## Synthese und Charakterisierung neuer Galliumalkoxide und gemischt substituierter Galliumverbindungen

## Dissertation

Zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes

von

Stefanie Becker

Saarbrücken 2008

Tag des Kolloquiums:05.09.2008Dekan:Prof. Dr. U. MüllerBerichterstatter:Prof. Dr. M. VeithProf. Dr. Th. Eicher

Meiner Familie

Herrn Prof. Dr. M. Veith danke ich recht herzlich für die interessante Themenstellung, die stete Gesprächsbereitschaft und seine großzügige Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit. Ich möchte mich recht herzlich bei all denjenigen Menschen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit auf verschiedenste Art und Weise beigetragen haben:

Allen Mitarbeitern des AK Veith und Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, die mich auf verschiedenste Weise bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben, sei an dieser Stelle recht herzlich gedankt.

Herrn Dr. Volker Huch für das Röntgen der Einkristalle und die Hilfe bei der Lösung der Strukturen und seine stete Hilfsbereitschaft und Geduld. Herrn Dr. Michael Zimmer für die Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren und seine Hilfe bei der Interpretation der Spektren. Herrn Armin Kempf für seine Hilfsbereitschaft bei den NMR-Messungen. Frau Helga Feuerhake gilt mein Dank für die Durchführung der CHN-Analysen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Herrn Dr. Peter König, Herrn Dr. Frank Grätz, Frau Dipl. Chem. Lucie Khemtemourian und Frau Dipl. Chem. Hinka Hreleva für das sehr gute Arbeitsklima und ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Weiterhin möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Michael Opsölder für seine Unterstützung bedanken.

Mein Dank gilt auch allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises, im Besonderen Herrn Dr. Thorsten Voigt, Herrn Dr. Markus Burkhart und Herrn Dr. Kroum Valtchev für Ihre Diskussionsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Herrn Dr. Peter König und Dr. Thorsten Voigt möchte ich danken für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Günther Müller und Frau Eveline Altmeyer (Chemikalienausgabe), Frau Iris Wahlster (Sekretariat), Herrn Herrmann Recktenwald und Frau Silvia Beetz (Werkstatt) sowie Herrn Hans Conrad (Glasbläserwerkstatt) sei an dieser Stelle ebenfalls gedankt.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner lieben Familie und meinem Ehemann Ralf Kessler für die unermüdliche Unterstützung und den steten Zuspruch sowie das entgegengebrachte Verständnis. Ohne meine Familie wäre dies alles nicht möglich gewesen.

## Inhaltsverzeichnis

## A. Einleitung

| 1.  | Einführung                              | 1  |
|-----|---|----|
| 1.1 | Allgemeine Einführung                   | 1  |
| 1.2 | Strukturen von Metallalkoxiden          | 3  |
| 1.3 | Synthese von Metallalkoxiden            | 6  |
| 1.4 | Galliumorganyle                         | 8  |
| 1.5 | Einführung von Aminresten am Metallatom | 10 |
| 1.6 | Ziel der Arbeit                         | 11 |

## B. Hauptteil

| 2.      | Synthesen  | 13 |
|---------|--|----|
| 2.1     | Synthese neuer heterometallischer Alkoxide   | 13 |
| 2.1.1   | Allgemeine Einführung  | 13 |
| 2.1.2   | Synthese der heterometallischen Alkoxide [KHGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> 9 und                                   |    |
|         | [NaHGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <u>10</u>   | 14 |
| 2.1.3   | Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <b>9</b>  | 17 |
| 2.1.3.1 | Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [KHGa(OtBu)3]2 9  | 17 |
| 2.1.3.2 | Beschreibung der Molekülstruktur von [KHGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>   | 23 |
| 2.1.4   | Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>10</u>   | 26 |
| 2.1.4.1 | Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [NaHGa(OtBu)3]2 10  | 26 |
| 2.1.4.2 | Beschreibung der Molekülstruktur von [NaHGa(OtBu)3]2 10  | 32 |
| 2.1.5   | Vergleich der Molekülstrukturen von [KHGa(OtBu)3]2 9 und   |    |
|         | [NaHGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <u>10</u>   | 35 |
| 2.1.6   | Versuche zur Synthese heterometallischer Alkoxide der Form   |    |
|         | $M[HGa(OtBu)_3]_2$ mit $M = Mg$ , Zn   | 39 |
| 2.2     | Synthese neuer monomerer heterometallischer Alkoxide der Elemente  |    |
|         | Gallium und Lithium  | 43 |
| 2.2.1   | Allgemeine Einführung  | 43 |
| 2.2.2   | Synthese von $(Et_2O)Li(OtBu)_2Ga(Ph)_2$ <u>36</u> und $(Et_2O)Li(OtBu)_2Ga(tBu)_2$ <u>38</u>                            | 45 |
| 2.2.3   | Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>36</u>   | 47 |
| 2.2.3.1 | Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von (Et <sub>2</sub> O)Li(OtBu) <sub>2</sub> Ga(Ph) <sub>2</sub> <u>36</u>  | 47 |
| 2.2.3.2 | Beschreibung der Molekülstruktur von (Et <sub>2</sub> O)Li(OtBu) <sub>2</sub> Ga(Ph) <sub>2</sub> 36                     | 52 |
| 2.2.4   | Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 38  | 55 |
| 2.2.4.1 | Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von (Et <sub>2</sub> O)Li(OtBu) <sub>2</sub> Ga(tBu) <sub>2</sub> <u>38</u> | 55 |
| 2.2.4.2 | Beschreibung der Molekülstruktur von (Et <sub>2</sub> O)Li(OtBu) <sub>2</sub> Ga(tBu) <sub>2</sub> 38                    | 61 |
| 2.2.5   | Vergleich der Molekülstrukturen von (Et <sub>2</sub> O)Li(OtBu) <sub>2</sub> Ga(Ph) <sub>2</sub> 36 und                  |    |
|         | $(Et_2O)Li(OtBu)_2Ga(tBu)_2$ 38  | 63 |

| 2.3   | Syntheseweg für eine gemischt substituierte Galliumverbindung  | 65  |
|---|--|---|
| 2.3.1   | Allgemeine Einführung  | 65  |
| 2.3.2   | Umsetzung von $[GaH(OtBu)_2]_2 \underline{6}$ mit $H_2NtBu \underline{2}$  | 70  |
| 2.3.2.1   | Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>11</u>   | 71  |
| 2.3.2.1.1   | Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von HGa(OtBu) <sub>3</sub> *H <sub>2</sub> NtBu <u>11</u>   | 71  |
| 2.3.2.1.2   | Beschreibung der Molekülstruktur von GaH(OtBu) <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> NtBu <u>11</u>  | 76  |
| 2.3.3   | Umsetzung von GaCl <sub>3</sub> $\underline{1}$ mit KOtBu $\underline{7}$  | 78  |
| 2.3.3.1   | Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>43</u>   | 79  |
| 2.3.3.1.1   | Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[Cl_2GaOtBu]_2$ <u>43</u>  | 79  |
| 2.3.3.1.2   | Beschreibung der Molekülstruktur von $[Cl_2GaOtBu]_2$ <u>43</u>  | 83  |
| 2.3.4   | Umsetzung von $[Cl_2GaOtBu]_2 \underline{43}$ mit MeLi $\underline{26}$  | 84  |
| 2.3.4.1   | Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>44</u>   | 85  |
| 2.3.4.1.1   | Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [MeGaClOtBu] <sub>2</sub> $\underline{44}$  | 85  |
| 2.3.3.1.2   | Beschreibung der Molekülstruktur von [MeGaClOtBu] <sub>2</sub> $\underline{44}$  | 89  |
| 2.3.5   | Umsetzung von GaCl <sub>3</sub> $\underline{1}$ mit LiNHtBu $\underline{3}$  | 90  |
| 2.3.5.1   | Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>42</u>   | 91  |
| 2.3.5.1.1   | Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[Cl_2GaNHtBu]_2*THF 42$  | 91  |
| 2.3.5.1.2   | Beschreibung der Molekülstruktur von $[Cl_2GaNHtBu]_2*THF 42$  | 96  |
| 2.3.6   | Umsetzung von $[Cl_2GaNHtBu]_2^*$ THF <u>42</u> mit PhLi <u>34</u>   | 97  |
| 2.3.6.1   | Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>45</u>   | 98  |
| 2.3.6.1.1   | Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [PhGa(NHtBu)Cl] <sub>2</sub> <u>45</u>  | 98  |
| 2.3.6.1.2   | Beschreibung der Molekülstruktur von [PhGa(NHtBu)Cl] <sub>2</sub> 45   | 103   |
| 2.3.7   | Die Problematik bei der Einführung eines Stickstoffatoms am Gallium durch  |   |
|   | Wasserstoffeliminierung in Anwesenheit einer Kohlenstoffgruppe   | 104   |
| 2.4   | Synthese einer gemischt substituierten Galliumverbindung   | 106   |
| 2.4.1   | Allgemeine Einführung (kurze Zusammenfassung)  | 106   |
| 2.4.2   | Synthese von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u> und [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u>   | 108   |
| 2.4.2.1   | Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 12  | 111   |
| 24211   | Finkristallstrukturonalyse und Kristalldaten von [Ga(OtBu)(NHtBu)Dh], 12   | 111   |
| 2.7.2.1.1   | Emeristanstrukturanaryse und Kristandaten von $[Oa(Otbu)(INItbu)Fi]_2$ <u>12</u>   | 111   |
| 2.4.2.1.2   | Beschreibung der Molekülstruktur von $[Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]_2$ <u>12</u>   | 111<br>116  |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2  | Beschreibung der Molekülstruktur von $[Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]_2$ <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u>   | 111<br>116<br>118   |
| 2.4.2.1.1<br>2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1  | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub>   | 111<br>116<br>118   |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1  | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u>  | 111<br>116<br>118<br>118  |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1  | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u>   | 111<br>116<br>118<br>118<br>126   |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3  | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u> und   | 111<br>116<br>118<br>118<br>126   |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3  | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u> und<br>[Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u>   | 111<br>116<br>118<br>118<br>126<br>131  |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3  | Beschreibung der Molekülstruktur von $[Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]_2$ <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2$<br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von $[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2$ <u>18</u><br>Vergleich der Molekülstrukturen von $[Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]_2$ <u>12</u> und $[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2$ <u>18</u><br>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung   | 111<br>116<br>118<br>118<br>126<br>131  |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3  | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u> und<br>[Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung<br>Allgemeine Einführung  | 111<br>116<br>118<br>118<br>126<br>131<br>132<br>132                                    |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3<br>2.5<br>2.5.1<br>2.5.2   | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u> und<br>[Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung<br>Allgemeine Einführung<br>Synthese von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u> und   | 111<br>116<br>118<br>118<br>126<br>131<br>132<br>132                                    |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3<br>2.5<br>2.5.1<br>2.5.2   | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u> und<br>[Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung<br>Allgemeine Einführung<br>Synthese von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u> und<br>Bis-(2-Methoxybenzyl- tert, butyl-amino-galliumchlorid) <u>32</u>  | 111<br>116<br>118<br>126<br>131<br>132<br>132   |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3<br>2.5<br>2.5.1<br>2.5.2<br>2.5.3  | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u> und<br>[Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung<br>Allgemeine Einführung<br>Synthese von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u> und<br>Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-amino-galliumchlorid) <u>32</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>28</u>  | 111<br>116<br>118<br>126<br>131<br>132<br>132<br>133<br>135                             |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3<br>2.5<br>2.5.1<br>2.5.2<br>2.5.3<br>2.5.3   | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u> und<br>[Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung<br>Allgemeine Einführung<br>Synthese von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u> und<br>Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-amino-galliumchlorid) <u>32</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>28</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von 2-Methoxybenzyl-gallium-   | 111<br>116<br>118<br>126<br>131<br>132<br>132<br>133<br>135                             |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3<br>2.5<br>2.5.1<br>2.5.2<br>2.5.3<br>2.5.3.1   | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u> und<br>[Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung<br>Allgemeine Einführung<br>Synthese von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u> und<br>Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-amino-galliumchlorid) <u>32</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>28</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von 2-Methoxybenzyl-gallium-<br>dichlorid*1/2 Dioxan <b>28</b>   | 111<br>116<br>118<br>126<br>131<br>132<br>132<br>133<br>135                             |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3<br>2.5<br>2.5.1<br>2.5.2<br>2.5.3<br>2.5.3.1<br>2.5.3.1<br>2.5.3.2                     | Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OfBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub><br><u>18</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u> und<br>[Ga(OPh)(NHPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u><br>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung<br>Allgemeine Einführung<br>Synthese von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u> und<br>Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-amino-galliumchlorid) <u>32</u><br>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>28</u><br>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von 2-Methoxybenzyl-gallium-<br>dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u><br>Beschreibung der Molekülstruktur von 2-Methoxybenzyl-gallium-  | 111<br>116<br>118<br>126<br>131<br>132<br>132<br>133<br>135                             |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3<br>2.5<br>2.5.1<br>2.5.2<br>2.5.3<br>2.5.3.1<br>2.5.3.2                              | <ul> <li>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]<sub>2</sub> <u>12</u></li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]<sub>2</sub> <u>12</u></li> <li>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u></li> <li>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> <u>18</u></li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> <u>18</u></li> <li>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]<sub>2</sub> <u>12</u> und [Ga(OPh)(NHPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> <u>18</u></li> <li>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung Allgemeine Einführung</li> <li>Synthese von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u> und Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-amino-galliumchlorid) <u>32</u></li> <li>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>28</u></li> <li>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u></li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u></li> </ul>   | 111<br>116<br>118<br>118<br>126<br>131<br>132<br>132<br>133<br>135<br>135<br>140        |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3<br>2.5<br>2.5.1<br>2.5.2<br>2.5.3<br>2.5.3<br>2.5.3.1<br>2.5.3.2<br>2.5.4              | <ul> <li>Benkristalistrukturanalyse und Kristalidaten von [Ga(OfBu)(NHtBu)(NHtBu)Fh]2 <u>12</u></li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]2 <u>12</u></li> <li>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u></li> <li>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]2 <u>18</u></li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]2 <u>18</u></li> <li>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]2 <u>12</u> und [Ga(OPh)(NHPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]2 <u>18</u></li> <li>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung</li> <li>Allgemeine Einführung</li> <li>Synthese von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u> und</li> <li>Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-amino-galliumchlorid) <u>32</u></li> <li>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>28</u></li> <li>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u></li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan <u>28</u></li> <li>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>32</u></li> </ul>   | 111<br>116<br>118<br>118<br>126<br>131<br>132<br>132<br>133<br>135<br>135<br>140<br>143 |
| 2.4.2.1.2<br>2.4.2.2<br>2.4.2.2.1<br>2.4.2.2.2<br>2.4.2.2.2<br>2.4.3<br>2.5<br>2.5.1<br>2.5.2<br>2.5.3<br>2.5.3.1<br>2.5.3.2<br>2.5.4<br>2.5.4<br>2.5.4.1 | <ul> <li>Beinkristalistukturanalyse und Kristalidaten von [Ga(OtBu)(NHtBu)/H]2 12</li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]2 12</li> <li>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 18</li> <li>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH2Ph)]2</li> <li>18</li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH2Ph)]2 18</li> <li>Vergleich der Molekülstrukturen von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]2 12 und [Ga(OPh)(NHPh)(CH2Ph)]2 18</li> <li>Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung</li> <li>Allgemeine Einführung</li> <li>Synthese von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan 28 und</li> <li>Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-amino-galliumchlorid) 32</li> <li>Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 28</li> <li>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan 28</li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan 28</li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur der Verbindung 32</li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur der Verbindung 32</li> <li>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan 28</li> <li>Beschreibung der Molekülstruktur der Verbindung 32</li> <li>Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan 28</li> </ul> | 111<br>116<br>118<br>118<br>126<br>131<br>132<br>132<br>133<br>135<br>135<br>140<br>143 |

| 2.5.4.2 | Beschreibung der Molekülstruktur von Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-               |     |
|---------|---|-----|
|         | amino-galliumchlorid) <u>32</u>   | 148 |
| 2.5.5   | Vergleich der Molekülstrukturen von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*                |     |
|         | 1/2 Dioxan <b><u>28</u></b> und Bis-(2-Methoxybenzyl-tert.butyl-amino-galliumchlorid) |     |
|         | <u>32</u>   | 150 |

## C. Zusammenfassung und Ausblick

|      | 0                            |     |
|------|------------------------------|-----|
| 3. 2 | Zusammenfassung und Ausblick | 151 |

## **D.** Experimenteller Teil

| 4.        | Allgemeiner Teil  | 157 |
|-----------|---|-----|
| 4.1       | Synthesen und Charakterisierungen   | 158 |
| 4.1.1     | Darstellung verschiedener Ausgangsverbindungen  | 158 |
| 4.1.1.1   | Synthese von lithiiertem tert. Butylamin <u>3</u>                                     | 158 |
| 4.1.1.2   | Darstellung von $[HGa(OtBu)_2]_2 \underline{6}^{[4]}$                                 | 159 |
| 4.1.2     | Synthesen zu Kapitel 2.1  | 160 |
| 4.1.2.1   | Darstellung von [KGaH(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>9</b>                      | 160 |
| 4.1.2.2   | Darstellung von [NaGaH(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <u>10</u>                    | 161 |
| 4.1.3     | Synthesen zu Kapitel 2.2  | 163 |
| 4.1.3.1   | Darstellung von Li(OtBu) <sub>2</sub> GaPh <sub>2</sub> * Et <sub>2</sub> O <u>36</u> | 163 |
| 4.1.3.2   | Darstellung von Li(OtBu) <sub>2</sub> Ga(tBu) <sub>2</sub> <u>38</u>                  | 164 |
| 4.1.4     | Synthesen zu Kapitel 2.3  | 166 |
| 4.1.4.1   | Darstellung von GaH(OtBu) <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> NtBu <u>11</u>                | 166 |
| 4.1.4.2   | Darstellung von $[Cl_2GaOtBu]_2$ <u>43</u>  | 167 |
| 4.1.4.3   | Darstellung von [MeClGaOtBu] <sub>2</sub> <u>44</u>                                   | 168 |
| 4.1.4.4   | Darstellung von $[Cl_2GaNHtBu]_2 * THF 42$  | 169 |
| 4.1.4.5   | Darstellung von [ClGa(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> 45                                       | 170 |
| 4.1.5     | Synthesen zu Kapitel 2.4  | 172 |
| 4.1.5.1   | Darstellung von [Ga(NHtBu)(OtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u>                            | 172 |
| 4.1.5.1.1 | Darstellung von [PhGaCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> $\underline{13}$                  | 172 |
| 4.1.5.1.2 | Darstellung von [PhGa(OtBu)Cl] <sub>2</sub> <u>14</u>                                 | 173 |
| 4.1.5.1.3 | Darstellung von [Ga(NHtBu)(OtBu)Ph] <sub>2</sub> <u>12</u>                            | 174 |
| 4.1.5.2   | Darstellung [Ga(NHPh)(OPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> <u>18</u>                | 176 |
| 4.1.5.2.1 | Darstellung von $[Cl_2GaCH_2Ph]_2$ <u>19</u>  | 176 |
| 4.1.5.2.2 | Darstellung von ClGa(OPh)(CH <sub>2</sub> Ph) <u>24</u>                               | 177 |
| 4.1.5.2.3 | Darstellung von Ga(NHPh)(OPh)(CH <sub>2</sub> Ph) <u>18</u>                           | 178 |
| 4.1.6     | Synthesen zu Kapitel 2.5  | 179 |
| 4.1.6.1   | Darstellung von 2-Methoxybenzylgalliumchlorid 28 *1/2 Dioxan                          | 179 |
| 4.1.6.2   | Darstellung von Bis-(2- Methoxybenzyl- tertbutylamino- galliumchlorid) 32             | 181 |
|           |   |     |

#### E. Literaturverzeichnis

| 5. | Literaturverzeichnis | 183 |
|----|----------------------|-----|
|    |                      |     |

#### F. Anhang

| 6. | Verzeichnis der Verbindungen | 187 |
|----|------------------------------|-----|
| 7. | fo/fc-Tabellen               | 189 |

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

| Å     | Ångström          |
|-------|-------------------|
| Abb.  | Abbildung         |
| ber.  | berechnet         |
| br    | breit             |
| bzw.  | beziehungsweise   |
| °C    | Grad Celsius      |
| Et    | Ethyl             |
| Ether | Diethylether      |
| g     | Gramm             |
| gef.  | gefunden          |
| Gl.   | Gleichung         |
| i-Pr  | Isopropyl         |
| IR    | Infrarot          |
| m     | Multiplett (NMR)  |
| Μ     | Metall            |
| mg    | Milligramm        |
| Me    | Methyl            |
| ml    | Milliliter        |
| NMR   | Kernresonanz      |
| Ph    | Phenyl            |
| ppm   | Parts per million |
| R     | Organischer Rest  |
| 8     | Singulett (NMR)   |
| t     | Triplett (NMR)    |
| Tab.  | Tabelle           |
| t-Bu  | tertiär-Butyl     |
| THF   | Tetrahydrofuran   |
| z.B.  | Zum Beispiel      |

#### <u>Kurzzusammenfassung</u>

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer heterometallischer Galliumalkoxide. Ausgehend von der Verbindung Bis (di-tert. Butoxygalliumhydrid) [GaH(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> <u>6</u> gelang die Synthese neuer Alkalimetall-Gallium-Alkoxide. Durch die Dimerisierung der Galliumalkoxide wurden Verbindungen erhalten, die sich durch ihre Secocuban-Strukturen auszeichnen.

Im zweiten Teil konnten neue monomere heterometallische Gallium-Alkoxide erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. In den erhaltenen Verbindungen wurde die Dimerisierung der Galliumalkoxide durch Koordination eines Lithiumalkoxids inhibiert.

Auf die Problematik bei der Synthese einer vollständig gemischt substituerten Galliumverbindung wird im dritten Teil dieser Arbeit eingegangen.

Durch die Ergebnisse dieser Versuchsreihe, in der die Zwischenprodukte isoliert und charakterisiert werden konnten, ist es im vierten Teil dieser Arbeit gelungen, zwei vollständig gemischt substituierte Galliumverbindungen zu erhalten.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Erweiterung der Koordinationssphäre eines Galliumatoms. Durch Einführung einer Methoxygruppe und der Wahl des geeigneten Lösungsmittels ist es gelungen, eine Verbindung zu synthetisieren, in der das Galliumatom trigonal-bipyramidal koordiniert vorliegt.

#### **Summary**

The first part of this thesis is adressed to the synthesis and characterisation of new heterometallic gallium alcoxides. Starting from Bis (di-tert. Butoxygalliumhydrid)  $[GaH(OtBu)_2]_2 \underline{6}$ it succeeded to synthesise new alkali metal – gallium alkoxides. Due to the dimerisation of the gallium alkoxides, the new compounds are featured by secocuban structures.

