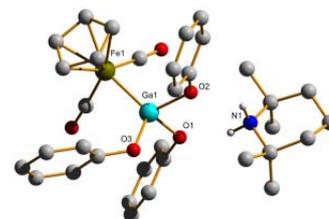
4.6 Literatur

- [1] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1992**, *10*, 1237-1266.
- [2] D. M. Hoffmann, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1169-1179.
- [3] D. A. Neumayer and J. G. Ekerdt, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 9-25.
- [4] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3503.
- [5] R. Frey, *Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München* **1996**.
- [6] C. J. Carmalt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 217-264.
- [7] R. Frey, G. Linti and K. Polborn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 101-103.
- [8] P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, G. Parkin and P. P. Power, *Organometallics* **1994**, *13*, 2792-2799.
- [9] G. Linti, R. Frey and K. Polborn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1387-1393.
- [10] J. E. Ellis and E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 263-268.
- [11] G. Li, *Dissertation* **2002**, *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*.
- [12] X. He, R. A. Bartlett and P. P. Power, *Organometallics* **1994**, *13*, 548-552.
- [13] R. A. Fischer, A. Miehr and T. Priermeier, *Chemische Berichte* **1995**, *128*, 831-843.
- [14] B. Twamley and P. P. Power, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1999**, 1805-1809.
- [15] A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, J. L. Atwood and W. E. Hunter, *Organometallics* **1985**, 1115-1116.
- [16] M. Westerhausen, N. Kneifel, P. Mayer and H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2013-2021.
- [17] R. J. Wehmschulte, J. M. Steele and M. A. Kahn, *Organometallics* **2003**, *22*, 4678-4684.
- [18] G. Linti and R. Frey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 531-538.

5. Zusammenfassung und Ausblick

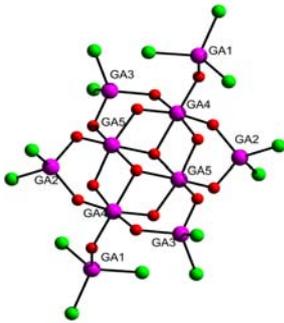
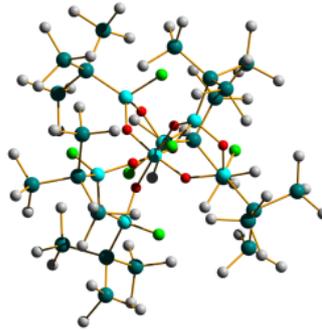
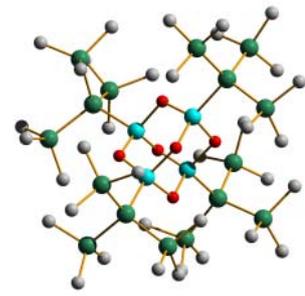
Auf dem Weg zu besserem Verständnis der facettenreichen Galliumchemie war es Ziel der Arbeit, neue Heteroatomverbindungen des Galliums mit Übergangmetallzentren zu synthetisieren. Aufbau und Bindungssituation neuer Verbindungen können den Horizont auf diesem Gebiet erweitern. Durch Einsatz der subvalenten Gallane **2** und **3.1** konnten Bindungen zu Übergangmetallfragmenten geknüpft werden.

Die Verbindungen **2.4** und **3.5** konnten durch Umsetzungen von **2** mit Carbonylferrat und **3.1** mit Carbonylcobaltat synthetisiert werden. **4.3** wurde als anionische Galliumeisenverbindung durch Substitutionsreaktion dargestellt.

**2.4****3.5****4.3**

Heterobimetallische Oxide finden als Vorstufen in der heterogenen Katalyse Anwendung. Ein prominentes, hoch reaktives Beispiel dieser Sorte stellen MAOs mit Metallocenen dar. Aluminium hat sehr gute katalytische Eigenschaften und es ist zu untersuchen, ob obige Verbindungen auch katalytisch aktiv sind.

Zur Immobilisierung von Katalysatoren spielen Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen eine große Rolle. Da die Hydrolyse von Ga(III) – im Gegensatz zu Al (III) – ein Problem darstellt, könnte der Syntheseweg über Umsetzungen mit kristallwasserhaltigen Verbindungen eine gute Ausgangsbasis darstellen. Dieser wurde bei der Synthese von **2.6** eingeschlagen. Generell muss sich das Verhältnis OH/Ga im Bereich von 2,5 – 3 bewegen, da sonst Gele oder Polymere GaO(OH)-Verbindungen entstehen.

**2.6****3.3****3.9**

Darüber hinaus entspricht Verbindung **2.6** strukturell $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{16}(\text{OSiEt}_3)_{14}$ über welches Barron 1993 schrieb, dass dessen Gerüst das kleinste, stabile Fragment von Boehmit und Diaspor darstellt und so als Verbindungsglied zwischen oligomeren Aluminiumalkoxiden und makroskopischem Aluminiummineral angesehen werden kann.

Heterosubstituierte Hydroxide und Oxide wie **3.3** und **3.9**, finden Anwendung als Vorstufen von dünnen Ga_2O_3 -Schichten, welche im CVD-Verfahren erzeugt werden und über veränderliche Leitfähigkeit gute Gassensoren darstellen.

Die zurzeit im Trend liegenden Metal Organic Frameworks (MOFs) sind potente Netzwerke, deren Zukunft in der Gasspeicherung und Katalyse liegt. Die MOFs werden durch mehrkernige Komplexe als Knotenpunkt, welche mit organischen Linkern verbunden sind erhalten. Über die Linker lassen sich Geometrie und Porengröße steuern. Verbindung **3.5** hat strukturelle Ähnlichkeit mit den MOFs und bildet Kanäle aus, in denen Lösungsmittelmoleküle eingelagert sind. Es ist zu untersuchen, ob sich über verschiedene Linker unterschiedliche Porengrößen bei **3.5** erzeugen lassen. Dies könnte dann für katalytische Untersuchungen die Grundlage bilden.

Geometrieoptimierte Rechnungen an **2.4**, **3.5** - **3.7**, **3.9** sowie **4.3** – **4.12** dienen zur Unterstützung von Kristallstrukturen und deren Bindungsverhältnissen.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Reaktionen wurden mit Hilfe von Schlenk-Techniken durchgeführt. Dazu wurden die Reaktionsgefäße ausgeheizt, Vakuum gezogen und mit trockenem, gereinigtem Argon geflutet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt. Alle anderen Chemikalien waren „reagent grade“ und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit verschiedenen Geräten aufgenommen: Bruker ARX 200, Bruker Advance II 400 und Bruker Advance II 600. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm und wurde auf interne Standards (deuterierte Lösungsmittel) oder externes TMS referenziert (^1H , ^{13}C , ^{29}Si).

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer PC 16 aufgenommen. Die Proben wurden als THF-Lösungen oder KBr-Presslinge aufgenommen.

Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden mit einem JEOL JMS-700 bzw. einem Finnigan TSQ 700 aufgenommen. Bei komplexen Isotopenmustern ist m/z größter Intensität angegeben.

Röntgenstrukturanalyse

Die zur Kristallstrukturanalyse verwendeten Einkristalle wurden unter Argon, eingeschlossen in ein perfluoriertes Polyetheröl, auf die Spitze eines Glasfadens montiert. Dieser wird direkt in den gekühlten Stickstoffstrom auf den Goniometerkopf gesetzt. Gemessen wurde mit einem STOE IPDS 1 und einem Bruker Smart CCD Diffraktometer. Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurde das Programmpaket SHELXTL V5.10 verwendet.

Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen erfolgten mit dem Programm TURBOMOLE oder GAUSSIAN 03. Bei Verwendung des letzteren wurden die Berechnungen mit B3LYP/6-311G(d) durchgeführt. Die Berechnungen mit TURBOMOLE wurden mit dem BP86 Funktional und einem SV(P) Basissatz, oder auch mit B3LYP/6-31G* durchgeführt. Die Darstellung der HOMO und LUMO Orbitale erfolgte mit dem Programm gOpenMol Version 3.00 win32.

Verwendete Chemikalien

Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt:

$\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \times 2 \text{ Dioxan}^{[1]}$, $\{\text{Ga}(\mu\text{-Cl})[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\}_4^{[2]}$, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4^{[3]}$, $\text{tmp}_2\text{GaCl}^{[4]}$,
 $\text{tmp}_2\text{GaFeCp}(\text{CO})_2^{[5]}$, $\text{NaCo}(\text{CO})_4^{[3]}$

Verwendete Handelspräparate

Ga-Metall, GaCl_3 , Na, K, Li-Granulat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, Dioxan, Hexan, THF, Et_2O , SiCl_4 , Me_3SiCl , Benzophenon, $[\text{D}_8]\text{THF}$, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, C_6D_6 , nBuLi, MeLi, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Me_3SiCCH , Phenol, Ethanol, Methanol

6.2 Beschreibung der Versuche

Synthese von 2.4

Von **2** werden 1.08 g (2,36 mmol) in 10 ml THF gelöst. 1,15 g (4,72 mmol) $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ werden ebenfalls in 10 ml THF gelöst. Beide Lösungen werden simultan zu 50 ml THF (-78°C) zugetropft. Nach Entfernen der schwarzen Reaktionslösung im Vakuum bleibt ein brauner Niederschlag zurück. Dieser wird in Toluol aufgenommen und aus dem schwarz-grünen Filtrat kristallisiert **2.5** aus. Der Rückstand wird in THF gelöst. Aus der schwarz-roten Lösung kristallisieren 0,2 g (16,9 % bez. auf Ga) **2.4** bei -30°C .

IR (THF-Lösung): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2020 (\text{s}), 1997 (\text{vs})$

Synthese von 2.6

Eine Lösung aus 0,13 g (0,4 mmol) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ in 10ml THF wird in einen Kolben vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Von **2** werden 0,54 g (1,2 mmol) in 5 ml THF gelöst und langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Aus dieser Lösung fallen bei -30°C 0,12 g (35% bez. auf Ga) farblose Kristalle **2.6** aus.

MS (FAB⁺) $m/z [M+1]^+ = 1465,85$

Synthese von 3.3.

Eine Lösung von 0.7 g (0,5 mmol) **3.1** in 20 ml THF wird bei Raumtemperatur vorgelegt und 0.34 g (1 mmol) $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in 10 ml THF gelöst hinzugefügt. Bei 60°C wird einen Tag gerührt. Aus der grau-braunen Suspension wird nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Aufnehmen in Hexan, eine gelb-braune Lösung erhalten. Aus dem Filtrat fallen 0,16 g (30% in bez. auf Ga) farblose Kristalle **3.3** bei -30°C aus.

NMR-Daten aus der Reaktionslösung (C_6D_6):

$\delta^1\text{H} = 0,38 (\text{s}, 27\text{H}, \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$

$\delta^{13}\text{C} = 3,2 (\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$

Synthese von 3.4

Eine Lösung aus 1,36 g (1 mmol) **3.1** in 10 ml THF werden bei Raumtemperatur vorgelegt. 5 ml einer Lösung aus 0,87 g (4,1 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ in THF werden zugetropft, wobei sich die Lösung grün verfärbt. Nach Rühren über Nacht hat sich die Reaktionslösung rot-braun verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol gewaschen und anschließend in THF aufgenommen. Bei -30°C fallen wenige violette Kristalle **3.4** aus. Andere Produkte konnten nicht isoliert werden, wenn auch die NMR-Daten das Vorliegen weiterer Spezies anzeigen.

NMR-Daten aus der Reaktionslösung (C_6D_6):

$\delta^1\text{H} = 3,54$ (m, 4H, THF-OCH₂), 1,40 (m, 4H, THF-CH₂), 0,34 (s, 54H, Si(SiMe₃)₃),

$\delta^{13}\text{C} = 67,8$ (THF-OCH₂) 25,7, (THF-CH₂), 3,3 (SiMe₃), 3,0 (SiMe₃)

$\delta^{29}\text{Si} = -8,1$ (Si-SiMe₃), -8,5 (Si-SiMe₃), -8,7 (Si-SiMe₃)

IR (THF-Lösung): $\tilde{\nu}$ (CO) [cm^{-1}] = 2045 (m), 2017 (s), 2013 (s), 1983 (w), 1931(s), 1888 (m)

Synthese von 3.5

Eine Lösung aus 1,36 g (1 mmol) **3.1** in 10 ml THF werden bei -78°C vorgelegt. 5 ml einer Lösung aus 0,87 g (4,1 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ in THF werden zugetropft, wobei sich die Lösung hellblau verfärbt. Nach Auftauen und Rühren über Nacht, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wird mit Hexan und Toluol gewaschen und anschließend in THF aufgenommen. Bei Raumtemperatur kristallisieren wenige gelbe Nadeln **3.5**. Einmal kristallisiert, löst sich **3.5** nicht mehr in gängigen Lösungsmitteln. Das NMR der Reaktionslösung deutet auf einen komplexen Verlauf der Reaktion.

NMR-Daten der Reaktionslösung (C_6D_6):

$\delta^1\text{H} = 3,52$ (m, 4H, THF-OCH₂), 1,43 (m, 4H, THF-CH₂), 0,42 (s, 27H, Si(SiMe₃)₃),

0,40 (s, 9H, SiMe₃), 0,37 (s, 9H, SiMe₃), 0,36 (s, 9H, SiMe₃), 0,34 (s, 9H, SiMe₃)

$\delta^{13}\text{C} = 211,3$ (Co-CO), 67,9 (THF-OCH₂) 25,7, (THF-CH₂), 3,3 (SiMe₃), 3,0 (SiMe₃), 1,3 (SiMe₃)

$\delta^{29}\text{Si} = -8,1$ (Si-SiMe₃), -8,5 (Si-SiMe₃), -8,9 (Si-SiMe₃), -10,1 (Ga-Si-SiMe₃)

IR (KBr) ^[6]: $\tilde{\nu}$ (CO) [cm^{-1}] = 1968 (s), 1764 (m)

Synthese von 3.9

Von **3.1** werden 1,0 g (0,75 mmol) in 10 ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. 0,29 g (3 mmol) Me_3SiCCLi werden in 5 ml THF gelöst und langsam zugetropft. Die Lösung wird über Nacht gerührt und aufgetaut. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen. Der unlösliche Rest wird in 3 ml THF gelöst. Aus dem Filtrat fallen nach einigen Wochen 54 mg (5,3% bez. auf Ga) von **3.9** aus.

NMR-Daten (C_6D_6):

$\delta^1\text{H} = 0,28$ (s, 54H, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), $0,26$ (s, 54H, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$)

$\delta^{13}\text{C} = 3,55$ ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), $3,45$ ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$)

Synthese von 4.3

Von **4.2** werden 100 mg (0,19 mmol) in 10 ml Toluol gelöst und 70 mg (76 mmol) Phenol bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionslösung wird 18 h gerührt, wobei sie sich rot-orange verfärbt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird mit Hexan versetzt, die Lösung abfiltriert und der Rückstand in 5 ml THF aufgenommen. Aus der dunkelroten Lösung fallen nach einer Woche 16 mg (12,6%) gelbe Kristalle von **4.3** aus.

NMR-Daten der Reaktionslösung (C_6D_6):

$\delta^1\text{H} = 1,07$ (s, 12H, tmp-2,2,6,6- CH_3), $1,20$ (m, 4H, tmp-3,5- CH_2), $1,41$ (m, H, tmp-), $4,11$ (s, 5H, Cp-Ring), $6,5$ (d, 2H, Phenol-*o*-CH), $6,75$ (m, 1H, Phenol-*p*-CH), $7,02$ (m, 2H, Phenol-*m*-CH)

IR (THF-Lösung): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1992$ (s), 1919 (s)

6.3 Literatur

- [1] J. C. Beamish, R. W. H. Small and I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1997**, *18*, 220-223.
- [2] W. Köstler, *Dissertation 1998, Universität Karlsruhe (TH)*.
- [3] H. Strong, P. J. Krusic and J. San Filippo, *Inorg. Synthesis* **1990**, *28*, 203-207.
- [4] G. Linti, R. Frey and K. Polborn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1387-1393.
- [5] G. Li, *Dissertation 2002, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*.
- [6] E. Leiner, O. Hampe and M. Scheer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 584-590.

Anhang zu den Kristallstrukturen

Compound	2.4	2.6
Identification code	TAZ52	TAZ54
Empirical formula	C ₄ ClFeGa ₂ O ₅	C ₂₈ H ₆₄ Cl ₇ Ga ₅ O ₁₅
Formula weight [g/mol]	358.78	1237.54
Temperature [°K]	293(2)	200(2)
Wavelength [pm]	71.073	71.073
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	P 1	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions		
a [Å]	12.178(2)	14.635(3)
b [Å]	12.227(2)	20.324(4)
c [Å]	14.773(3)	18.332(4)
α [°]	93.59(3)	90.00
β [°]	90.23(3)	107.80
γ [°]	109.86(3)	90.00
Volume [Å ³]	2063.9(7)	5190.9(18)
Z	8	4
Density (calculated) [g/cm ³]	2.309	1.584
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	6.813	2.974
F(000) [e]	1352	2504
Crystal size [mm ³]	0.26 x 0.08 x 0.06	0.48 x 0.36 x 0.32
Theta range for data collection [°]	1.38 to 20.80	1.86 to 23.00
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12	-16 ≤ h ≤ 15
	-12 ≤ k ≤ 12	-22 ≤ k ≤ 22
	-14 ≤ l ≤ 14	-20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	8851	29398
Independent reflections	7507	7211
Completeness to θ	20.80° ; 94.6%	23.00° ; 99.9%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7507 / 3 / 856	7211 / 0 / 520
Goodness-of-fit on F ²	1.065	0.906
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0956, wR2 = 0.2152	R1 = 0.0493, wR2 = 0.1172
R indices (all data)	R1 = 0.1533, wR2 = 0.2362	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1236
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	2.046 and -0.950	1.271 and -1.007
x-ray diffractometer	STOE IPDS I	STOE IPDS I

Compound	3.2	3.3
Identification code	TAZ7	TAZ36
Empirical formula	C ₃₄ H ₈₆ Cl ₂ GaLiO ₄ Si ₈	C ₅₄ H ₁₇₁ Cl ₆ Ga ₇ O ₉ Si ₂₄
Formula weight [g/mol]	931.31	2339.81
Temperature [°K]	200(2)	293(2)
Wavelength [pm]	71.073	71.073
Crystal system	orthorhombic	triclinic
Space group	<i>Pnna</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions		
a [Å]	19.236(4)	19.629(4)
b [Å]	12.947(3)	19.667(4)
c [Å]	22.699(5)	19.652(4)
α [°]	90.00	77.05(3)
β [°]	90.00	77.11(3)
γ [°]	90.00	77.27(3)
Volume [Å ³]	5653.3(19)	7090(2)
Z	4	2
Density (calculated) [g/cm ³]	1.094	1.096
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.779	1.657
F(000) [e]	2008	2444
Crystal size [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.26	0.29 x 0.17 x 0.09
Theta range for data collection [°]	1.79 to 24.12	1.98 to 24.04
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22	-22 ≤ h ≤ 22
	-14 ≤ k ≤ 14	-21 ≤ k ≤ 22
	-26 ≤ l ≤ 25	-22 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	34526	45367
Independent reflections	4496	20868
Completeness to θ	24.12° ; 99.6%	24.04° ; 93.2%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4496 / 0 / 236	20868 / 0 / 937
Goodness-of-fit on F ²	0.791	0.835
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0871	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1236
R indices (all data)	R1 = 0.0786, wR2 = 0.0953	R1 = 0.0983, wR2 = 0.1398
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.434 and -0.321	1.150 and -0.768
x-ray diffractometer	STOE IPDS I	STOE IPDS I

Compound	3.4	3.5
Identification code	TAZ6	TAZ71
Empirical formula	C ₅ H ₅₆ Co ₁₂ Li ₄ O ₃₈	C ₁₉ H ₉ Co ₄ GaKO ₁₅
Formula weight [g/mol]	2095.95	821.80
Temperature [°K]	200(2)	293(2)
Wavelength [pm]	71.073	71.073
Crystal system	triclinic	hexagonal
Space group	P $\bar{1}$	R $\bar{3}$
Unit cell dimensions		
a [Å]	12.626(3)	36.990(5)
b [Å]	15.108(3)	36.990(5)
c [Å]	23.417(5)	10.677(2)
α [°]	93.59(3)	90.00
β [°]	105.55(3)	90.00
γ [°]	114.54(3)	120.00
Volume [Å ³]	3836.8(13)	12651(4)
Z	2	18
Density (calculated) [g/cm ³]	1.814	1.942
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	2.610	3.472
F(000) [e]	2088	7218
Crystal size [mm ³]	0.13 x 0.06 x 0.03	0.48 x 0.29 x 0.27
Theta range for data collection [°]	1.51 to 22.42	2.20 to 28.21
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13	-48 ≤ h ≤ 48
	-16 ≤ k ≤ 16	-48 ≤ k ≤ 49
	-24 ≤ l ≤ 25	-14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	20181	7218
Independent reflections	9312	4092
Completeness to θ	22.42° ; 93.7%	28.21° ; 99.2%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9312 / 0 / 1009	6872 / 0 / 356
Goodness-of-fit on F ²	0.534	0.839
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0690	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0875
R indices (all data)	R1 = 0.2544, wR2 = 0.1258	R1 = 0.0817, wR2 = 0.0983
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.346 and -0.413	2.026 and -0.472
x-ray diffractometer	STOE IPDS I	STOE IPDS I

Compound	3.9	4.3
Identification code	TAZ23	TA2M
Empirical formula	C ₄₀ H ₁₂₀ Ga ₄ O ₇ Si ₁₆	C ₃₄ H ₄₀ FeGaNO ₅
Formula weight [g/mol]	1441.68	668.24
Temperature [°K]	200(2)	100(2)
Wavelength [pm]	71.073	71.073
Crystal system	orthorhombic	monoclinic
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions		
a [Å]	14.282(3)	11.2493(17)
b [Å]	18.084(4)	16.411(2)
c [Å]	32.812(7)	17.745(3)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	90.00	104.853(3)
γ [°]	90.00	90.00
Volume [Å ³]	8475(3)	3166.5(8)
Z	4	4
Density (calculated) [g/cm ³]	1.130	1.402
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.516	1.350
F(000) [e]	3056	1392
Crystal size [mm ³]	0.47 x 0.36 x 0.35	0.17 x 0.08 x 0.07
Theta range for data collection [°]	1.24 to 18.32	1.72 to 28.36
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12	-14 ≤ h ≤ 15
	-15 ≤ k ≤ 16	-21 ≤ k ≤ 21
	-28 ≤ l ≤ 28	-23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	25141	32816
Independent reflections	6075	7860
Completeness to θ	18.32° ; 99.0%	28.36° ; 99.4%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6075 / 5 / 640	7860 / 0 / 391
Goodness-of-fit on F ²	0.934	1.257
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0664, wR2 = 0.1528	R1 = 0.0862, wR2 = 0.1477
R indices (all data)	R1 = 0.0997, wR2 = 0.1749	R1 = 0.1126, wR2 = 0.1565
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.559 and -0.492	0.870 and -0.869
x-ray diffractometer	STOE IPDS I	Bruker Smart CCD

Tabelle A1: Atomic parameters of 2.4

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ga1		1a	1		0.8044(3)	0.2853(4)	-0.2205(3)	
Ga2		1a	1		0.9013(3)	0.0706(4)	-0.2745(3)	
Ga3		1a	1		0.9097(4)	0.2682(4)	-0.4317(3)	
Ga4		1a	1		0.6601(3)	0.0760(4)	-0.3879(3)	
Ga5		1a	1		0.3564(3)	-0.4320(4)	-0.9211(3)	
Ga6		1a	1		0.5976(3)	-0.2288(4)	-0.8550(3)	
Ga7		1a	1		0.3504(3)	-0.2335(4)	-0.7455(3)	
Ga8		1a	1		0.4602(3)	-0.4365(4)	-0.7076(3)	
Fe1		1a	1		0.9022(5)	0.1830(6)	-0.1321(4)	
Fe2		1a	1		0.7359(5)	0.1683(6)	-0.5267(4)	
Fe3		1a	1		0.5287(5)	-0.3289(5)	-1.0029(4)	
Fe4		1a	1		0.3543(5)	-0.3380(5)	-0.6128(4)	
Cl1		1a	1		0.753(1)	0.4237(10)	-0.1512(8)	
Cl2		1a	1		0.9795(11)	-0.0655(11)	-0.2787(10)	
Cl3		1a	1		1.0616(10)	0.3866(11)	-0.4943(9)	
Cl4		1a	1		0.4838(9)	-0.0519(11)	-0.3866(8)	
Cl5		1a	1		0.2087(9)	-0.5619(11)	-0.9958(8)	
Cl6		1a	1		0.7704(8)	-0.0976(9)	-0.8422(8)	
Cl7		1a	1		0.2515(9)	-0.1133(11)	-0.7444(8)	
Cl8		1a	1		0.5258(9)	-0.5617(11)	-0.6469(9)	
O1		1a	1		0.667(2)	0.144(5)	-0.2903(17)	
O2		1a	1		0.963(2)	0.160(2)	-0.3742(15)	
O3		1a	1		0.894(2)	0.323(4)	-0.3282(16)	
O4		1a	1		0.748(2)	-0.004(2)	-0.3296(18)	
O5		1a	1		0.4993(16)	-0.1507(18)	-0.7926(17)	
O6		1a	1		0.595(2)	-0.315(5)	-0.7607(16)	
O7		1a	1		0.291(3)	-0.338(2)	-0.851(2)	
O8		1a	1		0.3796(19)	-0.486(4)	-0.8150(15)	
O11		1a	1		1.112(2)	0.335(3)	-0.2114(17)	
O12		1a	1		0.893(3)	0.319(3)	0.027(2)	
O13		1a	1		0.659(3)	0.045(4)	-0.139(5)	
O14		1a	1		1.018(2)	0.040(3)	-0.049(2)	
O21		1a	1		0.662(4)	0.375(3)	-0.428(5)	
O22		1a	1		0.839(3)	-0.009(4)	-0.551(2)	
O23		1a	1		0.523(3)	0.042(3)	-0.615(2)	
O24		1a	1		0.849(3)	0.292(3)	-0.690(3)	
O31		1a	1		0.412(3)	-0.169(5)	-1.023(3)	
O32		1a	1		0.616(3)	-0.509(3)	-0.932(2)	
O33		1a	1		0.410(3)	-0.472(3)	-1.170(3)	
O34		1a	1		0.753(3)	-0.184(4)	-1.078(3)	
O41		1a	1		0.143(2)	-0.504(3)	-0.707(2)	
O42		1a	1		0.593(3)	-0.176(3)	-0.590(2)	
O43		1a	1		0.384(3)	-0.465(2)	-0.4691(19)	
O44		1a	1		0.236(2)	-0.201(3)	-0.521(2)	
O101		1a	1		1.237(2)	0.264(3)	0.208(3)	
O102		1a	1		0.673(2)	-0.223(2)	-1.380(2)	
O103		1a	1		0.480(2)	0.169(3)	0.813(3)	
O104		1a	1		1.124(3)	0.697(2)	0.043(2)	
O105		1a	1		1.558(3)	1.066(2)	0.176(2)	
O106		1a	1		1.814(2)	0.668(4)	0.268(2)	
O108		1a	1		0.255(11)	0.060(7)	-0.498(6)	
C11		1a	1		1.035(4)	0.279(7)	-0.181(3)	
C12		1a	1		0.902(3)	0.236(7)	-0.035(3)	
C13		1a	1		0.724(5)	0.039(6)	-0.131(2)	
C14		1a	1		0.940(4)	0.092(3)	-0.074(2)	
C21		1a	1		0.672(5)	0.310(5)	-0.469(3)	
C22		1a	1		0.811(9)	0.063(5)	-0.543(4)	
C23		1a	1		0.595(13)	0.076(12)	-0.568(7)	
C24		1a	1		0.803(6)	0.248(9)	-0.620(3)	
C31		1a	1		0.457(3)	-0.218(3)	-1.008(3)	
C32		1a	1		0.578(3)	-0.440(4)	-0.964(3)	

C33	1a	1	0.479(4)	-0.394(7)	-1.098(3)
C34	1a	1	0.674(6)	-0.232(4)	-1.055(3)
C41	1a	1	0.235(3)	-0.445(4)	-0.674(2)
C42	1a	1	0.498(4)	-0.232(3)	-0.593(3)
C43	1a	1	0.360(3)	-0.384(6)	-0.518(3)
C44	1a	1	0.317(7)	-0.244(5)	-0.543(4)
C101	1a	1	1.176(5)	0.184(7)	0.117(6)
C102	1a	1	1.088(7)	0.235(10)	0.153(5)
C103	1a	1	1.079(5)	0.114(9)	0.209(12)
C104	1a	1	1.229(3)	0.243(4)	0.295(3)
C105	1a	1	0.558(17)	-0.321(15)	-1.322(8)
C106	1a	1	0.635(5)	-0.367(10)	-1.306(4)
C107	1a	1	0.683(11)	-0.173(19)	-1.215(13)
C108	1a	1	0.761(4)	-0.294(9)	-1.403(5)
C109	1a	1	0.382(6)	0.032(6)	0.814(7)
C110	1a	1	0.291(5)	0.082(5)	0.867(4)
C111	1a	1	0.303(10)	0.217(6)	0.854(7)
C112	1a	1	0.441(4)	0.272(7)	0.829(5)
C113	1a	1	1.023(4)	0.598(6)	0.052(6)
C114	1a	1	0.935(4)	0.683(6)	0.039(6)
C115	1a	1	0.987(4)	0.791(4)	0.036(7)
C116	1a	1	1.122(4)	0.825(5)	0.032(5)
C117	1a	1	1.483(5)	1.131(6)	0.180(7)
C118	1a	1	1.499(6)	1.233(4)	0.121(4)
C119	1a	1	1.639(6)	1.223(11)	0.104(9)
C120	1a	1	1.652(6)	1.130(4)	0.122(5)
C121	1a	1	1.876(5)	0.755(5)	0.332(3)
C122	1a	1	1.942(4)	0.727(7)	0.384(4)
C123	1a	1	1.926(8)	0.603(9)	0.377(4)
C124	1a	1	1.842(3)	0.561(6)	0.283(4)
C129	1a	1	0.229(6)	0.045(5)	-0.421(4)
C130	1a	1	0.204(7)	0.189(7)	-0.395(4)
C131	1a	1	0.272(5)	0.261(5)	-0.425(9)
C132	1a	1	0.331(7)	0.167(9)	-0.473(7)

Tabelle A2: Anisotropic displacement parameters, in Å² of 2.4

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ga1	0.031(3)	0.036(3)	0.035(3)	0.000(2)	0.005(2)	-0.003(3)
Ga2	0.024(3)	0.047(3)	0.060(3)	0.014(2)	0.000(2)	-0.001(3)
Ga3	0.030(3)	0.040(3)	0.051(3)	0.004(2)	0.003(2)	-0.002(3)
Ga4	0.017(2)	0.044(3)	0.057(3)	-0.002(2)	-0.005(2)	-0.013(3)
Ga5	0.027(3)	0.037(3)	0.052(3)	0.002(2)	-0.003(2)	0.003(3)
Ga6	0.025(3)	0.034(3)	0.064(3)	0.012(2)	0.001(2)	0.002(3)
Ga7	0.024(3)	0.044(3)	0.048(3)	0.010(2)	0.004(2)	-0.009(3)
Ga8	0.031(3)	0.035(3)	0.036(3)	0.004(2)	-0.007(2)	0.000(2)
Fe1	0.015(3)	0.096(6)	0.042(4)	-0.004(3)	-0.003(3)	0.022(4)
Fe2	0.044(4)	0.058(5)	0.046(4)	0.008(4)	-0.009(3)	-0.017(4)
Fe3	0.034(4)	0.035(4)	0.051(4)	0.011(3)	0.008(3)	0.006(3)
Fe4	0.030(3)	0.055(5)	0.046(4)	0.005(3)	0.000(3)	-0.011(4)
Cl1	0.066(8)	0.050(8)	0.067(8)	0.014(6)	0.011(6)	-0.011(7)
Cl2	0.083(9)	0.052(9)	0.117(11)	0.044(7)	0.023(8)	0.001(8)
Cl3	0.053(7)	0.057(9)	0.088(9)	-0.003(6)	0.016(7)	0.008(8)
Cl4	0.030(6)	0.070(9)	0.095(10)	0.010(6)	-0.008(6)	-0.019(8)
Cl5	0.047(7)	0.069(9)	0.067(8)	0.004(6)	-0.007(6)	-0.012(7)
Cl6	0.015(5)	0.040(7)	0.111(10)	-0.009(5)	0.000(6)	-0.006(7)
Cl7	0.042(7)	0.060(9)	0.083(9)	0.022(6)	0.000(6)	-0.023(7)
Cl8	0.033(7)	0.066(9)	0.115(11)	0.007(6)	-0.008(6)	0.016(8)
O1	0.000(15)	0.42(7)	0.000(16)	0.03(2)	-0.016(12)	-0.03(3)
O2	0.044(16)	0.037(17)	0.016(15)	-0.013(13)	-0.008(12)	0.014(13)
O3	0.030(18)	0.33(6)	0.000(17)	-0.08(3)	-0.007(13)	0.03(2)
O4	0.047(17)	0.005(15)	0.08(2)	-0.026(13)	-0.013(15)	-0.011(15)
O5	0.000(11)	0.000(13)	0.075(19)	-0.006(10)	0.003(11)	0.020(13)

O6	0.004(15)	0.43(7)	0.000(15)	0.06(3)	0.027(12)	0.07(3)
O7	0.10(2)	0.000(16)	0.09(2)	-0.018(16)	0.11(2)	-0.009(15)
O8	0.005(14)	0.25(4)	0.000(14)	-0.065(19)	-0.008(11)	0.03(2)
O11	0.002(14)	0.10(3)	0.034(18)	-0.012(15)	-0.001(13)	0.013(17)
O12	0.13(3)	0.10(3)	0.05(2)	0.04(2)	-0.01(2)	0.06(2)
O13	0.000(19)	0.06(3)	0.5(1)	-0.04(2)	0.01(3)	-0.09(4)
O14	0.034(18)	0.13(3)	0.07(2)	0.01(2)	-0.004(15)	0.03(2)
O21	0.06(3)	0.03(3)	0.49(10)	0.03(2)	-0.12(4)	-0.10(4)
O22	0.06(2)	0.07(3)	0.06(2)	-0.02(2)	-0.010(17)	0.00(3)
O23	0.17(4)	0.08(3)	0.05(2)	0.11(3)	0.05(2)	-0.01(2)
O24	0.10(3)	0.10(3)	0.16(4)	0.01(2)	0.11(3)	-0.02(3)
O31	0.11(3)	0.27(6)	0.20(5)	0.16(4)	0.10(3)	0.19(5)
O32	0.12(3)	0.09(3)	0.09(2)	0.12(2)	0.006(19)	-0.03(2)
O33	0.07(2)	0.11(3)	0.13(3)	0.00(2)	0.03(2)	0.06(3)
O34	0.09(3)	0.13(4)	0.15(4)	0.05(2)	0.08(3)	0.16(3)
O41	0.002(15)	0.07(2)	0.11(3)	0.011(15)	0.019(16)	-0.01(2)
O42	0.03(2)	0.13(3)	0.10(3)	0.02(2)	-0.015(18)	0.05(2)
O43	0.13(3)	0.032(19)	0.05(2)	0.044(19)	-0.032(19)	-0.058(17)
O44	0.046(19)	0.13(3)	0.10(3)	0.04(2)	-0.010(18)	-0.02(3)
O101	0.05(2)	0.11(3)	0.09(3)	-0.01(2)	-0.01(2)	0.03(3)
O102	0.047(18)	0.04(2)	0.08(2)	-0.006(16)	-0.026(17)	0.013(18)
O103	0.016(17)	0.04(2)	0.30(5)	-0.016(17)	0.10(3)	-0.04(3)
O104	0.07(2)	0.003(16)	0.14(3)	0.022(16)	-0.06(2)	-0.014(18)
O105	0.10(3)	0.015(19)	0.16(3)	0.046(19)	0.08(2)	0.06(2)
O106	0.016(18)	0.22(5)	0.11(3)	0.09(3)	-0.018(18)	0.02(3)
O108	0.8(2)	0.17(7)	0.23(9)	0.07(10)	0.06(11)	0.18(8)
C11	0.00(3)	0.36(10)	0.03(3)	0.07(4)	0.01(2)	0.11(5)
C12	0.00(2)	0.33(10)	0.00(3)	-0.04(4)	-0.013(19)	-0.03(4)
C13	0.16(6)	0.19(7)	0.00(2)	0.20(6)	-0.02(3)	-0.02(3)
C14	0.12(4)	0.01(2)	0.00(2)	0.07(2)	0.00(2)	-0.031(18)
C21	0.15(5)	0.06(4)	0.06(4)	-0.10(4)	-0.14(4)	0.04(3)
C22	0.34(12)	0.00(3)	0.05(4)	0.03(5)	0.02(5)	-0.03(3)
C23	1.0(3)	1.0(3)	0.50(16)	0.9(3)	-0.8(2)	-0.67(19)
C24	0.19(7)	0.49(14)	0.01(3)	0.29(9)	0.05(4)	0.12(5)
C31	0.001(19)	0.00(2)	0.08(3)	0.015(16)	-0.035(19)	-0.03(2)
C32	0.05(3)	0.02(3)	0.14(5)	0.04(2)	0.10(3)	0.04(3)
C33	0.09(4)	0.31(9)	0.04(3)	0.20(5)	-0.04(3)	-0.11(4)
C34	0.20(6)	0.00(3)	0.01(3)	-0.01(3)	0.04(3)	0.01(2)
C41	0.03(3)	0.07(4)	0.02(2)	-0.02(2)	-0.003(19)	-0.01(2)
C42	0.02(2)	0.00(2)	0.14(5)	0.00(2)	0.00(3)	0.01(3)
C43	0.00(2)	0.31(9)	0.04(3)	-0.02(3)	-0.003(19)	0.15(5)
C44	0.45(10)	0.14(5)	0.16(6)	0.28(7)	0.33(7)	0.20(5)
C101	0.05(4)	0.16(7)	0.24(8)	-0.06(4)	0.00(4)	-0.14(6)
C102	0.13(6)	0.39(16)	0.11(6)	0.12(8)	-0.12(5)	-0.19(8)
C103	0.00(3)	0.28(13)	1.1(4)	0.01(5)	0.06(8)	0.4(2)
C104	0.02(2)	0.06(3)	0.08(4)	-0.02(2)	-0.04(2)	0.05(3)
C105	1.2(4)	0.9(3)	0.44(17)	1.1(3)	0.7(2)	0.6(2)
C106	0.04(3)	0.43(14)	0.05(4)	0.02(5)	0.03(3)	0.02(6)
C107	0.27(7)	1.1(2)	0.8(3)	-0.59300	-0.42(13)	0.7(2)
C108	0.00(3)	0.40(13)	0.23(8)	0.01(5)	0.04(4)	-0.21(8)
C109	0.16(6)	0.17(7)	0.47(13)	0.16(6)	0.29(8)	0.25(9)
C110	0.13(5)	0.07(4)	0.15(5)	0.05(4)	0.09(4)	0.00(4)
C111	0.45(16)	0.02(4)	0.30(12)	0.12(7)	0.17(11)	0.03(6)
C112	0.00(3)	0.16(7)	0.24(8)	-0.01(3)	0.07(4)	-0.04(6)
C113	0.01(3)	0.13(6)	0.34(11)	0.01(4)	0.02(4)	-0.08(7)
C114	0.00(3)	0.14(7)	0.34(10)	0.01(3)	0.00(4)	0.12(7)
C115	0.00(3)	0.00(3)	0.55(15)	-0.02(2)	0.03(5)	0.00(5)
C116	0.07(4)	0.10(5)	0.20(7)	0.06(4)	-0.06(4)	0.00(5)
C117	0.09(5)	0.08(5)	0.39(12)	0.06(4)	0.14(6)	0.12(7)
C118	0.18(6)	0.02(3)	0.10(4)	-0.04(3)	0.03(4)	0.04(3)
C119	0.05(5)	0.35(16)	0.6(2)	0.04(7)	0.18(8)	0.21(15)
C120	0.14(6)	0.01(3)	0.17(6)	0.03(3)	0.00(5)	0.07(4)
C121	0.10(4)	0.10(4)	0.08(4)	0.05(4)	-0.12(4)	-0.03(3)
C122	0.02(3)	0.14(7)	0.14(6)	-0.06(4)	-0.02(3)	0.02(5)

C123	0.27(10)	0.28(11)	0.09(5)	0.24(9)	-0.12(6)	-0.12(7)
C124	0.00(2)	0.21(7)	0.09(4)	0.02(3)	-0.02(2)	0.05(5)
C129	0.16(6)	0.10(5)	0.11(5)	-0.01(4)	-0.06(4)	0.10(4)
C130	0.23(8)	0.14(6)	0.19(6)	0.22(7)	0.07(6)	-0.01(6)
C131	0.04(4)	0.03(4)	0.8(2)	-0.02(3)	0.20(8)	0.18(8)
C132	0.18(7)	0.42(14)	0.46(14)	0.31(10)	0.30(9)	0.42(14)