In the second part, new monomer hetero metallic gallium alkoxides were synthesised and characterised successfully. In the received compounds, the dimerisation of the gallium alkoxides could be inhibited by coordination of lithium alkoxide.

The difficulties in the synthesis of a completely mixed substituted gallium compound are described in the third part of this thesis. By the results of these test series, where intermediate products were isolated and characterised, the synthesis and characterisation of two completely mixed substituted gallium compounds succeeded, as described in the fourth part.

The last part of the thesis is about upgrading the coordination sphere of a gallium atom.

Adding a methoxy group and using an adapted solvent led to a result, in which the gallium atom shows a trigonal bipyramidal coordination.

### 1. Einführung

#### 1.1 Allgemeine Einführung

Die Verbindungsklasse der Metallalkoxide wurde in den letzten Jahrzehnten sehr intensiv untersucht und charakterisiert. Heute ist daher bereits eine große Anzahl an Metallalkoxiden bekannt. <sup>[36,74]</sup> Ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der anorganischen und organischen Chemie machen sie besonders wertvoll. <sup>[1-3]</sup>

Eine wichtige Aufgabe ist heute u. a., aus der Gruppe der Metallalkoxide maßgeschneiderte Precursoren für das MOCVD-Verfahren zu finden oder zu entwickeln. Precursoren sind Verbindungen, "deren Moleküle die materialkonstruierenden chemischen Strukturelemente entweder vollständig oder teilweise enthalten" <sup>[70]</sup>, d.h. sie enthalten Elemente der gewünschten Oxidschicht bereits in dem gewünschten stöchiometrischen Verhältnis oder sogar bereits verknüpfte Elemente, so dass kleinste Einheiten der Struktur vorgegeben werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit der Entwicklung neuer gemischt substituierten Galliumalkoxiden. Dabei wurde zum Teil auf das etablierte System von S. Faber <sup>[4]</sup> zurückgegriffen. Ausgehend von der bereits bekannten Verbindung [GaH(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> <u>6</u> und dem Wissen um ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften konnte so eine Vielzahl neuer Verbindungen entstehen.



**Gl. 1** Darstellung der Verbindung <u>6</u> nach Faber<sup>[4]</sup>

In dem Gallan lassen sich die Wasserstoffatome sukzessive durch Substitution gegen geeignete Alkoxy-Liganden austauschen, so dass Verbindungen mit obiger Struktureinheit entstehen (Gl. 1).

Einige wichtige grundlegende Struktur- und Syntheseprinzipien der Metallalkoxide sollen in den nachfolgenden Kapiteln näher erörtert werden.

Ferner beschäftigt sich diese Arbeit mit der Darstellung vollständig gemischt substituierter Galliumverbindungen auch im Hinblick auf evtl. spektroskopisch messbare Chiralität (Abb.1).



Abb. 1Das Metallatom soll direkt von einem Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und<br/>einem Kohlenstoffatom umgeben werden

In den folgenden Kapiteln wird daher auf allgemeine Synthesemöglichkeiten und Reaktionen für Alkyl-, Aryl- und Amidreste am Gallium eingegangen, da diese für die Darstellung der gemischt substituierten Galliumverbindungen von grundlegendem Interesse sind.

#### 1.2 Strukturen von Metallalkoxiden

Die kovalente Bindung zwischen dem Metallatom und dem Sauerstoffatom zeigt eine gewisse Polarität, deren Grad abhängig ist von der Differenz der Elektronegativitäten (Abb. 2).

Abb. 2 Polarisierung der Metall-Sauerstoff-Bindung

Der Grad der Polarität der Bindung ist proportional der steigenden Elektronegativitätsdifferenz. Auch der sterische Anspruch des Alkoholatsubstituenten kann einen großen Einfluss auf die Polarität der Bindung haben. Die Alkylgruppen haben zudem auf das elektronegative Element (Sauerstoff) eine elektronenschiebende Wirkung und erhöhen dadurch gleichzeitig die Basizität des Sauerstoffatoms (+I-Effekt).<sup>[65]</sup> Die Strukturen der Metallalkoxide sind daher geprägt durch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen. Das Sauerstoffatom ist aufgrund seiner einsamen Elektronenpaare eine Lewis-Base. Dementsprechend stellt das Metallatom eine Lewis-Säure dar. Da das Sauerstoffatom in der Lage ist, unter Ausbildung vom u-Alkoxobrücken, auch mehrere Metallatome gleichzeitig zu koordinieren, erreicht das Metallzentrum durch Oligomerisierung Edelgaskonfiguration und somit seine bevorzugte Koordinationssphäre. Dabei kann der Grad der Oligomerisierung durch die Wahl des organischen Restes R entscheidend beeinflusst werden. Durch die Wahl großer, sperriger Reste R bleibt der Assoziationsgrad gering.

In den Metallalkoxiden findet man terminale Alkoxidreste M-OR,  $\mu^2$ -Alkoxobrücken zwischen zwei Metallzentren und  $\mu^3$ -Alkoxobrücken zwischen drei Metallzentren als charakteristische Baueinheiten (Abb. 3).<sup>[5]</sup>



Abb. 3 Terminale Alkoxidreste,  $\mu^2$ -Alkoxobrücken zwischen zwei Metallzentren und  $\mu^3$ -Alkoxobrücken zwischen drei Metallzentren

Dementsprechend ist eine Vielzahl an Strukturen möglich. Man findet beispielsweise Vierringe durch Ausbildung zweier  $\mu^2$ -Alkoxobrücken, trigonale Bipyramiden durch Ausbildung dreier  $\mu^2$ -Alkoxobrücken, oder auch noch größere Strukturen durch Kombination der Baueinheiten.

So erhält man beispielsweise durch Verknüpfung von Vierringen über  $\mu^3$ -Alkoxobrücken ein Kuban, wie es in den tetrameren Alkalimetall-tert-butanolaten mit Ausnahme des Natriums, das Strukturen mit nonameren oder hexameren Einheiten bildet, auftritt (Abb. 4).



Abb 4  $\mu^2$ -Alkoxobrücken zwischen zwei Metallzentren,  $\mu^3$ -Alkoxobrücken zwischen drei Metallzentren, tetramere Struktur der Alkalimetall-tert-butanolate

Die Metallzentren beeinflussen dabei die entstehende Struktur. Das Vermögen, Alkoxo-Brücken zu bilden, wird bestimmt durch die Stärke der Lewis-Acidität und Größe des Metallatoms bzw. durch seine Koordinationszahl. Im Allgemeinen können Metallatome zwei bis drei Alkoxo-Brücken ausbilden. Auch die Abschirmung durch sterisch anspruchsvolle Gruppen R an dem Sauerstoffatom in der Alkoxo-Brücke spielt eine wichtige Rolle. Terminale Alkoxidreste findet man je nach Absättigung der Koordinationssphäre des Metalls. Ein ausgewähltes Beispiel hierfür ist in Abb. 5 dargestellt, das dimere Gallium-tert-butanolat.



Abb. 5 Struktur des Gallium-tert-butanolats

Gemischt substituierte Alkoxide, die neben den Alkoxiresten auch andere Reste am Metallatom tragen, gewinnen in der neueren Forschung zunehmend an Bedeutung.. Halogenid-, Alkyl- bzw. Aryl- und sogar Hydridreste, wie beispielsweise in den Arbeiten von S. Faber<sup>[4]</sup>, machen es möglich, maßgeschneiderte Precursoren für die MOCVD zu entwickeln (Abb. 6).



Abb. 6 Struktur des Bis (di-tert. Butoxygalliumhydrid) <u>6</u>

Die Ausbildung der Alkoxo-Brücken macht sich auch in den Bindungslängen bemerkbar. Die Bindungslängen der Ga- $\mu^2$ -O-Bindungen sind in der obigen Verbindung <u>6</u> mit ca. 1,919 Å deutlich länger als die terminalen Ga- $\mu$ -O-Bindungen mit ca. 1,790 Å. Der Abstand Ga-H beträgt 1,53(7) Å.<sup>[4]</sup> Er kann je nach Umgebung zwischen 1,36 Å bis 1,87 Å differieren. <sup>[6,7]</sup>

Neben der Variation der Reste in homometallischen Alkoxiden gibt es auch die Möglichkeit, Verbindungen mit zwei oder drei unterschiedlichen Metallzentren darzustellen. In diesen heterometallischen Alkoxiden kann der Sauerstoff verschiedene Metalle verbrücken. Zusätzlich zu den bisher bekannten Strukturtypen ergeben sich hieraus wieder unzählige neue Möglichkeiten, wie z. B. spiroverknüpfte Vierringe (Abb.7).



**Abb. 7** Struktur des Magnesium-tert-butoxy-gallats<sup>[22]</sup>

#### **1.3 Synthese von Metallalkoxiden**

#### a) Synthese homometallischer Alkoxide

Prinzipiell werden heute drei mögliche Synthesemöglichkeiten zur Darstellung homometallischer Alkoxide verwendet.<sup>[8]</sup>

1. Das Metall reagiert direkt mit Alkoholen zu einem Alkoxid (Gl. 2):

 $M + n ROH \longrightarrow M(OR)_n + n/2 H_2$ 

Gl. 2 Umsetzung von Metallen mit Alkoholen

Bei dieser Reaktion spielt zum einen die Säurestärke des Alkohols und zum anderen das eingesetzte Metall eine Rolle. Denn: Ist das eingesetzte Metall nur wenig elektropositiv, wie es z.B. beim Aluminium der Fall ist, so wird keine direkte Reaktion zwischen dem Metall und dem Alkohol beobachtet. Auch die passivierende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht verhindert in diesem Fall eine Reaktion. Erst durch Zusatz von Jod oder Quecksilber erfolgt die Reaktion aufgrund der Zerstörung der Oxid-Schicht und Aktivierung des Metalls.

#### 2. Darstellung von Alkoxiden mit Hilfe von Substitutionsreaktionen (Gl. 3):

$$MH_n + n ROH \longrightarrow M(OR)_n + n H_2$$

Gl. 3 Alkoholyse von Metallhydriden

Anstelle von Metallhydriden können auch Metallamide mit Alkoholen umgesetzt werden. Eine Alkoholyse erfolgt hierbei bei Verbindungen, in denen das Metall an einen sehr starken basischen Rest (z.B. Amid- oder Hydridrest) gebunden ist, nach dem HSAB-Prinzip. (Umsetzung des "harten" basischen Hydrids mit dem "harten" sauren Proton des Alkohols bzw. des "weichen" basischen Hydroxidrestes mit dem "weichen" sauren Metallatom.

Die Begriffe "hart" und "weich" beziehen sich hierbei auf das Verhältnis Ladung zu Radius: Kleiner Radius und hohe Ladung = "hart", großer Radius und nicht sehr hohe Ladung = "weich") 3. Darstellung von Alkoxiden durch Salzeliminierungsreaktionen (Gl.4):

$$MCl_n + n NaOR \longrightarrow M(OR)_n + n NaCl$$

Gl. 4 Umsetzung von Metallhalogeniden mit Alkoholaten

Bei einer Salzeliminierung wird aufgrund der Bildung des in organischen Lösungsmitteln schwerlöslichen Alkalihalogenids ein Halogenid durch ein Alkoholat ersetzt (Gl. 4).

#### b) Synthese heterometallischer Alkoxide

Für die Darstellung heterometallischer Alkoxide werden vor allem folgende Synthesemöglichkeiten verwendet: <sup>[8]</sup>

1) Synthese unter Ausnutzung von Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen (Gl. 5):

 $n M(OR)_x + m M'(OR)_y \longrightarrow M_n M'_m(OR)_{(nx+my)}$ 

Gl. 5 Umsetzung zweier homometallischer Alkoxide zu einem Doppelalkoxid

Das Doppelalkoxid entsteht aufgrund von Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen aus zwei homometallischen Alkoxiden.

2) Synthese von Alkoxiden über Salzeliminierungsreaktionen (Gl. 6):

 $n M(OR)_m M' + M'' X_n \longrightarrow M_n(OR)_{nm} M'' + n M' X$ 

Gl. 6 Metallaustauschreaktion bei heterometallischen Alkoxiden

In einem gemäß Gl. 6 dargestellten Alkalimetall-Doppelalkoxid kann das Alkalimetall gegen ein anderes Metall ausgetauscht werden.

#### **1.4 Galliumorganyle**

Die Organometallchemie des  $Ga^{III}$  ähnelt in vielem der des Aluminiums. Jedoch ist die Neigung zur Dimerisierung bei den Organylen  $GaR_3$  nicht so groß. Auch die Lewis-Aciditäten dieser Verbindungen sind wesentlich geringer als die der Aluminium-Analogen.<sup>[9]</sup> Für die Darstellung der Verbindungen  $GaR_3$  sowie gemischter Spezies  $R_nGaX_{3-n}$  werden Standardmethoden der Organometallchemie angewendet:

1.) Transmetallierung (Metall + Metallorganyl)

$$2 M + 3 Me_2Hg \longrightarrow 2 Me_3M + 3 Hg$$

Gl. 7 Transmetallierung

- 2.) Metathese (Metallorganyl + Metallhalogenid)
  - Grignard-Reaktion

$$GaBr_3 + 3 MeMgBr \xrightarrow{Et_2O} Me_3Ga * OEt_2 + 3 MgBr_2$$

#### Gl. 8 Grignard-Reaktion

Bemerkung: Durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge 1,4-Dioxan kann durch Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichts das MgBr<sub>2</sub> als ein in Diethylether schwerlösliches Addukt durch Filtration abgetrennt werden.

- Salzeliminierungsreaktion

 $GaCl_3 + 2 MeLi \longrightarrow Me_2GaCl + 2 LiCl$ 

Gl. 9 Salzeliminierungsreaktion

3.) Hydrometallierung (Metallhydrid + Alken)

 $Et_2GaH + CH_2 = CH - CH_3 \longrightarrow Et_2(n-Pr)Ga$ 

Gl. 10 Hydrometallierung

Die binären Organyle R<sub>3</sub>Ga sind in Lösung und Gasphase monomer und stark oxidationsempfindlich.

Die Oktettlücke am Gallium kann sowohl durch Komplexbildung (Gl. 11) als auch durch Selbstassoziation (Abb. 8) geschlossen werden.

 $Me_2GaCl + 2 NH_3 \longrightarrow [Me_2Ga(NH_3)_2]^+Cl^-$ 

Gl. 11 Beispiel für eine Komplexbildungsreaktion



Abb. 8 Dimerisierung aufgrund der besonders hohen Brückenbildungstendenz der Alkinylgruppen (Zweielektronen-Dreizentren-Bindung)

#### **1.5 Einführung von Aminresten am Metallatom**

Die Einführung einer Aminogruppe verläuft analog zu den Synthesemöglichkeiten der Alkoxide. Prinzipiell gibt es hier zwei Möglichkeiten der Einführung:

1.) Einführung des Aminrestes durch eine Substitutionsreaktion (Gl. 12)

 $MH_n + n NH_2R \longrightarrow M(NHR)_n + n H_2$ 

Gl. 12 Aminolyse von Metallhydriden

2.) Einführung des Aminrestes über eine Salzeliminierungsreaktion (Gl. 13)

 $MCl_n + n LiNHR \longrightarrow M(NHR)_n + n LiCl$ 

Gl. 13 Umsetzung von Metallhalogeniden mit Metallamiden

Die Synthese heterometallischer Verbindungen kann analog zu den in Kapitel 1.3 angegebenen Wegen durchgeführt werden, jedoch spielen hier die lewis-basischen Eigenschaften der jeweiligen Aminreste eine wesentliche Rolle bei der Umsetzung.

#### 1.6 Ziel der Arbeit

Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Synthese neuer Spezies aus vier verschiedenen Verbindungsklassen.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer heterometallischer Alkoxide; wobei neben dem Element Gallium zunächst auf die Alkalimetalle und anschließend auf Magnesium und Zink zurück gegriffen wird. Die verbrückenden Strukturelemente werden ausschließlich von tert. Butoxygruppen dargestellt. Zusätzlich sollte in den gewünschten Verbindungen als weiteres funktionales Merkmal ein hydridischer Wasserstoff enthalten sein (Abb. 9).



Abb. 9 Darstellung des gewünschten Strukturelements

Im zweiten Teil der Arbeit werden neue monomere heterometallische Alkoxide der Elemente Gallium und Lithium dargestellt. Auch hier werden die µ-Brücken von tert. Butoxygruppen gebildet. Die Koordinationssphären der Galliumatome werden dabei durch unterschiedliche Alkylreste gesättigt, wodurch es zur gewünschten Monomerisierung kommt (Abb. 10).



Abb. 10 Darstellung des gewünschten Strukturelements

Der dritte Teil der Arbeit zeigt den Weg über verschiedene Synthesemöglichkeiten hin zu einer Verbindung, die geprägt ist durch die direkte Koordinationsumgebung des Galliumatoms. Die Substituenten am Gallium sollen aus einer Kohlenstoff- (Aryl- oder Alkylgruppe), einer Stickstoff- (tert. Butylamingruppe) und einer Sauerstoffgruppe (tert. Butoxygruppe) bestehen, so dass ein chirales Molekül entsteht. Dabei sollte ein Wasserstoffatom an der Stickstoffgruppe als reaktives Zentrum erhalten bleiben. Im Laufe der Synthese ist es daher auch notwendig das Donorverhalten der Substituenten und ihr Verhalten bei Zweitsubstitutionen zu untersuchen.



Abb. 11 Darstellung des erhaltenen Strukturelements

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung einer fünffach koordinierten chiralen Galliumverbindung. Hier soll zusätzlich zu den drei "direkten" Substituenten und dem verbrückenden Substituenten noch eine Koordination durch eine Methoxygruppe an einem der Substituenten hinzukommen (Abb. 12).



Abb. 12 Schematische Darstellung des gewünschten Strukturelements

Die Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen erfolgt mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse sowie über NMR- und IR-Spektroskopie und CHN-Analysen.

#### 2. Synthesen

#### 2.1. Synthese neuer heterometallischer Alkoxide

#### 2.1.1 Allgemeine Einführung

Bereits in früheren Arbeiten wurde die Existenz der Verbindungen [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **9** und [NaHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **10** postuliert. <sup>[10]</sup> Eine detailliert beschriebene Synthese sowie ein struktureller Nachweis der Strukturen durch Röntgenstrukturanalyse konnte jedoch erst vor kurzem durch G. Linti et al.<sup>[11]</sup> für die Verbindung **9** erstellt werden. Ausgehend von Subhalogeniden des Galliums war das Ziel, höhere metallreiche Cluster des Galliums zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren, die durch sperrige Silylgruppen stabilisiert sind.<sup>[12-15]</sup> Bei dem Versuch der Herstellung einer Vergleichsverbindung **9** als ein Disproportionierungsprodukt neben elementarem Gallium (Gl. 14). Die Herkunft des hydridischen Wasserstoffatoms vermutet Linti et al. in der Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel durch radikalische Zwischenstufen bei der Disproportionierung. Damit handelt es sich bei der Verbindung [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **9** offensichtlich um ein Zufallsprodukt.

| "GaI"     | + | KOtBu    | Toluol<br>- Ga | [KHGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> |
|-----------|---|----------|----------------|---|
| <u>51</u> |   | <u>7</u> |                | <u>9</u>                                |

Gl. 14 Darstellung der Verbindung <u>9</u> nach Linti et al. <sup>[11]</sup>

Eine gezielte Synthese für die Verbindungen [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{9}$  und [NaHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{10}$  war ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit.

# 2.1.2 Synthese der heterometallischen Alkoxide $[KHGa(OtBu)_3]_2 \ \underline{9}$ und $[NaHGa(OtBu)_3]_2 \ \underline{10}$

Um die Entstehung des hydridischen Wasserstoffatoms am Gallium nicht dem Zufall zu überlassen, wurde für die Darstellung auf die bereits bekannte Verbindung [HGa(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{6}$ <sup>[4]</sup> zurückgegriffen. Verbindung  $\underline{6}$  wurde nach Gl. 15 frisch in etherischer Lösung hergestellt.

| (1) | $GaCl_3 + 4 LiH \longrightarrow \frac{1}{1} \qquad \frac{15}{15}$ | LiGaH <sub>4</sub> + 3 LiCl<br><u>39</u> <u>16</u> |                                 |
|-----|---|--|---------------------------------|
| (2) | $3 \operatorname{LiGaH}_4 + \operatorname{GaCl}_3 - \frac{39}{1}$ | $  4 \text{ GaH}_3 + 3 \text{ LiCl} $              |                                 |
| (3) | $4 \text{ GaH}_3 + 8 \text{ HOtBu} - \frac{40}{17}$               | $ 2 [HGa(OtBu)_2]_2 + \underline{6} $              | - 8 H <sub>2</sub><br><u>41</u> |

**Gl. 15** Darstellung der Verbindung <u>6</u> nach Faber<sup>[4]</sup>

Ausgehend von Galliumchlorid <u>1</u> wird bei 0°C unter Eiskühlung durch Umsetzung mit Lithiumhydrid <u>15</u> Lithiumgallanat <u>39</u> erhalten. Nach Abtrennung des entstandenen Lithiumchlorids <u>16</u>, wird dieses erneut mit Galliumchlorid <u>1</u> im Verhältnis 3:1 umgesetzt. Man erhält in situ das Gallan "GaH<sub>3</sub>" <u>40</u>, das sofort mit der entsprechende Menge an tert. Butanol <u>17</u> zur Weiterreaktion gebracht wird. Unter Wasserstoffabspaltung entsteht so in der Lösung die Verbindung [HGa(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> <u>6</u>, welche nach Isolation aus der Lösung durch Sublimation gereinigt wird. Das gereinigte Produkt zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Singulett-Signale bei 1,35 ppm (33%) und 1,36 ppm (66%), sowie bei 1,40 ppm (66%) und 1,42 ppm (33%) für die beiden tert. Butoxygruppen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum lassen sich bei 31,93 ppm, 32,04 ppm und 34,30 ppm die Signale für die Methylgruppen C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und bei 71,33 ppm, 71,37 ppm und 76,32 ppm die Signale für die quartären Kohlenstoffatome **C**(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> finden.

Tropft man nun bei Raumtemperatur eine etherische Lösung der Verbindung [HGa(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{6}$  zu einer gerührten Lösung von KOtBu  $\underline{7}$  bzw. NaOtBu  $\underline{8}$  in Diethylether, erwärmt sich die Reaktionsmischung und es entsteht ein weißer Niederschlag (Gl. 16). Nach Abkühlen der Lösung und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kann der gebildete Niederschlag im Vakuum über Sublimation gereinigt werden.

| [HGa(OtBu)2]2                                      | + 2 KOtBu →                           | • 2 KHGa(OtBu) <sub>3</sub>             |
|--|---------------------------------------|---|
| <u>6</u>   | <u>7</u>                              | <u>9</u>                                |
| [HGa(OtBu) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub><br><u>6</u> | + 2 NaOtBu $\longrightarrow$ <u>8</u> | 2 NaHGa(OtBu) <sub>3</sub><br><u>10</u> |

**Gl. 16:** Darstellung von  $[KHGa(OtBu)_3]_2$  **<u>9</u>** und  $[NaHGa(OtBu)_3]_2$  <u>**10**</u> (vereinfachte Darstellung als Monomer in Lösung)

Durch Umkristallisation in THF konnten Einkristalle gewonnen werden, wodurch die Strukturen von  $\underline{9}$  und  $\underline{10}$  mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten. Die Verbindungen kristallisieren beide in rechteckigen Plättchen, die sich als relativ luftstabil erwiesen haben. Die Kristalldaten der Verbindungen  $\underline{9}$  und  $\underline{10}$  sind in den nachfolgenden Kapiteln aufgeführt.