Tabelle A3: Atomic parameters of 2.6

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
GA1		4e	1		0.50273	0.59102	0.27690	
GA2		4e	1		0.20798	0.53501	-0.00729	
GA3		4e	1		0.52825	0.34321	0.16231	
GA4		4e	1		0.42097	0.48985	0.11461	
GA5		4e	1		0.58213	0.44980	0.04297	
CL1		4e	1		0.47313	0.68718	0.22086	
CL2		4e	1		0.65076	0.56030	0.29334	
CL3		4e	1		0.47455	0.59273	0.38588	
CL4		4e	1		0.18213	0.63256	0.03151	
CL5		4e	1		0.07429	0.48427	-0.06454	
CL6		4e	1		0.47958	0.24059	0.14998	
CL7		4e	1		0.63547	0.35927	0.27273	
O1		4e	1		0.42142	0.53081	0.21099	
O2		4e	1		0.27974	0.48377	0.07423	
O3		4e	1		0.42303	0.39823	0.15020	
O4		4e	1		0.43538	0.46077	0.01029	
O5		4e	1		0.57284	0.36117	0.07974	
O6		4e	1		0.58733	0.42651	-0.05853	
O7		4e	1		0.72169	0.45878	0.07581	
O8		4e	1		0.55999	0.48358	0.13505	
O11		4e	1		0.83746	0.42206	0.21122	
O12		4e	1		0.32513	0.36592	-0.07293	
O13		4e	1		0.35441	0.37845	0.26947	
O14		4e	1		0.64506	0.25860	0.02933	
O15		4e	1		0.25532	0.55672	0.23560	
O16		4e	1		0.19486	0.36726	0.09245	
O17		4e	1		0.16681	0.50667	0.44793	
C1		4e	1		0.89888	0.36672	0.21158	
H1A		4e	1		0.91491	0.36418	0.16296	-1.2000
H1B		4e	1		0.86778	0.32506	0.21897	-1.2000
C2		4e	1		0.98670	0.37961	0.27762	
H2A		4e	1		1.01655	0.33790	0.30112	-1.2000
H2B		4e	1		1.03445	0.40527	0.26117	-1.2000
C3		4e	1		0.95075	0.41770	0.33162	
H3A		4e	1		1.00152	0.44673	0.36381	-1.2000
H3B		4e	1		0.92810	0.38806	0.36534	-1.2000
C4		4e	1		0.86926	0.45742	0.28129	
H4A		4e	1		0.81695	0.46158	0.30477	-1.2000
H4B		4e	1		0.89127	0.50202	0.27281	-1.2000
C5		4e	1		0.37034	0.30527	-0.08153	
H5A		4e	1		0.38501	0.27912	-0.03377	-1.2000
H5B		4e	1		0.43103	0.31385	-0.09313	-1.2000
C6		4e	1		0.30165	0.26905	-0.14608	
H6A		4e	1		0.33278	0.25750	-0.18530	-1.2000
H6B		4e	1		0.28057	0.22793	-0.12712	-1.2000
C7		4e	1		0.22151	0.31097	-0.17824	
H7A		4e	1		0.16270	0.29109	-0.17180	-1.2000
H7B		4e	1		0.21170	0.31707	-0.23370	-1.2000
C8		4e	1		0.24114	0.37603	-0.13781	
H8A		4e	1		0.25315	0.41037	-0.17207	-1.2000
H8B		4e	1		0.18599	0.38974	-0.12080	-1.2000

C9	4e	1	0.41362	0.40683	0.34087	
H9A	4e	1	0.38154	0.44568	0.35465	-1.2000
H9B	4e	1	0.47636	0.42078	0.33611	-1.2000
C10	4e	1	0.42688	0.35586	0.39892	
H10A	4e	1	0.38748	0.36555	0.43294	-1.2000
H10B	4e	1	0.49508	0.35361	0.43054	-1.2000
C11	4e	1	0.39706	0.29344	0.35895	
H11A	4e	1	0.36726	0.26429	0.38852	-1.2000
H11B	4e	1	0.45235	0.27041	0.35012	-1.2000
C12	4e	1	0.32555	0.31348	0.28463	
H12A	4e	1	0.32703	0.28274	0.24312	-1.2000
H12B	4e	1	0.25985	0.31413	0.28913	-1.2000
C13	4e	1	0.73245	0.23309	0.07915	
H13A	4e	1	0.72295	0.21638	0.12704	-1.2000
H13B	4e	1	0.78257	0.26760	0.09233	-1.2000
C14	4e	1	0.76010	0.17957	0.03684	
H14A	4e	1	0.81415	0.19316	0.01839	-1.2000
H14B	4e	1	0.77960	0.14019	0.06973	-1.2000
C15	4e	1	0.67684	0.16612	-0.02595	
H15A	4e	1	0.69164	0.17193	-0.07476	-1.2000
H15B	4e	1	0.65635	0.12001	-0.02318	-1.2000
C16	4e	1	0.60201	0.20945	-0.02363	
H16A	4e	1	0.57126	0.22884	-0.07483	-1.2000
H16B	4e	1	0.55259	0.18576	-0.00714	-1.2000
C17	4e	1	0.17372	0.51395	0.22388	
H17A	4e	1	0.19220	0.47339	0.25479	-1.2000
H17B	4e	1	0.14783	0.50149	0.16920	-1.2000
C18	4e	1	0.10006	0.55173	0.24860	
H18A	4e	1	0.11130	0.54814	0.30453	-1.2000
H18B	4e	1	0.03410	0.53680	0.22111	-1.2000
C19	4e	1	0.11788	0.62100	0.22568	
H19A	4e	1	0.09542	0.65397	0.25610	-1.2000
H19B	4e	1	0.08482	0.62868	0.17057	-1.2000
C20	4e	1	0.22688	0.62433	0.24301	
H20A	4e	1	0.24440	0.65330	0.20597	-1.2000
H20B	4e	1	0.25792	0.64107	0.29549	-1.2000
C21	4e	1	0.10310	0.36147	0.10360	
H21A	4e	1	0.05821	0.39423	0.07182	-1.2000
H21B	4e	1	0.10838	0.36938	0.15803	-1.2000
C22	4e	1	0.06731	0.29352	0.08081	
H22A	4e	1	0.06813	0.26724	0.12648	-1.2000
H22B	4e	1	0.00081	0.29475	0.04558	-1.2000
C23	4e	1	0.13041	0.26581	0.04361	
H23A	4e	1	0.09736	0.26151	-0.01203	-1.2000
H23B	4e	1	0.15158	0.22156	0.06464	-1.2000
C24	4e	1	0.21321	0.30980	0.05700	
H24A	4e	1	0.27152	0.28786	0.09023	-1.2000
H24B	4e	1	0.22409	0.32084	0.00771	-1.2000
C25	4e	1	0.12939	0.54759	0.48578	
H25A	4e	1	0.12358	0.52625	0.53270	-1.2000
H25B	4e	1	0.06458	0.56120	0.45374	-1.2000
C26	4e	1	0.19439	0.60663	0.50663	
H26A	4e	1	0.19622	0.62441	0.55734	-1.2000
H26B	4e	1	0.17376	0.64180	0.46768	-1.2000
C27	4e	1	0.29013	0.57872	0.50817	
H27A	4e	1	0.32236	0.60715	0.47967	-1.2000
H27B	4e	1	0.33267	0.57331	0.56140	-1.2000
C28	4e	1	0.26481	0.51602	0.47097	
H28A	4e	1	0.28830	0.51376	0.42580	-1.2000
H28B	4e	1	0.29632	0.48045	0.50673	-1.2000
H1	4e	1	0.36658	0.53247	0.21184	0.0500
H2	4e	1	0.25370	0.44338	0.07090	0.0500
H3	4e	1	0.40354	0.39243	0.17811	0.0500
H4	4e	1	0.40909	0.43088	-0.01225	0.0500

H5	4e	1	0.59459	0.33403	0.06943	0.0500
H6	4e	1	0.59116	0.40075	-0.07413	0.0500
H7	4e	1	0.74660	0.44917	0.11508	0.0500
H8	4e	1	0.58329	0.49448	0.16346	0.0500

Tabelle A4: Anisotropic displacement parameters, in Å² of 2.6

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
GA1	0.05237	0.04599	0.03613	-0.01083	0.01583	-0.01535
GA2	0.03153	0.04160	0.03330	0.00868	0.00961	0.00265
GA3	0.04448	0.02850	0.03492	0.00818	0.01398	0.00922
GA4	0.02931	0.02297	0.02254	0.00170	0.00688	-0.00051
GA5	0.02912	0.02195	0.02321	0.00309	0.00656	0.00048
CL1	0.14463	0.04140	0.10484	-0.02129	0.05046	-0.00122
CL2	0.04550	0.13144	0.06967	-0.00970	0.00923	-0.05318
CL3	0.08591	0.09932	0.03959	-0.01733	0.02676	-0.02703
CL4	0.08206	0.04755	0.06656	0.02624	0.03160	0.00116
CL5	0.03073	0.09391	0.06283	-0.00470	0.00630	-0.00437
CL6	0.08297	0.02604	0.08142	0.00178	0.03616	0.01349
CL7	0.06349	0.06314	0.04214	0.01619	0.00037	0.01205
O1	0.03947	0.03189	0.02968	-0.00351	0.01121	-0.00388
O2	0.03277	0.02492	0.03218	0.00200	0.00775	0.00183
O3	0.04125	0.02697	0.03195	0.00240	0.01424	0.00300
O4	0.02618	0.02145	0.02171	-0.00148	0.00474	-0.00365
O5	0.04692	0.02334	0.03979	0.01017	0.01725	0.00448
O6	0.04210	0.01840	0.02881	0.00550	0.01089	-0.00225
O7	0.03429	0.04448	0.02497	0.00561	0.00305	0.00318
O8	0.03485	0.03517	0.02282	-0.00055	0.00553	-0.00321
O11	0.06644	0.19369	0.03748	0.04301	-0.00156	0.02481
O12	0.05694	0.03798	0.06177	-0.00300	0.00195	-0.01944
O13	0.07619	0.07000	0.04464	-0.00164	0.02559	0.00676
O14	0.10334	0.05210	0.10131	0.02410	0.04069	-0.02119
O15	0.05647	0.05838	0.09565	-0.00516	0.03540	-0.02707
O16	0.05357	0.04109	0.08735	-0.00894	0.03140	-0.00234
O17	0.14603	0.10522	0.12421	-0.03450	0.02911	-0.01254
C1	0.08715	0.09805	0.06346	0.00303	0.00351	0.00364
C2	0.07600	0.07259	0.08649	0.02254	-0.01034	0.00568
C3	0.07114	0.10921	0.06166	0.01691	-0.00681	-0.00276
C4	0.07090	0.10061	0.06832	0.02003	0.01321	0.02068
C5	0.06228	0.05579	0.08733	0.00079	0.01135	-0.01511
C6	0.07831	0.08771	0.19007	0.00692	-0.00741	-0.09674
C7	0.17006	0.07086	0.10862	0.00167	-0.05546	-0.05065
C8	0.06570	0.04998	0.08008	-0.01113	-0.00148	-0.02508
C9	0.11763	0.07283	0.05046	0.00235	0.03405	-0.00353
C10	0.19174	0.11886	0.05693	-0.05372	0.00835	0.01907
C11	0.21984	0.09324	0.07541	-0.01792	-0.00153	0.03421
C12	0.12288	0.08448	0.06316	-0.03049	0.04005	0.00324
C13	0.09705	0.10950	0.08144	0.01695	0.00349	-0.03829
C14	0.14626	0.12431	0.10652	0.09154	-0.02522	-0.02776
C15	0.18665	0.16853	0.29900	0.11606	-0.11206	-0.14674
C16	0.12485	0.11328	0.11908	0.05805	-0.02382	-0.07131
C17	0.05310	0.07730	0.10977	-0.00592	0.02675	0.00255
C18	0.05813	0.11090	0.06278	-0.00286	0.02696	-0.00253
C19	0.08716	0.09084	0.10337	0.02241	0.04542	-0.01770
C20	0.07566	0.05733	0.09256	-0.00198	0.04310	-0.02824
C21	0.06568	0.04869	0.16709	-0.00280	0.05954	-0.00073
C22	0.07540	0.04807	0.23164	-0.01518	0.05634	0.00083
C23	0.14535	0.13228	0.30235	-0.08670	0.14072	-0.13275
C24	0.08371	0.05735	0.09964	-0.02011	0.04903	-0.02072
C25	0.20620	0.32053	0.20532	-0.13412	0.14302	-0.17961
C26	0.19632	0.14500	0.19558	0.01029	0.03899	-0.06413
C27	0.16525	0.18905	0.12506	-0.08300	0.04687	-0.04071

C28 0.13438 0.09200 0.18615 0.01969 0.00177 -0.01193

Tabelle A5: Atomic parameters of 3.2

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ga1		4d	2..		0.01458(2)	1/4	1/4	
Si1		8e	1		-0.03178(5)	0.38654(7)	0.31249(4)	
Si2		8e	1		-0.11510(6)	0.32703(11)	0.37977(5)	
Si3		8e	1		0.06108(6)	0.45429(8)	0.36798(5)	
Si4		8e	1		-0.07836(5)	0.52554(8)	0.25935(5)	
Cl1		8e	1		0.08683(6)	0.16420(8)	0.31363(5)	
O1		8e	1		-0.17762(12)	0.5539(2)	0.00020(11)	
O2		8e	1		-0.28670(19)	0.6093(3)	-0.09411(15)	
Li1		4c	..2		-1/4	1/2	-0.0485(4)	
C1		8e	1		-0.1380(3)	0.4264(5)	0.4368(2)	
H1A		8e	1		-0.15860	0.48680	0.41750	0.2310
H1B		8e	1		-0.09580	0.44740	0.45790	0.2310
H1C		8e	1		-0.17140	0.39700	0.46470	0.2310
C2		8e	1		-0.0838(2)	0.2103(4)	0.4210(2)	
H2A		8e	1		-0.05080	0.23160	0.45160	0.1720
H2B		8e	1		-0.06090	0.16270	0.39360	0.1720
H2C		8e	1		-0.12350	0.17550	0.43940	0.1720
C3		8e	1		-0.1970(2)	0.2932(4)	0.3393(2)	
H3A		8e	1		-0.22990	0.26050	0.36660	0.2020
H3B		8e	1		-0.18620	0.24520	0.30720	0.2020
H3C		8e	1		-0.21790	0.35610	0.32310	0.2020
C4		8e	1		0.0808(2)	0.3705(3)	0.43304(17)	
H4A		8e	1		0.09200	0.30060	0.41950	0.1560
H4B		8e	1		0.04020	0.36810	0.45910	0.1560
H4C		8e	1		0.12060	0.39910	0.45460	0.1560
C5		8e	1		0.0405(3)	0.5875(3)	0.3980(2)	
H5A		8e	1		0.07980	0.61220	0.42160	0.1640
H5B		8e	1		-0.00120	0.58400	0.42260	0.1640
H5C		8e	1		0.03240	0.63520	0.36510	0.1640
C6		8e	1		0.1418(2)	0.4654(3)	0.32269(19)	
H6A		8e	1		0.18030	0.48840	0.34770	0.1540
H6B		8e	1		0.13430	0.51570	0.29100	0.1540
H6C		8e	1		0.15300	0.39800	0.30560	0.1540
C7		8e	1		-0.1472(2)	0.4848(4)	0.2065(2)	
H7A		8e	1		-0.16560	0.54570	0.18610	0.1790
H7B		8e	1		-0.18490	0.45060	0.22810	0.1790
H7C		8e	1		-0.12750	0.43680	0.17770	0.1790
C8		8e	1		-0.1205(3)	0.6224(4)	0.3091(2)	
H8A		8e	1		-0.08590	0.65020	0.33650	0.1850
H8B		8e	1		-0.15790	0.58900	0.33150	0.1850
H8C		8e	1		-0.14000	0.67880	0.28550	0.1850
C9		8e	1		-0.0094(2)	0.5935(3)	0.21696(19)	
H9A		8e	1		-0.02980	0.65260	0.19620	0.1430
H9B		8e	1		0.01110	0.54580	0.18830	0.1430
H9C		8e	1		0.02670	0.61790	0.24410	0.1430
C10		8e	1		-0.1046(2)	0.5556(3)	-0.01086(18)	
H10A		8e	1		-0.09440	0.59350	-0.04770	0.1060
H10B		8e	1		-0.08630	0.48450	-0.01440	0.1060
C11		8e	1		-0.0732(2)	0.6087(4)	0.0402(2)	
H11A		8e	1		-0.05850	0.55840	0.07050	0.1340
H11B		8e	1		-0.03240	0.65010	0.02790	0.1340
C12		8e	1		-0.1291(3)	0.6760(4)	0.0627(2)	
H12A		8e	1		-0.12420	0.68740	0.10560	0.1430
H12B		8e	1		-0.12910	0.74360	0.04230	0.1430
C13		8e	1		-0.1918(3)	0.6182(5)	0.0495(2)	
H13A		8e	1		-0.20550	0.57570	0.08380	0.1510
H13B		8e	1		-0.23040	0.66620	0.04020	0.1510

C14	8e	1	-0.3365(6)	0.6007(7)	-0.1383(4)	
H14A	8e	1	-0.33470	0.53060	-0.15570	0.4610
H14B	8e	1	-0.38340	0.61120	-0.12140	0.4610
C15	8e	1	-0.3246(4)	0.6731(6)	-0.1815(3)	
H15A	8e	1	-0.36880	0.70630	-0.19330	0.2700
H15B	8e	1	-0.30390	0.63980	-0.21670	0.2700
C16	8e	1	-0.2798(3)	0.7452(5)	-0.1589(3)	
H16A	8e	1	-0.30280	0.81340	-0.15630	0.2100
H16B	8e	1	-0.23820	0.75170	-0.18430	0.2100
C17	8e	1	-0.2603(3)	0.7088(4)	-0.1005(3)	
H17A	8e	1	-0.20900	0.70820	-0.09640	0.1530
H17B	8e	1	-0.27990	0.75490	-0.06990	0.1530

Tabelle A6: Anisotropic displacement parameters, in Å² of 3.2

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ga1	0.0490(3)	0.0521(3)	0.0683(3)	0.00000	0.00000	-0.0052(3)
Si1	0.0599(6)	0.0574(5)	0.0620(6)	0.0112(5)	0.0083(5)	0.0048(5)
Si2	0.0844(8)	0.1016(9)	0.0843(8)	0.0180(7)	0.0271(6)	0.0288(7)
Si3	0.0901(8)	0.0634(7)	0.0794(7)	0.0079(6)	-0.0093(6)	-0.0138(5)
Si4	0.0706(7)	0.0697(6)	0.0861(7)	0.0202(5)	0.0153(6)	0.0185(6)
Cl1	0.0949(7)	0.0773(7)	0.1221(9)	0.0327(6)	-0.0535(6)	-0.0320(6)
O1	0.0699(17)	0.108(2)	0.0716(16)	0.0037(15)	-0.0019(13)	-0.0244(16)
O2	0.160(3)	0.134(3)	0.126(3)	-0.084(2)	-0.079(2)	0.065(2)
Li1	0.100(7)	0.076(6)	0.055(5)	-0.004(5)	0.00000	0.00000
C1	0.203(6)	0.156(5)	0.104(4)	0.038(5)	0.079(4)	0.009(4)
C2	0.112(4)	0.121(4)	0.112(3)	-0.001(3)	0.000(3)	0.055(3)
C3	0.068(3)	0.172(5)	0.165(5)	-0.002(3)	0.011(3)	0.081(4)
C4	0.141(4)	0.084(3)	0.087(3)	0.013(3)	-0.039(3)	-0.009(2)
C5	0.147(4)	0.072(3)	0.109(3)	0.013(3)	-0.009(3)	-0.026(2)
C6	0.082(3)	0.092(3)	0.134(4)	-0.006(3)	-0.011(3)	-0.032(3)
C7	0.089(3)	0.134(4)	0.136(4)	0.016(3)	-0.024(3)	0.048(3)
C8	0.133(4)	0.097(3)	0.139(4)	0.060(3)	0.048(3)	0.022(3)
C9	0.091(3)	0.086(3)	0.110(3)	0.012(2)	0.020(2)	0.031(2)
C10	0.086(3)	0.084(3)	0.094(3)	0.008(2)	0.009(2)	0.008(2)
C11	0.090(3)	0.139(5)	0.107(4)	-0.031(3)	-0.018(3)	0.011(3)
C12	0.157(5)	0.098(4)	0.104(4)	-0.020(4)	-0.019(4)	-0.017(3)
C13	0.105(4)	0.182(5)	0.091(3)	0.009(4)	-0.007(3)	-0.070(4)
C14	0.545(17)	0.299(10)	0.308(10)	-0.317(12)	-0.348(12)	0.242(9)
C15	0.272(9)	0.218(8)	0.184(6)	-0.156(7)	-0.128(6)	0.126(6)
C16	0.136(5)	0.131(5)	0.258(8)	-0.034(4)	-0.068(5)	0.112(6)
C17	0.137(5)	0.096(4)	0.149(5)	-0.008(4)	-0.037(4)	-0.006(3)