Die Kernresonanzspektren der Kristalle zeigen bereits einen strukturellen Unterschied der beiden Verbindungen.

Man findet im<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Kalium-Verbindung  $\underline{9}$  ein großes Signal bei 1,08 ppm, welches nach Integration zwei tert. Butoxygruppen entspricht, und ein etwas kleineres Signal bei 0,95 ppm, welches einer tert. Butoxygruppe entspricht. Sie erhält somit eine herausragende statische Position im Molekül.

In dem Spektrum der Natrium-Verbindung <u>10</u> gibt es nur ein großes Signal bei 0,95 ppm, welches für alle drei tert. Butoxygruppen steht. Hieraus lässt sich schon die Ähnlichkeit der drei tert. Butoxygruppen erkennen. In dieser Verbindung gibt es keine herausragende Position für eine der drei tert. Butoxygruppen. Entweder existiert sie in diesem Fall nicht oder sie wird vermutlich durch intramolekulare Dynamik kompensiert.

Das gleiche Phänomen spiegelt sich auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wieder. Während die Kalium-Verbindung <u>9</u> hier insgesamt vier Signale zeigt, findet man im Spektrum der Natrium-Verbindung <u>10</u> lediglich zwei Signale.

Verbindung <u>9</u> zeigt bei 30,43 ppm das Signal für eine tert. Butoxygruppe und bei 34,05 ppm das Signal für die beiden anderen tert. Butoxygruppen. Ebenso findet man zwei Signale für die quartären Kohlenstoffatome: bei 47,34 ppm das Signal für ein quartäres Kohlenstoffatom und bei 55,23 ppm das Signal für die beiden anderen.

Das Spektrum der Verbindung <u>10</u> hingegen besitzt ein Signal bei 34,06 ppm, welches den drei Methylsubstituenten der tert. Butoxygruppen entspricht, und ein Signal bei einer Verschiebung von 69,98 ppm, das für die drei quartären Kohlenstoffatome steht.

In den Infrarot-Spektren der Verbindungen lässt sich in beiden Fällen der hydridische Wasserstoff am Gallium nachweisen. Die Ga-H-Valenzschwingung für die Verbindung <u>9</u> liegt bei 1967 cm<sup>-1</sup>, für Verbindung <u>10</u> findet sich die Bande bei 1914 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.1.3 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 9

#### 2.1.3.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 9

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>9</u> wurden aus einer THF-Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die zentrosymmetrische Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome sowie die Hydridliganden am Galliumatom der Verbindung [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> <u>9</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der tert. Butoxygruppen und des eingebundenen THF-Moleküls liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 4,88 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>9</u>.

#### Tab. 1Kristall- und Strukturdaten von [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 9

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener θ-Bereich            | 2.98 - 23.92°                              |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-11 \le h \le 11$                         |
|                                 | $-12 \le k \le 12$                         |
|                                 | $-12 \le 1 \le 12$                         |
| Gemessene Reflexe               | 6935                                       |
| Unabhängige Reflexe             | 3244 [R(int) = 0.0441]                     |

#### Kristalldaten

| Summenformel              | C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> Ga K O <sub>4</sub> |                              |
|---------------------------|---|------------------------------|
| Formelmasse               | 400.26 g/mol  |                              |
| Kristallsystem            | triklin   |                              |
| Raumgruppe                | P-1   |                              |
| Elementarzellparameter    | a = 10.361(2)  Å                                    | $\alpha = 101.01(3)^{\circ}$ |
|                           | b = 11.098(2)  Å                                    | $\beta = 114.62(3)^{\circ}$  |
|                           | c = 11.437(2)  Å                                    | $\gamma = 96.67(3)^{\circ}$  |
| Zellvolumen               | 1145.0(4) Å <sup>3</sup>                            |                              |
| Formeleinheiten pro Zelle | 2   |                              |
| Dichte (berechnet)        | 1.161 Mg/m <sup>3</sup>                             |                              |
| Absorptionskoeffizient    | 1.395 mm <sup>-1</sup>                              |                              |
| F(000)                    | 426   |                              |
| Kristallgröße             | 0.40 x 0.38 x 0.26 mm <sup>3</sup>                  |                              |

#### Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 239   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.068                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0488, wR_2 = 0.1403$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0610$ , $wR_2 = 0.1475$            |
| Restelektronendichte                  | 0.388 und -0.476 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 2Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]2 9[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter(Å \* 10<sup>3</sup>) für 9. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|        | Х        | У        | Ζ        | U(eq)   |
|--------|----------|----------|----------|---------|
| Ga(1)  | 3210(1)  | 3834(1)  | 2047(1)  | 69(1)   |
| K(1)   | 3594(1)  | 5999(1)  | 4993(1)  | 72(1)   |
| O(1)   | 4628(3)  | 5281(2)  | 3181(3)  | 69(1)   |
| O(2)   | 2014(3)  | 4011(3)  | 2877(3)  | 74(1)   |
| O(3)   | 4224(4)  | 2633(3)  | 2634(4)  | 95(1)   |
| C(1)   | 5347(4)  | 6157(4)  | 2764(5)  | 74(1)   |
| C(2)   | 6198(7)  | 7287(5)  | 3974(6)  | 115(2)  |
| C(3)   | 6377(8)  | 5560(7)  | 2314(9)  | 132(3)  |
| C(4)   | 4281(7)  | 6568(7)  | 1643(7)  | 129(2)  |
| C(5)   | 511(4)   | 3470(4)  | 2348(5)  | 82(1)   |
| C(6)   | 24(6)    | 3948(7)  | 3406(7)  | 137(3)  |
| C(7)   | 326(8)   | 2058(7)  | 2130(12) | 186(5)  |
| C(8)   | -361(8)  | 3833(13) | 1131(10) | 214(6)  |
| C(9)   | 4323(6)  | 1530(5)  | 1866(7)  | 108(2)  |
| C(10)  | 2952(10) | 830(9)   | 738(11)  | 266(8)  |
| C(11)  | 5553(12) | 1814(9)  | 1558(14) | 241(7)  |
| C(12)  | 4683(18) | 684(8)   | 2822(14) | 276(8)  |
| O(4)   | 1736(7)  | 7630(5)  | 4125(6)  | 137(2)  |
| C(13A) | 1080(40) | 8500(30) | 4670(40) | 201(17) |
| C(13B) | 470(40)  | 7890(30) | 4170(40) | 190(17) |
| C(14A) | 230(40)  | 8970(30) | 3655(19) | 143(10) |
| C(14B) | -260(30) | 8300(50) | 2820(60) | 234(19) |
| C(15A) | 510(40)  | 8390(30) | 2360(20) | 141(9)  |
| C(15B) | 870(60)  | 9110(50) | 3060(80) | 280(20) |
| C(16A) | 1370(50) | 7680(30) | 2790(30) | 220(20) |
| C(16B) | 1950(40) | 8260(50) | 3310(50) | 250(20) |

| Bindung      | Bindungslänge [Å] | Bindung       | Bindungslänge [Å] |
|--------------|-------------------|---------------|-------------------|
| Ga(1)-O(3)   | 1.847(3)          | O(4)-C(13B)   | 1.40(3)           |
| Ga(1)-O(2)   | 1.855(3)          | O(4)-C(13A)   | 1.44(2)           |
| Ga(1)-O(1)   | 1.868(3)          | C(1)-C(4)     | 1.494(7)          |
| Ga(1)-K(1)#1 | 3.5694(2)         | C(1)-C(3)     | 1.528(7)          |
| Ga(1)-K(1)   | 3.5859(2)         | C(1)-C(2)     | 1.526(7)          |
| K(1)-O(2)    | 2.688(3)          | C(5)-C(8)     | 1.472(9)          |
| K(1)-O(3)#1  | 2.701(4)          | C(5)-C(7)     | 1.514(9)          |
| K(1)-O(1)    | 2.737(3)          | C(5)-C(6)     | 1.526(8)          |
| K(1)-O(4)    | 2.806(4)          | C(9)-C(10)    | 1.456(9)          |
| K(1)-O(1)#1  | 2.883(3)          | C(9)-C(11)    | 1.473(1)          |
| K(1)-Ga(1)#1 | 3.5694(2)         | C(9)-C(12)    | 1.533(1)          |
| K(1)-K(1)#1  | 3.858(2)          | C(13A)-C(14A) | 1.37(4)           |
| O(1)-C(1)    | 1.426(5)          | C(13B)-C(14B) | 1.59(5)           |
| O(2)-C(5)    | 1.418(5)          | C(14A)-C(15A) | 1.65(3)           |
| O(3)-C(9)    | 1.405(5)          | C(14B)-C(15B) | 1.28(5)           |
| O(4)-C(16A)  | 1.43(3)           | C(15A)-C(16A) | 1.27(5)           |
| O(4)-C(16B)  | 1.34(3)           | C(15B)-C(16B) | 1.52(5)           |

## Tab. 3Bindungslängen [Å] in [KHGa(OtBu)\_3]\_2 9

## Tab. 4Bindungswinkel [°] in [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 9

| Bindung            | Winkel [°] | Bindung              | Winkel [°] |
|--------------------|------------|----------------------|------------|
| O(3)-Ga(1)-O(2)    | 106.86(2)  | O(4)-C(16B)-C(15B)   | 105(2)     |
| O(3)-Ga(1)-O(1)    | 99.16(1)   | O(4)-K(1)-K(1)#1     | 156.89(1)  |
| O(2)-Ga(1)-O(1)    | 95.36(1)   | C(1)-O(1)-Ga(1)      | 125.0(3)   |
| O(3)-Ga(1)-O(1)    | 99.16(1)   | Ga(1)-O(3)-K(1)#1    | 101.76(1)  |
| K(1)#1-Ga(1)-K(1)  | 65.26(4)   | O(1)-C(1)-C(4)       | 111.4(4)   |
| O(2)-K(1)-O(3)#1   | 158.89(1)  | O(1)-C(1)-C(3)       | 109.9(4)   |
| O(2)-K(1)-O(1)     | 60.99(8)   | C(4)-C(1)-C(3)       | 109.1(6)   |
| O(3)#1-K(1)-O(1)   | 110.88(1)  | O(1)-C(1)-C(2)       | 106.3(4)   |
| O(2)-K(1)-O(4)     | 96.00(1)   | C(4)-C(1)-C(2)       | 109.7(5)   |
| O(3)#1-K(1)-O(4)   | 105.11(1)  | C(3)-C(1)-C(2)       | 110.5(5)   |
| O(1)-K(1)-O(4)     | 109.03(2)  | O(2)-C(5)-C(8)       | 111.7(5)   |
| O(2)-K(1)-O(1)#1   | 99.10(9)   | O(2)-C(5)-C(7)       | 108.3(4)   |
| O(1)-K(1)-O(1)#1   | 93.33(9)   | C(8)-C(5)-C(7)       | 113.0(7)   |
| O(4)-K(1)-O(1)#1   | 157.14(1)  | O(2)-C(5)-C(6)       | 107.6(4)   |
| C(16B)-O(4)-C(13B) | 106(2)     | C(8)-C(5)-C(6)       | 108.8(6)   |
| C(16A)-O(4)-C(13A) | 108.7(2)   | C(16A)-C(15A)-C(14A) | 103(2)     |
| C(16A)-O(4)-K(1)   | 113.3(1)   | C(15A)-C(16A)-O(4)   | 114(2)     |
| C(16B)-O(4)-K(1)   | 116.2(1)   | O(3)-C(9)-C(10)      | 114.5(5)   |
| C(13B)-O(4)-K(1)   | 137.3(2)   | O(3)-C(9)-C(11)      | 109.3(5)   |
| C(13A)-O(4)-K(1)   | 137.9(2)   | C(10)-C(9)-C(11)     | 115.8(9)   |
| C(14A)-C(13A)-O(4) | 107(2)     | O(3)-C(9)-C(12)      | 102.9(6)   |
| O(4)-C(13B)-C(14B) | 100(3)     | C(13A)-C(14A)-C(15A) | 106.5(2)   |
| Ga(1)#1-K(1)-Ga(1) | 114.74(4)  | C(15B)-C(14B)-C(13B) | 96(4)      |
| C(10)-C(9)-C(12)   | 104.3(9)   |                      |            |
| C(11)-C(9)-C(12)   | 109.0(9)   |                      |            |

|        | 11      | 22       | 22      | 72      | 12      | 12      |
|--------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|
|        | UII     | $U^{22}$ | 033     | 023     | 015     | U12     |
| Ga(1)  | 64(1)   | 75(1)    | 51(1)   | -4(1)   | 22(1)   | 2(1)    |
| K(1)   | 80(1)   | 67(1)    | 61(1)   | 6(1)    | 28(1)   | 22(1)   |
| O(1)   | 71(2)   | 69(2)    | 55(2)   | 6(1)    | 26(1)   | -4(1)   |
| O(2)   | 56(2)   | 86(2)    | 65(2)   | 1(1)    | 23(1)   | 4(1)    |
| O(3)   | 93(2)   | 72(2)    | 89(2)   | -18(2)  | 29(2)   | 20(2)   |
| C(1)   | 67(2)   | 77(3)    | 76(3)   | 27(2)   | 31(2)   | 13(2)   |
| C(2)   | 125(4)  | 85(3)    | 106(5)  | 19(3)   | 40(3)   | -21(3)  |
| C(3)   | 134(5)  | 136(5)   | 182(8)  | 49(5)   | 118(6)  | 34(4)   |
| C(4)   | 122(5)  | 148(5)   | 114(5)  | 70(4)   | 36(4)   | 33(4)   |
| C(5)   | 51(2)   | 93(3)    | 83(3)   | 13(2)   | 19(2)   | 7(2)    |
| C(6)   | 75(3)   | 191(7)   | 141(6)  | 17(5)   | 60(4)   | 16(4)   |
| C(7)   | 114(5)  | 102(5)   | 308(14) | 8(6)    | 93(7)   | -21(4)  |
| C(8)   | 89(5)   | 395(17)  | 158(8)  | 151(10) | 19(5)   | 62(7)   |
| C(9)   | 97(4)   | 65(3)    | 136(5)  | -22(3)  | 51(3)   | 17(2)   |
| C(10)  | 146(7)  | 197(9)   | 246(12) | -160(9) | -17(7)  | 50(7)   |
| C(11)  | 234(11) | 155(7)   | 358(18) | -77(9)  | 231(13) | -4(7)   |
| C(12)  | 450(20) | 82(5)    | 303(17) | 9(7)    | 182(17) | 88(9)   |
| O(4)   | 173(5)  | 120(3)   | 142(5)  | 51(3)   | 74(4)   | 79(3)   |
| C(13A) | 290(40) | 250(30)  | 160(20) | 90(20)  | 130(30) | 210(30) |
| C(13B) | 144(17) | 230(30)  | 280(50) | 160(30) | 130(30) | 65(19)  |
| C(14A) | 160(20) | 190(20)  | 103(13) | 39(12)  | 59(12)  | 124(19) |
| C(14B) | 108(14) | 330(40)  | 250(40) | 220(40) | 10(20)  | 30(20)  |
| C(15A) | 230(30) | 121(16)  | 102(13) | 45(11)  | 94(15)  | 69(18)  |
| C(15B) | 290(50) | 240(40)  | 500(80) | 260(50) | 260(60) | 190(40) |
| C(16A) | 370(50) | 220(20)  | 96(14)  | 38(16)  | 90(20)  | 200(30) |
| C(16B) | 220(30) | 460(60)  | 300(50) | 270(40) | 210(30) | 210(40) |
|        | 1       |          |         |         |         |         |

| Tab. 5 | $U^{ij}$ -Werte (Å <sup>2</sup> * 10 <sup>3</sup> ) des Temperaturfaktors |  |
|--------|---|--|
|        | $\exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + + 2 h k a^{*} b^{*} U^{12}])$          |  |

#### 2.1.3.2 Beschreibung der Molekülstruktur von [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 9

Ein in Folge der Dimerisierung gebildeter  $K_2O_2$ -Vierring bildet den Grundkörper des Assoziats **9**, in dessen Mitte sich ein Inversionszentrum befindet. Über und unter diesem Vierring ist durch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen jeweils ein Molekül HGa(OtBu)<sub>2</sub> **6** angelagert, so dass die Kaliumatome und das jeweilige zwischen ihnen eingeschlossene Sauerstoffatom zusammen mit den Sauerstoff- und Galliumatomen der Verbindung **6** auf jeder Seite des K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierrings jeweils zwei KO<sub>2</sub>Ga-Vierringe bilden. Diese bilden zusammen eine Art Sekocuban über und unter dem K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring. Darüber hinaus werden die Kaliumatome jeweils noch von einem THF-Molekül koordiniert (Abb. 13).



Abb. 13 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung <u>9</u> (Vereinfachte Darstellung ohne Wasserstoffatome)

Die Sauerstoffatome im zentralen K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring verbrücken jeweils zwei Kaliumatome und ein Galliumatom. Die Struktur wird also geprägt durch die Fähigkeit der tert. Butoxygruppe, dreifach verbrückend zu wirken ( $\mu^3$ -Brücken). Alle anderen tert. Butoxygruppen verbrücken lediglich ein Kalium- und ein Galliumatom ( $\mu^2$ -Brücken). Die Bindungen im zentralen K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring sind nicht gleichlang, der Vierring wird dadurch leicht verzerrt. Die Bindung des Kaliumatoms zu dem Sauerstoffatom O1 beträgt 2,737(3) Å, die Bindung zu dem Sauerstoffatom O1# sogar 2,883(3) Å. Der Winkel O1-K1-O1# beträgt 93.34°, der Winkel am Sauerstoffatom O1 folglich 86,68°, wodurch der Vierring einen rautenförmigen Charakter erhält. Die Bindung des Kaliumatoms zu dem Sauerstoffatom O1 ist somit auch sehr viel länger als zu den Sauerstoffatomen O2 und O3#, die beide mit 2,688(3) Å und 2,701(4) Å in etwa gleichlang sind. Die längste Bindung hat das Kaliumatom zu dem Sauerstoffatom O4 des koordinativ gebundenen THF-Moleküls, sie beträgt 2,806(4) Å.



Abb. 14 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung <u>9</u>
 (Zur vereinfachten Darstellung wurde auf die Darstellung der THF-Moleküle sowie der Wasserstoffatome verzichtet)

Die Koordination der Galliumatome erfolgt über drei tert. Butoxygruppen und einen Hydridliganden. Sie liegen somit in einer tetraedrischen Koordination vor, die durch die Beteiligung der drei tert. Butoxygruppen an einem bzw. drei Vierringen (im Fall des Sauerstoffatoms O1) verzerrt wird, so dass es zu einer Abweichung von der idealen Geometrie kommt. Auffällig ist dabei, dass die Ga-O3- und Ga-O2-Bindungen mit 1,847(3) Å und 1,855(3) Å in etwa gleichlang sind, wohingegen die Ga-O1-Bindung mit 1,868(3) Å etwas länger ist. Diese somit herausragende Position der an dem Sauerstoffatom O1

befindlichen tert. Butoxygruppe spiegelt sich auch in den beiden in den NMR-Spektren erhaltenen Resonanzen wieder.

Der Abstand des Galliumatoms zu dem Hydridliganden ist mit 1,598(21) Å nur etwas größer als der Ga-H-Abstand im Monohydrid Edukt [HGa(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> <u>6</u>, in dem der Abstand 1,53(7) Å beträgt <sup>[16]</sup>.

Die Winkelsumme in dem K-O3-Ga-O1-Vierring beträgt 356,75°, im -Vierring K-O2-Ga-O1 sogar 359,47° und liegt somit sehr nahe am idealen Wert von 360°, der für planare Vierringe erwartet wird.

Aus den verzerrten Geometrien lässt sich schließen, dass hier wohl nicht nur die Abstoßung der Liganden untereinander eine Rolle spielt, sondern auch dass größere Ringspannungen in den Vierringen durch die Verzerrungen vermieden werden sollen.

#### 2.1.4. Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 10

#### 2.1.4.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [NaHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> <u>10</u>

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>10</u> wurden aus einer THF-Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P2<sub>1/n</sub> im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome sowie der hydridische Wasserstoff der Verbindung [NaHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> <u>10</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der übrigen Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 3,99 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>10</u>.

#### Tab. 7Kristall- und Strukturdaten von [NaHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 10

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener θ-Bereich            | 2.10 to 23.99°                             |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-11 \le h \le 11$                         |
|                                 | $0 \le k \le 11$                           |
|                                 | $0 \le 1 \le 20$                           |
| Gemessene Reflexe               | 2810                                       |
| Unabhängige Reflexe             | 2810 [R(int) = 0.0000]                     |
#### Kristalldaten

| Summenformel              | $C_{12}H_{28}Ga~Na~O_3$            |                             |
|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Formelmasse               | 313.05 g/mol                       |                             |
| Kristallsystem            | monoklin                           |                             |
| Raumgruppe                | P2 1/n                             |                             |
| Elementarzellparameter    | a = 10.252(2)  Å                   | $\alpha = 90^{\circ}$       |
|                           | b = 10.170(2)  Å                   | $\beta = 104.61(3)^{\circ}$ |
|                           | c = 17.700(4)  Å                   | $\gamma = 90^{\circ}$       |
| Zellvolumen               | 1785.8(6) Å <sup>3</sup>           |                             |
| Formeleinheiten pro Zelle | 4                                  |                             |
| Dichte (berechnet)        | 1.164 Mg/m <sup>3</sup>            |                             |
| Absorptionskoeffizient    | 1.561 mm <sup>-1</sup>             |                             |
| F(000)                    | 664                                |                             |
| Kristallgröße             | 0.45 x 0.32 x 0.24 mm <sup>3</sup> |                             |

## Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 155   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.121                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0399, wR_2 = 0.1262$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0476, wR_2 = 0.1379$               |
| Restelektronendichte                  | 0.261 und -0.538 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 8Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in [NaHGa(OtBu)\_3]2 10[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter(Å \* 10<sup>3</sup>) für 10. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|       | Х       | У        | Z       | U(eq)  |
|-------|---------|----------|---------|--------|
| Ga(1) | 4161(1) | 8683(1)  | 1135(1) | 56(1)  |
| Na(1) | 5202(2) | 11280(1) | 517(1)  | 62(1)  |
| O(1)  | 5782(2) | 9028(2)  | 857(1)  | 59(1)  |
| O(2)  | 3316(2) | 8001(2)  | 164(1)  | 67(1)  |
| O(3)  | 3699(2) | 10440(2) | 1161(1) | 64(1)  |
| C(1)  | 3072(4) | 11046(4) | 1695(2) | 69(1)  |
| C(2)  | 3932(6) | 10907(6) | 2518(3) | 125(2) |
| C(3)  | 2886(6) | 12494(4) | 1468(3) | 131(2) |
| C(4)  | 1727(4) | 10438(6) | 1648(3) | 116(2) |
| C(5)  | 2342(4) | 6965(4)  | 4(2)    | 76(1)  |
| C(6)  | 1969(7) | 6779(6)  | -867(3) | 128(2) |
| C(7)  | 2921(6) | 5728(5)  | 424(3)  | 130(2) |
| C(8)  | 1095(4) | 7374(6)  | 272(3)  | 116(2) |
| C(9)  | 7070(4) | 8542(3)  | 1272(2) | 67(1)  |
| C(10) | 7442(6) | 9098(9)  | 2088(3) | 178(4) |
| C(11) | 6974(3) | 7060(4)  | 1274(3) | 183(4) |
| C(12) | 8107(3) | 8988(4)  | 861(3)  | 119(2) |

| Bindung       | Bindungslänge [Å] | Bindung      | Bindungslänge [Å] |
|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
| Ga(1)-O(3)    | 1.852(2)          | O(2)-C(5)    | 1.430(4)          |
| Ga(1)-O(2)    | 1.854(2)          | O(2)-Na(1)#1 | 2.286(2)          |
| Ga(1)-O(1)    | 1.882(2)          | O(3)-C(1)    | 1.412(4)          |
| Ga(1)-Na(1)   | 3.1459(1)         | C(1)-C(4)    | 1.494(6)          |
| Ga(1)-Na(1)#1 | 3.1545(2)         | C(1)-C(2)    | 1.506(6)          |
| Na(1)-O(2)#1  | 2.286(2)          | C(1)-C(3)    | 1.526(5)          |
| Na(1)-O(3)    | 2.299(2)          | C(5)-C(6)    | 1.503(6)          |
| Na(1)-O(1)    | 2.404(2)          | C(5)-C(7)    | 1.506(6)          |
| Na(1)-O(1)#1  | 2.407(3)          | C(5)-C(8)    | 1.530(6)          |
| Na(1)-Na(1)#1 | 3.149(2)          | C(9)-C(12)   | 1.502(5)          |
| Na(1)-Ga(1)#1 | 3.1545(2)         | C(9)-C(10)   | 1.508(6)          |
| O(1)-C(9)     | 1.428(4)          | C(9)-C(11)   | 1.511(5)          |
| O(1)-Na(1)#1  | 2.407(3)          |              |                   |

# Tab. 9Bindungslängen [Å] in [NaHGa(OtBu)\_3]\_2 10

# Tab. 10Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ] in [NaHGa(OtBu)\_3]2 10

| Bindung             | Winkel [°] | Bindung             | Winkel [°] |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| O(3)-Ga(1)-O(2)     | 108.73(1)  | C(5)-O(2)-Ga(1)     | 126.9(2)   |
| O(3)-Ga(1)-O(1)     | 94.29(1)   | C(5)-O(2)-Na(1)#1   | 130.90(2)  |
| O(2)-Ga(1)-O(1)     | 93.66(1)   | Ga(1)-O(2)-Na(1)#1  | 98.75(1)   |
| Na(1)-Ga(1)-Na(1)#1 | 59.98(4)   | C(1)-O(3)-Ga(1)     | 126.8(2)   |
| O(2)#1-Na(1)-O(3)   | 176.56(9)  | C(1)-O(3)-Na(1)     | 130.2(2)   |
| C(9)-O(1)-Ga(1)     | 124.3(2)   | O(2)#1-Na(1)-O(1)   | 106.33(1)  |
| C(9)-O(1)-Na(1)     | 126.6(2)   | O(3)-Na(1)-O(1)     | 71.15(8)   |
| Ga(1)-O(1)-Na(1)    | 93.67(9)   | O(2)#1-Na(1)-O(1)#1 | 70.92(8)   |
| C(9)-O(1)-Na(1)#1   | 124.9(2)   | O(3)-Na(1)-O(1)#1   | 106.87(9)  |
| Ga(1)-O(1)-Na(1)#1  | 93.91(1)   | O(1)-Na(1)-O(1)#1   | 98.21(8)   |
| Na(1)-O(1)-Na(1)#1  | 81.79(8)   | O(1)#1-Na(1)-Ga(1)  | 98.62(7)   |

#### B. Hauptteil

| Tab. 10 | Bindungswinkel [°] in [NaHGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <u>10</u> |  |
|---------|--|--|
|---------|--|--|

| Bindung             | Winkel [°] | Bindung          | Winkel [°] |
|---------------------|------------|------------------|------------|
| Ga(1)-Na(1)-Na(1)#1 | 60.14(4)   | O(2)-C(5)-C(7)   | 110.4(4)   |
| O(3)-Na(1)-Ga(1)#1  | 141.76(8)  | C(6)-C(5)-C(7)   | 111.6(4)   |
| O(1)-Na(1)-Ga(1)#1  | 98.46(6)   | O(2)-C(5)-C(8)   | 109.5(3)   |
| Ga(1)-Na(1)-Ga(1)#1 | 120.02(4)  | C(6)-C(5)-C(8)   | 109.7(4)   |
| Ga(1)-O(3)-Na(1)    | 97.97(9)   | C(7)-C(5)-C(8)   | 109.3(4)   |
| O(3)-C(1)-C(4)      | 110.6(3)   | O(1)-C(9)-C(12)  | 108.8(3)   |
| O(3)-C(1)-C(2)      | 110.6(3)   | O(1)-C(9)-C(10)  | 109.9(3)   |
| C(4)-C(1)-C(2)      | 108.8(4)   | C(12)-C(9)-C(10) | 108.2(4)   |
| O(3)-C(1)-C(3)      | 107.0(3)   | O(1)-C(9)-C(11)  | 107.1(3)   |
| C(4)-C(1)-C(3)      | 109.4(4)   | C(12)-C(9)-C(11) | 110.9(3)   |
| C(2)-C(1)-C(3)      | 110.4(4)   | C(10)-C(9)-C(11) | 111.8(4)   |
| O(2)-C(5)-C(6)      | 106.3(3)   |                  |            |

|       |          |          | 22       | 22       | 10       | 10       |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|       | $U^{II}$ | $U^{22}$ | $U^{33}$ | $U^{23}$ | $U^{13}$ | $U^{12}$ |
| Ga(1) | 71(1)    | 54(1)    | 48(1)    | 7(1)     | 24(1)    | 1(1)     |
| Na(1) | 80(1)    | 58(1)    | 56(1)    | 3(1)     | 30(1)    | -1(1)    |
| O(1)  | 56(1)    | 68(1)    | 55(1)    | 14(1)    | 17(1)    | 11(1)    |
| O(2)  | 84(2)    | 66(1)    | 57(1)    | -7(1)    | 30(1)    | -21(1)   |
| O(3)  | 84(1)    | 58(1)    | 61(1)    | -1(1)    | 40(1)    | 5(1)     |
| C(1)  | 77(2)    | 73(2)    | 65(2)    | -16(2)   | 31(2)    | 3(2)     |
| C(2)  | 149(5)   | 155(5)   | 67(3)    | -31(3)   | 20(3)    | 7(4)     |
| C(3)  | 209(6)   | 68(3)    | 144(5)   | -16(3)   | 98(5)    | 18(3)    |
| C(4)  | 91(3)    | 136(4)   | 137(4)   | -17(3)   | 61(3)    | 1(3)     |
| C(5)  | 96(3)    | 63(2)    | 75(2)    | -7(2)    | 30(2)    | -21(2)   |
| C(6)  | 172(5)   | 127(4)   | 84(3)    | -39(3)   | 29(3)    | -65(4)   |
| C(7)  | 170(5)   | 61(3)    | 151(5)   | -5(3)    | 28(4)    | -14(3)   |
| C(8)  | 92(3)    | 136(5)   | 127(4)   | -14(3)   | 40(3)    | -28(3)   |
| C(9)  | 63(2)    | 75(2)    | 60(2)    | 10(2)    | 9(2)     | 14(2)    |
| C(10) | 111(4)   | 338(11)  | 69(3)    | -44(5)   | -9(3)    | 54(5)    |
| C(11) | 114(4)   | 89(4)    | 316(10)  | 46(5)    | -1(5)    | 42(3)    |
| C(12) | 66(2)    | 172(5)   | 119(4)   | 28(4)    | 25(2)    | 30(3)    |

| Tab. 11 | $U^{ij}$ -Werte (Å <sup>2</sup> * 10 <sup>3</sup> ) des Temperaturfaktors |
|---------|---|
|         | $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U^{12}])$             |

#### 2.1.4.2 Beschreibung der Molekülstruktur von [NaHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 10

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1/n</sub>. Im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Veith wurden bis heute sehr viele, zu Verbindung <u>10</u> isostrukturelle, Verbindungen mit dieser Raumgruppe untersucht. Bei diesem Strukturtyp treten häufig Fehlordnungen an den Methylkohlenstoffatomen der tert. Butylgruppen auf. Manchmal können sogar nur die Metallund Sauerstoffatome genau bestimmt werden. <sup>[71]</sup> Im Falle von Verbindung <u>10</u> ist der Zuverlässigkeitsfaktor jedoch relativ gering, was auf eine nur sehr geringe Fehlordnung schließen lässt. Als zentraler Grundkörper des Assoziats <u>10</u> ist ein in Folge der Dimerisierung gebildeter Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring erkennbar, in dessen Mitte sich ein Inversionszentrum befindet. Über und unter diesem Vierring ist jeweils eine durch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen entstandene Secocuban-Einheit zu erkennen, die durch Anlagerung jeweils eines Moleküls HGa(OtBu)<sub>2</sub> <u>6</u> an beiden Seiten des Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierrings entstanden ist. Die Natriumatome und das jeweilige zwischen ihnen eingeschlossene Sauerstoffatom bilden zusammen mit den Sauerstoff- und Galliumatomen der Verbindung <u>6</u> auf jeder Seite des Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierrings jeweils zwei NaO<sub>2</sub>Ga-Vierringe (Abb. 15).



Abb. 15 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 10

Die Sauerstoffatome im zentralen Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring bilden jeweils  $\mu^3$ -Brücken zwischen zwei Natriumatomen und einem Galliumatom. Alle anderen tert. Butoxygruppen bilden lediglich  $\mu^2$ -Brücken zwischen einem Natrium- und einem Galliumatom. Die Bindungen im zentralen Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring sind fast gleichlang. Die Bindung des Natriumatomss zu dem Sauerstoffatom O1 beträgt 2,404(2) Å, die Bindung zu dem Sauerstoffatom O1# 2,407(3) Å.

Der Winkel O1-Na1-O1# beträgt 98,21°, der Winkel am Sauerstoffatom O1 folglich 81,79°, wodurch der Vierring einen stark rautenförmigen Charakter erhält. Die Bindung des Natriumatoms zu dem Sauerstoffatom O1 ist somit auch länger als die zu den Sauerstoffatomen O2# und O3, die beide mit 2,286(2) Å und 2,299(2) Å in etwa gleichlang sind.



Abb. 16 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 10

Die Galliumatome werden durch drei tert. Butoxygruppen und einen Hydridliganden koordiniert. Sie liegen in tetraedrischer Konformation vor, wobei die Beteiligung der tert. Butoxygruppen an einem bzw. drei Vierringen (im Fall des Sauerstoffatoms O1) zu einer Verzerrung führt.

Es kommt zu einer geringen Abweichung von der idealen Geometrie. Dabei sind die Ga-O3und Ga-O2-Bindungen mit 1,852(2) Å und 1,854(2) Å in etwa äquidistant, wohingegen die Ga-O1-Bindung mit 1,882(2) Å etwas länger ist. Dennoch lassen die NMR-Spektren in diesem Fall aufgrund der Dynamik keinen Unterschied erkennen (siehe NMRspektroskopische Untersuchungen S. 15).

Die Winkelsumme in dem Na-O3-Ga-O1-Vierring beträgt 357,08°, in dem -Vierring Na-O2-Ga-O1 sogar 359,77° und liegt somit sehr nahe am idealen Wert von 360°, der für planare Vierringe erwartet wird.

Die Bindungslänge des Galliumatoms zu dem Hydridliganden ist aufgrund der Verzerrung durch die Ausbildung der  $\mu^3$ -Brücken der Sauerstoffatome mit 1,382(3) Å sehr viel kleiner als in dem Edukt [HGa(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **6**, in welchem der Ga-H-Abstand 1,53(7) Å beträgt.<sup>[16]</sup> Er liegt aber dennoch im Toleranzbereich für Ga-H-Bindungen (1,36 Å bis 1,87 Å).<sup>[29, 7]</sup>

Eine Erklärung für die verzerrten Geometrien findet sich nicht nur in der Abstoßung der Liganden, sondern auch in dem Bestreben, größere Ringspannungen in den Vierringen zu vermeiden.

# 2.1.5 Vergleich der Molekülstrukturen von $[KHGa(OtBu)_3]_2$ <u>9</u> und $[NaHGa(OtBu)_3]_2$ <u>10</u>

Die Molekülstrukturen von [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **9** und [NaHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **10** weisen beide einen zentralen M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring auf (M = K, Na ) auf, der zwei HGaO<sub>2</sub>-Einheiten verknüpft. Es handelt sich also bei beiden Verbindungen um Dimere. Die Gallium-, Kalium- bzw. Natrium- und Sauerstoffatome besetzen die Ecken von zwei flächenverknüpften Würfeln, denen jeweils eine Ecke fehlt. In beiden Verbindungen werden die Galliumatome durch die beiden tert. Butoxygruppen und den Hydridliganden der Verbindung <u>6</u> und eine tert. Butoxygruppe aus dem Vierring verzerrt tetraedrisch koordiniert. Durch diese unsymmetrische Substitution kommt es in allen Winkeln zu Abweichungen des idealen Tetraederwinkels (109,5°), die auf der Beteiligung der Sauerstoffatome an weiteren Vierringen beruhen.

In Verbindung  $\underline{9}$  werden die Kaliumatome im K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring jeweils zusätzlich durch ein THF-Molekül koordiniert. Sie erhalten also die Koordinationszahl 5 und liegen in einer stark verzerrten tetragonal-pyramidalen Koordination vor. Die Grundfläche des Koordinationspolyeders wird von den Sauerstoffatomen O1, O2, O3 und O4 aufgespannt, O1# bildet die Spitze der Pyramide (Abb. 17).



Abb. 17 Koordinationspolyeder des Kaliumatoms

In Verbindung <u>10</u> ist das Natriumatom in dem  $Na_2O_2$ -Vierring nicht zusätzlich von einem THF-Molekül koordiniert. Es wird stark verzerrt tetraedrisch von den Sauerstoffatomen O1, O1#, O2 und O3 umgeben (Abb. 18).



Abb. 18 Koordinationspolyeder des Na- Atoms

Die Sauerstoffatome der *tert*.Butoxy-Gruppen sind drei- bzw. vierfach durch Kohlenstoff-, Gallium- und ein oder zwei Kalium- bzw. Natriumatome koordiniert.

Die dreifach koordinierten Sauerstoffatome besitzen im Vergleich zu den höher koordinierten einen wesentlich kürzeren Ga-O-Abstand. Für die "Kalium-Sauerstoffatome" ist der Unterschied sogar noch sehr viel größer als bei den "Natrium-Sauerstoffatomen", was die herausragende Position einer tert. Butoxygruppe in Verbindung  $\underline{9}$  in den NMR- Spektren erklärt.

Bei Betrachtung des zentralen Vierrings lässt sich ebenso feststellen, dass der Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring hinsichtlich der Na-O1- bzw. Na-O1#-Bindungslängen wesentlich weniger verzerrt ist, als der K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierrring. Die Bindungen zu den Sauerstoffatomen O1 und O1# sind in etwa gleichlang, sie unterscheiden sich nur um 0,003 Å. Im Falle des K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierrring gibt es einen gravierenderen Unterschied von 0,15 Å in den Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen O1 und O1#.

Die Ga-O-Abstände liegen im Vergleich mit denen in dimeren Alkoxygallanen, wie beispielsweise  $[H_2Ga[OtBu)_3]_2$ <sup>[4]</sup>, zwischen der Länge terminaler und verbrückender Ga-O-Bindungen. <sup>[18-20]</sup> Die Ga-H-Abstände liegen in beiden Verbindungen in dem erwarteten Bereich<sup>[17, 7]</sup>, obwohl der Abstand in Verbindung <u>10</u> in Vergleich zu der Eduktverbindung [HGa(OtBu)\_2]\_2 <u>6</u> verkürzt ist. <sup>[16]</sup>

Der Aufbau der beiden Verbindungen <u>9</u> und <u>10</u> gleicht der Verbindung  $Li_2Al_2(NHtBu)_4(NtBu)_2$  <sup>[21]</sup> (Abb.19). N(H)tBu- und OtBu-Gruppen ähneln sich in ihrem Verhalten sehr stark, so dass hier keine Besonderheiten zu erwarten sind. (vgl. auch Lit. <sup>[72, 73]</sup>)



**Abb. 19** Darstellung von  $Li_2Al_2(NHtBu)_4(NtBu)_2^{[21]}$ 

In dieser Verbindung wird der zentrale Vierring von den beiden Aluminiumatomen mit den beiden NtBu-Gruppen gebildet, was eine typische Eigenschaft der Metalle der 3. Hauptgruppe darstellt. Diese Metalle versuchen ihre Elektronenlücke durch  $\sigma$ -Donor- $\sigma$ -Akzeptor-Wechselwirkungen zu schließen (Abb.20).



**Abb. 20** Darstellung der σ-Donor-σ-Akzeptor-Wechselwirkungen

In unserem Fall widersprechen die Verbindungen  $\underline{9}$  und  $\underline{10}$  aber dieser Regel. Hier wird der zentrale Vierring von den Metallen der 1. Hauptgruppe gebildet.

Der Aufbau der Secocubane ober- und unterhalb des Vierrings erfolgt in der Verbindung  $Li_2Al_2(NHtBu)_4(NtBu)_2$ <sup>[21]</sup> dementsprechend von dem Metall der 1. Hauptgruppe zusammen mit den vier NHtBu-Gruppen, umgekehrt bauen in unserem Fall die Galliumatome (3.Hauptgruppe) die Secocubane auf.

# 2.1.6 Versuche zur Synthese heterometallischer Alkoxide der Form M[HGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit M = Mg, Zn

In den heterometallischen Alkoxiden mit zwei oder drei unterschiedlichen Metallen, wirkt der Sauerstoff als verbrückendes Element zwischen den verschiedenen Metallzentren. Er ermöglicht zahlreiche Strukturvariationen, wie beispielsweise die Bildung von spiroverknüpften Vierringen<sup>[5,22-24]</sup> (Abb. 21).



**Abb. 21** Struktur des Magnesium-tert-butoxy-gallats<sup>[22]</sup>

Neben den Alkoxygruppen können auch andere Reste am Metallatom vorhanden sein, wie beispielsweise ein Halogenid-, Alkyl- oder Hydridrest.

Mit den Gallanaten [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{9}$  und [NaHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{10}$  gelang die Synthese einfacher Alkalimetall-Doppellalkoxide , in denen das Gallium einen Hydridrest trägt. Hierbei bilden die Moleküle aufgrund der einwertigen Alkalimetallatome dimere Strukturen.

Um spiroverknüpfte Vierringe zu erhalten, kann auf die Darstellung hydridischer Magnesium-Aluminium-Alkoxide zurückgegriffen werden. Dabei bedient man sich des entsprechenden Salzes des zweiwertigen Kations, das mit Lithiumalanat <u>53</u> und tert. Butanol <u>17</u> umgesetzt wird <sup>[23]</sup> (Gl.17).



**Gl. 17** Darstellung hydridischer Magnesium-Aluminium-Alkoxide<sup>[23]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, heterometallische Alkoxide des Typs M[HGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> darzustellen, ist der Metallaustausch.<sup>[8]</sup> Dabei bedient man sich einer Salzeliminierungsreaktion, in der in einem bereits dargestelltes Alkalimetall-Doppelalkoxid das Alkalimetall gegen ein anderes Metall ausgetauscht wird (GL.18).

 $n M(OR)_m M^* + M^* X_n \longrightarrow M_n(OR)_{nm} M^* + n M^* X$ 

Gl. 18 Austauschreaktionen bei heterometallischen Alkoxiden

Verbindung <u>9</u> wurde zur Darstellung neuer heterometallischer Alkoxide mit wasserfreiem Magnesiumchlorid <u>31</u> und Zinkchlorid <u>50</u> umgesetzt (Gl. 19).

|  | - Mg[HGa(OtBu) <sub>3</sub>               | $J_2 + 2 \text{ KCl}$ |
|--|---|-----------------------|
| <u>9</u> <u>31</u>                               | <u>51</u>                                 | <u>46</u>             |
|  |   |                       |
| 2) KHGa(OtBu) <sub>3</sub> + ZnCl <sub>2</sub> — | $\rightarrow$ Zn[HGa(OtBu) <sub>3</sub> ] | 2 + 2 KCl             |
| <u>9</u> <u>50</u>                               | <u>52</u>                                 | <u>46</u>             |

Gl. 19 Synthese der heterometallischen Alkoxigallanate Mg[HGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> <u>51</u> und Zn[HGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> <u>52</u>

Die Reaktionen erfolgten in einer Eintopfreaktion in siedendem Toluol über fünf Stunden. Aufgearbeitet wurden die Reaktionsmischungen anschließend nach Entfernen des Lösungsmittels über Sublimation im dynamischen Vakuum bei 120°C.

In beiden Fällen konnte eine deutliche Veränderung in den spektroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen gegenüber der Ausgangsverbindung **9** festgestellt werden. Leider war eine Bestimmung der Strukturen der erhaltenen Verbindungen mittels Röntgenstrukturanalyse aufgrund der Instabilität und Temperaturempfindlichkeit der Verbindungen nicht möglich.