Tabelle A7: Atomic parameters of 3.3

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ga1	2i	1			0.28436(4)	0.42616(4)	0.66646(4)	
Ga2	2i	1			0.33353(4)	0.07386(4)	0.71565(4)	
Ga3	2i	1			0.42615(4)	0.16651(4)	0.78433(4)	
Ga4	2i	1			0.21564(4)	0.33357(4)	0.57389(4)	
Ga5	2i	1			0.07388(4)	0.21565(4)	0.83353(4)	
Ga6	2i	1			0.16646(4)	0.28438(4)	0.92614(4)	
Ga7	2i	1			0.24996(4)	0.25000(4)	0.74999(4)	
C1	2i	1			0.3524(6)	0.5635(6)	0.4988(5)	
H1A	2i	1			0.38720	0.58270	0.46100	0.1390
H1B	2i	1			0.30620	0.57950	0.48640	0.1390
H1C	2i	1			0.36340	0.51270	0.50640	0.1390
C2	2i	1			0.1395(5)	-0.0582(6)	0.7837(5)	
H2A	2i	1			0.09690	-0.06260	0.76980	0.1320
H2B	2i	1			0.13190	-0.01460	0.80070	0.1320
H2C	2i	1			0.15140	-0.09740	0.82070	0.1320
C3	2i	1			0.5013(5)	-0.0640(6)	0.6476(6)	
H3A	2i	1			0.53900	-0.08320	0.61280	0.1380
H3B	2i	1			0.51380	-0.08020	0.69380	0.1380
H3C	2i	1			0.49420	-0.01310	0.63650	0.1380
C4	2i	1			0.5640(6)	0.1023(7)	0.9457(5)	
H4A	2i	1			0.58350	0.06300	0.97880	0.1520
H4B	2i	1			0.51300	0.10950	0.95720	0.1520
H4C	2i	1			0.57990	0.14430	0.94830	0.1520
C5	2i	1			0.0690(5)	0.3311(6)	1.1945(4)	
H5A	2i	1			0.03090	0.36510	1.21410	0.1290
H5B	2i	1			0.11180	0.33240	1.20990	0.1290
H5C	2i	1			0.05740	0.28450	1.21040	0.1290
C6	2i	1			0.3605(5)	0.2168(6)	1.0579(5)	
H6A	2i	1			0.40300	0.23070	1.06220	0.1320
H6B	2i	1			0.36820	0.19990	1.01410	0.1320
H6C	2i	1			0.34850	0.17970	1.09700	0.1320
C7	2i	1			0.4307(5)	-0.1945(5)	0.6701(6)	
H7A	2i	1			0.46890	-0.21430	0.63630	0.1260
H7B	2i	1			0.38790	-0.21000	0.66910	0.1260
H7C	2i	1			0.44210	-0.20990	0.71680	0.1260
C8	2i	1			0.1696(5)	0.4306(5)	0.3051(4)	
H8A	2i	1			0.13580	0.46880	0.28510	0.1210
H8B	2i	1			0.16810	0.38790	0.29000	0.1210
H8C	2i	1			0.21640	0.44190	0.28920	0.1210
C10	2i	1			0.5641(5)	-0.0011(5)	0.8521(6)	
H10A	2i	1			0.58340	-0.03870	0.88680	0.1380
H10B	2i	1			0.58040	-0.01340	0.80580	0.1380
H10C	2i	1			0.51320	0.00590	0.86310	0.1380
C11	2i	1			0.6946(4)	0.0691(5)	0.8303(6)	
H11A	2i	1			0.71430	0.03070	0.86420	0.1250
H11B	2i	1			0.71020	0.11160	0.83160	0.1250
H11C	2i	1			0.71020	0.05780	0.78360	0.1250
C12	2i	1			-0.1945(4)	0.1690(6)	0.9304(5)	
H12A	2i	1			-0.21450	0.13510	0.96860	0.1250
H12B	2i	1			-0.20960	0.16760	0.88750	0.1250
H12C	2i	1			-0.21050	0.21560	0.94160	0.1250
C13	2i	1			-0.0639(5)	0.1484(7)	1.0009(5)	
H13A	2i	1			-0.08300	0.11370	1.03880	0.1460
H13B	2i	1			-0.08030	0.19460	1.01310	0.1460
H13C	2i	1			-0.01300	0.13780	0.99360	0.1460
C14	2i	1			-0.0006(5)	0.3521(6)	1.0641(5)	
H14A	2i	1			-0.03840	0.38680	1.08310	0.1400
H14B	2i	1			-0.01310	0.30590	1.08050	0.1400
H14C	2i	1			0.00670	0.36290	1.01310	0.1400

C15	2i	1	0.0886(4)	0.5416(5)	0.7057(5)	
H15A	2i	1	0.04120	0.56420	0.69950	0.1120
H15B	2i	1	0.09020	0.52860	0.75550	0.1120
H15C	2i	1	0.10210	0.49990	0.68470	0.1120
C16	2i	1	0.4113(4)	0.2945(5)	0.4577(4)	
H16A	2i	1	0.45860	0.30090	0.43490	0.1050
H16B	2i	1	0.40960	0.24470	0.47040	0.1050
H16C	2i	1	0.39790	0.31510	0.49980	0.1050
C17	2i	1	0.2942(5)	-0.0418(5)	0.9115(4)	
H17A	2i	1	0.30050	-0.06440	0.95880	0.1060
H17B	2i	1	0.24430	-0.02920	0.90990	0.1060
H17C	2i	1	0.31500	0.00020	0.89780	0.1060
C18	2i	1	-0.0420(4)	0.4115(5)	0.7942(5)	
H18A	2i	1	-0.06470	0.45870	0.80060	0.1060
H18B	2i	1	-0.02940	0.41010	0.74440	0.1060
H18C	2i	1	0.00010	0.39820	0.81470	0.1060
C19	2i	1	0.2057(5)	0.0883(5)	1.0421(4)	
H19A	2i	1	0.19910	0.04110	1.06510	0.1050
H19B	2i	1	0.25550	0.08990	1.02940	0.1050
H19C	2i	1	0.18500	0.10160	1.00010	0.1050
C20	2i	1	0.5416(4)	0.2056(6)	0.5885(4)	
H20A	2i	1	0.56410	0.19920	0.54110	0.1090
H20B	2i	1	0.52910	0.25540	0.58990	0.1090
H20C	2i	1	0.49940	0.18500	0.60220	0.1090
C50	2i	1	-0.1298(5)	0.3551(6)	0.9357(5)	
H50A	2i	1	-0.15240	0.40280	0.94020	0.1310
H50B	2i	1	-0.08800	0.34260	0.95670	0.1310
H50C	2i	1	-0.16200	0.32330	0.95960	0.1310
C51	2i	1	0.3301(6)	0.6948(5)	0.5698(5)	
H51A	2i	1	0.36390	0.71500	0.53160	0.1250
H51B	2i	1	0.33140	0.70980	0.61270	0.1250
H51C	2i	1	0.28340	0.71030	0.55860	0.1250
C52	2i	1	0.1915(5)	0.0172(6)	0.6312(5)	
H52A	2i	1	0.14760	0.01410	0.61930	0.1420
H52B	2i	1	0.22860	0.01490	0.59030	0.1420
H52C	2i	1	0.18650	0.06130	0.64670	0.1420
C53	2i	1	0.1458(5)	0.6300(6)	0.5645(5)	
H53A	2i	1	0.09820	0.65270	0.55940	0.1310
H53B	2i	1	0.15840	0.58820	0.54350	0.1310
H53C	2i	1	0.17790	0.66200	0.54090	0.1310
C54	2i	1	0.2169(6)	0.5581(6)	0.8599(5)	
H54A	2i	1	0.23070	0.56250	0.90230	0.1350
H54B	2i	1	0.19970	0.51430	0.86770	0.1350
H54C	2i	1	0.17990	0.59710	0.84780	0.1350
C55	2i	1	0.2751(5)	0.3254(7)	1.1450(5)	
H55A	2i	1	0.31930	0.33630	1.14900	0.1400
H55B	2i	1	0.26190	0.28830	1.18370	0.1400
H55C	2i	1	0.23890	0.36690	1.14660	0.1400
C56	2i	1	0.2991(6)	-0.1872(5)	0.8744(5)	
H56A	2i	1	0.30560	-0.21000	0.92170	0.1240
H56B	2i	1	0.32240	-0.21870	0.84200	0.1240
H56C	2i	1	0.24930	-0.17530	0.87280	0.1240
C57	2i	1	0.2831(6)	0.1402(6)	0.4418(5)	
H57A	2i	1	0.26910	0.09770	0.43760	0.1340
H57B	2i	1	0.30030	0.13250	0.48550	0.1340
H57C	2i	1	0.32000	0.15230	0.40250	0.1340
C58	2i	1	0.0166(6)	0.1315(6)	0.6917(5)	
H58A	2i	1	0.01340	0.11960	0.64790	0.1450
H58B	2i	1	0.01380	0.09070	0.72890	0.1450
H58C	2i	1	0.06100	0.14670	0.68670	0.1450
C59	2i	1	0.4357(5)	-0.1292(6)	0.8543(5)	
H59A	2i	1	0.44070	-0.15180	0.90200	0.1340
H59B	2i	1	0.45650	-0.08720	0.84150	0.1340
H59C	2i	1	0.45930	-0.16110	0.82240	0.1340

C60	2i	1	0.3977(6)	-0.0644(6)	0.5540(5)	
H60A	2i	1	0.43710	-0.08410	0.52110	0.1480
H60B	2i	1	0.39050	-0.01360	0.54210	0.1480
H60C	2i	1	0.35570	-0.08040	0.55140	0.1480
C61	2i	1	0.3546(5)	0.4349(6)	0.3706(5)	
H61A	2i	1	0.40240	0.43990	0.34790	0.1340
H61B	2i	1	0.34190	0.45570	0.41250	0.1340
H61C	2i	1	0.32280	0.45840	0.33840	0.1340
C62	2i	1	0.1260(5)	0.6870(5)	0.7001(6)	
H62A	2i	1	0.07870	0.70970	0.69350	0.1210
H62B	2i	1	0.15850	0.71860	0.67670	0.1210
H62C	2i	1	0.12760	0.67520	0.74990	0.1210
C63	2i	1	0.0643(5)	0.1453(6)	1.1297(5)	
H63A	2i	1	0.05940	0.09760	1.15240	0.1320
H63B	2i	1	0.04330	0.15810	1.08790	0.1320
H63C	2i	1	0.04080	0.17700	1.16190	0.1320
C64	2i	1	0.2008(6)	0.1263(6)	1.1878(4)	
H64A	2i	1	0.19450	0.07900	1.21070	0.1320
H64B	2i	1	0.17730	0.15870	1.21920	0.1320
H64C	2i	1	0.25050	0.12830	1.17570	0.1320
C65	2i	1	0.5582(5)	0.3606(5)	0.7169(6)	
H65A	2i	1	0.56250	0.40290	0.73100	0.1340
H65B	2i	1	0.51450	0.36830	0.69960	0.1340
H65C	2i	1	0.59750	0.34890	0.67990	0.1340
C66	2i	1	-0.0580(5)	0.2837(6)	0.6396(5)	
H66A	2i	1	-0.06230	0.26990	0.59710	0.1380
H66B	2i	1	-0.01420	0.30090	0.63190	0.1380
H66C	2i	1	-0.09720	0.32050	0.65160	0.1380
C67	2i	1	0.3752(5)	0.2995(6)	0.3121(4)	
H67A	2i	1	0.42260	0.30620	0.28970	0.1290
H67B	2i	1	0.34300	0.32270	0.28030	0.1290
H67C	2i	1	0.37370	0.24970	0.32400	0.1290
C68	2i	1	0.4463(5)	0.5639(6)	0.6028(6)	
H68A	2i	1	0.47950	0.58350	0.56360	0.1470
H68B	2i	1	0.45760	0.51310	0.61020	0.1470
H68C	2i	1	0.44880	0.57960	0.64490	0.1470
C69	2i	1	0.1026(6)	0.4460(5)	1.0638(5)	
H69A	2i	1	0.06330	0.47900	1.08340	0.1450
H69B	2i	1	0.10990	0.45760	1.01290	0.1450
H69C	2i	1	0.14470	0.44870	1.07960	0.1450
C70	2i	1	0.2252(5)	-0.1449(6)	0.6747(6)	
H70A	2i	1	0.18120	-0.14900	0.66370	0.1420
H70B	2i	1	0.23820	-0.18340	0.71190	0.1420
H70C	2i	1	0.26170	-0.14650	0.63320	0.1420
C71	2i	1	0.6453(5)	0.2745(6)	0.8257(6)	
H71A	2i	1	0.64950	0.31840	0.83670	0.1420
H71B	2i	1	0.68390	0.26150	0.78860	0.1420
H71C	2i	1	0.64680	0.23800	0.86720	0.1420
C72	2i	1	0.3244(6)	0.6452(6)	0.7746(5)	
H72A	2i	1	0.33540	0.64950	0.81850	0.1460
H72B	2i	1	0.28690	0.68330	0.76170	0.1460
H72C	2i	1	0.36580	0.64750	0.73800	0.1460
C74	2i	1	-0.1450(5)	0.1745(7)	0.7252(5)	
H74A	2i	1	-0.14900	0.16350	0.68120	0.1390
H74B	2i	1	-0.18360	0.21140	0.73820	0.1390
H74C	2i	1	-0.14670	0.13290	0.76160	0.1390
C76	2i	1	0.0542(5)	0.3971(7)	0.4359(5)	
H76A	2i	1	0.02110	0.43630	0.41640	0.1500
H76B	2i	1	0.04260	0.38950	0.48680	0.1500
H76C	2i	1	0.05180	0.35520	0.41980	0.1500
C77	2i	1	0.3685(6)	0.4826(6)	0.8077(5)	
H77A	2i	1	0.38090	0.48520	0.85150	0.1470
H77B	2i	1	0.40930	0.48510	0.77040	0.1470
H77C	2i	1	0.35260	0.43860	0.81260	0.1470

C78	2i	1	0.1312(6)	0.1919(6)	0.5173(5)	
H78A	2i	1	0.11900	0.14810	0.51450	0.1460
H78B	2i	1	0.09040	0.22910	0.51470	0.1460
H78C	2i	1	0.14670	0.18710	0.56140	0.1460
C79	2i	1	-0.1880(4)	0.3745(5)	0.7995(6)	
H79A	2i	1	-0.21060	0.42160	0.80610	0.1280
H79B	2i	1	-0.21970	0.34200	0.82280	0.1280
H79C	2i	1	-0.17610	0.37300	0.74970	0.1280
C80	2i	1	0.1476(6)	0.5007(5)	0.4359(5)	
H80A	2i	1	0.11290	0.53820	0.41670	0.1350
H80B	2i	1	0.19390	0.51330	0.41980	0.1350
H80C	2i	1	0.13660	0.49340	0.48690	0.1350
C81	2i	1	0.4831(6)	0.3084(6)	0.8678(6)	
H81A	2i	1	0.48630	0.35220	0.87970	0.1450
H81B	2i	1	0.48540	0.27130	0.90890	0.1450
H81C	2i	1	0.43900	0.31330	0.85230	0.1450
C85	2i	1	0.6296(5)	0.0643(6)	0.6462(5)	
H85A	2i	1	0.65220	0.05910	0.59860	0.1320
H85B	2i	1	0.58760	0.04330	0.65930	0.1320
H85C	2i	1	0.66170	0.04100	0.67820	0.1320
C90	2i	1	0.1743(6)	0.2251(6)	0.3552(5)	
H90A	2i	1	0.16330	0.18110	0.35130	0.1480
H90B	2i	1	0.21140	0.23830	0.31650	0.1480
H90C	2i	1	0.13280	0.26140	0.35350	0.1480
C91	2i	1	0.3078(6)	0.3692(6)	0.9834(5)	
H91A	2i	1	0.35170	0.38140	0.98630	0.1460
H91B	2i	1	0.27050	0.40980	0.98660	0.1460
H91C	2i	1	0.31250	0.35440	0.93900	0.1460
C92	2i	1	0.6877(4)	0.2002(6)	0.6251(5)	
H92A	2i	1	0.71040	0.19350	0.57790	0.1320
H92B	2i	1	0.71940	0.17710	0.65750	0.1320
H92C	2i	1	0.67600	0.25000	0.62640	0.1320
C93	2i	1	-0.0642(6)	0.0543(6)	0.8978(6)	
H93A	2i	1	-0.08400	0.02130	0.93720	0.1540
H93B	2i	1	-0.01330	0.04270	0.89060	0.1540
H93C	2i	1	-0.08010	0.05170	0.85580	0.1540
CI4	2i	1	0.10193(10)	0.36090(12)	0.62821(9)	
CI5	2i	1	0.36092(11)	0.12831(11)	0.60182(9)	
CI6	2i	1	0.1282(1)	0.10206(11)	0.86108(11)	
CI7	2i	1	0.37168(10)	0.13909(12)	0.89807(9)	
CI8	2i	1	0.39805(10)	0.37168(11)	0.63901(11)	
CI9	2i	1	0.13905(11)	0.39804(11)	0.8717(1)	
O4	2i	1	0.3546(3)	0.2338(3)	0.7434(3)	
O5	2i	1	0.1452(2)	0.2567(3)	0.7659(2)	
O6	2i	1	0.2570(3)	0.2657(3)	0.6454(2)	
O7	2i	1	0.2336(3)	0.2434(3)	0.8547(3)	
O8	2i	1	0.2662(3)	0.1452(3)	0.7564(3)	
O9	2i	1	0.2430(2)	0.3548(3)	0.7345(2)	
O20	2i	1	0.2509(4)	0.4130(4)	0.5860(4)	
O21	2i	1	0.0868(5)	0.2485(6)	0.9140(5)	
O22	2i	1	0.4135(3)	0.0865(3)	0.7506(4)	
Si11	2i	1	0.32262(11)	-0.04818(11)	0.7317(1)	
Si12	2i	1	0.54826(10)	0.17734(12)	0.76824(10)	
Si13	2i	1	0.17726(11)	0.26832(12)	1.04825(9)	
Si14	2i	1	-0.04814(10)	0.23183(12)	0.82273(10)	
Si17	2i	1	0.16142(13)	0.15163(13)	1.10424(10)	
Si19	2i	1	0.33849(13)	-0.10436(12)	0.84857(11)	
Si20	2i	1	-0.10430(11)	0.34837(13)	0.83865(12)	
Si21	2i	1	0.23176(11)	0.32266(12)	0.45178(9)	
Si22	2i	1	0.60439(11)	0.16121(14)	0.65154(11)	
Si23	2i	1	-0.05847(11)	0.20494(14)	0.71438(12)	
Si24	2i	1	0.29522(13)	0.55862(13)	0.78553(12)	
Si25	2i	1	0.55836(11)	0.28553(13)	0.79524(13)	
Si26	2i	1	0.21450(12)	-0.05862(13)	0.70480(13)	

Si27	2i	1	0.26817(11)	0.54797(11)	0.67739(11)	
Si28	2i	1	0.34846(12)	0.33860(14)	0.39569(11)	
Si29	2i	1	0.28570(12)	0.29508(14)	1.05851(11)	
Si60	2i	1	0.35340(13)	0.59445(13)	0.58278(13)	
Si61	2i	1	0.15162(12)	0.60441(12)	0.66160(13)	
Si70	2i	1	0.14679(13)	0.41727(14)	0.40577(12)	
Si71	2i	1	0.20472(13)	0.21448(13)	0.44157(11)	
Si72	2i	1	0.41710(13)	-0.09429(13)	0.64668(13)	
Si73	2i	1	0.59428(12)	0.08279(14)	0.85325(13)	
Si74	2i	1	0.08282(13)	0.35360(14)	1.09424(12)	
Si75	2i	1	-0.09426(12)	0.14670(14)	0.91724(12)	
H5	2i	1	0.132(3)	0.280(3)	0.734(3)	0.000(14)
H6	2i	1	0.277(3)	0.234(3)	0.631(3)	0.000(15)
H4	2i	1	0.367(3)	0.262(3)	0.726(3)	0.000(17)
H22	2i	1	0.438(5)	0.065(5)	0.740(5)	0.06(4)
H8	2i	1	0.241(3)	0.132(3)	0.774(3)	0.000(18)
H7	2i	1	0.260(3)	0.224(3)	0.867(3)	0.000(17)
H21	2i	1	0.071(5)	0.265(5)	0.919(6)	0.00(3)
H65	2i	1	0.219(4)	0.371(4)	0.766(4)	0.06(3)
H20	2i	1	0.237(4)	0.434(4)	0.574(4)	0.00(2)

Tabelle A8: Anisotropic displacement parameters, in Å² of 3.3

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ga1	0.0373(4)	0.0315(5)	0.0397(4)	-0.0115(3)	-0.0014(3)	-0.0066(3)
Ga2	0.0381(4)	0.0309(5)	0.0389(4)	-0.0088(3)	-0.0016(3)	-0.0086(3)
Ga3	0.0282(4)	0.0412(5)	0.0389(4)	-0.0092(3)	-0.0072(3)	-0.0031(3)
Ga4	0.0376(4)	0.0413(5)	0.0291(4)	-0.0062(3)	-0.0067(3)	-0.0068(3)
Ga5	0.0286(4)	0.0407(5)	0.0392(4)	-0.0114(3)	-0.0046(3)	-0.0034(3)
Ga6	0.0386(4)	0.0406(5)	0.0298(4)	-0.0060(4)	-0.0050(3)	-0.0090(3)
Ga7	0.0276(4)	0.0302(4)	0.0292(3)	-0.0085(3)	-0.0041(3)	-0.0056(3)
C1	0.123(9)	0.091(8)	0.064(6)	-0.051(7)	0.022(6)	-0.021(6)
C2	0.064(6)	0.097(9)	0.107(8)	-0.039(6)	0.003(5)	-0.022(6)
C3	0.064(6)	0.094(8)	0.121(8)	-0.029(6)	0.025(6)	-0.056(7)
C4	0.102(8)	0.136(11)	0.064(6)	-0.030(7)	-0.045(6)	0.022(6)
C5	0.073(6)	0.125(10)	0.061(6)	-0.013(6)	0.008(5)	-0.044(6)
C6	0.067(6)	0.114(9)	0.086(7)	-0.006(6)	-0.031(5)	-0.020(6)
C7	0.077(7)	0.058(7)	0.119(8)	0.006(5)	-0.013(6)	-0.043(6)
C8	0.111(8)	0.079(7)	0.050(5)	-0.010(6)	-0.035(5)	0.008(5)
C10	0.084(7)	0.066(7)	0.121(8)	-0.023(6)	-0.044(6)	0.025(6)
C11	0.049(5)	0.080(8)	0.121(8)	0.001(5)	-0.039(5)	-0.010(6)
C12	0.054(5)	0.120(9)	0.075(6)	-0.044(6)	0.011(5)	-0.010(6)
C13	0.089(7)	0.135(10)	0.063(6)	-0.050(7)	-0.021(5)	0.030(6)
C14	0.062(6)	0.128(10)	0.088(7)	0.025(6)	-0.019(5)	-0.050(7)
C15	0.045(5)	0.060(6)	0.114(7)	-0.009(4)	-0.008(5)	-0.014(5)
C16	0.046(5)	0.099(8)	0.060(5)	-0.010(5)	0.000(4)	-0.019(5)
C17	0.100(7)	0.064(6)	0.047(5)	-0.027(5)	-0.004(5)	-0.006(4)
C18	0.055(5)	0.045(6)	0.110(7)	-0.008(4)	-0.024(5)	-0.003(5)
C19	0.103(7)	0.049(6)	0.055(5)	-0.011(5)	-0.020(5)	0.002(4)
C20	0.054(5)	0.114(9)	0.052(5)	-0.026(5)	-0.005(4)	-0.011(5)
C50	0.086(7)	0.093(8)	0.089(7)	-0.015(6)	-0.009(6)	-0.039(6)
C51	0.112(8)	0.057(6)	0.081(6)	-0.044(6)	-0.010(6)	0.010(5)
C52	0.078(7)	0.099(9)	0.098(8)	-0.010(6)	-0.030(6)	0.006(6)
C53	0.088(7)	0.088(8)	0.091(7)	-0.013(6)	-0.035(6)	-0.011(6)
C54	0.116(9)	0.095(9)	0.065(6)	-0.028(7)	-0.003(6)	-0.030(6)
C55	0.088(7)	0.139(11)	0.078(7)	-0.047(7)	-0.008(5)	-0.052(7)
C56	0.124(9)	0.051(6)	0.068(6)	-0.029(6)	-0.010(6)	0.003(5)
C57	0.105(8)	0.083(8)	0.086(7)	-0.002(6)	-0.018(6)	-0.042(6)
C58	0.093(8)	0.105(9)	0.082(7)	-0.001(7)	0.001(6)	-0.032(6)
C59	0.095(8)	0.089(8)	0.087(7)	-0.013(6)	-0.036(6)	-0.004(6)
C60	0.133(10)	0.100(9)	0.064(6)	-0.038(7)	0.016(6)	-0.038(6)
C61	0.076(7)	0.100(9)	0.092(7)	-0.035(6)	0.000(6)	-0.017(6)
C62	0.067(6)	0.047(6)	0.120(8)	0.005(5)	-0.002(6)	-0.026(5)

C63	0.093(7)	0.082(8)	0.089(7)	-0.036(6)	-0.012(6)	-0.003(6)
C64	0.131(9)	0.078(7)	0.050(5)	-0.014(6)	-0.027(5)	0.006(5)
C65	0.080(7)	0.074(8)	0.120(8)	-0.038(6)	-0.022(6)	-0.004(6)
C66	0.087(7)	0.121(10)	0.068(6)	-0.024(7)	-0.034(5)	0.006(6)
C67	0.068(6)	0.134(10)	0.052(5)	-0.016(6)	0.004(4)	-0.026(6)
C68	0.064(6)	0.099(9)	0.129(9)	-0.043(6)	0.019(6)	-0.024(7)
C69	0.126(9)	0.066(7)	0.088(7)	0.018(7)	-0.017(6)	-0.032(6)
C70	0.086(7)	0.076(8)	0.152(10)	-0.016(6)	-0.042(7)	-0.062(7)
C71	0.068(6)	0.096(9)	0.146(10)	-0.014(6)	-0.050(7)	-0.047(7)
C72	0.146(10)	0.083(8)	0.091(7)	-0.064(7)	-0.045(7)	-0.011(6)
C74	0.075(7)	0.146(11)	0.084(7)	-0.060(7)	-0.004(5)	-0.046(7)
C76	0.059(6)	0.149(11)	0.090(7)	0.008(6)	-0.035(5)	-0.023(7)
C77	0.104(8)	0.108(9)	0.068(6)	0.005(7)	-0.024(6)	-0.003(6)
C78	0.111(9)	0.082(8)	0.090(7)	-0.037(7)	0.005(6)	-0.001(6)
C79	0.047(5)	0.074(7)	0.126(8)	-0.002(5)	-0.018(5)	-0.007(6)
C80	0.123(9)	0.063(7)	0.082(7)	0.017(6)	-0.041(6)	-0.018(5)
C81	0.091(8)	0.090(8)	0.101(8)	-0.011(6)	0.009(6)	-0.033(7)
C85	0.087(7)	0.103(9)	0.077(6)	-0.005(6)	-0.007(5)	-0.041(6)
C90	0.151(11)	0.096(9)	0.073(6)	-0.056(8)	-0.047(7)	-0.006(6)
C91	0.086(7)	0.115(10)	0.086(7)	-0.041(7)	0.000(6)	0.000(7)
C92	0.051(5)	0.133(10)	0.074(6)	-0.033(6)	0.007(5)	-0.009(6)
C93	0.093(8)	0.075(8)	0.136(10)	-0.036(6)	-0.025(7)	0.014(7)
Cl4	0.0403(10)	0.0809(16)	0.0432(10)	0.003(1)	-0.0056(8)	-0.0021(10)
Cl5	0.0757(14)	0.0456(12)	0.0426(10)	-0.0051(10)	0.0078(9)	-0.0075(9)
Cl6	0.0425(10)	0.0429(12)	0.0785(13)	-0.0104(9)	-0.0013(9)	0.006(1)
Cl7	0.0435(10)	0.0797(16)	0.0423(10)	-0.0063(10)	-0.0054(8)	0.0061(10)
Cl8	0.0403(10)	0.0459(12)	0.0789(13)	-0.0107(9)	0.0090(9)	-0.0027(10)
Cl9	0.0782(14)	0.0423(12)	0.0451(10)	0.0025(10)	-0.0009(9)	-0.0063(9)
O4	0.039(3)	0.035(3)	0.038(3)	-0.020(3)	-0.001(2)	-0.001(3)
O5	0.039(3)	0.036(3)	0.031(3)	-0.010(2)	-0.014(2)	0.000(2)
O6	0.035(3)	0.035(3)	0.043(3)	-0.006(2)	-0.001(2)	-0.018(2)
O7	0.029(3)	0.041(3)	0.041(3)	-0.003(2)	-0.014(2)	-0.005(2)
O8	0.032(3)	0.038(3)	0.043(3)	-0.021(3)	0.001(2)	-0.005(2)
O9	0.037(3)	0.036(3)	0.033(3)	-0.008(2)	-0.003(2)	-0.011(2)
O20	0.071(5)	0.038(4)	0.045(4)	-0.008(4)	-0.013(3)	-0.001(3)
O21	0.039(5)	0.083(7)	0.048(4)	-0.008(5)	-0.002(4)	-0.016(4)
O22	0.034(3)	0.039(4)	0.076(4)	-0.003(3)	-0.010(3)	-0.013(3)
Si11	0.0484(12)	0.0315(12)	0.0463(11)	-0.0106(9)	-0.0022(9)	-0.0114(9)
Si12	0.0288(10)	0.0522(14)	0.0465(11)	-0.0105(9)	-0.0100(8)	-0.0029(10)
Si13	0.0488(12)	0.0487(14)	0.0283(9)	-0.0064(10)	-0.0063(8)	-0.0110(9)
Si14	0.0283(10)	0.0489(14)	0.0498(11)	-0.0145(9)	-0.0067(8)	-0.004(1)
Si17	0.0710(15)	0.0526(15)	0.0368(11)	-0.0142(12)	-0.0104(10)	-0.0041(10)
Si19	0.0711(15)	0.0388(14)	0.0497(12)	-0.0154(11)	-0.0082(11)	-0.0052(10)
Si20	0.0352(11)	0.0528(15)	0.0718(14)	-0.0076(10)	-0.0092(10)	-0.0097(12)
Si21	0.0464(11)	0.0527(14)	0.0294(9)	-0.0073(10)	-0.0104(8)	-0.0075(9)
Si22	0.0358(11)	0.0756(18)	0.0496(12)	-0.0153(11)	-0.0017(9)	-0.0113(11)
Si23	0.0379(12)	0.0749(18)	0.0573(13)	-0.0173(11)	-0.006(1)	-0.0157(12)
Si24	0.0717(15)	0.0414(14)	0.0573(13)	-0.0173(12)	-0.0143(11)	-0.0089(11)
Si25	0.0364(11)	0.0603(16)	0.0727(15)	-0.0112(11)	-0.0122(10)	-0.0152(12)
Si26	0.0550(13)	0.0406(14)	0.0735(15)	-0.0103(11)	-0.0134(11)	-0.0138(11)
Si27	0.0456(11)	0.0318(12)	0.0506(11)	-0.0142(9)	-0.0019(9)	-0.0084(9)
Si28	0.0494(13)	0.0760(18)	0.0377(11)	-0.0148(12)	-0.0022(9)	-0.0123(11)
Si29	0.0553(13)	0.0764(18)	0.0382(11)	-0.0189(12)	-0.0056(10)	-0.0141(11)
Si60	0.0653(15)	0.0531(16)	0.0636(14)	-0.0309(12)	0.0094(12)	-0.0063(12)
Si61	0.0495(13)	0.0398(14)	0.0713(14)	-0.0074(10)	-0.0089(11)	-0.0105(11)
Si70	0.0668(15)	0.0648(17)	0.0487(13)	0.0044(13)	-0.0256(11)	-0.0051(11)
Si71	0.0717(15)	0.0590(16)	0.0394(11)	-0.0193(12)	-0.0121(10)	-0.0083(10)
Si72	0.0620(15)	0.0511(16)	0.0679(15)	-0.0093(12)	0.0088(12)	-0.0279(12)
Si73	0.0502(13)	0.0639(17)	0.0670(15)	-0.0100(12)	-0.0258(11)	0.0079(12)
Si74	0.0610(14)	0.0698(18)	0.0498(13)	0.0043(13)	-0.0047(11)	-0.0278(12)
Si75	0.0475(13)	0.0683(18)	0.0620(14)	-0.0295(12)	-0.0041(11)	0.0079(12)

Tabelle A9: Atomic parameters of 3.4

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ga1		2i	1		0.28436(4)	0.42616(4)	0.66646(4)	
Ga2		2i	1		0.33353(4)	0.07386(4)	0.71565(4)	
Ga3		2i	1		0.42615(4)	0.16651(4)	0.78433(4)	
Ga4		2i	1		0.21564(4)	0.33357(4)	0.57389(4)	
Ga5		2i	1		0.07388(4)	0.21565(4)	0.83353(4)	
Ga6		2i	1		0.16646(4)	0.28438(4)	0.92614(4)	
Ga7		2i	1		0.24996(4)	0.25000(4)	0.74999(4)	
C1		2i	1		0.3524(6)	0.5635(6)	0.4988(5)	
H1A		2i	1		0.38720	0.58270	0.46100	0.1390
H1B		2i	1		0.30620	0.57950	0.48640	0.1390
H1C		2i	1		0.36340	0.51270	0.50640	0.1390
C2		2i	1		0.1395(5)	-0.0582(6)	0.7837(5)	
H2A		2i	1		0.09690	-0.06260	0.76980	0.1320
H2B		2i	1		0.13190	-0.01460	0.80070	0.1320
H2C		2i	1		0.15140	-0.09740	0.82070	0.1320
C3		2i	1		0.5013(5)	-0.0640(6)	0.6476(6)	
H3A		2i	1		0.53900	-0.08320	0.61280	0.1380
H3B		2i	1		0.51380	-0.08020	0.69380	0.1380
H3C		2i	1		0.49420	-0.01310	0.63650	0.1380
C4		2i	1		0.5640(6)	0.1023(7)	0.9457(5)	
H4A		2i	1		0.58350	0.06300	0.97880	0.1520
H4B		2i	1		0.51300	0.10950	0.95720	0.1520
H4C		2i	1		0.57990	0.14430	0.94830	0.1520
C5		2i	1		0.0690(5)	0.3311(6)	1.1945(4)	
H5A		2i	1		0.03090	0.36510	1.21410	0.1290
H5B		2i	1		0.11180	0.33240	1.20990	0.1290
H5C		2i	1		0.05740	0.28450	1.21040	0.1290
C6		2i	1		0.3605(5)	0.2168(6)	1.0579(5)	
H6A		2i	1		0.40300	0.23070	1.06220	0.1320
H6B		2i	1		0.36820	0.19990	1.01410	0.1320
H6C		2i	1		0.34850	0.17970	1.09700	0.1320
C7		2i	1		0.4307(5)	-0.1945(5)	0.6701(6)	
H7A		2i	1		0.46890	-0.21430	0.63630	0.1260
H7B		2i	1		0.38790	-0.21000	0.66910	0.1260
H7C		2i	1		0.44210	-0.20990	0.71680	0.1260
C8		2i	1		0.1696(5)	0.4306(5)	0.3051(4)	
H8A		2i	1		0.13580	0.46880	0.28510	0.1210
H8B		2i	1		0.16810	0.38790	0.29000	0.1210
H8C		2i	1		0.21640	0.44190	0.28920	0.1210
C10		2i	1		0.5641(5)	-0.0011(5)	0.8521(6)	
H10A		2i	1		0.58340	-0.03870	0.88680	0.1380
H10B		2i	1		0.58040	-0.01340	0.80580	0.1380
H10C		2i	1		0.51320	0.00590	0.86310	0.1380
C11		2i	1		0.6946(4)	0.0691(5)	0.8303(6)	
H11A		2i	1		0.71430	0.03070	0.86420	0.1250
H11B		2i	1		0.71020	0.11160	0.83160	0.1250
H11C		2i	1		0.71020	0.05780	0.78360	0.1250
C12		2i	1		-0.1945(4)	0.1690(6)	0.9304(5)	
H12A		2i	1		-0.21450	0.13510	0.96860	0.1250
H12B		2i	1		-0.20960	0.16760	0.88750	0.1250
H12C		2i	1		-0.21050	0.21560	0.94160	0.1250
C13		2i	1		-0.0639(5)	0.1484(7)	1.0009(5)	
H13A		2i	1		-0.08300	0.11370	1.03880	0.1460
H13B		2i	1		-0.08030	0.19460	1.01310	0.1460
H13C		2i	1		-0.01300	0.13780	0.99360	0.1460
C14		2i	1		-0.0006(5)	0.3521(6)	1.0641(5)	
H14A		2i	1		-0.03840	0.38680	1.08310	0.1400
H14B		2i	1		-0.01310	0.30590	1.08050	0.1400
H14C		2i	1		0.00670	0.36290	1.01310	0.1400
C15		2i	1		0.0886(4)	0.5416(5)	0.7057(5)	
H15A		2i	1		0.04120	0.56420	0.69950	0.1120

H15B	2i	1	0.09020	0.52860	0.75550	0.1120
H15C	2i	1	0.10210	0.49990	0.68470	0.1120
C16	2i	1	0.4113(4)	0.2945(5)	0.4577(4)	
H16A	2i	1	0.45860	0.30090	0.43490	0.1050
H16B	2i	1	0.40960	0.24470	0.47040	0.1050
H16C	2i	1	0.39790	0.31510	0.49980	0.1050
C17	2i	1	0.2942(5)	-0.0418(5)	0.9115(4)	
H17A	2i	1	0.30050	-0.06440	0.95880	0.1060
H17B	2i	1	0.24430	-0.02920	0.90990	0.1060
H17C	2i	1	0.31500	0.00020	0.89780	0.1060
C18	2i	1	-0.0420(4)	0.4115(5)	0.7942(5)	
H18A	2i	1	-0.06470	0.45870	0.80060	0.1060
H18B	2i	1	-0.02940	0.41010	0.74440	0.1060
H18C	2i	1	0.00010	0.39820	0.81470	0.1060
C19	2i	1	0.2057(5)	0.0883(5)	1.0421(4)	
H19A	2i	1	0.19910	0.04110	1.06510	0.1050
H19B	2i	1	0.25550	0.08990	1.02940	0.1050
H19C	2i	1	0.18500	0.10160	1.00010	0.1050
C20	2i	1	0.5416(4)	0.2056(6)	0.5885(4)	
H20A	2i	1	0.56410	0.19920	0.54110	0.1090
H20B	2i	1	0.52910	0.25540	0.58990	0.1090
H20C	2i	1	0.49940	0.18500	0.60220	0.1090
C50	2i	1	-0.1298(5)	0.3551(6)	0.9357(5)	
H50A	2i	1	-0.15240	0.40280	0.94020	0.1310
H50B	2i	1	-0.08800	0.34260	0.95670	0.1310
H50C	2i	1	-0.16200	0.32330	0.95960	0.1310
C51	2i	1	0.3301(6)	0.6948(5)	0.5698(5)	
H51A	2i	1	0.36390	0.71500	0.53160	0.1250
H51B	2i	1	0.33140	0.70980	0.61270	0.1250
H51C	2i	1	0.28340	0.71030	0.55860	0.1250
C52	2i	1	0.1915(5)	0.0172(6)	0.6312(5)	
H52A	2i	1	0.14760	0.01410	0.61930	0.1420
H52B	2i	1	0.22860	0.01490	0.59030	0.1420
H52C	2i	1	0.18650	0.06130	0.64670	0.1420
C53	2i	1	0.1458(5)	0.6300(6)	0.5645(5)	
H53A	2i	1	0.09820	0.65270	0.55940	0.1310
H53B	2i	1	0.15840	0.58820	0.54350	0.1310
H53C	2i	1	0.17790	0.66200	0.54090	0.1310
C54	2i	1	0.2169(6)	0.5581(6)	0.8599(5)	
H54A	2i	1	0.23070	0.56250	0.90230	0.1350
H54B	2i	1	0.19970	0.51430	0.86770	0.1350
H54C	2i	1	0.17990	0.59710	0.84780	0.1350
C55	2i	1	0.2751(5)	0.3254(7)	1.1450(5)	
H55A	2i	1	0.31930	0.33630	1.14900	0.1400
H55B	2i	1	0.26190	0.28830	1.18370	0.1400
H55C	2i	1	0.23890	0.36690	1.14660	0.1400
C56	2i	1	0.2991(6)	-0.1872(5)	0.8744(5)	
H56A	2i	1	0.30560	-0.21000	0.92170	0.1240
H56B	2i	1	0.32240	-0.21870	0.84200	0.1240
H56C	2i	1	0.24930	-0.17530	0.87280	0.1240
C57	2i	1	0.2831(6)	0.1402(6)	0.4418(5)	
H57A	2i	1	0.26910	0.09770	0.43760	0.1340
H57B	2i	1	0.30030	0.13250	0.48550	0.1340
H57C	2i	1	0.32000	0.15230	0.40250	0.1340
C58	2i	1	0.0166(6)	0.1315(6)	0.6917(5)	
H58A	2i	1	0.01340	0.11960	0.64790	0.1450
H58B	2i	1	0.01380	0.09070	0.72890	0.1450
H58C	2i	1	0.06100	0.14670	0.68670	0.1450
C59	2i	1	0.4357(5)	-0.1292(6)	0.8543(5)	
H59A	2i	1	0.44070	-0.15180	0.90200	0.1340
H59B	2i	1	0.45650	-0.08720	0.84150	0.1340
H59C	2i	1	0.45930	-0.16110	0.82240	0.1340
C60	2i	1	0.3977(6)	-0.0644(6)	0.5540(5)	
H60A	2i	1	0.43710	-0.08410	0.52110	0.1480