Die nachfolgende Tabelle (Tab.13) zeigt die Zuordnung der im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR in einer THF-Lösung erhaltenen chemischen Verschiebungen und die relevanten Integrationen im Vergleich zu der Ausgangsverbindung <u>9</u>.

| Verbindungen                             | <sup>1</sup> H-NMR | Integration           | <sup>13</sup> C-NMR | Integration        |
|--|--------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|
|  | δ (ppm)            | ( <sup>1</sup> H-NMR) | δ (ppm)             | $(^{13}$ C-NMR $)$ |
| [KHGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>  | 0,95               | 18                    | 30,43               | 6                  |
| <u>9</u>                                 | 1,08               | 36                    | 34,05               | 12                 |
| Mg[HGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> | 1,04               | 72                    | 31,33               | 24                 |
| <u>51</u>                                | 1,23               | 36                    | 33,43               | 12                 |
| Zn[HGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> | 1,17               | 72                    | 33,16 (breit)       | 12                 |
| <u>52</u>                                | 1,29 (breit)       | 36                    | 33,85               | 24                 |

Tab. 13 $^{1}$ H- und  $^{13}$ C-NMR-Daten von [KHGa(OtBu)\_3]\_2 <br/>9, Mg[HGa(OtBu)\_3]\_2 <br/>51 und<br/>Zn[HGa(OtBu)\_3]\_2 <br/>52

Während das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung <u>51</u> eine Umkehrung der Signalreihenfolge im Vergleich zu dem Spektrum der Verbindung <u>9</u> zeigt, ist im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung <u>52</u> außer einer Signalverbreiterung die Reihenfolge der Signale gleich geblieben. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen <u>51</u> und <u>52</u> zeigen jedoch beide eine Umkehrung der Signalreihenfolge, was auf eine Umsetzung der Edukte mit den zugesetzten Verbindungen schließen lässt.

Einen weiteren Hinweis darauf, dass besonders bei der Umsetzung von Verbindung  $\underline{9}$  mit ZnCl<sub>2</sub>  $\underline{50}$  auch tatsächlich die Verbindung  $\underline{51}$  gebildet worden sein könnte, ergibt das Pulverdiffraktogramm des bei der Umsetzung entstandenen Niederschlages, bei dem es sich eindeutig um Kaliumchlorid  $\underline{46}$  handelt (Abb. 22).



Abb. 22 Pulverdiffraktogramm des Niederschlags aus der Umsetzung von Verbindung <u>9</u> mit ZnCl<sub>2</sub> <u>50</u>

Über nasschemische Verfahren konnte in den erhaltenen Verbindungen Magnesium und Zink nachgewiesen werden. Ebenso konnte die Existenz des am Galliumatom befindlichen Hydrids über IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Es finden sich für beide Verbindungen Bande der Ga-H-Valenzschwingungen bei 1927 cm<sup>-1</sup>.

Die Durchführung der CHN-Analysen war ebenfalls aufgrund der Instabilität und Temperaturempfindlichkeit der Verbindungen nicht möglich.

Die oben angegebenen Summenformeln der Verbindungen <u>51</u> und <u>52</u> beruhen daher auf einer empirischen Annahme anhand der erhaltenen Daten.

# **2.2.** Synthese neuer monomerer heterometallischer Alkoxide der Elemente Gallium und Lithium

#### 2.2.1 Allgemeine Einführung

Doppelmetallalkoxide, wie sie im Sol-Gel-Prozess verwendet werden, sind seit langem bekannt. <sup>[25, 26]</sup> Für die Metall Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) verwendbare, flüchtige Doppelmetallalkoxide sind bisher jedoch kaum bekannt. Von Yunsoo Kim et al. wurde von Doppelmetallalkoxiden der Form M[(OiPr)<sub>2</sub>M'Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub> berichtet, die in der MOCVD zur Herstellung von dünnen Schichten von MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> verwendet werden <sup>[27-31]</sup>. Dabei hat er auch die bimetallischen Komplexe [Li(OiPr)<sub>2</sub>MMe<sub>2</sub>]<sub>n</sub> und [(LL')Li(OiPr)<sub>2</sub>MMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> als Precursor für die MOCVD zur Herstellung von LiMO<sub>2</sub>-Filmen (M = Al, Ga) untersucht. <sup>[32]</sup> Durch Sättigung der Koordination des Lithiumatoms mit neutralen bidentalen Liganden (LL') wie Dimethoxyethan und Tetramethylethylendiamin gelang ihm die Synthese flüchtiger heterobimetallischer Komplexe wie z. B. [Li(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>MMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Dabei bedient sich Y. Kim et al. eines einfachen Weges: Er setzt ein Dialkylmetallchlorid mit zwei Äquivalenten Lithiumalkoxid um. Von dem gebildeten Lithiumchlorid wird filtriert und er erhält nach Isolation in dieser Synthese Strukturen, die sich durch Ausbildung von Achtringen auszeichnen (Gl. 20).



**Gl. 20** Darstellung der Doppelmetallalkoxide nach Y. Kim<sup>[32]</sup>

Diese Achtringe sind tetranukleare Heterometalloxid-Cluster, die aus der Dimerisierung zweier Moleküle  $R_2M(OR')_2$  Li (\* Lösungsmittel) entstanden sind. Y. Kim et al. gelang es nicht, monomere Strukturen seiner Lithium-Verbindungen - hier ist besonders die Verbindung Li(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>MMe<sub>2</sub> zu nennen - zu erhalten.

Y. Kim et al. behauptet, dass der Atomradius des Lithiumatoms zu gering ist, wodurch es zu Dimerisierung usw. kommt. In dieser Arbeit kann jedoch belegt werden, dass durchaus Monomere erhalten werden können, wenn ein anderer geeigneterer Ligand verwendet wird.

Eine Widerlegung dieser These zeigt auch die Tatsache, dass es B. Neumüller et al. gelang, aus Lithiumalanat LiAlH<sub>4</sub> und vier Äquivalenten tert. Butanol die Verbindung  $[{(Diglyme)Li}{Al(OtBu)_4}]$  zu synthetisieren <sup>[33]</sup> (Gl. 21).

Diese Verbindung liegt als Monomer in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe Pnma vor. Die Struktur zeichnet sich durch einen LiO<sub>2</sub>Al-Vierring aus, wie er in den Verbindungen [Li{Al(OCH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>}]<sub>n</sub> <sup>[24]</sup> oder in [{(THF)Li}{Al(OtBu)<sub>4</sub>}]<sub>n</sub> <sup>[34]</sup> vorliegt. Hier zeigt sich deutlich, dass die tert. Butoxygruppe, im Gegensatz zu der OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe-Gruppe, sehr wohl in der Lage ist, Monomere zu bilden.

| 1. THF 20°  |
|---|
| LiAlH <sub>4</sub> + 4 tBuOH $\longrightarrow$ [(Diglyme) Li (Al(OtBu) <sub>4</sub> )] + 4 H <sub>2</sub> |
| 2. Diglyme  |

**Gl. 21** Darstellung des Doppelmetallalkoxids [(Diglyme) Li (Al(OtBu)<sub>4</sub>)] nach B. Neumüller <sup>[33]</sup>

Die von den Lösungsmittelmolekülen zusammen mit den Lithiumatomen aufgespannten Ebenen sind orthogonal zu der Ebene, die von dem zentralen LiO<sub>2</sub>Al-Vierring aufgespannt wird.

#### 2.2.2 Synthese von (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(Ph)<sub>2</sub> <u>36</u> und (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> <u>38</u>

In dieser Arbeit gelang eine gezielte Synthese für monomere Doppelmetallalkoxide der Form  $[{(Et_2O)Li}{(OtBu)_2GaR_2}]$  für R = Ph, tBu. Dabei wird zunächst der Alkylrest an das Gallium angefügt. Ausgehend von Galliumchlorid <u>1</u> werden unter Kühlung zwei Äquivalente der Lithiumalkylverbindung zugesetzt. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit zunächst einem Äquivalent LiOtBu <u>37</u> und Abtrennung des Produktes von dem entstandenen Lithiumchloridniederschlag <u>16</u>. Nach erneuter Umsetzung mit einem Äquivalent LiOtBu <u>37</u> kristallisiert in Diethylether bei Raumtemperatur das entsprechende Doppelmetallalkoxid <u>36</u> oder <u>38</u> (Gl. 22).

| (1) 2 RLi + C<br><u>34/49</u> | $aCl_3 \xrightarrow{Et_2O}$ | $R_2GaCl + 2$<br><u>47/48</u> | 2 LiCl<br><u>16</u>              |           |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------|
| (2) R <sub>2</sub> GaCl +     | 2 LiOtBu —                  | → Li(OtBu                     | ı) <sub>2</sub> GaR <sub>2</sub> | + LiCl    |
| <u>47/48</u>                  | <u>37</u>                   | <u>36/</u> 3                  | <u>38</u>                        | <u>16</u> |

Gl.22 Synthese der Verbindungen (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(Ph)<sub>2</sub> <u>36</u>
und (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> <u>38</u> (der Einfachheit halber
wurde auf die Darstellung der Ethermoleküle verzichtet)

Die Verbindungen (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(Ph)<sub>2</sub> <u>**36**</u> und (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> <u>**38**</u> zeigen in den Kernresonanzspektren abgesehen von den Signalen des Diethylethers erwartungsgemäß jeweils noch zwei Signale, bzw. Signalgruppen. Verbindung <u>**36**</u> zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett bei 1,38 ppm für die tert. Butoxygruppen und für die Phenylgruppen drei Signale bei einer Verschiebung von 7,29 ppm bis 7,86 ppm. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liefert Verbindung <u>**36**</u> bei 33,89 ppm das Signal der Methylgruppen der tert. Butoxygruppen, bei 69,27 ppm das Signal für die quartären Kohlenstoffatome der tert. Butoxygruppen und im Bereich von 126,98 ppm bis 137,43 ppm die Signale für die Phenylgruppen.

Verbindung <u>38</u> zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ebenfalls zwei Signale. Bei einer Verschiebung von 1,31 ppm befindet sich das Signal für die tert. Butylgruppen am Gallium. Die tert. Butoxygruppen ergeben ein Signal bei 1,39 ppm.

Man kann außerdem daneben noch ein kleines Signal bei 1,41 ppm erkennen, das auf einer Verzerrung des zentralen LiO<sub>2</sub>Ga-Vierrings beruhen könnte. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt das gleiche Phänomen. Die Methylgruppen der tert. Butylgruppen am Gallium ergeben ein Signal bei 30,89 ppm, die Methylgruppen der tert. Butoxygruppen ein Signal bei 34,71 ppm. Daneben befindet sich wie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein kleines Signal bei 33,71 ppm. Die quartären Kohlenstoffatome liefern ein Signal bei 67,63 ppm für die tert. Butylgruppen und bei 70,13 ppm für die tert. Butoxygruppen.

#### 2.2.3 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 36

#### 2.2.3.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>GaPh<sub>2</sub> 36

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>36</u> wurden aus einer etherischen Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe Aba2 im orthorhombischen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome der Verbindung  $(Et_2O)Li(OtBu)_2GaPh_2$  <u>36</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der tert. Butoxy- und Phenylgruppen sowie des eingebundenen Ether-Moleküls liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 6,04 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>36</u>.

#### Tab. 14Kristall- und Strukturdaten von (Et2O)Li(OtBu)2GaPh2 36

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener θ-Bereich            | 3.36 - 24.12°                              |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-18 \le h \le 18$                         |
|                                 | $-10 \le k \le 10$                         |
|                                 | $-20 \le 1 \le 20$                         |
| Gemessene Reflexe               | 7977                                       |
| Unabhängige Reflexe             | 2082 [R(int) = 0.1104]                     |

#### Kristalldaten

| Summenformel              | C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> Ga Li O <sub>3</sub> |                       |
|---------------------------|--|-----------------------|
| Formelmasse               | 451.20 g/mol   |                       |
| Kristallsystem            | orthorhombisch                                       |                       |
| Raumgruppe                | Aba2   |                       |
| Elementarzellparameter    | a = 16.259(3)  Å                                     | $\alpha = 90^{\circ}$ |
|                           | b = 9.076(2)  Å                                      | $\beta = 90^{\circ}$  |
|                           | c = 18.252(4)  Å                                     | $\gamma = 90^{\circ}$ |
| Zellvolumen               | 2693.4(10) Å <sup>3</sup>                            |                       |
| Formeleinheiten pro Zelle | 4  |                       |
| Dichte (berechnet)        | 1.113 Mg/m <sup>3</sup>                              |                       |
| Absorptionskoeffizient    | 1.040 mm <sup>-1</sup>                               |                       |
| F(000)                    | 960  |                       |
| Kristallgröße             | 0.36 x 0.30 x 0.24 mm <sup>3</sup>                   |                       |

## Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 130   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.071                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0604, wR_2 = 0.1543$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0809, wR_2 = 0.1651$               |
| Restelektronendichte                  | 0.635 und -0.472 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 15Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in (Et2O)Li(OtBu)2GaPh2 36[Atomkoordinaten (\*104) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter(Å \* 103) für 36. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|       | Х        | У         | Z        | U(eq)   |
|-------|----------|-----------|----------|---------|
| Ga(1) | 0        | 0         | 4896(1)  | 60(1)   |
| O(1)  | -457(3)  | -1173(5)  | 5654(3)  | 70(1)   |
| C(1)  | -811(4)  | 1136(7)   | 4298(4)  | 64(2)   |
| C(2)  | -1161(5) | 2480(9)   | 4540(5)  | 80(2)   |
| C(3)  | -1733(5) | 3240(8)   | 4096(5)  | 88(2)   |
| C(4)  | -1968(5) | 2701(9)   | 3456(5)  | 90(2)   |
| C(5)  | -1635(5) | 1395(9)   | 3194(5)  | 87(2)   |
| C(6)  | -1068(5) | 652(8)    | 3627(4)  | 70(2)   |
| C(7)  | -968(8)  | -3375(12) | 6186(7)  | 149(5)  |
| C(8)  | -1911(5) | -1299(14) | 5808(7)  | 134(4)  |
| C(9)  | -1133(4) | -2161(8)  | 5618(5)  | 78(2)   |
| C(10) | -1215(5) | -2823(8)  | 4875(6)  | 97(2)   |
| O(2)  | 0        | 0         | 7398(5)  | 183(9)  |
| C(11) | 1004(15) | -1930(30) | 7274(17) | 370(30) |
| C(12) | 523(18)  | -1080(30) | 7799(11) | 360(30) |
| Li    | 0        | 0         | 6399(11) | 76(4)   |

| Bindung    | Bindungslänge [Å] | Bindung     | Bindungslänge [Å] |
|------------|-------------------|-------------|-------------------|
| Ga(1)-O(1) | 1.897(5)          | C(4)-C(5)   | 1.388(1)          |
| Ga(1)-C(1) | 1.998(7)          | C(5)-C(6)   | 1.389(1)          |
| Ga(1)-Li   | 2.74(2)           | C(7)-C(9)   | 1.537(1)          |
| O(1)-C(9)  | 1.421(8)          | C(8)-C(9)   | 1.527(1)          |
| O(1)-Li    | 1.880(2)          | C(9)-C(10)  | 1.489(1)          |
| C(1)-C(6)  | 1.366(1)          | O(2)-C(12)  | 1.49(3)           |
| C(1)-C(2)  | 1.417(1)          | O(2)-Li     | 1.82(2)           |
| C(2)-C(3)  | 1.413(1)          | C(11)-C(12) | 1.45(5)           |
| C(3)-C(4)  | 1.323(1)          |             |                   |

# Tab. 16Bindungslängen [Å] in (Et2O)Li(OtBu)2GaPh2 36

# Tab. 17Bindungswinkel [°] in (Et2O)Li(OtBu)2GaPh2 36

| Bindung           | Winkel [°] | Bindung            | Winkel [°] |
|-------------------|------------|--------------------|------------|
| O(1)#1-Ga(1)-O(1) | 86.3(3)    | O(1)-C(9)-C(7)     | 106.6(6)   |
| O(1)#1-Ga(1)-C(1) | 111.5(2)   | C(10)-C(9)-C(7)    | 109.9(8)   |
| O(1)-Ga(1)-C(1)   | 115.4(3)   | C(8)-C(9)-C(7)     | 111.0(9)   |
| C(1)-Ga(1)-C(1)#1 | 113.8(4)   | C(12)#1-O(2)-C(12) | 121(2)     |
| C(1)-Ga(1)-Li     | 123.1(2)   | C(12)-O(2)-Li      | 119.4(1)   |
| C(9)-O(1)-Li      | 134.2(6)   | C(11)-C(12)-O(2)   | 109.3(1)   |
| C(9)-O(1)-Ga(1)   | 128.5(5)   | O(2)-Li-O(1)       | 136.4(4)   |
| Li-O(1)-Ga(1)     | 93.2(5)    | C(6)-C(1)-Ga(1)    | 121.7(5)   |
| C(6)-C(1)-C(2)    | 115.7(7)   | C(2)-C(1)-Ga(1)    | 122.6(6)   |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 118.5(8)   | C(3)-C(2)-C(1)     | 120.4(8)   |
| C(1)-C(6)-C(5)    | 123.9(7)   | C(4)-C(3)-C(2)     | 121.0(8)   |
| O(1)-C(9)-C(10)   | 111.5(6)   | C(3)-C(4)-C(5)     | 120.5(8)   |
| O(1)-C(9)-C(8)    | 107.9(7)   | O(1)-Li-O(1)#1     | 87.3(9)    |
| C(10)-C(9)-C(8)   | 109.9(8)   | O(2)-Li-Ga(1)      | 180.000(1) |

|       | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U <sup>13</sup> | U <sup>12</sup> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ga(1) | 72(1)           | 54(1)           | 53(1)           | 0               | 0               | -7(1)           |
| O(1)  | 76(3)           | 61(2)           | 72(3)           | 7(2)            | 2(3)            | -11(2)          |
| C(1)  | 70(4)           | 58(4)           | 63(4)           | 2(3)            | 1(3)            | -9(3)           |
| C(2)  | 88(5)           | 63(4)           | 89(5)           | -11(4)          | 11(4)           | -9(4)           |
| C(3)  | 79(5)           | 62(4)           | 123(7)          | -3(4)           | 0(5)            | 14(4)           |
| C(4)  | 73(5)           | 73(5)           | 125(7)          | 16(5)           | -19(5)          | -5(4)           |
| C(5)  | 101(6)          | 88(5)           | 72(4)           | 11(4)           | -19(4)          | -16(5)          |
| C(6)  | 90(5)           | 55(3)           | 64(4)           | -1(3)           | -6(4)           | 1(4)            |
| C(7)  | 188(12)         | 124(8)          | 135(9)          | 66(7)           | -34(9)          | -82(8)          |
| C(8)  | 89(6)           | 147(9)          | 165(11)         | -66(8)          | 24(7)           | -17(6)          |
| C(9)  | 77(5)           | 75(4)           | 82(5)           | -1(4)           | 2(4)            | -21(4)          |
| C(10) | 98(5)           | 84(5)           | 109(6)          | -7(7)           | 8(7)            | -32(4)          |
| O(2)  | 268(17)         | 240(16)         | 42(4)           | 0               | 0               | -164(14)        |
| C(11) | 230(20)         | 310(30)         | 580(60)         | 320(40)         | -240(40)        | -70(20)         |
| C(12) | 500(50)         | 400(40)         | 166(15)         | 200(20)         | -220(20)        | -380(40)        |

| Tab. 18 | $U^{ij}$ -Werte (Å <sup>2</sup> * 10 <sup>3</sup> ) des Temperaturfaktors |
|---------|---|
|         | $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + + 2 h k a^{*} b^{*} U^{12}])$            |

#### 2.2.3.2 Beschreibung der Molekülstruktur von (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>GaPh<sub>2</sub> 36

Die folgende Abbildung 23 zeigt die durch Röntgenstrukturanalyse erhaltene Struktur der Verbindung  $(Et_2O)Li(OtBu)_2GaPh_2$  <u>36</u>. Bei Betrachtung der Symmetrie ist sofort eine zweizählige Achse augenfällig, die durch das Lithium-, Gallium- und Sauerstoffatom O2 hindurch führt. Daher besitzt dieses Molekül im freien Zustand die Symmetrie C<sub>2v</sub>. Da das Molekül symmetrisch ist, lässt sich für gleiche NMR-aktive Gruppen auch nur jeweils ein Signal finden.



Abb. 23 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung <u>36</u>

In der Verbindung  $(Et_2O)Li(OtBu)_2GaPh_2$  <u>36</u> ist das Galliumatom in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung von zwei Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben. Die Verzerrung beruht einerseits auf der Beteiligung der beiden Sauerstoffatome an einem LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring und andererseits auf der Beteiligung der Kohlenstoffatome an zwei Phenylringen mit hohem Platzbedarf. Der LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring bewirkt eine Verkleinerung des Winkels O1-Ga-O1# auf 86,3(3)° anstelle eines idealen Tetraederwinkels. Im Gegensatz dazu weiten sich die Winkel außerhalb des Ringes auf. Die beiden Phenylringe bilden mit dem Galliumatom einen Winkel von 113,8(4)°. Die O1-Ga-C1-Winkel werden ebenfalls auf 115,4(3)° aufgeweitet (Abb.23).



Abb. 24 Koordinationspolyeder des Ga- Atoms

Die Bindungsabstände des Galliumatoms zu den Sauerstoffatomen O1 bzw.O1# und den Kohlenstoffatomen C1 bzw. C1# betragen jeweils beide, wie anhand der Symmetrie zu erwarten, 1,897(5) Å im Falle des Sauerstoffs, was auf  $\mu^3$ -Bindungen schließen lässt, und 1,998(7) Å im Falle des Kohlenstoffatoms.

Das Lithiumatom ist trigonal planar von den Sauerstoffatomen O1, O1# und O2 umgeben. Auch hier ist der Winkel zwischen O1, Li und O1# durch den gebildeten LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring verkleinert. Er beträgt nicht 120°, wie er im idealen Fall zu erwarten gewesen wäre, sondern lediglich 87,3(9)°. Die äußeren Winkel O1-Li-O2 erfahren demnach auch aufgrund des Platzbedarfs des Diethylethermoleküls eine Aufweitung auf 136,4(4)°. Bei Betrachtung der Bindungslängen des Lithiumatoms zu O1 bzw. O1# und O2 fällt auf, dass die Bindung zu O2 mit 1,82(2) Å etwas kürzer ist als die Bindung zu den Ringsauerstoffatomen O1 und O1#, die 1,880(15) Å beträgt.

Das Sauerstoffatom O1 wird durch ein Kohlenstoff-, Gallium- und Lithiumatom verzerrt trigonal planar koordiniert. Durch die Beteiligung des Sauerstoffatoms O1 an dem LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring, weshalb der Winkel um O1 im Ring vom Idealwert von  $120^{\circ}$  auf  $93,2(5)^{\circ}$  verkleinert wird, erfahren auch hier die beiden äußeren Winkel Li-O1-C9 mit  $134,2(6)^{\circ}$  und Ga-O1-C9 mit  $128,5(5)^{\circ}$  eine Aufweitung. Die Winkelsumme um O1 beträgt somit  $355,9^{\circ}$ , wodurch das Sauerstoffatom als sp<sup>2</sup>-hybridisiert angesehen werden kann. Die tert. Butoxygruppen sind dem Galliumatom leicht zugeneigt.