H60B	2i	1	0.39050	-0.01360	0.54210	0.1480
H60C	2i	1	0.35570	-0.08040	0.55140	0.1480
C61	2i	1	0.3546(5)	0.4349(6)	0.3706(5)	
H61A	2i	1	0.40240	0.43990	0.34790	0.1340
H61B	2i	1	0.34190	0.45570	0.41250	0.1340
H61C	2i	1	0.32280	0.45840	0.33840	0.1340
C62	2i	1	0.1260(5)	0.6870(5)	0.7001(6)	
H62A	2i	1	0.07870	0.70970	0.69350	0.1210
H62B	2i	1	0.15850	0.71860	0.67670	0.1210
H62C	2i	1	0.12760	0.67520	0.74990	0.1210
C63	2i	1	0.0643(5)	0.1453(6)	1.1297(5)	
H63A	2i	1	0.05940	0.09760	1.15240	0.1320
H63B	2i	1	0.04330	0.15810	1.08790	0.1320
H63C	2i	1	0.04080	0.17700	1.16190	0.1320
C64	2i	1	0.2008(6)	0.1263(6)	1.1878(4)	
H64A	2i	1	0.19450	0.07900	1.21070	0.1320
H64B	2i	1	0.17730	0.15870	1.21920	0.1320
H64C	2i	1	0.25050	0.12830	1.17570	0.1320
C65	2i	1	0.5582(5)	0.3606(5)	0.7169(6)	
H65A	2i	1	0.56250	0.40290	0.73100	0.1340
H65B	2i	1	0.51450	0.36830	0.69960	0.1340
H65C	2i	1	0.59750	0.34890	0.67990	0.1340
C66	2i	1	-0.0580(5)	0.2837(6)	0.6396(5)	
H66A	2i	1	-0.06230	0.26990	0.59710	0.1380
H66B	2i	1	-0.01420	0.30090	0.63190	0.1380
H66C	2i	1	-0.09720	0.32050	0.65160	0.1380
C67	2i	1	0.3752(5)	0.2995(6)	0.3121(4)	
H67A	2i	1	0.42260	0.30620	0.28970	0.1290
H67B	2i	1	0.34300	0.32270	0.28030	0.1290
H67C	2i	1	0.37370	0.24970	0.32400	0.1290
C68	2i	1	0.4463(5)	0.5639(6)	0.6028(6)	
H68A	2i	1	0.47950	0.58350	0.56360	0.1470
H68B	2i	1	0.45760	0.51310	0.61020	0.1470
H68C	2i	1	0.44880	0.57960	0.64490	0.1470
C69	2i	1	0.1026(6)	0.4460(5)	1.0638(5)	
H69A	2i	1	0.06330	0.47900	1.08340	0.1450
H69B	2i	1	0.10990	0.45760	1.01290	0.1450
H69C	2i	1	0.14470	0.44870	1.07960	0.1450
C70	2i	1	0.2252(5)	-0.1449(6)	0.6747(6)	
H70A	2i	1	0.18120	-0.14900	0.66370	0.1420
H70B	2i	1	0.23820	-0.18340	0.71190	0.1420
H70C	2i	1	0.26170	-0.14650	0.63320	0.1420
C71	2i	1	0.6453(5)	0.2745(6)	0.8257(6)	
H71A	2i	1	0.64950	0.31840	0.83670	0.1420
H71B	2i	1	0.68390	0.26150	0.78860	0.1420
H71C	2i	1	0.64680	0.23800	0.86720	0.1420
C72	2i	1	0.3244(6)	0.6452(6)	0.7746(5)	
H72A	2i	1	0.33540	0.64950	0.81850	0.1460
H72B	2i	1	0.28690	0.68330	0.76170	0.1460
H72C	2i	1	0.36580	0.64750	0.73800	0.1460
C74	2i	1	-0.1450(5)	0.1745(7)	0.7252(5)	
H74A	2i	1	-0.14900	0.16350	0.68120	0.1390
H74B	2i	1	-0.18360	0.21140	0.73820	0.1390
H74C	2i	1	-0.14670	0.13290	0.76160	0.1390
C76	2i	1	0.0542(5)	0.3971(7)	0.4359(5)	
H76A	2i	1	0.02110	0.43630	0.41640	0.1500
H76B	2i	1	0.04260	0.38950	0.48680	0.1500
H76C	2i	1	0.05180	0.35520	0.41980	0.1500
C77	2i	1	0.3685(6)	0.4826(6)	0.8077(5)	
H77A	2i	1	0.38090	0.48520	0.85150	0.1470
H77B	2i	1	0.40930	0.48510	0.77040	0.1470
H77C	2i	1	0.35260	0.43860	0.81260	0.1470
C78	2i	1	0.1312(6)	0.1919(6)	0.5173(5)	
H78A	2i	1	0.11900	0.14810	0.51450	0.1460

H78B	2i	1	0.09040	0.22910	0.51470	0.1460
H78C	2i	1	0.14670	0.18710	0.56140	0.1460
C79	2i	1	-0.1880(4)	0.3745(5)	0.7995(6)	
H79A	2i	1	-0.21060	0.42160	0.80610	0.1280
H79B	2i	1	-0.21970	0.34200	0.82280	0.1280
H79C	2i	1	-0.17610	0.37300	0.74970	0.1280
C80	2i	1	0.1476(6)	0.5007(5)	0.4359(5)	
H80A	2i	1	0.11290	0.53820	0.41670	0.1350
H80B	2i	1	0.19390	0.51330	0.41980	0.1350
H80C	2i	1	0.13660	0.49340	0.48690	0.1350
C81	2i	1	0.4831(6)	0.3084(6)	0.8678(6)	
H81A	2i	1	0.48630	0.35220	0.87970	0.1450
H81B	2i	1	0.48540	0.27130	0.90890	0.1450
H81C	2i	1	0.43900	0.31330	0.85230	0.1450
C85	2i	1	0.6296(5)	0.0643(6)	0.6462(5)	
H85A	2i	1	0.65220	0.05910	0.59860	0.1320
H85B	2i	1	0.58760	0.04330	0.65930	0.1320
H85C	2i	1	0.66170	0.04100	0.67820	0.1320
C90	2i	1	0.1743(6)	0.2251(6)	0.3552(5)	
H90A	2i	1	0.16330	0.18110	0.35130	0.1480
H90B	2i	1	0.21140	0.23830	0.31650	0.1480
H90C	2i	1	0.13280	0.26140	0.35350	0.1480
C91	2i	1	0.3078(6)	0.3692(6)	0.9834(5)	
H91A	2i	1	0.35170	0.38140	0.98630	0.1460
H91B	2i	1	0.27050	0.40980	0.98660	0.1460
H91C	2i	1	0.31250	0.35440	0.93900	0.1460
C92	2i	1	0.6877(4)	0.2002(6)	0.6251(5)	
H92A	2i	1	0.71040	0.19350	0.57790	0.1320
H92B	2i	1	0.71940	0.17710	0.65750	0.1320
H92C	2i	1	0.67600	0.25000	0.62640	0.1320
C93	2i	1	-0.0642(6)	0.0543(6)	0.8978(6)	
H93A	2i	1	-0.08400	0.02130	0.93720	0.1540
H93B	2i	1	-0.01330	0.04270	0.89060	0.1540
H93C	2i	1	-0.08010	0.05170	0.85580	0.1540
Cl4	2i	1	0.10193(10)	0.36090(12)	0.62821(9)	
Cl5	2i	1	0.36092(11)	0.12831(11)	0.60182(9)	
Cl6	2i	1	0.1282(1)	0.10206(11)	0.86108(11)	
Cl7	2i	1	0.37168(10)	0.13909(12)	0.89807(9)	
Cl8	2i	1	0.39805(10)	0.37168(11)	0.63901(11)	
Cl9	2i	1	0.13905(11)	0.39804(11)	0.8717(1)	
O4	2i	1	0.3546(3)	0.2338(3)	0.7434(3)	
O5	2i	1	0.1452(2)	0.2567(3)	0.7659(2)	
O6	2i	1	0.2570(3)	0.2657(3)	0.6454(2)	
O7	2i	1	0.2336(3)	0.2434(3)	0.8547(3)	
O8	2i	1	0.2662(3)	0.1452(3)	0.7564(3)	
O9	2i	1	0.2430(2)	0.3548(3)	0.7345(2)	
O20	2i	1	0.2509(4)	0.4130(4)	0.5860(4)	
O21	2i	1	0.0868(5)	0.2485(6)	0.9140(5)	
O22	2i	1	0.4135(3)	0.0865(3)	0.7506(4)	
Si11	2i	1	0.32262(11)	-0.04818(11)	0.7317(1)	
Si12	2i	1	0.54826(10)	0.17734(12)	0.76824(10)	
Si13	2i	1	0.17726(11)	0.26832(12)	1.04825(9)	
Si14	2i	1	-0.04814(10)	0.23183(12)	0.82273(10)	
Si17	2i	1	0.16142(13)	0.15163(13)	1.10424(10)	
Si19	2i	1	0.33849(13)	-0.10436(12)	0.84857(11)	
Si20	2i	1	-0.10430(11)	0.34837(13)	0.83865(12)	
Si21	2i	1	0.23176(11)	0.32266(12)	0.45178(9)	
Si22	2i	1	0.60439(11)	0.16121(14)	0.65154(11)	
Si23	2i	1	-0.05847(11)	0.20494(14)	0.71438(12)	
Si24	2i	1	0.29522(13)	0.55862(13)	0.78553(12)	
Si25	2i	1	0.55836(11)	0.28553(13)	0.79524(13)	
Si26	2i	1	0.21450(12)	-0.05862(13)	0.70480(13)	
Si27	2i	1	0.26817(11)	0.54797(11)	0.67739(11)	
Si28	2i	1	0.34846(12)	0.33860(14)	0.39569(11)	

Si29	2i	1	0.28570(12)	0.29508(14)	1.05851(11)	
Si60	2i	1	0.35340(13)	0.59445(13)	0.58278(13)	
Si61	2i	1	0.15162(12)	0.60441(12)	0.66160(13)	
Si70	2i	1	0.14679(13)	0.41727(14)	0.40577(12)	
Si71	2i	1	0.20472(13)	0.21448(13)	0.44157(11)	
Si72	2i	1	0.41710(13)	-0.09429(13)	0.64668(13)	
Si73	2i	1	0.59428(12)	0.08279(14)	0.85325(13)	
Si74	2i	1	0.08282(13)	0.35360(14)	1.09424(12)	
Si75	2i	1	-0.09426(12)	0.14670(14)	0.91724(12)	
H5	2i	1	0.132(3)	0.280(3)	0.734(3)	0.000(14)
H6	2i	1	0.277(3)	0.234(3)	0.631(3)	0.000(15)
H4	2i	1	0.367(3)	0.262(3)	0.726(3)	0.000(17)
H22	2i	1	0.438(5)	0.065(5)	0.740(5)	0.06(4)
H8	2i	1	0.241(3)	0.132(3)	0.774(3)	0.000(18)
H7	2i	1	0.260(3)	0.224(3)	0.867(3)	0.000(17)
H21	2i	1	0.071(5)	0.265(5)	0.919(6)	0.00(3)
H65	2i	1	0.219(4)	0.371(4)	0.766(4)	0.06(3)
H20	2i	1	0.237(4)	0.434(4)	0.574(4)	0.00(2)

Tabelle A10: Anisotropic displacement parameters, in \AA^2 of 3.4

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ga1	0.0373(4)	0.0315(5)	0.0397(4)	-0.0115(3)	-0.0014(3)	-0.0066(3)
Ga2	0.0381(4)	0.0309(5)	0.0389(4)	-0.0088(3)	-0.0016(3)	-0.0086(3)
Ga3	0.0282(4)	0.0412(5)	0.0389(4)	-0.0092(3)	-0.0072(3)	-0.0031(3)
Ga4	0.0376(4)	0.0413(5)	0.0291(4)	-0.0062(3)	-0.0067(3)	-0.0068(3)
Ga5	0.0286(4)	0.0407(5)	0.0392(4)	-0.0114(3)	-0.0046(3)	-0.0034(3)
Ga6	0.0386(4)	0.0406(5)	0.0298(4)	-0.0060(4)	-0.0050(3)	-0.0090(3)
Ga7	0.0276(4)	0.0302(4)	0.0292(3)	-0.0085(3)	-0.0041(3)	-0.0056(3)
C1	0.123(9)	0.091(8)	0.064(6)	-0.051(7)	0.022(6)	-0.021(6)
C2	0.064(6)	0.097(9)	0.107(8)	-0.039(6)	0.003(5)	-0.022(6)
C3	0.064(6)	0.094(8)	0.121(8)	-0.029(6)	0.025(6)	-0.056(7)
C4	0.102(8)	0.136(11)	0.064(6)	-0.030(7)	-0.045(6)	0.022(6)
C5	0.073(6)	0.125(10)	0.061(6)	-0.013(6)	0.008(5)	-0.044(6)
C6	0.067(6)	0.114(9)	0.086(7)	-0.006(6)	-0.031(5)	-0.020(6)
C7	0.077(7)	0.058(7)	0.119(8)	0.006(5)	-0.013(6)	-0.043(6)
C8	0.111(8)	0.079(7)	0.050(5)	-0.010(6)	-0.035(5)	0.008(5)
C10	0.084(7)	0.066(7)	0.121(8)	-0.023(6)	-0.044(6)	0.025(6)
C11	0.049(5)	0.080(8)	0.121(8)	0.001(5)	-0.039(5)	-0.010(6)
C12	0.054(5)	0.120(9)	0.075(6)	-0.044(6)	0.011(5)	-0.010(6)
C13	0.089(7)	0.135(10)	0.063(6)	-0.050(7)	-0.021(5)	0.030(6)
C14	0.062(6)	0.128(10)	0.088(7)	0.025(6)	-0.019(5)	-0.050(7)
C15	0.045(5)	0.060(6)	0.114(7)	-0.009(4)	-0.008(5)	-0.014(5)
C16	0.046(5)	0.099(8)	0.060(5)	-0.010(5)	0.000(4)	-0.019(5)
C17	0.100(7)	0.064(6)	0.047(5)	-0.027(5)	-0.004(5)	-0.006(4)
C18	0.055(5)	0.045(6)	0.110(7)	-0.008(4)	-0.024(5)	-0.003(5)
C19	0.103(7)	0.049(6)	0.055(5)	-0.011(5)	-0.020(5)	0.002(4)
C20	0.054(5)	0.114(9)	0.052(5)	-0.026(5)	-0.005(4)	-0.011(5)
C50	0.086(7)	0.093(8)	0.089(7)	-0.015(6)	-0.009(6)	-0.039(6)
C51	0.112(8)	0.057(6)	0.081(6)	-0.044(6)	-0.010(6)	0.010(5)
C52	0.078(7)	0.099(9)	0.098(8)	-0.010(6)	-0.030(6)	0.006(6)
C53	0.088(7)	0.088(8)	0.091(7)	-0.013(6)	-0.035(6)	-0.011(6)
C54	0.116(9)	0.095(9)	0.065(6)	-0.028(7)	-0.003(6)	-0.030(6)
C55	0.088(7)	0.139(11)	0.078(7)	-0.047(7)	-0.008(5)	-0.052(7)
C56	0.124(9)	0.051(6)	0.068(6)	-0.029(6)	-0.010(6)	0.003(5)
C57	0.105(8)	0.083(8)	0.086(7)	-0.002(6)	-0.018(6)	-0.042(6)
C58	0.093(8)	0.105(9)	0.082(7)	-0.001(7)	0.001(6)	-0.032(6)
C59	0.095(8)	0.089(8)	0.087(7)	-0.013(6)	-0.036(6)	-0.004(6)
C60	0.133(10)	0.100(9)	0.064(6)	-0.038(7)	0.016(6)	-0.038(6)
C61	0.076(7)	0.100(9)	0.092(7)	-0.035(6)	0.000(6)	-0.017(6)
C62	0.067(6)	0.047(6)	0.120(8)	0.005(5)	-0.002(6)	-0.026(5)
C63	0.093(7)	0.082(8)	0.089(7)	-0.036(6)	-0.012(6)	-0.003(6)

C64	0.131(9)	0.078(7)	0.050(5)	-0.014(6)	-0.027(5)	0.006(5)
C65	0.080(7)	0.074(8)	0.120(8)	-0.038(6)	-0.022(6)	-0.004(6)
C66	0.087(7)	0.121(10)	0.068(6)	-0.024(7)	-0.034(5)	0.006(6)
C67	0.068(6)	0.134(10)	0.052(5)	-0.016(6)	0.004(4)	-0.026(6)
C68	0.064(6)	0.099(9)	0.129(9)	-0.043(6)	0.019(6)	-0.024(7)
C69	0.126(9)	0.066(7)	0.088(7)	0.018(7)	-0.017(6)	-0.032(6)
C70	0.086(7)	0.076(8)	0.152(10)	-0.016(6)	-0.042(7)	-0.062(7)
C71	0.068(6)	0.096(9)	0.146(10)	-0.014(6)	-0.050(7)	-0.047(7)
C72	0.146(10)	0.083(8)	0.091(7)	-0.064(7)	-0.045(7)	-0.011(6)
C74	0.075(7)	0.146(11)	0.084(7)	-0.060(7)	-0.004(5)	-0.046(7)
C76	0.059(6)	0.149(11)	0.090(7)	0.008(6)	-0.035(5)	-0.023(7)
C77	0.104(8)	0.108(9)	0.068(6)	0.005(7)	-0.024(6)	-0.003(6)
C78	0.111(9)	0.082(8)	0.090(7)	-0.037(7)	0.005(6)	-0.001(6)
C79	0.047(5)	0.074(7)	0.126(8)	-0.002(5)	-0.018(5)	-0.007(6)
C80	0.123(9)	0.063(7)	0.082(7)	0.017(6)	-0.041(6)	-0.018(5)
C81	0.091(8)	0.090(8)	0.101(8)	-0.011(6)	0.009(6)	-0.033(7)
C85	0.087(7)	0.103(9)	0.077(6)	-0.005(6)	-0.007(5)	-0.041(6)
C90	0.151(11)	0.096(9)	0.073(6)	-0.056(8)	-0.047(7)	-0.006(6)
C91	0.086(7)	0.115(10)	0.086(7)	-0.041(7)	0.000(6)	0.000(7)
C92	0.051(5)	0.133(10)	0.074(6)	-0.033(6)	0.007(5)	-0.009(6)
C93	0.093(8)	0.075(8)	0.136(10)	-0.036(6)	-0.025(7)	0.014(7)
Cl4	0.0403(10)	0.0809(16)	0.0432(10)	0.003(1)	-0.0056(8)	-0.0021(10)
Cl5	0.0757(14)	0.0456(12)	0.0426(10)	-0.0051(10)	0.0078(9)	-0.0075(9)
Cl6	0.0425(10)	0.0429(12)	0.0785(13)	-0.0104(9)	-0.0013(9)	0.006(1)
Cl7	0.0435(10)	0.0797(16)	0.0423(10)	-0.0063(10)	-0.0054(8)	0.0061(10)
Cl8	0.0403(10)	0.0459(12)	0.0789(13)	-0.0107(9)	0.0090(9)	-0.0027(10)
Cl9	0.0782(14)	0.0423(12)	0.0451(10)	0.0025(10)	-0.0009(9)	-0.0063(9)
O4	0.039(3)	0.035(3)	0.038(3)	-0.020(3)	-0.001(2)	-0.001(3)
O5	0.039(3)	0.036(3)	0.031(3)	-0.010(2)	-0.014(2)	0.000(2)
O6	0.035(3)	0.035(3)	0.043(3)	-0.006(2)	-0.001(2)	-0.018(2)
O7	0.029(3)	0.041(3)	0.041(3)	-0.003(2)	-0.014(2)	-0.005(2)
O8	0.032(3)	0.038(3)	0.043(3)	-0.021(3)	0.001(2)	-0.005(2)
O9	0.037(3)	0.036(3)	0.033(3)	-0.008(2)	-0.003(2)	-0.011(2)
O20	0.071(5)	0.038(4)	0.045(4)	-0.008(4)	-0.013(3)	-0.001(3)
O21	0.039(5)	0.083(7)	0.048(4)	-0.008(5)	-0.002(4)	-0.016(4)
O22	0.034(3)	0.039(4)	0.076(4)	-0.003(3)	-0.010(3)	-0.013(3)
Si11	0.0484(12)	0.0315(12)	0.0463(11)	-0.0106(9)	-0.0022(9)	-0.0114(9)
Si12	0.0288(10)	0.0522(14)	0.0465(11)	-0.0105(9)	-0.0100(8)	-0.0029(10)
Si13	0.0488(12)	0.0487(14)	0.0283(9)	-0.0064(10)	-0.0063(8)	-0.0110(9)
Si14	0.0283(10)	0.0489(14)	0.0498(11)	-0.0145(9)	-0.0067(8)	-0.004(1)
Si17	0.0710(15)	0.0526(15)	0.0368(11)	-0.0142(12)	-0.0104(10)	-0.0041(10)
Si19	0.0711(15)	0.0388(14)	0.0497(12)	-0.0154(11)	-0.0082(11)	-0.0052(10)
Si20	0.0352(11)	0.0528(15)	0.0718(14)	-0.0076(10)	-0.0092(10)	-0.0097(12)
Si21	0.0464(11)	0.0527(14)	0.0294(9)	-0.0073(10)	-0.0104(8)	-0.0075(9)
Si22	0.0358(11)	0.0756(18)	0.0496(12)	-0.0153(11)	-0.0017(9)	-0.0113(11)
Si23	0.0379(12)	0.0749(18)	0.0573(13)	-0.0173(11)	-0.006(1)	-0.0157(12)
Si24	0.0717(15)	0.0414(14)	0.0573(13)	-0.0173(12)	-0.0143(11)	-0.0089(11)
Si25	0.0364(11)	0.0603(16)	0.0727(15)	-0.0112(11)	-0.0122(10)	-0.0152(12)
Si26	0.0550(13)	0.0406(14)	0.0735(15)	-0.0103(11)	-0.0134(11)	-0.0138(11)
Si27	0.0456(11)	0.0318(12)	0.0506(11)	-0.0142(9)	-0.0019(9)	-0.0084(9)
Si28	0.0494(13)	0.0760(18)	0.0377(11)	-0.0148(12)	-0.0022(9)	-0.0123(11)
Si29	0.0553(13)	0.0764(18)	0.0382(11)	-0.0189(12)	-0.0056(10)	-0.0141(11)
Si60	0.0653(15)	0.0531(16)	0.0636(14)	-0.0309(12)	0.0094(12)	-0.0063(12)
Si61	0.0495(13)	0.0398(14)	0.0713(14)	-0.0074(10)	-0.0089(11)	-0.0105(11)
Si70	0.0668(15)	0.0648(17)	0.0487(13)	0.0044(13)	-0.0256(11)	-0.0051(11)
Si71	0.0717(15)	0.0590(16)	0.0394(11)	-0.0193(12)	-0.0121(10)	-0.0083(10)
Si72	0.0620(15)	0.0511(16)	0.0679(15)	-0.0093(12)	0.0088(12)	-0.0279(12)
Si73	0.0502(13)	0.0639(17)	0.0670(15)	-0.0100(12)	-0.0258(11)	0.0079(12)
Si74	0.0610(14)	0.0698(18)	0.0498(13)	0.0043(13)	-0.0047(11)	-0.0278(12)
Si75	0.0475(13)	0.0683(18)	0.0620(14)	-0.0295(12)	-0.0041(11)	0.0079(12)