Bei Betrachtung des LiO<sub>2</sub>Ga-Vierrings lässt sich ebenfalls eine Verzerrung erkennen. So betragen die Winkel in dem Vierring nicht erwartungsgemäß 90°, sondern  $87,3(9)^{\circ}$  im Fall des O1-Li-O1# -Winkels und  $86,3(3)^{\circ}$  für den O1-Ga-O1# -Winkel, wohingegen der Winkel Li-O1-Ga eine Aufweitung auf 93,2(5)° erfährt. Die Winkelsumme in dem Vierring beträgt jedoch genau 360°, wie es für planare Vierringe zu erwarten ist.

#### 2.2.4 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 38

2.2.4.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> 38

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>38</u> wurden aus einer etherischen Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome der Verbindung (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> <u>38</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der tert. Butyl- und tert. Butoxygruppen liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Durch eine Berechnung mit Splitatomlagen konnte eine stabilere Verfeinerung erreicht werden. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 5,60 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>38</u>.

#### Tab. 20Kristall- und Strukturdaten von (Et2O)Li(OtBu)2Ga(tBu)2 38

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener 0-Bereich            | 1.77 - 24.00°                              |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-11 \le h \le 11$                         |
|                                 | $-17 \le k \le 17$                         |
|                                 | $-20 \le 1 \le 20$                         |
| Gemessene Reflexe               | 16408                                      |
| Unabhängige Reflexe             | 4144 [R(int) = 0.0750]                     |

#### Kristalldaten

| Summenformel              | C <sub>20</sub> H <sub>46</sub> Ga Li O <sub>3</sub> |                             |
|---------------------------|--|-----------------------------|
| Formelmasse               | 411.23 g/mol   |                             |
| Kristallsystem            | monoklin   |                             |
| Raumgruppe                | P2 <sub>1</sub> /c                                   |                             |
| Elementarzellparameter    | a = 10.085(2)  Å                                     | $\alpha = 90^{\circ}$       |
|                           | b = 15.179(3) Å                                      | $\beta = 102.50(3)^{\circ}$ |
|                           | c = 18.103(4)  Å                                     | $\gamma = 90^{\circ}$       |
| Zellvolumen               | 2705.5(10) Å <sup>3</sup>                            |                             |
| Formeleinheiten pro Zelle | 4  |                             |
| Dichte (berechnet)        | 1.010 Mg/m <sup>3</sup>                              |                             |
| Absorptionskoeffizient    | 1.029 mm <sup>-1</sup>                               |                             |
| F(000)                    | 896  |                             |
| Kristallgröße             | 0.38 x 0.35 x 0.22 mm <sup>3</sup>                   |                             |

## Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 221   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.183                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0560, wR_2 = 0.1595$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0737, wR_2 = 0.1682$               |
| Restelektronendichte                  | 0.611 und -0.429 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 21Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in (Et2O)Li(OtBu)2Ga(tBu)2 38[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter<br/>(Å \* 10<sup>3</sup>) für 38. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|              | Х        | У        | Z        | U(eq)   |
|--------------|----------|----------|----------|---------|
| Ga(1)        | 1536(1)  | 2411(1)  | 913(1)   | 44(1)   |
| <b>O</b> (1) | 3410(3)  | 2091(2)  | 935(2)   | 58(1)   |
| O(2)         | 2381(3)  | 3372(2)  | 1556(2)  | 53(1)   |
| C(1)         | 4143(6)  | 1427(4)  | 621(3)   | 76(2)   |
| C(2)         | 5231(8)  | 1056(6)  | 1241(4)  | 144(4)  |
| C(3)         | 3169(9)  | 684(6)   | 282(7)   | 201(6)  |
| C(4)         | 4689(14) | 1837(7)  | 1(7)     | 209(6)  |
| C(5)         | 1945(5)  | 4109(3)  | 1929(3)  | 61(1)   |
| C(6)         | 447(7)   | 4292(6)  | 1657(6)  | 167(5)  |
| C(7)         | 2342(9)  | 3964(5)  | 2777(3)  | 129(3)  |
| C(8)         | 2737(10) | 4921(4)  | 1761(5)  | 136(3)  |
| C(9)         | 535(5)   | 2844(4)  | -139(3)  | 71(1)   |
| C(10)        | -881(7)  | 3206(6)  | -122(4)  | 126(3)  |
| C(11)        | 345(8)   | 2106(6)  | -721(4)  | 124(3)  |
| C(12)        | 1361(8)  | 3572(5)  | -409(4)  | 124(3)  |
| C(13)        | 631(7)   | 1529(4)  | 1503(3)  | 83(2)   |
| C(14)        | 1679(8)  | 1255(5)  | 2219(4)  | 116(3)  |
| C(15)        | -578(8)  | 1958(6)  | 1777(6)  | 147(4)  |
| C(16)        | 93(14)   | 735(6)   | 1025(6)  | 212(7)  |
| Li(1)        | 4174(7)  | 3053(6)  | 1571(4)  | 64(2)   |
| O(3A)        | 5907(8)  | 3284(5)  | 2253(5)  | 102(2)  |
| O(3B)        | 5939(11) | 3641(7)  | 1843(6)  | 84(3)   |
| C(17A)       | 6795(16) | 3957(10) | 2125(9)  | 126(5)  |
| C(18A)       | 6408(19) | 4167(13) | 1293(9)  | 132(6)  |
| C(19A)       | 6270(30) | 3024(18) | 3014(10) | 176(14) |
| C(20A)       | 5497(17) | 2230(11) | 3189(9)  | 111(4)  |
|              | I        |          |          |         |

Tab. 21Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in (Et2O)Li(OtBu)2Ga(tBu)2 38[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter<br/>(Å \* 10<sup>3</sup>) für 38. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.] (Fortsetzung)

|        | Х        | У        | Z        | U(eq)   |
|--------|----------|----------|----------|---------|
| C(17B) | 6340(30) | 4393(16) | 1504(12) | 196(14) |
| C(18B) | 5670(20) | 4378(14) | 682(11)  | 121(6)  |
| C(19B) | 6753(19) | 3574(13) | 2589(8)  | 114(6)  |
| C(20B) | 6290(30) | 2810(20) | 3002(14) | 143(12) |

## Tab. 22Bindungslängen [Å] in (Et2O)Li(OtBu)2Ga(tBu)2 38

| Bindung     | Bindungslänge [Å] | Bindung       | Bindungslänge [Å] |
|-------------|-------------------|---------------|-------------------|
| Ga(1)-O(1)  | 1.943(3)          | C(9)-C(12)    | 1.527(9)          |
| Ga(1)-O(2)  | 1.945(3)          | C(9)-C(10)    | 1.537(8)          |
| Ga(1)-C(13) | 2.046(5)          | C(13)-C(16)   | 1.513(9)          |
| Ga(1)-C(9)  | 2.060(5)          | C(13)-C(14)   | 1.542(9)          |
| Ga(1)-Li(1) | 2.842(7)          | C(13)-C(15)   | 1.556(1)          |
| O(1)-C(1)   | 1.438(5)          | Li(1)-O(3A)   | 1.941(1)          |
| O(1)-Li(1)  | 1.915(8)          | Li(1)-O(3B)   | 1.957(1)          |
| O(2)-C(5)   | 1.425(5)          | O(3A)-C(19A)  | 1.403(1)          |
| O(2)-Li(1)  | 1.866(7)          | O(3A)-C(17A)  | 1.410(9)          |
| C(1)-C(4)   | 1.490(10)         | O(3B)-C(17B)  | 1.394(1)          |
| C(1)-C(2)   | 1.498(8)          | O(3B)-C(19B)  | 1.424(9)          |
| C(1)-C(3)   | 1.534(1)          | C(17A)-C(18A) | 1.506(1)          |
| C(5)-C(6)   | 1.510(8)          | C(19A)-C(20A) | 1.507(1)          |
| C(5)-C(7)   | 1.515(8)          | C(17B)-C(18B) | 1.494(1)          |
| C(5)-C(8)   | 1.535(8)          | C(19B)-C(20B) | 1.513(1)          |
| C(9)-C(11)  | 1.521(9)          |               |                   |

| Bindung           | Winkel [°] | Bindung             | Winkel [°] |
|-------------------|------------|---------------------|------------|
| O(1)-Ga(1)-O(2)   | 82.92(1)   | O(1)-C(1)-C(4)      | 108.1(5)   |
| O(1)-Ga(1)-C(13)  | 111.6(2)   | O(1)-C(1)-C(2)      | 108.9(4)   |
| O(2)-Ga(1)-C(13)  | 111.44(2)  | C(4)-C(1)-C(2)      | 113.0(8)   |
| O(1)-Ga(1)-C(9)   | 112.24(2)  | O(1)-C(1)-C(3)      | 109.5(5)   |
| O(2)-Ga(1)-C(9)   | 112.18(19) | C(4)-C(1)-C(3)      | 108.3(8)   |
| C(13)-Ga(1)-C(9)  | 120.4(3)   | C(2)-C(1)-C(3)      | 109.0(7)   |
| C(1)-O(1)-Li(1)   | 126.7(4)   | O(2)-C(5)-C(6)      | 112.3(4)   |
| C(1)-O(1)-Ga(1)   | 138.4(3)   | O(2)-C(5)-C(7)      | 108.9(4)   |
| Li(1)-O(1)-Ga(1)  | 94.9(2)    | C(6)-C(5)-C(7)      | 112.6(6)   |
| C(5)-O(2)-Li(1)   | 126.5(4)   | O(2)-C(5)-C(8)      | 108.0(4)   |
| C(5)-O(2)-Ga(1)   | 137.1(3)   | C(6)-C(5)-C(8)      | 108.4(7)   |
| C(12)-C(9)-C(10)  | 108.8(6)   | C(7)-C(5)-C(8)      | 106.4(6)   |
| C(11)-C(9)-Ga(1)  | 111.6(4)   | C(11)-C(9)-C(12)    | 107.9(6)   |
| C(12)-C(9)-Ga(1)  | 109.6(4)   | C(11)-C(9)-C(10)    | 107.4(5)   |
| C(10)-C(9)-Ga(1)  | 111.5(4)   | O(3A)-Li(1)-O(3B)   | 27.5(3)    |
| C(16)-C(13)-C(14) | 111.2(7)   | O(3A)-Li(1)-Ga(1)   | 163.9(5)   |
| C(16)-C(13)-C(15) | 107.9(7)   | O(3B)-Li(1)-Ga(1)   | 168.6(6)   |
| C(14)-C(13)-C(15) | 106.6(6)   | C(19A)-O(3A)-C(17A) | 108.9(1)   |
| C(16)-C(13)-Ga(1) | 111.6(5)   | C(19A)-O(3A)-Li(1)  | 125.6(1)   |
| C(14)-C(13)-Ga(1) | 108.2(4)   | C(17A)-O(3A)-Li(1)  | 122.9(1)   |
| C(15)-C(13)-Ga(1) | 111.2(4)   | C(17B)-O(3B)-C(19B) | 108.3(1)   |
| O(2)-Li(1)-O(1)   | 85.8(3)    | C(17B)-O(3B)-Li(1)  | 126.5(1)   |
| O(2)-Li(1)-O(3A)  | 134.3(5)   | C(19B)-O(3B)-Li(1)  | 120.8(1)   |
| O(1)-Li(1)-O(3A)  | 135.2(5)   | O(3A)-C(17A)-C(18A) | 106.3(1)   |
| O(2)-Li(1)-O(3B)  | 135.3(5)   | O(3A)-C(19A)-C(20A) | 113.2(2)   |
| O(1)-Li(1)-O(3B)  | 136.5(5)   | O(3B)-C(17B)-C(18B) | 108.4(2)   |
| Li(1)-O(2)-Ga(1)  | 96.4(3)    | O(3B)-C(19B)-C(20B) | 110.4(2)   |

# Tab. 23Bindungswinkel [°] in (Et2O)Li(OtBu)2Ga(tBu)2 38

|               | U11     | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U <sup>13</sup> | U12      |
|---------------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|
| Ga(1)         | 48(1)   | 43(1)           | 41(1)           | -3(1)           | 8(1)            | -1(1)    |
| <b>O</b> (1)  | 59(2)   | 56(2)           | 58(2)           | -13(1)          | 12(1)           | 18(1)    |
| O(2)          | 51(2)   | 46(2)           | 62(2)           | -16(1)          | 12(1)           | 4(1)     |
| C(1)          | 81(4)   | 77(3)           | 71(3)           | -19(3)          | 20(3)           | 31(3)    |
| C(2)          | 135(7)  | 177(8)          | 109(6)          | -26(5)          | -1(5)           | 110(6)   |
| C(3)          | 142(8)  | 157(8)          | 280(14)         | -161(10)        | -4(8)           | 51(7)    |
| C(4)          | 326(16) | 160(9)          | 212(10)         | 34(8)           | 215(12)         | 93(10)   |
| C(5)          | 63(3)   | 53(3)           | 68(3)           | -21(2)          | 14(2)           | 9(2)     |
| C(6)          | 68(5)   | 179(8)          | 243(11)         | -150(8)         | 6(5)            | 35(5)    |
| C(7)          | 211(9)  | 111(5)          | 68(4)           | -28(4)          | 37(5)           | 46(6)    |
| C(8)          | 212(9)  | 49(3)           | 166(7)          | -19(4)          | 79(7)           | -3(4)    |
| C(9)          | 68(3)   | 90(4)           | 47(3)           | 0(2)            | -5(2)           | 17(3)    |
| C(10)         | 106(6)  | 167(8)          | 97(5)           | 19(5)           | 2(4)            | 65(5)    |
| <b>C</b> (11) | 132(6)  | 151(7)          | 68(4)           | -39(4)          | -23(4)          | 22(5)    |
| C(12)         | 136(6)  | 151(7)          | 77(4)           | 56(5)           | 8(4)            | -9(5)    |
| C(13)         | 95(4)   | 73(3)           | 88(4)           | 0(3)            | 36(3)           | -24(3)   |
| C(14)         | 138(6)  | 103(5)          | 119(6)          | 58(4)           | 54(5)           | 14(5)    |
| C(15)         | 93(5)   | 175(8)          | 196(9)          | 77(7)           | 81(6)           | 9(6)     |
| C(16)         | 354(16) | 149(8)          | 160(9)          | -55(7)          | 116(10)         | -174(10) |
| Li(1)         | 36(4)   | 87(5)           | 64(5)           | -32(4)          | -1(3)           | 16(4)    |
|               | 1       |                 |                 |                 |                 |          |

# Tab. 24 $U^{ij}$ -Werte (Å $^2 * 10^3$ ) des Temperaturfaktors $exp(-2\pi^2[h^2 a*^2U^{11} + ... + 2 h k a* b* U^{12}])$

#### 2.2.4.2 Beschreibung der Molekülstruktur von (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> 38

Die durch die Röntgenstrukturanalyse erhaltene Struktur der Verbindung (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> 38 besitzt scheinbar eine zweizählige Achse, welche durch das Lithium- und Galliumatom hindurchführt (Abb. 25). Es handelt sich jedoch nicht um eine kristallographische Achse, da sich auf Grund der Fehlordnung des Diethylethermoleküls lediglich der gemittelte Schwerpunkt der Sauerstoffatome O3A und O3B in etwa auf dieser zweizähligen Achse befindet (es gibt keine lineare Verbindung Ga1-Li1-O3). Das Molekül gelangt dadurch jedoch zu einer Symmetrie, die sich auch in den Kernresonanzspektren bemerkbar macht: Die tert. Butyl- und tert. Butoxygruppen ergeben in den erhaltenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren lediglich zwei bzw. vier Signale.



Abb. 25 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 38

Das Galliumatom liegt in dieser Verbindung in einer stark verzerrten tetraedrischen Koordination vor. Es ist direkt von zwei Sauerstoffatomen und zwei Kohlenstoffatomen umgeben. Die beiden Sauerstoffatome O1 und O2 bilden zusammen mit dem Galliumatom und einem Lithiumatom einen LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring. Dadurch verkleinert sich der O1-Ga-O2-Winkel vom idealen Tetraederwinkel auf  $82,92(12)^\circ$ . Die beiden tert. Butylgruppen am Gallium haben einen sehr großen Platzbedarf, so dass von ihnen zusätzlich Einfluss auf die umgebenden Winkel ausgeübt wird. Aus diesem Grund weitet sich der C9-Ga-C13-Winkel bis auf 120,4(3)° auf. Die übrigen Winkel beispielsweise O1-Ga-C9 und O2-Ga-C13 passen sich mit 112,24(18)° und 111,44(19)° dem sterischen Anspruch ebenfalls an (Abb.25).

Die Bindungslängen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome zu dem Galliumatom sind mit Ga-O1 1,945(3) Å, Ga-O2 1,943(3) Å, Ga-C9 2,060(5) Å und Ga-C13 2,046(5) Å jeweils nicht sehr verschieden voneinander.



Abb. 26 Koordinationspolyeder des Ga- Atoms

Der LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring ist geprägt durch den stark verkleinerten Winkel am Galliumatom. Der gegenüberliegende Winkel am Lithiumatom ist ebenfalls auf  $85,8(3)^{\circ}$  verkleinert. Die beiden Winkel an den Sauerstoffatomen kompensieren diese Verkleinerung ihrerseits durch eine Aufweitung: Der Winkel Ga-O2-Li beträgt 96,4(3)^{\circ} und der Winkel Ga-O1-Li hat eine Größe von 94,9(2)^{\circ}. Als Winkelsumme im Ring ergibt sich 360^{\circ}.

Von den Bindungen im LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring sind zwei äquidistant: Die Längen der beiden Ga-O-Bindungen betragen 1,944 Å ( $\mu^3$ -Bindungen). Bei den Bindungen der Sauerstoffatome zu dem Lithiumatom lässt sich jedoch feststellen, dass die Bindung von Lithium zu dem Sauerstoffatom O2 um 0,049 Å kürzer ist, als die Bindung zu O1.

Die Sauerstoffatome sind beide in der vorliegenden Verbindung verzerrt trigonal planar koordiniert. Dabei weichen die Winkel vom idealen Wert von  $120^{\circ}$  ab. Der Winkel im LiO<sub>2</sub>Ga-Vierrring ist entsprechend der Ringbildung verkleinert. Die beiden übrigen Winkel an den Sauerstoffatomen weisen eine Besonderheit auf. Die Winkel Li-O1-C1 und Li-O2-C5 sind mit  $126,7(4)^{\circ}$  und  $126,5(4)^{\circ}$  deutlich kleiner als die gegenüberliegenden Winkel Ga-O1-C1 und Ga-O2-C5 mit  $138,4(3)^{\circ}$  und  $137,1(3)^{\circ}$ . Dadurch neigen sich die tert. Butylgruppen an den Sauerstoffatomen zu den Lithiumatomen hin, was sich auch durch den erhöhten Platzbedarf der tert. Butylgruppen am Galliumatom erklären lässt.
# 2.2.5 Vergleich der Molekülstrukturen von $(Et_2O)Li(OtBu)_2Ga(Ph)_2 \ \underline{36}$ und $(Et_2O)Li(OtBu)_2Ga(tBu)_2 \ \underline{38}$

Die Molekülstrukturen von  $(Et_2O)Li(OtBu)_2Ga(tBu)_2$  <u>**38**</u> und  $(Et_2O)Li(OtBu)_2Ga(Ph)_2$  <u>**36**</u> weisen beide einen zentralen LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring auf. In der Verbindung  $(Et_2O)Li(OtBu)_2Ga(Ph)_2$  <u>**36**</u> ist dieser Vierring gleichmäßig gebaut. Die Bindungen des Galliumatoms zu den Sauerstoffatomen betragen beide 1,897(5) Å ( $\mu^2$ -Brücken).

Die Bindungen des Lithiumatoms zu den Sauerstoffatomen haben die gleiche Länge, sie betragen 1,880(15) Å. Die Li-O- und Ga-O-Bindungen sind nur wenig verschieden, woraus sich für den LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring fast quadratische Dimensionen ergeben. Eine Betrachtung der endocyclischen Winkel in dem LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring in Verbindung <u>**36**</u> zeigt, dass sie sich mit Ga  $86,3(3)^{\circ}$ , Li  $87,3(9)^{\circ}$  und O1 93,2(5)° den Winkeln in homometallischen Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierringen (Ga ca. 80°, O ca. 100°) angleichen. <sup>[35, 16]</sup>

Aufgrund der C<sub>2</sub>-Symmetrie der Verbindung im Kristall kann zwischen den tert. Butoxygruppen nicht unterschieden werden, was sich auch in den Kernresonanzspektren widerspiegelt. Man erhält lediglich ein Signal für die tert. Butoxygruppen. Das gleiche gilt auch für die Phenylringe am Gallium. Sie ergeben auch nur das Signal für eine Phenylgruppe in den Kernresonanzspektren. Durch diese Tatsache kann man alleine anhand der NMR-Spektren nicht auf die Struktur des erhaltenen Moleküls schließen.

Im Vergleich dazu ist der LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring in der Verbindung (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> <u>38</u> nicht regelmäßig. Während die Bindungen des Galliumatoms zu den Sauerstoffen beide 1,944 Å betragen ( $\mu^3$ -Brücken), gibt es bei den Bindungen des Lithiumatoms zu den Sauerstoffatomen Unterschiede in den Bindungslängen. Die Bindung des Lithiumatoms zu dem Sauerstoff O2 ist um 0,049 Å kürzer als zu O1. Dadurch sind die beiden tert. Butoxygruppen von ihrer Umgebung her nicht mehr ganz gleich. In diesem Molekül lässt sich also noch der Ursprung der Verbindung, nämlich die Anlagerung eines Moleküls LiOtBu <u>37</u>, erkennen.

In den Kernresonanzspektren zeigt sich dies jedoch nicht aufgrund der Bewegung und Fluktuation in Lösung. Man findet auch hier lediglich jeweils nur ein Signal für die tert. Butyl- bzw. tert. Butoxygruppen.

Die endocyclischen Winkel des LiO<sub>2</sub>Ga-Vierrings in Verbindung <u>36</u> jedoch gleichen sich den Werten eines homometallischen Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierrings an (Ga 82,92(12)°, Li 85,8(3)°, O1 94,9(2)°, O2 96,4(3)°).

Auffällig ist ebenfalls die Ausrichtung der tert. Butoxygruppen in den Molekülen. Während in der Verbindung (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> <u>38</u> sich die tert. Butylgruppen an den Sauerstoffen zu dem Lithiumatom hinneigen, richten sie sich in der Verbindung (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(Ph)<sub>2</sub> <u>36</u> leicht dem Galliumatom zu. Eine Erklärung des Phänomens in Verbindung <u>38</u> findet sich in dem enormen Platzbedarf der tert. Butylgruppen am Galliumatom. Aus sterischen Gründen weichen daraufhin die tert. Butoxygruppen zum Lithiumatom hin aus. In Verbindung <u>36</u> müssen die tert. Butoxygruppen nicht ausweichen, weil sich die Phenylringe so ausrichten, dass sie fast keinen Einfluss auf die Stellung der tert. Butylgruppen am Sauerstoff haben.