Tabelle A11: Atomic parameters of 3.5

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ga1		18f	1		0.20717(1)	1.16675(2)	1.26755(4)	
Co2		18f	1		0.13169(2)	1.13783(2)	1.26284(5)	
Co4		18f	1		0.25247(2)	1.14889(2)	1.15054(5)	
Co3		18f	1		0.25501(2)	1.15661(2)	1.39071(5)	
Co1		18f	1		0.18448(2)	1.21615(2)	1.24761(5)	
K1		18f	1		0.16250(4)	1.16057(3)	0.77953(9)	
C11		18f	1		0.23309(15)	1.10880(15)	1.2813(4)	
C5		18f	1		0.12830(16)	1.13858(17)	1.4296(5)	
C7		18f	1		0.07946(16)	1.12555(16)	1.2326(4)	
O11		18f	1		0.21599(12)	1.07284(11)	1.2934(3)	
C6		18f	1		0.13252(15)	1.09249(17)	1.2164(4)	
O6		18f	1		0.12983(13)	1.06129(12)	1.1915(4)	
C4		18f	1		0.15073(15)	1.17547(16)	1.1242(4)	
C14		18f	1		0.29116(16)	1.20267(18)	1.1206(4)	
C12		18f	1		0.27915(16)	1.12405(17)	1.0847(4)	
C3		18f	1		0.19949(18)	1.22731(18)	1.4086(5)	
O12		18f	1		0.29333(14)	1.10690(15)	1.0387(4)	
O14		18f	1		0.31639(14)	1.23538(13)	1.0998(4)	
C8		18f	1		0.29383(17)	1.14512(18)	1.4477(5)	
O10		18f	1		0.30316(14)	1.24779(13)	1.4076(4)	
C10		18f	1		0.28459(16)	1.21263(17)	1.4011(4)	
O3		18f	1		0.20896(16)	1.23414(16)	1.5104(4)	
O2		18f	1		0.13837(15)	1.26067(15)	1.2275(4)	
C2		18f	1		0.15534(18)	1.24291(18)	1.2354(4)	
O13		18f	1		0.18954(12)	1.12422(12)	0.9592(3)	
O4		18f	1		0.14518(12)	1.17460(12)	1.0161(3)	
O7		18f	1		0.04602(12)	1.11713(12)	1.2170(4)	
O9		18f	1		0.19452(13)	1.12592(14)	1.5910(3)	
O5		18f	1		0.12412(14)	1.13882(15)	1.5350(3)	
O15		18f	1		0.24169(14)	1.22283(13)	0.7840(4)	
C13		18f	1		0.21231(15)	1.13366(15)	1.0400(4)	
O1		18f	1		0.25871(15)	1.27040(16)	1.1046(5)	
C9		18f	1		0.21676(16)	1.13733(17)	1.5090(4)	
O8		18f	1		0.31687(15)	1.13642(17)	1.4853(5)	
C18		18f	1		0.2779(2)	1.21955(19)	0.7694(6)	
H18A		18f	1		0.27620	1.20480	0.69260	0.0630
H18B		18f	1		0.28070	1.20430	0.83920	0.0630
C1		18f	1		0.22969(19)	1.24779(19)	1.1578(5)	
C15		18f	1		0.2532(2)	1.2658(2)	0.7823(6)	
H15A		18f	1		0.25170	1.27530	0.86580	0.0700
H15B		18f	1		0.23480	1.27030	0.72750	0.0700
C17		18f	1		0.3142(2)	1.2626(2)	0.7650(8)	
H17A		18f	1		0.32840	1.27040	0.84510	0.0810
H17B		18f	1		0.33390	1.26500	0.70090	0.0810
C16		18f	1		0.2961(3)	1.2880(3)	0.7354(12)	
H16A		18f	1		0.29640	1.29220	0.64560	0.1290
H16B		18f	1		0.31180	1.31510	0.77540	0.1290
C99		18f	1		-0.0023(2)	1.0359(2)	0.9995(6)	0.0578(16)
H99A		18f	1		-0.00390	1.06020	0.99810	0.0690

Tabelle A12: Anisotropic displacement parameters, in Å² of 3.5

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ga1	0.0232(3)	0.0266(3)	0.0247(2)	0.0143(2)	-0.00201(18)	-0.00094(18)
Co2	0.0228(3)	0.0311(3)	0.0258(3)	0.0149(3)	-0.0013(2)	-0.0020(2)
Co4	0.0222(3)	0.0262(3)	0.0245(3)	0.0125(3)	0.0000(2)	0.0001(2)
Co3	0.0228(3)	0.0277(3)	0.0251(3)	0.0127(3)	-0.0037(2)	-0.0010(2)
Co1	0.0300(3)	0.0288(3)	0.0296(3)	0.0182(3)	0.0002(2)	-0.0001(2)

K1	0.0439(6)	0.0360(6)	0.0281(5)	0.0261(5)	-0.0046(4)	-0.0018(4)
C11	0.027(2)	0.030(3)	0.027(2)	0.015(2)	-0.0019(17)	-0.0022(18)
C5	0.029(3)	0.040(3)	0.040(3)	0.013(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
C7	0.034(3)	0.031(3)	0.036(2)	0.018(2)	0.001(2)	0.0005(19)
O11	0.050(2)	0.0222(19)	0.0455(19)	0.0124(18)	-0.0035(17)	0.0020(15)
C6	0.025(2)	0.037(3)	0.038(2)	0.014(2)	0.0002(19)	0.003(2)
O6	0.042(2)	0.032(2)	0.074(3)	0.0189(19)	-0.0006(19)	-0.0071(19)
C4	0.030(3)	0.043(3)	0.033(2)	0.026(2)	0.0017(19)	0.000(2)
C14	0.033(3)	0.042(3)	0.033(2)	0.019(3)	0.001(2)	-0.003(2)
C12	0.030(3)	0.043(3)	0.033(2)	0.019(2)	-0.001(2)	0.005(2)
C3	0.039(3)	0.037(3)	0.050(3)	0.021(3)	0.000(2)	-0.005(2)
O12	0.057(3)	0.070(3)	0.056(2)	0.050(3)	0.0066(19)	-0.004(2)
O14	0.047(3)	0.033(2)	0.073(3)	0.000(2)	0.006(2)	0.013(2)
C8	0.035(3)	0.043(3)	0.043(3)	0.018(3)	-0.003(2)	0.000(2)
O10	0.053(3)	0.032(2)	0.078(3)	0.011(2)	-0.005(2)	-0.012(2)
C10	0.027(3)	0.036(3)	0.038(2)	0.014(2)	-0.007(2)	-0.006(2)
O3	0.076(3)	0.096(4)	0.033(2)	0.047(3)	-0.018(2)	-0.030(2)
O2	0.073(3)	0.072(3)	0.070(3)	0.063(3)	0.011(2)	0.010(2)
C2	0.043(3)	0.042(3)	0.036(2)	0.025(3)	0.004(2)	0.002(2)
O13	0.046(2)	0.053(2)	0.0306(17)	0.031(2)	-0.0161(15)	-0.0100(15)
O4	0.047(2)	0.059(2)	0.0245(15)	0.034(2)	-0.0039(15)	-0.0015(15)
O7	0.026(2)	0.046(2)	0.067(2)	0.0187(18)	-0.0048(17)	-0.0014(19)
O9	0.050(2)	0.072(3)	0.0334(18)	0.036(2)	0.0165(17)	0.0130(18)
O5	0.057(3)	0.083(3)	0.0235(18)	0.032(2)	-0.0010(16)	-0.0026(18)
O15	0.046(3)	0.038(2)	0.091(3)	0.021(2)	-0.005(2)	0.005(2)
C13	0.034(3)	0.030(3)	0.027(2)	0.020(2)	0.0022(19)	-0.0009(18)
O1	0.054(3)	0.058(3)	0.092(3)	0.026(3)	0.026(3)	0.032(3)
C9	0.035(3)	0.041(3)	0.034(2)	0.024(2)	-0.008(2)	-0.003(2)
O8	0.052(3)	0.085(4)	0.092(3)	0.050(3)	-0.024(2)	0.004(3)
C18	0.053(4)	0.041(3)	0.067(4)	0.027(3)	-0.011(3)	-0.007(3)
C1	0.044(3)	0.044(3)	0.047(3)	0.027(3)	0.004(2)	0.007(2)
C15	0.067(5)	0.049(4)	0.070(4)	0.039(4)	-0.018(3)	-0.013(3)
C17	0.048(4)	0.048(4)	0.103(5)	0.021(3)	-0.007(4)	-0.005(4)
C16	0.071(6)	0.047(5)	0.204(11)	0.029(5)	-0.002(6)	0.020(6)

Tabelle A13: Atomic parameters of 3.9

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ga1		4a	1		0.58232(12)	1.18809(9)	-0.16343(5)	
Ga2		4a	1		0.72555(14)	1.27656(8)	-0.13587(5)	
Ga3		4a	1		0.74047(13)	1.17949(8)	-0.21698(4)	
Ga4		4a	1		0.73970(14)	1.09842(8)	-0.13012(4)	
Si1		4a	1		0.4170(3)	1.1867(2)	-0.16637(11)	
Si2		4a	1		0.3689(3)	1.2450(2)	-0.22696(11)	
Si3		4a	1		0.3669(3)	1.0632(2)	-0.16592(14)	
Si4		4a	1		0.3588(3)	1.2523(2)	-0.11032(11)	
Si5		4a	1		0.7768(3)	1.38832(19)	-0.10442(10)	
Si6		4a	1		0.9393(3)	1.3785(2)	-0.09565(11)	
Si7		4a	1		0.7387(3)	1.48494(18)	-0.14874(10)	
Si8		4a	1		0.7012(3)	1.3998(2)	-0.04143(11)	
Si9		4a	1		0.8047(3)	1.1727(2)	-0.28428(11)	
Si10		4a	1		0.9638(3)	1.1983(3)	-0.28047(15)	
Si11		4a	1		0.7313(4)	1.2656(3)	-0.32289(16)	
Si12		4a	1		0.7678(4)	1.0583(3)	-0.31021(14)	
Si13		4a	1		0.7933(3)	0.99740(19)	-0.0902(1)	
Si14		4a	1		0.7384(4)	1.0161(2)	-0.02409(11)	
Si15		4a	1		0.9568(3)	0.9982(2)	-0.09457(18)	
Si16		4a	1		0.7352(3)	0.8874(2)	-0.11780(11)	
O1		4a	1		0.7820(7)	1.2650(5)	-0.1882(2)	
O2		4a	1		0.7872(7)	1.1015(5)	-0.1833(3)	
O3		4a	1		0.7802(6)	1.1898(5)	-0.1088(2)	
C1		4a	1		0.4465(9)	1.3235(7)	-0.2374(4)	

H1A	4a	1	0.43130	1.34450	-0.26420	0.1730
H1B	4a	1	0.51170	1.30660	-0.23730	0.1730
H1C	4a	1	0.43790	1.36130	-0.21640	0.1730
C2	4a	1	0.3759(11)	1.1770(8)	-0.2712(4)	
H2A	4a	1	0.37080	1.20390	-0.29700	0.1970
H2B	4a	1	0.32460	1.14120	-0.26910	0.1970
H2C	4a	1	0.43590	1.15080	-0.27020	0.1970
C3	4a	1	0.2488(8)	1.2785(8)	-0.2220(4)	
H3A	4a	1	0.23390	1.31070	-0.24520	0.1790
H3B	4a	1	0.24250	1.30650	-0.19660	0.1790
H3C	4a	1	0.20570	1.23640	-0.22170	0.1790
C4	4a	1	0.3773(12)	1.0247(8)	-0.1122(4)	
H4A	4a	1	0.36870	0.97090	-0.11290	0.2020
H4B	4a	1	0.32910	1.04700	-0.09490	0.2020
H4C	4a	1	0.43940	1.03620	-0.10130	0.2020
C5	4a	1	0.2437(9)	1.0545(8)	-0.1821(5)	
H5A	4a	1	0.22730	1.00200	-0.18460	0.1900
H5B	4a	1	0.23530	1.07880	-0.20860	0.1900
H5C	4a	1	0.20290	1.07800	-0.16190	0.1900
C6	4a	1	0.4433(11)	1.0077(8)	-0.1995(5)	
H6A	4a	1	0.42610	0.95540	-0.19740	0.2160
H6B	4a	1	0.50870	1.01410	-0.19110	0.2160
H6C	4a	1	0.43580	1.02420	-0.22770	0.2160
C7	4a	1	0.4275(11)	1.2268(7)	-0.0627(3)	
H7A	4a	1	0.40350	1.25500	-0.03950	0.1750
H7B	4a	1	0.49380	1.23850	-0.06680	0.1750
H7C	4a	1	0.42060	1.17380	-0.05730	0.1750
C8	4a	1	0.2364(9)	1.2317(8)	-0.0998(4)	
H8A	4a	1	0.21350	1.26450	-0.07820	0.1820
H8B	4a	1	0.23050	1.18010	-0.09090	0.1820
H8C	4a	1	0.19920	1.23920	-0.12450	0.1820
C9	4a	1	0.3737(12)	1.3547(7)	-0.1203(4)	
H9A	4a	1	0.35330	1.38270	-0.09630	0.1920
H9B	4a	1	0.33580	1.36910	-0.14390	0.1920
H9C	4a	1	0.43980	1.36540	-0.12580	0.1920
C10	4a	1	0.9950(11)	1.3403(8)	-0.1424(4)	
H10A	4a	1	1.06270	1.33640	-0.13820	0.1990
H10B	4a	1	0.98230	1.37320	-0.16540	0.1990
H10C	4a	1	0.96910	1.29120	-0.14810	0.1990
C11	4a	1	0.9905(10)	1.4728(8)	-0.0857(4)	
H11A	4a	1	1.05850	1.46860	-0.08250	0.1820
H11B	4a	1	0.96320	1.49330	-0.06080	0.1820
H11C	4a	1	0.97640	1.50550	-0.10870	0.1820
C12	4a	1	0.9701(10)	1.3143(8)	-0.0509(4)	
H12A	4a	1	1.03820	1.31280	-0.04740	0.1740
H12B	4a	1	0.94700	1.26430	-0.05660	0.1740
H12C	4a	1	0.94080	1.33290	-0.02590	0.1740
C13	4a	1	0.7494(12)	1.5775(6)	-0.1229(4)	
H13A	4a	1	0.72210	1.61580	-0.14030	0.1990
H13B	4a	1	0.81560	1.58850	-0.11800	0.1990
H13C	4a	1	0.71590	1.57620	-0.09680	0.1990
C14	4a	1	0.8200(14)	1.4820(8)	-0.1933(4)	
H14A	4a	1	0.81490	1.52830	-0.20870	0.2350
H14B	4a	1	0.80320	1.44040	-0.21100	0.2350
H14C	4a	1	0.88440	1.47580	-0.18360	0.2350
C15	4a	1	0.6179(10)	1.4775(8)	-0.1670(5)	
H15A	4a	1	0.60320	1.52010	-0.18430	0.1960
H15B	4a	1	0.57510	1.47650	-0.14360	0.1960
H15C	4a	1	0.61070	1.43190	-0.18280	0.1960
C16	4a	1	0.6919(10)	1.3062(8)	-0.0157(4)	
H16A	4a	1	0.65490	1.31090	0.00930	0.1830
H16B	4a	1	0.75470	1.28820	-0.00890	0.1830
H16C	4a	1	0.66130	1.27110	-0.03420	0.1830
C17	4a	1	0.5825(9)	1.4327(8)	-0.0489(4)	

H17A	4a	1	0.54720	1.42730	-0.02350	0.1780
H17B	4a	1	0.55240	1.40370	-0.07050	0.1780
H17C	4a	1	0.58390	1.48490	-0.05690	0.1780
C18	4a	1	0.7628(11)	1.4669(9)	-0.0079(4)	
H18A	4a	1	0.72710	1.47340	0.01740	0.2020
H18B	4a	1	0.76830	1.51450	-0.02190	0.2020
H18C	4a	1	0.82540	1.44810	-0.00140	0.2020
C19	4a	1	1.0287(11)	1.1724(10)	-0.3275(5)	
H19A	4a	1	1.09460	1.16340	-0.32080	0.2500
H19B	4a	1	1.02440	1.21270	-0.34740	0.2500
H19C	4a	1	1.00140	1.12740	-0.33910	0.2500
C20	4a	1	0.9785(11)	1.3007(10)	-0.2686(6)	
H20A	4a	1	1.04020	1.31730	-0.27790	0.2630
H20B	4a	1	0.97310	1.30850	-0.23910	0.2630
H20C	4a	1	0.92970	1.32900	-0.28260	0.2630
C21	4a	1	1.0108(13)	1.1404(8)	-0.2411(6)	
H21A	4a	1	1.07900	1.14610	-0.24010	0.2650
H21B	4a	1	0.99510	1.08870	-0.24680	0.2650
H21C	4a	1	0.98390	1.15480	-0.21470	0.2650
C22	4a	1	0.7963(17)	1.2880(13)	-0.3704(6)	
H22A	4a	1	0.77720	1.33690	-0.38030	0.3630
H22B	4a	1	0.78230	1.25070	-0.39130	0.3630
H22C	4a	1	0.86370	1.28810	-0.36480	0.3630
C23	4a	1	0.6036(12)	1.2391(13)	-0.3349(6)	
H23A	4a	1	0.57750	1.27410	-0.35470	0.3350
H23B	4a	1	0.56640	1.24060	-0.30980	0.3350
H23C	4a	1	0.60170	1.18900	-0.34630	0.3350
C25	4a	1	0.8661(16)	0.994(1)	-0.2874(7)	
H25A	4a	1	0.87060	0.94870	-0.30370	0.3320
H25B	4a	1	0.85030	0.98130	-0.25920	0.3320
H25C	4a	1	0.92620	1.02010	-0.28800	0.3320
C26	4a	1	0.7725(13)	1.0593(10)	-0.3682(4)	
H26A	4a	1	0.72700	1.02370	-0.37900	0.2470
H26B	4a	1	0.83550	1.04560	-0.37730	0.2470
H26C	4a	1	0.75720	1.10890	-0.37810	0.2470
C27	4a	1	0.6571(12)	1.0206(10)	-0.2916(6)	
H27A	4a	1	0.65340	0.96790	-0.29830	0.2530
H27B	4a	1	0.60490	1.04690	-0.30440	0.2530
H27C	4a	1	0.65360	1.02680	-0.26190	0.2530
C28	4a	1	0.7599(18)	0.9336(10)	0.0089(5)	
H28A	4a	1	0.73640	0.94340	0.03650	0.3380
H28B	4a	1	0.82720	0.92350	0.01010	0.3380
H28C	4a	1	0.72730	0.89060	-0.00250	0.3380
C29	4a	1	0.6131(12)	1.0372(12)	-0.0259(5)	
H29A	4a	1	0.59070	1.04890	0.00160	0.2630
H29B	4a	1	0.57890	0.99430	-0.03640	0.2630
H29C	4a	1	0.60250	1.07970	-0.04380	0.2630
C30	4a	1	0.7931(18)	1.0964(8)	0.0008(5)	
H30A	4a	1	0.78000	1.09500	0.03010	0.3040
H30B	4a	1	0.76750	1.14200	-0.01090	0.3040
H30C	4a	1	0.86090	1.09490	-0.00370	0.3040
C31	4a	1	0.9964(13)	0.967(1)	-0.1463(6)	
H31A	4a	1	1.06450	0.96000	-0.14620	0.2660
H31B	4a	1	0.97970	1.00450	-0.16660	0.2660
H31C	4a	1	0.96580	0.92010	-0.15320	0.2660
C32	4a	1	1.0009(13)	1.0944(10)	-0.0867(8)	
H32A	4a	1	1.06800	1.09630	-0.09290	0.3250
H32B	4a	1	0.99050	1.10920	-0.05840	0.3250
H32C	4a	1	0.96730	1.12830	-0.10490	0.3250
C33	4a	1	1.0093(15)	0.9344(11)	-0.0552(7)	
H33A	4a	1	1.07780	0.93800	-0.05610	0.3270
H33B	4a	1	0.99030	0.88340	-0.06090	0.3270
H33C	4a	1	0.98720	0.94870	-0.02800	0.3270
C34	4a	1	0.606(1)	0.8805(8)	-0.1082(5)	