In beiden Strukturen stehen die Ebenen, die von dem zentralen LiO<sub>2</sub>Ga-Vierring aufgespannt werden, bedingt durch die zweizählige Achsen in <u>36</u> und <u>38</u> fast orthogonal zu der Ebene, die das Lithiumatom mit den Lösungsmittelmolekülen aufspannt. Lediglich in Verbindung <u>36</u> gibt es eine kleine Abweichung von den idealen 90°.

#### 2.3 Syntheseweg für eine gemischt substituierte Galliumverbindung

#### 2.3.1 Allgemeine Einführung

Zur Entwicklung einer Synthese einer vollständig gemischt substituierten Galliumverbindung sollte man sich zunächst darüber klar werden, welche Liganden man auf welche Art und Weise an das Galliumatom substituieren möchte. Dabei stehen im Großen und Ganzen zwei wichtige Reaktionstypen zur Verfügung: Zum einen mit Hilfe einer Salzeliminierung, bei der ein am Galliumatom befindliches Halogen durch den neuen Substituenten ersetzt wird, oder über eine Hydrideliminierung, bei der in einer Redoxreaktion Wasserstoff abgespalten wird und der neue Substituent anstelle des Hydridliganden an das Galliumatom tritt (Gl. 23). Beide Reaktionstypen müssen für den jeweiligen Substituenten in Erwägung gezogen werden.

Salzeliminierungsreaktion: GaHal<sub>3</sub> + LiX  $\longrightarrow$  Hal<sub>2</sub>GaX + LiHal X = R, OR, NHR , R = Alkyl, Aryl-Eliminierungsreaktion bzw- Austausch:  $\stackrel{\text{HII} -I}{\text{GaH}_3 + \text{HY}} \xrightarrow{-I + \text{HII} -I} 0$ Y = OR, NHR , R = Alkyl-, Aryl-

**Gl. 23** Vergleich der Reaktionstypen Salzeliminierung und Austauschreaktion (Hydrideliminierung mittels Red-Ox-Reaktion)

Zur Einführung eines Kohlenstoff-Substituenten an das Galliumatom bietet sich die Salzeliminierungsreaktion an. Bereits in früheren Arbeiten benutzte man Lithiumalkyle <sup>[36]</sup> zur Einführung von Alkylliganden an Galliumfluoride. <sup>[37]</sup> Schwierigkeiten kann dabei die Wahl des Lithium-Alkyls oder –Aryls bereiten, da viele geeignete Substituenten nicht ohne weiteres im Handel erhältlich sind und daher erst umständlich hergestellt werden müssen. In dieser Arbeit wurde daher die Auswahl zunächst auf das leicht erhältliche tert. Butyllithium **49** festgelegt, jedoch haben die erhaltenen Resultate gezeigt, dass die Handhabung und die genaue Dosierung des zuzusetzenden tert. Butyllithiums **49** sehr schwierig ist und die Verbindung selbst in stark verdünnter Lösung zur unerwünschten Zweitsubstitution neigt.<sup>[38).</sup>

Daher fiel die Wahl auf das leichter zu handhabende und gut dosierbare Phenyllihium <u>34</u>, das dann auch zu einfach substituierten Verbindungen führte (Gl. 24).



Gl.24 Ersatz eines Chloratoms durch einen Phenylrest

Zur Einführung eines Stickstoff-Substituenten unter Erhalt eines Wasserstoffatoms am Stickstoff waren zunächst beide Reaktionsmöglichkeiten gegeben. <sup>[40, 41]</sup> Untersucht werden musste jedoch zunächst das Verhalten des Stickstoff-Liganden in Anwesenheit einer Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffgruppe. Bei dem Versuch der Einführung einer tert. Butylamin-Gruppe an das von S. Faber synthetisierte [HGa(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> <u>6</u> <sup>[42]</sup> über Hydrideliminierung zeigte sich diese Art der Reaktion als ungeeignet, da als Produkt das Addukt <u>11</u> entstanden ist. Die Reaktion von [H<sub>2</sub>Ga(NHtBu)]<sub>2</sub> <u>55</u> mit tert. Butanol <u>17</u> ergab ebenfalls durch eine Umlagerung der Verbindungen das bereits bekannte Addukt <u>11</u> (Gl. 25).

$$[HGa(OtBu)_{2}]_{2} + 2 H_{2}NtBu \longrightarrow 2 HGa(OtBu)_{2}*H_{2}NtBu \qquad (1)$$

$$\underline{6} \qquad \underline{2} \qquad \underline{11}$$

$$[H_{2}Ga(NHtBu)]_{2} + 4 HOtBu \longrightarrow 2 HGa(OtBu)_{2}*H_{2}NtBu + 2 H_{2} (2)$$

$$\underline{55} \qquad \underline{17} \qquad \underline{11}$$

Gl.25 Darstellung des Addukts 11

(Anmerkung: Reines Gallan existiert als Dimer ( $Ga_2H_6$ ), zersetzt sich jedoch ab  $-30^{\circ}C$ . Stabile Galliumhydride sind meist Lewis-Säure-Base-Addukte <sup>[43]</sup>, mit primären oder sekundären Aminen als Base.)

Da die Synthese der Verbindung Cl<sub>2</sub>GaNHtBu <u>42</u> <sup>[44, 45]</sup> gezeigt hat, dass eine Salzeliminierungsreaktion mittels des lithiierten tert. Butylamins <u>3</u> an Galliumchlorid <u>1</u> möglich ist, sollte die Einführung des Stickstoff-Substituenten ebenfalls über eine Salzeliminierungsreaktion erfolgen. (Gl. 26)

| PhGaCl2   | + | LiNHtBu  | $\rightarrow$ | PhGa(NHtBu)Cl | + | LiCl      |
|-----------|---|----------|---------------|---------------|---|-----------|
| <u>13</u> |   | <u>3</u> |               | <u>45</u>     |   | <u>16</u> |

Gl.26 Darstellung des Produkts <u>45</u>, erhalten wurde es als THF-Addukt

Die Anwesenheit eines Alkyl- oder Arylrestes bei Einführung der Stickstoff-Substituenten kann neben Ringstrukturen, die aufgrund der Dimerisierung durch einen  $Ga_2N_2$ -Ring geprägt sind, auch zu größeren tetrameren Käfigstrukturen führen <sup>[46,47]</sup>, die sich aus einfachen Lewis-Säure-Base-Addukten durch Thermolyse gebildet haben.

Neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Ga-N-Bindungen haben zur Entdeckung der Precursoren für die Herstellung von GaN-Schichten geführt, einem wide band-gap Halbleiter.<sup>[47]</sup>

Alkylgalliumhalogenide ( $R_x M^{III}$ Hal<sub>3-x</sub> (x=1,2)) reagieren genau wie Trihalogenide bei der Umsetzung mit dem Stickstoffliganden. <sup>[48, 49]</sup> Bemerkenswert dabei jedoch ist, dass auch bei Überschuss des Amins die Umsetzung nur im Verhältnis 1:1 stattfindet. Je nach Wahl des Amins ist es sogar notwendig, die Umsetzung im Molverhältnis 2:1 durchzuführen, um eine Einfach-Substitution zu bewirken. <sup>[50]</sup> Dabei werden jedoch oft auch Assoziate aus Monomeren, wie beispielsweise R<sub>2</sub>GaNHR und R<sub>2</sub>GaHal erhalten, die dann zu Ga-N-Ga-Hal-Vierringen führen. <sup>[50]</sup> Vergleichbare unsymmetrische Vierring-Systeme sind auch für Indium, Phosphor, Arsen, Chlor und Brom, jedoch mit größeren sperrigeren Organo-Metallsubstituenten, bekannt. <sup>[48]</sup> Eine Zweifachassoziation konnte ebenfalls beobachtet werden. Der dabei gebildete gewellte Achtring der Verbindung Dimethylgallium-N,N'dimethylacetamidin [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> stellt ein geeignetes Beispiel dafür dar (Abb. 27). <sup>[51]</sup>



Abb. 27 Vereinfachte Darstellung des gewellten Achtrings der Verbindung  $[(CH_3)_2Ga(NCH_3)_2(C(CH_3)_2)]_2^{[51]}$ 

Der Assoziationsgrad und stereoisomere Strukturen (aufgrund der Oligomerisierung der Produkte) können mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestimmt werden. <sup>[52, 53]</sup> M.R. Knopp et. al. <sup>[852]</sup> haben die Stereoisomerie von [<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ga(NHtBu)]<sub>2</sub> untersucht und dabei herausgefunden, dass bei der Ausbildung der Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierrings die transoide Form überwiegt (Abb. 28).



Abb. 28 Darstellung der cisoiden und transoiden Form der Verbindung  $[{}^{i}Pr_{2}Ga(NHtBu)]_{2}$ 

Bei gemischt substituierten Verbindungen der Form RGa(NHR)Cl kann durch NMR-Spektroskopie auch der  $\mu^2$ -Brücken-Bildner ermittelt werden <sup>[85]</sup>. Aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren kann dabei erkannt werden, dass die basische N(H)R-Gruppe sofort die Dimerisierung ausschließlich zu der transoiden  $\mu^2$ -verbrückten Form lenkt (Abb. 29).



**Abb. 29** Mögliche Verbrückungen im Dimer:  $\mu^2$ -Cl-Brücke oder  $\mu^2$ -N-Brücke<sup>[52]</sup>, für R = Mesityl-

Eine  $\mu^2$ -Cl-Verbrückung findet man oft bei besonders schwachen Donoren wie z.B. N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[54, 55, 45]</sup>.

Unter Normalbedingungen sind nicht assoziierte Aluminium- oder Galliumamide rar. Der Erhalt von Monomeren ist eine wichtige Aufgabe, da die Metalle koordinativ ungesättigt sind und die Stickstoffatome lone-pair-Elektronen besitzen, die nicht in die  $\sigma$ -Bindung involviert sind. Sie können aber mit den leeren p-Orbitalen des Metalls  $\pi$ -Bindungen bilden.<sup>[56-58]</sup>

Die große Tendenz zur Oligomerisierung aufgrund der Bildung der starken Metall-N-Brücke setzt sich in den Folgereaktionen der Verbindungen fort. <sup>[59-63]</sup>

In der Versuchsreihe zur Darstellung einer chiralen Galliumverbindung konnten die Verbindungen  $[Cl_2GaOtBu]_2$  <u>43</u> und  $[MeGaCl(OtBu)]_2$  <u>44</u> mit Hilfe von Salzeliminierungsreaktionen synthetisiert werden, so dass diese ebenfalls als geeigneter Reaktionsweg erschien, um den Sauerstoffliganden neben den bereits vorhandenen Stickstoffund Sauerstoffliganden am Galliumatom einzuführen. In den Verbindungen <u>43</u> und <u>44</u> lässt sich erkennen, dass die Sauerstoffatome ebenfalls eine starke Dimerisierung bewirken können.

Daher kann in einer Synthese die Reihenfolge der Reaktionsschritte eine wichtige Rolle spielen.

In der weiteren Vorgehensweise zur Synthese einer vollständig gemischt substituierten Galliumverbindung wurde das Chloratom durch einen geeigneten Sauerstoff-Substituenten über Salzeliminierung ersetzt (Gl. 27).

| PhGa(NHtBu)Cl | + | LiOtBu    | $\rightarrow$ | PhGa(NHtBu)(OtBu) | + | LiCl      |
|---------------|---|-----------|---------------|-------------------|---|-----------|
| <u>45</u>     |   | <u>37</u> |               | <u>12</u>         |   | <u>16</u> |

Gl.27 Geplante Darstellung des Produkts 12

Eine klare Reaktionsführung ohne Nebenreaktionen hat sich jedoch in der Umkehrung dieser Substitutionsreihenfolge gezeigt: Kohlenstoff-Sauerstoff-Stickstoff.

#### 2.3.2 Umsetzung von [GaH(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> <u>6</u> mit H<sub>2</sub>NtBu <u>2</u>

Zur gezielten Einführung eines sekundären Amin-Substituenten über H<sub>2</sub>-Eliminierung wurde tert. Butylamin <u>2</u> in Diethylether zu einer eisgekühlten etherischen Lösung von GaH(OtBu)<sub>2</sub> <u>6</u> getropft (Gl. 28).

Da jedoch dabei nicht die erwartete Gasentwicklung festgestellt werden konnte, wurde die Reaktionslösung, auch unter Annahme zu starker Verdünnung, im statischen Vakuum eingeengt. Dabei kristallisierte eine farblose Substanz, die sich als das Addukt der beiden Verbindungen erwies, die Verbindung GaH(OtBu)<sub>2</sub>\* H<sub>2</sub>NtBu <u>11</u>.

| $[HGa(OtBu)_2]_2 +$ | 2 H <sub>2</sub> NtBu – | $\rightarrow$ 2 HGa(OtBu) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> NtBu |
|---------------------|-------------------------|---|
| <u>6</u>            | <u>2</u>                | <u>11</u>   |

Gl. 28: Darstellung von GaH(OtBu)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>NHtBu <u>11</u>

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung <u>11</u> lassen sich in etherischer Lösung zwei Signale erkennen. Ein Signal bei 1,15 ppm entspricht dem tert. Butylamin-Liganden. Das zweite Signal bei 1,41 ppm signalisiert die beiden tert. Butoxygruppen am Galliumatom.

Die beiden tert. Butoxygruppen zeigen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein Signal bei 34,10 ppm. Das Signal für die tert. Butylamingruppe befindet sich bei 31,31 ppm.

Die Existenz des Hydridliganden scheint durch das IR-Spektrum (Ga-H-Valenzschwingung bei 1957 cm<sup>-1</sup>, Messung erfolgte in etherischer Lösung in einer KBr-Küvette) und die Koordinationssphäre um das Galliumatom gesichert.

#### 2.3.2.1 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 11

#### 2.3.2.1.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von HGa(OtBu)<sub>3</sub> \*H<sub>2</sub>NtBu 11

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>11</u> wurden aus der etherischen Mutter-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome sowie der Hydridligand am Gallium und die beiden Wasserstoffe am Stickstoff der Verbindung HGa(OtBu)<sub>3</sub> \*H<sub>2</sub>NtBu <u>11</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der tert. Butylgruppen am Sauerstoff und Stickstoff liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 3,35 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>11</u>.

#### Tab. 25Kristall- und Strukturdaten von HGa(OtBu)3 \*H2NtBu 11

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener θ-Bereich            | 2.52 - 24.02°                              |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-11 \le h \le 10$                         |
|                                 | $-20 \le k \le 19$                         |
|                                 | $-11 \le 1 \le 12$                         |
| Gemessene Reflexe               | 10180                                      |
| Unabhängige Reflexe             | 2573 [R(int) = $0.0539$ ]                  |

### Kristalldaten

| Summenformel              | $C_{24} \ H_{60} \ Ga_2 \ N_2 \ O_4$ |                             |
|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Formelmasse               | 580.18 g/mol                         |                             |
| Kristallsystem            | Monoklin                             |                             |
| Raumgruppe                | $P2_1/c$                             |                             |
| Elementarzellparameter    | a = 9.683(2)  Å                      | $\alpha = 90^{\circ}$       |
|                           | b = 17.574(4)  Å                     | $\beta = 110.11(3)^{\circ}$ |
|                           | c = 10.519(2)  Å                     | $\gamma = 90^{\circ}$       |
| Zellvolumen               | 1680.9(6) Å <sup>3</sup>             |                             |
| Formeleinheiten pro Zelle | 2                                    |                             |
| Dichte (berechnet)        | 1.146 Mg/m <sup>3</sup>              |                             |
| Absorptionskoeffizient    | 1.628 mm <sup>-1</sup>               |                             |
| F(000)                    | 624                                  |                             |
| Kristallgröße             | 0.38 x 0.33 x 0.24 mm <sup>3</sup>   |                             |

### Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 157   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 0.910                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0335, wR_2 = 0.1100$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0413, wR_2 = 0.1172$               |
| Restelektronendichte                  | 0.783 und -0.351 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 26Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in HGa(OtBu)3 \*H2NtBu 11<br/>[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter<br/>(Å \* 10<sup>3</sup>) für 11. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|       | Х       | Y        | Z       | U(eq)  |
|-------|---------|----------|---------|--------|
| Ga(1) | 2550(1) | -32(1)   | 4380(1) | 38(1)  |
| O(1)  | 3341(2) | -980(1)  | 4322(2) | 50(1)  |
| O(2)  | 3154(2) | 547(1)   | 3214(2) | 48(1)  |
| N(1)  | 4066(2) | 301(2)   | 6157(2) | 39(1)  |
| C(1)  | 2322(3) | 1114(2)  | 2317(3) | 49(1)  |
| C(2)  | 2504(3) | -1666(2) | 3965(3) | 52(1)  |
| C(3)  | 3653(3) | 538(2)   | 7348(3) | 46(1)  |
| C(4)  | 5053(3) | 739(2)   | 8516(3) | 59(1)  |
| C(5)  | 2649(4) | 1232(2)  | 6938(4) | 75(1)  |
| C(6)  | 2842(5) | -123(2)  | 7706(4) | 64(1)  |
| C(7)  | 1350(4) | -1590(2) | 2550(4) | 67(1)  |
| C(8)  | 1744(4) | -1826(2) | 4996(4) | 80(1)  |
| C(9)  | 3595(4) | -2296(2) | 3988(4) | 76(1)  |
| C(10) | 3328(4) | 1476(2)  | 1659(4) | 75(1)  |
| C(11) | 1815(5) | 1715(2)  | 3103(5) | 95(2)  |
| C(12) | 1011(4) | 743(3)   | 1247(4) | 102(2) |

| Bindung    | Bindungslänge [Å] | Bindung    | Bindungslänge [Å] |
|------------|-------------------|------------|-------------------|
| Ga(1)-O(2) | 1.8365(2)         | C(1)-C(12) | 1.523(5)          |
| Ga(1)-O(1) | 1.8421(2)         | C(2)-C(9)  | 1.525(4)          |
| Ga(1)-N(1) | 2.026(2)          | C(2)-C(7)  | 1.529(5)          |
| O(1)-C(2)  | 1.429(3)          | C(2)-C(8)  | 1.532(4)          |
| O(2)-C(1)  | 1.418(3)          | C(3)-C(6)  | 1.520(4)          |
| N(1)-C(3)  | 1.499(3)          | C(3)-C(4)  | 1.525(4)          |
| C(1)-C(10) | 1.515(4)          | C(3)-C(5)  | 1.527(4)          |
| C(1)-C(11) | 1.523(5)          |            |                   |

# Tab. 27Bindungslängen [Å] in HGa(OtBu)3 \*H2NtBu 11

### Tab. 28Bindungswinkel [°] in HGa(OtBu)3 \*H2NtBu 11

| Bindung          | Winkel [°] | Bindung        | Winkel [°] |
|------------------|------------|----------------|------------|
| O(2)-Ga(1)-O(1)  | 104.34(8)  | O(1)-C(2)-C(9) | 106.4(2)   |
| O(2)-Ga(1)-N(1)  | 99.22(9)   | O(1)-C(2)-C(7) | 110.0(2)   |
| O(1)-Ga(1)-N(1)  | 96.55(9)   | C(9)-C(2)-C(7) | 110.4(3)   |
| C(2)-O(1)-Ga(1)  | 124.50(2)  | O(1)-C(2)-C(8) | 109.6(3)   |
| C(1)-O(2)-Ga(1)  | 126.57(2)  | C(9)-C(2)-C(8) | 110.7(3)   |
| C(3)-N(1)-Ga(1)  | 122.35(2)  | C(7)-C(2)-C(8) | 109.7(3)   |
| O(2)-C(1)-C(10)  | 107.0(2)   | N(1)-C(3)-C(6) | 107.7(2)   |
| O(2)-C(1)-C(11)  | 110.0(3)   | N(1)-C(3)-C(4) | 108.6(2)   |
| C(10)-C(1)-C(11) | 109.6(3)   | C(6)-C(3)-C(4) | 111.7(3)   |
| O(2)-C(1)-C(12)  | 109.2(3)   | N(1)-C(3)-C(5) | 108.2(2)   |
| C(10)-C(1)-C(12) | 110.2(3)   | C(6)-C(3)-C(5) | 110.3(3)   |
| C(11)-C(1)-C(12) | 110.9(3)   | C(4)-C(3)-C(5) | 110.2(3)   |

|       | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U33    | U23    | U <sup>13</sup> | U <sup>12</sup> |
|-------|-----------------|-----------------|--------|--------|-----------------|-----------------|
| Ga(1) | 28(1)           | 48(1)           | 40(1)  | 4(1)   | 12(1)           | 1(1)            |
| O(1)  | 41(1)           | 42(1)           | 64(1)  | -3(1)  | 16(1)           | -4(1)           |
| O(2)  | 37(1)           | 59(1)           | 47(1)  | 16(1)  | 16(1)           | 10(1)           |
| N(1)  | 35(1)           | 46(1)           | 37(1)  | 1(1)   | 14(1)           | -2(1)           |
| C(1)  | 48(2)           | 49(2)           | 47(2)  | 12(1)  | 12(1)           | 7(1)            |
| C(2)  | 54(2)           | 46(2)           | 51(2)  | -2(1)  | 12(1)           | -14(1)          |
| C(3)  | 46(2)           | 58(2)           | 40(1)  | -2(1)  | 20(1)           | 3(1)            |
| C(4)  | 61(2)           | 75(2)           | 41(2)  | -12(1) | 18(1)           | -6(2)           |
| C(5)  | 79(2)           | 77(2)           | 72(2)  | -7(2)  | 30(2)           | 29(2)           |
| C(6)  | 60(2)           | 88(2)           | 52(2)  | -1(2)  | 32(2)           | -14(2)          |
| C(7)  | 63(2)           | 73(2)           | 57(2)  | -8(2)  | 13(2)           | -18(2)          |
| C(8)  | 98(3)           | 77(2)           | 69(2)  | 9(2)   | 35(2)           | -28(2)          |
| C(9)  | 86(2)           | 40(2)           | 94(3)  | -4(2)  | 19(2)           | 0(2)            |
| C(10) | 96(3)           | 63(2)           | 77(2)  | 26(2)  | 44(2)           | 12(2)           |
| C(11) | 129(4)          | 64(2)           | 117(4) | 26(2)  | 77(3)           | 36(2)           |
| C(12) | 81(3)           | 125(4)          | 67(2)  | 27(2)  | -17(2)          | -19(2)          |

| Tab. 29 | $U^{ij}$ -Werte (Å <sup>2</sup> * 10 <sup>3</sup> ) des Temperaturfaktors |
|---------|---|
|         | $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + + 2 h k a^{*} b^{*} U^{12}])$            |

#### 2.3.2.1.2 Beschreibung der Molekülstruktur von GaH(OtBu)<sub>2</sub>\* H<sub>2</sub>NtBu <u>11</u>

Durch die Anlagerung des tert. Butylamin-Liganden an  $GaH(OtBu)_2$  <u>6</u> wird die Elektronenlücke am Galliumatom geschlossen. Als Folge daraus kommt es nicht zur Dimerisierung, sondern es liegt in dem Addukt <u>11</u> eine monomere Verbindung vor. Galliumhydride werden durch Stickstoff-Liganden stabilisiert<sup>[129-137]</sup>. Das Galliumatom ist in Verbindung <u>11</u> verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Abstände zu den beiden Sauerstoffatomen sind mit 1,842(18) Å zu O1 und mit 1,8365(17) Å zu O2 in etwa gleich lang. Die Länge der koordinativen Ga-N-Bindung beträgt 2,026(2) Å (Abb. 30).