H34A	4a	1	0.59020	0.82960	-0.10060	0.2160
H34B	4a	1	0.57190	0.89420	-0.13300	0.2160
H34C	4a	1	0.58860	0.91400	-0.08600	0.2160
C35	4a	1	0.7936(13)	0.8083(8)	-0.0961(6)	
H35A	4a	1	0.74920	0.76730	-0.09370	0.2700
H35B	4a	1	0.81760	0.82110	-0.06900	0.2700
H35C	4a	1	0.84570	0.79370	-0.11370	0.2700
C36	4a	1	0.7591(16)	0.8893(10)	-0.1736(5)	
H36A	4a	1	0.72410	0.84950	-0.18700	0.2770
H36B	4a	1	0.82620	0.88240	-0.17840	0.2770
H36C	4a	1	0.73940	0.93710	-0.18490	0.2770
O4	4a	1	0.6258(10)	1.1053(6)	-0.1339(3)	
O7	4a	1	0.4351(18)	0.7620(11)	-0.0259(7)	
C38	4a	1	0.5340(19)	0.7864(14)	0.0225(7)	
H38A	4a	1	0.58060	0.82660	0.02570	0.5530
H38B	4a	1	0.52440	0.76340	0.04960	0.5530
O5	4a	1	0.6249(11)	1.1767(8)	-0.2139(4)	
O6	4a	1	0.614(2)	1.2695(13)	-0.1389(5)	
C40	4a	1	0.502(2)	0.7043(15)	-0.0407(8)	
H40A	4a	1	0.52480	0.71290	-0.06880	0.5570
H40B	4a	1	0.47850	0.65310	-0.03760	0.5570
C39	4a	1	0.5724(19)	0.7278(16)	-0.0074(9)	
H39A	4a	1	0.59110	0.68340	0.00830	0.5610
H39B	4a	1	0.62930	0.74770	-0.02070	0.5610
C37	4a	1	0.440(2)	0.8197(13)	0.0072(9)	
H37A	4a	1	0.38810	0.81590	0.02730	0.5530
H37B	4a	1	0.44540	0.87090	-0.00320	0.5530
C24	4a	1	0.731(2)	1.3501(9)	-0.2931(8)	
H24A	4a	1	0.79590	1.36720	-0.28940	0.4230
H24B	4a	1	0.70300	1.34050	-0.26640	0.4230
H24C	4a	1	0.69510	1.38810	-0.30740	0.4230

Tabelle A14: Anisotropic displacement parameters, in Å² of 3.9

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ga1	0.1355(13)	0.087(1)	0.0925(10)	-0.0097(12)	0.003(1)	0.0043(10)
Ga2	0.1648(16)	0.0711(9)	0.0828(10)	0.0008(10)	0.0006(11)	-0.0011(8)
Ga3	0.1549(15)	0.0844(9)	0.0796(9)	-0.0097(12)	0.0067(11)	0.0019(8)
Ga4	0.1492(15)	0.0805(10)	0.0863(10)	0.0001(11)	0.0022(11)	0.0075(8)
Si1	0.144(3)	0.067(2)	0.076(2)	0.000(3)	0.013(2)	0.002(2)
Si2	0.125(3)	0.093(3)	0.067(2)	-0.018(3)	-0.002(2)	-0.001(2)
Si3	0.113(3)	0.077(2)	0.122(3)	-0.011(3)	0.021(3)	-0.005(3)
Si4	0.126(3)	0.091(3)	0.067(2)	0.018(3)	0.004(2)	0.004(2)
Si5	0.124(3)	0.070(2)	0.0595(19)	-0.009(2)	-0.003(2)	0.0052(18)
Si6	0.130(4)	0.102(3)	0.074(2)	-0.007(3)	-0.001(2)	0.013(2)
Si7	0.110(3)	0.062(2)	0.085(2)	-0.004(2)	-0.013(2)	0.0119(18)
Si8	0.120(3)	0.109(3)	0.068(2)	-0.004(3)	0.006(2)	-0.002(2)
Si9	0.122(3)	0.071(2)	0.085(2)	0.003(2)	0.007(2)	0.001(2)
Si10	0.126(4)	0.111(3)	0.136(4)	0.000(3)	0.005(3)	0.002(3)
Si11	0.180(5)	0.178(5)	0.135(4)	0.041(4)	0.014(4)	0.059(3)
Si12	0.190(5)	0.134(4)	0.119(3)	-0.062(4)	0.061(4)	-0.049(3)
Si13	0.122(3)	0.066(2)	0.070(2)	-0.005(2)	-0.001(2)	-0.0084(19)
Si14	0.207(5)	0.107(3)	0.062(2)	0.037(4)	0.000(3)	-0.003(2)
Si15	0.115(4)	0.088(3)	0.182(5)	-0.015(3)	-0.020(3)	0.000(3)
Si16	0.133(4)	0.079(2)	0.093(3)	-0.004(3)	-0.016(3)	-0.020(2)
O1	0.154(8)	0.089(6)	0.102(6)	-0.032(6)	-0.003(6)	0.005(5)
O2	0.160(9)	0.096(6)	0.113(7)	0.004(7)	0.006(6)	0.007(5)
O3	0.149(8)	0.083(5)	0.105(6)	0.008(7)	0.006(6)	0.006(5)
C1	0.144(12)	0.086(10)	0.115(10)	-0.009(10)	0.005(9)	0.005(9)
C2	0.196(15)	0.108(11)	0.090(9)	-0.046(12)	-0.013(10)	-0.029(9)
C3	0.098(11)	0.165(13)	0.094(9)	-0.004(10)	-0.009(9)	0.039(9)
C4	0.187(16)	0.09(1)	0.126(12)	-0.002(11)	0.022(12)	0.035(9)
C5	0.101(11)	0.125(11)	0.154(13)	-0.033(11)	0.004(10)	-0.017(10)

C6	0.148(14)	0.094(11)	0.190(16)	0.008(10)	0.036(13)	-0.018(11)
C7	0.189(15)	0.10(1)	0.062(8)	-0.011(11)	-0.012(10)	-0.008(8)
C8	0.133(13)	0.143(12)	0.089(9)	-0.003(11)	0.002(10)	0.002(9)
C9	0.200(16)	0.102(11)	0.083(10)	0.047(11)	0.004(10)	-0.013(8)
C10	0.139(12)	0.140(13)	0.119(12)	0.035(11)	0.056(10)	-0.001(10)
C11	0.100(11)	0.140(12)	0.125(12)	-0.039(10)	0.005(10)	0.025(10)
C12	0.155(13)	0.109(10)	0.083(9)	0.017(11)	-0.018(9)	0.015(9)
C13	0.215(17)	0.081(9)	0.101(10)	-0.016(11)	0.024(12)	0.016(8)
C14	0.28(2)	0.089(11)	0.102(11)	-0.008(12)	0.044(13)	0.033(9)
C15	0.145(14)	0.111(11)	0.135(12)	-0.016(10)	-0.047(12)	0.031(10)
C16	0.163(13)	0.116(11)	0.087(9)	0.023(11)	0.004(9)	0.014(9)
C17	0.091(11)	0.143(12)	0.122(12)	0.023(10)	0.021(10)	-0.024(10)
C18	0.126(13)	0.200(15)	0.077(9)	-0.029(12)	0.008(10)	-0.048(9)
C19	0.166(16)	0.167(16)	0.167(16)	-0.007(15)	0.054(13)	-0.010(14)
C20	0.143(14)	0.170(16)	0.213(19)	-0.040(14)	0.034(14)	0.034(15)
C21	0.191(17)	0.107(11)	0.232(19)	0.050(12)	0.047(15)	0.077(12)
C22	0.34(3)	0.25(2)	0.142(15)	0.01(2)	0.063(18)	0.091(15)
C23	0.116(14)	0.37(3)	0.189(17)	0.016(18)	-0.032(14)	0.10(2)
C25	0.30(3)	0.114(14)	0.25(2)	0.061(17)	0.09(2)	0.023(15)
C26	0.191(17)	0.196(16)	0.106(11)	-0.010(15)	0.030(13)	-0.054(12)
C27	0.185(18)	0.157(16)	0.163(16)	-0.056(14)	0.053(14)	-0.026(13)
C28	0.41(3)	0.181(16)	0.080(11)	0.07(2)	0.043(18)	0.057(11)
C29	0.157(16)	0.26(2)	0.113(13)	0.033(16)	0.060(12)	-0.008(14)
C30	0.38(3)	0.102(12)	0.124(13)	-0.014(16)	-0.019(17)	-0.051(10)
C31	0.146(15)	0.172(16)	0.21(2)	-0.031(14)	0.068(14)	-0.043(15)
C32	0.124(15)	0.154(17)	0.37(3)	-0.057(14)	-0.036(19)	0.035(19)
C33	0.21(2)	0.161(17)	0.28(3)	-0.012(17)	-0.10(2)	0.063(17)
C34	0.111(12)	0.127(12)	0.194(16)	-0.071(11)	-0.021(12)	0.008(12)
C35	0.232(18)	0.052(9)	0.26(2)	0.044(12)	-0.037(16)	-0.026(12)
C36	0.28(2)	0.157(14)	0.116(12)	-0.014(18)	-0.016(16)	-0.048(11)
O4	0.246(14)	0.107(8)	0.133(8)	0.015(9)	-0.014(10)	0.005(7)
O7	0.46(3)	0.28(2)	0.38(3)	-0.11(2)	-0.01(3)	0.02(2)
C38	0.72(6)	0.34(3)	0.32(3)	-0.28(4)	-0.25(3)	0.26(2)
O5	0.239(14)	0.153(10)	0.210(13)	-0.016(12)	0.010(12)	-0.019(10)
O6	0.48(3)	0.33(3)	0.185(16)	0.01(3)	0.05(2)	0.018(16)
C40	0.81(8)	0.32(3)	0.27(3)	-0.28(5)	0.07(4)	0.15(3)
C39	0.37(3)	0.44(3)	0.60(7)	-0.31(3)	-0.06(4)	0.32(4)
C37	0.63(6)	0.12(2)	0.63(7)	0.00(3)	0.35(5)	0.10(3)
C24	0.43(4)	0.076(11)	0.34(3)	0.130(17)	0.01(3)	0.037(15)

Tabelle A15: Atomic parameters of 4.3

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
N1		4e	1		0.7953(4)	0.8455(2)	0.0013(2)	
H1		4e	1		0.740(4)	0.817(2)	0.012(2)	0.005(10)
H2		4e	1		0.837(5)	0.865(3)	0.045(3)	0.029(14)
Ga1		4e	1		0.77616(4)	0.83973(3)	0.20698(3)	
Fe1		4e	1		0.83932(6)	0.74342(4)	0.30727(3)	
O1		4e	1		0.8941(3)	0.87547(18)	0.15426(16)	
O2		4e	1		0.6716(3)	0.80156(19)	0.11275(16)	
O3		4e	1		0.7005(3)	0.93603(17)	0.22699(17)	
O27		4e	1		1.0334(3)	0.8516(2)	0.39028(19)	
O28		4e	1		0.9801(3)	0.6700(2)	0.2094(2)	
C1		4e	1		0.7348(4)	0.9173(3)	-0.0477(3)	
C2		4e	1		0.6765(5)	0.8869(4)	-0.1302(3)	
H2A		4e	1		0.60400	0.85290	-0.12960	0.0430
H2B		4e	1		0.64730	0.93430	-0.16450	0.0430
C3		4e	1		0.7651(5)	0.8373(4)	-0.1640(3)	
H3A		4e	1		0.72280	0.81890	-0.21720	0.0560
H3B		4e	1		0.83560	0.87190	-0.16750	0.0560
C4		4e	1		0.8112(5)	0.7643(3)	-0.1131(3)	
H4A		4e	1		0.86840	0.73310	-0.13620	0.0460
H4B		4e	1		0.74060	0.72840	-0.11270	0.0460
C5		4e	1		0.8767(4)	0.7864(3)	-0.0297(3)	
C6		4e	1		0.8286(5)	0.9845(3)	-0.0454(3)	
H6A		4e	1		0.88400	0.96860	-0.07740	0.0550
H6B		4e	1		0.87630	0.99310	0.00850	0.0550
H6C		4e	1		0.78590	1.03500	-0.06590	0.0550
C7		4e	1		0.6359(4)	0.9483(3)	-0.0098(3)	
H7A		4e	1		0.67390	0.96350	0.04440	0.0430
H7B		4e	1		0.57500	0.90530	-0.01110	0.0430
H7C		4e	1		0.59530	0.99600	-0.03840	0.0430
C8		4e	1		0.8918(6)	0.7123(3)	0.0235(4)	
H8A		4e	1		0.94450	0.67210	0.00700	0.0630
H8B		4e	1		0.81100	0.68810	0.02030	0.0630
H8C		4e	1		0.92960	0.72890	0.07730	0.0630
C9		4e	1		1.0021(4)	0.8248(3)	-0.0224(3)	
H9A		4e	1		1.06090	0.78250	-0.02780	0.0440
H9B		4e	1		1.03040	0.85090	0.02870	0.0440
H9C		4e	1		0.99600	0.86560	-0.06350	0.0440
C10		4e	1		0.9985(4)	0.9129(3)	0.1962(2)	
C11		4e	1		1.1109(4)	0.8719(3)	0.2131(3)	
H11A		4e	1		1.11590	0.81800	0.19470	0.0290
C12		4e	1		1.2156(4)	0.9109(3)	0.2573(3)	
H12A		4e	1		1.29230	0.88320	0.26890	0.0370
C13		4e	1		1.2095(5)	0.9886(4)	0.2842(3)	
H13A		4e	1		1.28160	1.01440	0.31460	0.0430
C14		4e	1		1.0981(5)	1.0296(3)	0.2671(3)	
H14A		4e	1		1.09340	1.08350	0.28570	0.0380
C15		4e	1		0.9937(4)	0.9914(3)	0.2229(3)	
H15A		4e	1		0.91760	1.01980	0.21080	0.0280
C16		4e	1		0.5554(4)	0.7746(3)	0.1060(2)	
C17		4e	1		0.4658(4)	0.8239(3)	0.1234(2)	
H17A		4e	1		0.48530	0.87830	0.14030	0.0250
C18		4e	1		0.3475(4)	0.7941(3)	0.1164(3)	
H18A		4e	1		0.28740	0.82790	0.12970	0.0350
C19		4e	1		0.3172(4)	0.7158(3)	0.0902(3)	
H19A		4e	1		0.23650	0.69550	0.08540	0.0420
C20		4e	1		0.4051(5)	0.6674(3)	0.0712(3)	
H20A		4e	1		0.38440	0.61340	0.05320	0.0400
C21		4e	1		0.5229(4)	0.6959(3)	0.0779(3)	

H21A	4e	1	0.58180	0.66200	0.06340	0.0290
C22	4e	1	0.8021(4)	0.6905(3)	0.4063(3)	
H22A	4e	1	0.86180	0.68420	0.45850	0.0290
C23	4e	1	0.7807(5)	0.6335(3)	0.3453(3)	
H23A	4e	1	0.82230	0.57950	0.34650	0.0350
C24	4e	1	0.6883(5)	0.6659(3)	0.2814(3)	
H24A	4e	1	0.65350	0.63820	0.23030	0.0370
C25	4e	1	0.6517(4)	0.7420(3)	0.3040(3)	
H25A	4e	1	0.58710	0.77830	0.27140	0.0310
C26	4e	1	0.7231(4)	0.7588(3)	0.3810(3)	
H26A	4e	1	0.71710	0.80850	0.41240	0.0300
C27	4e	1	0.9559(4)	0.8102(3)	0.3553(3)	
C28	4e	1	0.9234(4)	0.7005(3)	0.2468(3)	
C29	4e	1	0.6905(4)	0.9560(2)	0.2991(3)	
C30	4e	1	0.5767(5)	0.9519(3)	0.3167(3)	
H30A	4e	1	0.50590	0.93590	0.27760	0.0390
C31	4e	1	0.5662(6)	0.9708(4)	0.3904(3)	
H31A	4e	1	0.48790	0.96700	0.40130	0.0540
C32	4e	1	0.6660(6)	0.9952(3)	0.4486(3)	
H32A	4e	1	0.65770	1.00690	0.49940	0.0510
C33	4e	1	0.7791(6)	1.0022(3)	0.4314(3)	
H33A	4e	1	0.84860	1.02070	0.47030	0.0410
C34	4e	1	0.7914(5)	0.9823(3)	0.3574(3)	
H34A	4e	1	0.86960	0.98660	0.34660	0.0310

Tabelle A16: Anisotropic displacement parameters, in Å² of 4.3

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
N1	0.0205(19)	0.024(2)	0.0170(19)	-0.0064(17)	0.0070(16)	-0.0014(16)
Ga1	0.0149(2)	0.0175(2)	0.0144(2)	-0.00065(19)	0.00601(17)	0.00053(19)
Fe1	0.0194(3)	0.0193(3)	0.0147(3)	-0.0014(2)	0.0034(2)	0.0001(2)
O1	0.0177(15)	0.0262(17)	0.0164(15)	-0.0038(13)	0.0089(12)	-0.0014(12)
O2	0.0172(15)	0.0273(17)	0.0153(15)	-0.0060(13)	0.0052(12)	-0.0024(12)
O3	0.0252(17)	0.0172(15)	0.0190(15)	0.0034(12)	0.0091(13)	-0.0024(12)
O27	0.0249(18)	0.036(2)	0.0274(18)	-0.0068(15)	0.0079(14)	-0.0062(15)
O28	0.045(2)	0.037(2)	0.0252(18)	0.0121(17)	0.0121(16)	-0.0028(15)
C1	0.022(2)	0.028(3)	0.022(2)	-0.0032(19)	0.0037(19)	0.0044(19)
C2	0.026(3)	0.057(4)	0.021(3)	-0.009(2)	-0.001(2)	0.004(2)
C3	0.042(3)	0.079(5)	0.019(3)	-0.011(3)	0.008(2)	-0.008(3)
C4	0.036(3)	0.050(4)	0.034(3)	-0.020(3)	0.018(2)	-0.021(3)
C5	0.029(3)	0.023(2)	0.029(3)	-0.0031(19)	0.019(2)	-0.0057(19)
C6	0.030(3)	0.028(3)	0.052(3)	-0.008(2)	0.010(2)	0.010(2)
C7	0.025(3)	0.025(3)	0.036(3)	0.005(2)	0.007(2)	0.009(2)
C8	0.057(4)	0.025(3)	0.059(4)	0.007(3)	0.042(3)	0.004(3)
C9	0.026(3)	0.032(3)	0.033(3)	0.001(2)	0.013(2)	-0.006(2)
C10	0.020(2)	0.022(2)	0.016(2)	-0.0008(17)	0.0096(17)	0.0025(17)
C11	0.021(2)	0.023(2)	0.030(3)	0.0012(19)	0.0114(19)	0.0043(19)
C12	0.019(2)	0.041(3)	0.032(3)	-0.002(2)	0.006(2)	0.015(2)
C13	0.026(3)	0.055(4)	0.023(3)	-0.014(2)	-0.001(2)	0.001(2)
C14	0.042(3)	0.032(3)	0.029(3)	-0.013(2)	0.024(2)	-0.009(2)
C15	0.021(2)	0.024(2)	0.027(2)	0.0028(18)	0.0115(19)	0.0050(19)
C16	0.018(2)	0.026(2)	0.0084(2)	0.0011(2)	0.0010(2)	0.0053(2)
C17	0.024(2)	0.024(2)	0.015(2)	0.0018(2)	0.0034(2)	0.0024(2)
C18	0.018(2)	0.046(3)	0.022(2)	0.004(2)	0.0032(2)	0.004(2)
C19	0.017(2)	0.049(3)	0.031(3)	-0.011(2)	-0.006(2)	0.014(2)
C20	0.037(3)	0.029(3)	0.026(3)	-0.011(2)	-0.008(2)	0.006(2)
C21	0.028(3)	0.024(2)	0.017(2)	0.0030(2)	0.0018(2)	0.0028(2)
C22	0.024(2)	0.031(3)	0.017(2)	-0.005(2)	0.0055(2)	0.0060(2)
C23	0.036(3)	0.022(2)	0.027(3)	-0.005(2)	0.003(2)	0.0061(2)
C24	0.032(3)	0.036(3)	0.021(2)	-0.016(2)	0.002(2)	0.005(2)
C25	0.014(2)	0.041(3)	0.019(2)	-0.005(2)	-0.0019(2)	0.012(2)

C26	0.023(2)	0.028(3)	0.024(2)	-0.0050(2)	0.0088(2)	0.0049(2)
C27	0.021(2)	0.028(2)	0.019(2)	-0.0011(2)	0.0093(2)	-0.0056(2)
C28	0.031(3)	0.025(2)	0.016(2)	0.001(2)	0.0031(2)	0.0009(2)
C29	0.026(2)	0.0098(2)	0.027(2)	-0.0018(2)	0.0168(2)	0.0018(2)
C30	0.025(3)	0.043(3)	0.032(3)	0.005(2)	0.010(2)	0.007(2)
C31	0.044(3)	0.060(4)	0.042(3)	0.024(3)	0.030(3)	0.014(3)
C32	0.068(4)	0.037(3)	0.030(3)	0.019(3)	0.026(3)	0.003(2)
C33	0.060(4)	0.017(2)	0.024(3)	0.001(2)	0.009(2)	-0.0001(2)
C34	0.033(3)	0.019(2)	0.028(3)	-0.0039(2)	0.014(2)	-0.0014(2)

Publikationsliste

“Synthesis and Structure of Iron and Chromium Carbonyl Complexes with Gallium Halides”

Guang-Ming Li, Gerald Linti*, Tobias Adamczyk, Hans Pritzkow

In Bearbeitung