Der Abstand des Hydrids zu dem Galliumatom liegt mit einer Bindungslänge von 1,518(1) Å in einem für Ga-H-Bindungen zulässigen Bereich.<sup>[29, 30]</sup>

Die Existenz des Hydridliganden konnte auch anhand der Ga-H-Valenzschwingung bei 1957 cm<sup>-1</sup> in einem mit Hilfe einer KBr-Küvette in etherischer Lösung aufgenommenen IR-Spektrum nachgewiesen werden.



Abb. 30 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 11

Zwischen den beiden Sauerstoffatomen O1 und O2 kommt es zu einer Abweichung vom idealen Tetraederwinkel. Der zwischen ihnen und dem Galliumatom aufgespannte Winkel beträgt lediglich 104,34(8)°. Aufgrund dieser Verkleinerung werden alle anderen Winkel dementsprechend geweitet. Die Winkel H1-Ga-O1 bzw. H1-Ga-O2 sind auf 120,52(1)° bzw.

118,20(1)° aufgeweitet. Dahingegen beträgt der Winkel H1-Ga-N1 lediglich 113,59(1)°, wodurch der Hydridligand dem Stickstoffatom zugeneigt zu sein scheint. Die Ermittlung der Winkel, an denen der Hydridligand beteiligt ist, geschah mit Hilfe der dreidimensionalen Darstellung durch das Diamond-Programm<sup>[37]</sup>. Die Abstände der Sauerstoffatome O1 und O2 zu den anhängenden Kohlenstoffatomen C2 und C1 sind mit 1,429(3) Å und 1,418(3) Å nicht sehr von einander verschieden. Ebenso weichen die Winkel Ga-O1-C2 und Ga-O2-C1 mit 124,50(17)° und 126,57(16)° nur wenig voneinander ab.



Abb. 31 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 11

Das angelagerte Stickstoffatom N1 ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Verzerrung beruht auf der koordinativen Bindung des freien Elektronenpaares zum Galliumatom. Der Winkel Ga-N1-C3 beträgt 122,35(17)° und ist somit etwas kleiner als die entsprechenden Winkel der Sauerstoffatome. Die Bindungslänge N1-C3 beträgt 1,499(3) Å. Die Lagen der beiden Wasserstoffatome H2 und H3 wurden experimentell ermittelt. Mit einem geometrischen Modell konnten deren Lagen angenähert werden. Die Bindungslänge N1-H2 beträgt 0,770(4) Å. Im Vergleich dazu ist die Bindungslänge N1-H3 mit 1,048(4) Å wesentlich länger (Abb. 31).

#### 2.3.3 Umsetzung von GaCl<sub>3</sub> <u>1</u> mit KOtBu <u>7</u>

Zur Einführung eines Sauerstoff-Liganden wurde Galliumchlorid <u>1</u> im Zuge einer Salzeliminierungsreaktion in Diethylether mit Kalium-tert. butoxid <u>7</u> umgesetzt (Gl. 29). Das entstandene Kaliumchlorid <u>46</u> wurde mittels Filtration von der Lösung abgetrennt und das Filtrat im statischen Vakuum bis auf eine geringe Menge eingeengt. Bei 7°C kristallisiert die Verbindung [Cl<sub>2</sub>GaOtBu]<sub>2</sub> <u>43</u>.

| 2 GaCl <sub>3</sub> | + 2 KOtBu - | $\rightarrow$ [Cl <sub>2</sub> GaOtBu] <sub>2</sub> + | 2 KCl     |
|---------------------|-------------|---|-----------|
| <u>1</u>            | <u>7</u>    | <u>43</u>   | <u>46</u> |

**Gl. 29:** Darstellung von  $[Cl_2GaOtBu]_2$  **43** 

Die tert. Butoxygruppe ergibt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Signal bei einer Verschiebung von 1,36 ppm und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein Signal bei 31,55 ppm, das für die Methyl-Kohlenstoffe steht, und ein Signal bei einer Verschiebung von 84,49 ppm, welches dem quartären Kohlenstoffatom entspricht.

#### 2.3.3.1 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 43

#### 2.3.3.1.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Cl2GaOtBu]2 43

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>43</u> wurden aus einer THF-Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe Cmca im orthorhombischen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome der Verbindung  $[Cl_2GaOtBu]_2$  <u>43</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der tert. Butoxygruppe liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 5,50 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $\underline{43}$ .

#### Tab. 31Kristall- und Strukturdaten von [Cl2GaOtBu]2 43

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |  |
|---------------------------------|--|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |  |
| Gemessener θ-Bereich            | 3.09 - 23.99°                              |  |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |  |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |  |
| Index-Bereiche                  | $-14 \le h \le 14$                         |  |
|                                 | $-14 \le k \le 14$                         |  |
|                                 | -11 ≤ 1 ≤ 11                               |  |
| Gemessene Reflexe               | 4896                                       |  |
| Unabhängige Reflexe             | 682 [R(int) = 0.2387]                      |  |

### Kristalldaten

| Summenformel              | $C_8  H_{18}  Cl_4  Ga_2  O_2$     |                       |
|---------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Formelmasse               | 427.46 g/mol                       |                       |
| Kristallsystem            | Orthorhombisch                     |                       |
| Raumgruppe                | Cmca                               |                       |
| Elementarzellparameter    | a = 13.188(3)  Å                   | $\alpha = 90^{\circ}$ |
|                           | b = 12.435(2)  Å                   | $\beta = 90^{\circ}$  |
|                           | c = 10.158(2)  Å                   | $\gamma = 90^{\circ}$ |
| Zellvolumen               | 1665.8(6) Å <sup>3</sup>           |                       |
| Formeleinheiten pro Zelle | 4                                  |                       |
| Dichte (berechnet)        | 1.704 Mg/m <sup>3</sup>            |                       |
| Absorptionskoeffizient    | 3.861 mm <sup>-1</sup>             |                       |
| F(000)                    | 848                                |                       |
| Kristallgröße             | 0.45 x 0.38 x 0.30 mm <sup>3</sup> |                       |

### Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 42  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.153                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0550, wR_2 = 0.1629$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0572, wR_2 = 0.0572$               |
| Restelektronendichte                  | 1.020 und -1.356 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 32Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in [Cl2GaOtBu]2 43<br/>[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter<br/>(Å \* 10<sup>3</sup>) für 43. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|              | Х       | Y       | Z       | U(eq) |   |
|--------------|---------|---------|---------|-------|---|
| Ga(1)        | 1097(1) | 5000    | 0       | 30(1) | _ |
| Cl(1)        | 1963(1) | 3698(1) | 759(1)  | 49(1) |   |
| <b>O</b> (1) | 0       | 5429(3) | 1085(3) | 35(1) |   |
| C(1)         | 0       | 6127(4) | 2284(5) | 44(1) |   |
| C(2)         | 947(4)  | 5864(5) | 3041(5) | 68(2) |   |
| C(3)         | 0       | 7291(5) | 1832(6) | 63(2) |   |

### Tab. 33Bindungslängen [Å] in [Cl2GaOtBu]2 43

| Bindung       | Bindungslänge [Å] | Bindung   | Bindungslänge [Å] |
|---------------|-------------------|-----------|-------------------|
| Ga(1)-O(1)    | 1.896(2)          | O(1)-C(1) | 1.495(6)          |
| Ga(1)-Cl(1)   | 2.1259(1)         | C(1)-C(2) | 1.503(6)          |
| Ga(1)-Ga(1)#1 | 2.8944(2)         | C(1)-C(3) | 1.518(9)          |

### Tab. 34Bindungswinkel [°] in [Cl2GaOtBu]2 43

| Bindung             | Winkel [°] | Bindung            | Winkel [°] |
|---------------------|------------|--------------------|------------|
| O(1)#1-Ga(1)-O(1)   | 80.48(2)   | Ga(1)#1-O(1)-Ga(1) | 99.52(15)  |
| O(1)#1-Ga(1)-Cl(1)  | 114.00(1)  | O(1)-C(1)-C(2)     | 106.9(3)   |
| O(1)-Ga(1)-Cl(1)    | 114.43(1)  | C(2)-C(1)-C(2)#3   | 112.4(6)   |
| Cl(1)-Ga(1)-Cl(1)#2 | 115.01(7)  | O(1)-C(1)-C(3)     | 107.9(4)   |
| C(1)-O(1)-Ga(1)     | 129.55(9)  | C(2)-C(1)-C(3)     | 111.2(4)   |

|       | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U13    | U <sup>12</sup> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|
| Ga(1) | 28(1)           | 24(1)           | 39(1)           | -6(1)           | 0      | 0               |
| Cl(1) | 47(1)           | 37(1)           | 63(1)           | 3(1)            | -3(1)  | 11(1)           |
| O(1)  | 29(2)           | 35(2)           | 41(2)           | -17(2)          | 0      | 0               |
| C(1)  | 48(4)           | 41(3)           | 42(3)           | -20(2)          | 0      | 0               |
| C(2)  | 62(3)           | 80(4)           | 63(3)           | -35(2)          | -23(3) | 9(3)            |
| C(3)  | 76(6)           | 42(3)           | 71(4)           | -28(3)          | 0      | 0               |

Tab. 35 $U^{ij}$ -Werte (Å $^2 * 10^3$ ) des Temperaturfaktors $exp(-2\pi^2[h^2 a*^2U^{11} + ... + 2 h k a* b* U^{12}])$ 

#### 2.3.3.1.2 Beschreibung der Molekülstruktur von [Cl<sub>2</sub>GaOtBu]<sub>2</sub> 43

Die Verbindung <u>43</u> besitzt im Kristall die Punktsymmetrie 2/m C<sub>2h</sub> und zeichnet sich daher durch einen planaren Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring aus, in dem alle Seiten eine Länge von 1,896(0) Å besitzen. Die Galliumatome sind dabei verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Vierring ist leicht verzerrt, da die Winkel an den Galliumatomen mit 80,44(0)° kleiner sind als die Winkel um die Sauerstoffatome mit 99,56(0)°. Die Winkelsumme in dem Vierring beträgt symmetriebedingt 360°. Die Sauerstoffatome liegen durch die Ausbildung der  $\mu^3$ -Brücken hier trigonal planar koordiniert vor (Abb. 32).



Abb. 32 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 43

Der Winkel zwischen den beiden Chloratomen ist, entsprechend der Verkleinerung des Winkels O1-Ga-O1# im Vierring, im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel auf 114,99(0)° geweitet.

In diesem Molekül konnte durch Dimerisierung ein stabiler Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring als Grundlage für den Aufbau einer gemischt substituierten Galliumverbindung synthetisiert werden.

#### 2.3.4 Umsetzung von [Cl2GaOtBu]2 43 mit MeLi 26

Da zur Einführung eines organischen Restes die Salzeliminierung als geeignetste Methode erschien, wurde  $[Cl_2GaOtBu]_2$  <u>43</u> in etherischer Lösung mit Methyllithium <u>26</u> umgesetzt (Gl.30). Aufgrund der geringen Größe des organischen Restes konnte jedoch nach Abtrennung des entstandenen Lithiumchlorid-Niederschlages <u>16</u> und Einengung der Reaktionsmischung bis zur Trockne, in verschiedenen Kristallisationsversuchen in Diethylether und THF keine Kristallbildung festgestellt werden.

| $[Cl_2GaOtBu]_2 + 2 MeLi$ — |           | → [MeGa(OtBu)Cl] <sub>2</sub> | $_2$ + 2 LiCl |
|-----------------------------|-----------|-------------------------------|---------------|
| <u>43</u>                   | <u>26</u> | <u>44</u>                     | <u>16</u>     |

Gl. 30: Darstellung von [MeGaClOtBu]<sub>2</sub> 44

Aus diesem Grund wurde die in Diethylether gelöste Verbindung [MeGaClOtBu]<sub>2</sub> <u>44</u> mit einer etherischen GaCl<sub>3</sub>-Lösung <u>1</u> umgesetzt (n GaCl<sub>3</sub> = n Ga in Verbindung <u>44</u>). Aus der stark eingeengten Mischung wurden nach Kristallisation bei 6°C Kristalle erhalten, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden konnten. Dabei wurde erwartet, dass Mischkristalle der beiden Verbindungen aufgrund von Adduktbildungen erhalten werden (Gl.31). Umso überraschender war die erfreuliche Erkenntnis, dass lediglich Verbindung <u>44</u> kristallisiert ist.

$$\begin{bmatrix} MeGaClOtBu]_2 + GaCl_3 \longrightarrow \begin{bmatrix} MeGaOtBu \end{bmatrix}^+ \begin{bmatrix} GaCl_4 \end{bmatrix}^- \text{ o. } \ddot{a}.$$

$$\underline{44} \qquad \underline{1}$$

### **Gl. 31:** Bildung von Mischkristallen der Verbindungen [MeGaClOtBu]<sub>2</sub> <u>44</u> und GaCl<sub>3</sub> <u>1</u>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung <u>44</u> zeigt das Signal für die tert. Butoxygruppe bei einer Verschiebung von 1,15 ppm. Das Signal der Methylgruppe befindet sich bei -0,06 ppm. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheint das Signal der tert. Butoxygruppe bei 31,88 ppm und das Signal der Methylgruppe bei einer Verschiebung von -1,41 ppm.

#### 2.3.4.1 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 44

#### 2.3.4.1.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [MeGaClOtBu]2 44

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>9</u> wurden über Adduktbildung mit  $GaCl_3 \underline{1}$  in einer etherischen Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome der Verbindung [MeGaClOtBu]<sub>2</sub> <u>44</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der Methyl- und tert. Butoxygruppen liegen idealisierte Geometrien zugrunde.

Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 6,00 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>44</u>.

#### Tab. 37 Kristall- und Strukturdaten von [MeGaClOtBu]2 44

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener θ-Bereich            | 2.65 - 24.03°                              |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-8 \le h \le 8$                           |
|                                 | $-14 \le k \le 14$                         |
|                                 | $-9 \le 1 \le 9$                           |
| Gemessene Reflexe               | 5098                                       |
| Unabhängige Reflexe             | 1291 [R(int) = 0.1980]                     |

### Kristalldaten

| Summenformel              | $C_{10}H_{24}Cl_2Ga_2O_2$          |                             |
|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Formelmasse               | 386.63 g/mol                       |                             |
| Kristallsystem            | Monoklin                           |                             |
| Raumgruppe                | P2 <sub>1</sub> /c                 |                             |
| Elementarzellparameter    | a = 7.868(2)  Å                    | $\alpha = 90^{\circ}$       |
|                           | b = 12.551(3)  Å                   | $\beta = 102.38(3)^{\circ}$ |
|                           | c = 8.714(2)  Å                    | $\gamma = 90^{\circ}$       |
| Zellvolumen               | 840.5(4) Å <sup>3</sup>            |                             |
| Formeleinheiten pro Zelle | 2                                  |                             |
| Dichte (berechnet)        | 1.528 Mg/m <sup>3</sup>            |                             |
| Absorptionskoeffizient    | 3.510 mm <sup>-1</sup>             |                             |
| F(000)                    | 392                                |                             |
| Kristallgröße             | 0.35 x 0.30 x 0.25 mm <sup>3</sup> |                             |

### Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 73  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.225                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0600, wR_2 = 0.1841$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0629, wR_2 = 0.1861$               |
| Restelektronendichte                  | 1.673 und -0.903 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 38Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in [MeGaClOtBu]2 <u>44</u>[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropeAuslenkungsparameter (Å \* 10<sup>3</sup>) für <u>44</u>. U(eq) wird berechnet als einDrittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|              | Х        | Y       | Z       | U(eq) |
|--------------|----------|---------|---------|-------|
| Ga(1)        | 3437(1)  | 4608(1) | 469(1)  | 17(1) |
| Cl(1)        | 2360(2)  | 5705(2) | 1943(2) | 34(1) |
| <b>O</b> (1) | 5893(6)  | 4595(3) | 1169(5) | 18(1) |
| C(1)         | 2277(6)  | 3186(3) | -64(5)  | 8(1)  |
| C(2)         | 6971(8)  | 4289(5) | 2725(7) | 24(1) |
| C(3)         | 5874(9)  | 3522(6) | 3471(8) | 36(2) |
| C(4)         | 8582(8)  | 3727(6) | 2435(8) | 37(2) |
| C(5)         | 7412(13) | 5297(6) | 3696(9) | 43(2) |
|              |          |         |         |       |

# Tab. 39Bindungslängen [Å] in [MeGaClOtBu]2 44

| Bindung       | Bindungslänge [Å] | Bindung   | Bindungslänge [Å] |
|---------------|-------------------|-----------|-------------------|
| Ga(1)-O(1)    | 1.897(5)          | O(1)-C(2) | 1.487(8)          |
| Ga(1)-O(1)#1  | 1.908(4)          | C(2)-C(4) | 1.518(9)          |
| Ga(1)-C(1)    | 2.013(4)          | C(2)-C(5) | 1.520(1)          |
| Ga(1)-Cl(1)   | 2.1749(2)         | C(2)-C(3) | 1.528(9)          |
| Ga(1)-Ga(1)#1 | 2.9238(1)         |           |                   |

| Bindung            | Winkel [°] | Bindung            | Winkel [°] |
|--------------------|------------|--------------------|------------|
| O(1)-Ga(1)-O(1)#1  | 79.6(2)    | Ga(1)-O(1)-Ga(1)#1 | 100.4(2)   |
| O(1)-Ga(1)-C(1)    | 116.55(2)  | O(1)-C(2)-C(4)     | 107.5(5)   |
| O(1)#1-Ga(1)-C(1)  | 118.46(2)  | O(1)-C(2)-C(5)     | 108.1(5)   |
| O(1)-Ga(1)-Cl(1)   | 108.32(1)  | C(4)-C(2)-C(5)     | 112.3(7)   |
| O(1)#1-Ga(1)-Cl(1) | 108.34(1)  | O(1)-C(2)-C(3)     | 106.7(5)   |
| C(1)-Ga(1)-Cl(1)   | 118.87(1)  | C(4)-C(2)-C(3)     | 110.3(5)   |
| C(2)-O(1)-Ga(1)    | 129.6(3)   | C(5)-C(2)-C(3)     | 111.7(5)   |
| C(2)-O(1)-Ga(1)#1  | 128.5(4)   |                    |            |

# Tab. 40Bindungswinkel [°] in [MeGaClOtBu]2 44

| <b>Tab. 41</b> | $U^{ij}$ -Werte (Å <sup>2</sup> * 10 <sup>3</sup> ) des Temperaturfaktors |
|----------------|---|
|                | $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U^{12}])$             |

|       | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U33   | U <sup>23</sup> | U <sup>13</sup> | U <sup>12</sup> |
|-------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ga(1) | 12(1)           | 23(1)           | 16(1) | 2(1)            | 0(1)            | 0(1)            |
| Cl(1) | 33(1)           | 42(1)           | 32(1) | -2(1)           | 15(1)           | 9(1)            |
| O(1)  | 10(2)           | 29(2)           | 12(2) | 3(1)            | -2(2)           | 1(2)            |
| C(1)  | 0(2)            | 3(2)            | 14(3) | 2(2)            | -11(2)          | -10(2)          |
| C(2)  | 18(3)           | 37(3)           | 12(3) | 4(2)            | -7(3)           | 3(3)            |
| C(3)  | 35(4)           | 47(4)           | 22(4) | 18(3)           | -3(3)           | 1(3)            |
| C(4)  | 23(4)           | 45(4)           | 37(4) | 14(3)           | -8(3)           | 8(3)            |
| C(5)  | 51(6)           | 53(5)           | 20(4) | -4(3)           | -7(4)           | -4(4)           |

#### 2.3.4.1.2 Beschreibung der Molekülstruktur von [MeGaClOtBu]2 44

Wie in Verbindung  $[Cl_2GaOtBu]_2$  <u>43</u> besitzt Verbindung <u>44</u> einen planaren Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring als zentrales Strukturelement. Die Punktsymmetrie ist jedoch nur noch C<sub>2</sub>(-1). Die Galliumatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungslängen des verbrückenden Sauerstoffatoms zu den beiden Galliumatomen sind fast gleich (1,897(5) Å zu Ga1 und 1,908(4) Å zu Ga1#). Die Winkelsumme in dem Vierring beträgt symmetriebedingt 360°, dabei betragen die Winkel um die Galliumatome 79,6(2)° und die Winkel um die Sauerstoffatome 100,4(2)° (Abb. 33). Man findet für Verbindung <u>44</u> lediglich die "trans"-Form, keine "cis"-Form.



Abb. 33Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung <u>44</u>, zur Verdeutlichung wurden<br/>auch die Methylwasserstoffe dargestellt

Der Abstand des Methyl-Kohlenstoffs C1 zum Galliumatom beträgt 2,013(4) Å. Der Winkel, der durch das Chloratom Cl1, das Galliumatom Ga1 und C1 aufgespannt wird, ist auf 118,87(14)° geweitet.

Die Methylgruppe scheint aufgrund ihrer schlechten Kristallisationsfähigkeit nicht der geeignete Substituent für die Einführung einer Kohlenstoffgruppe am Galliumatom zu sein.

#### 2.3.5 Umsetzung von GaCl<sub>3</sub> <u>1</u> mit LiNHtBu <u>3</u>

Zur Einführung eines Stickstoff-Liganden wurde Galliumchlorid <u>1</u>, im Zuge einer Salzeliminierungsreaktion in Diethylether, mit lithiiertem tert. Butylamin <u>7</u> umgesetzt (Gl. 31). Das entstandene Lithiumchlorid <u>16</u> wurde mittels Filtration von der Lösung abgetrennt und das Filtrat im statischen Vakuum eingeengt. Zur Kristallisation wurde die erhaltene farblose Substanz in THF gelöst und bei 7°C kristallisiert.<sup>[44]</sup>

| $2 \text{ GaCl}_3 +$ | - 2 LiNHtBu – | → [Cl <sub>2</sub> GaNHtBu] <sub>2</sub> + | - 2 LiCl  |
|----------------------|---------------|--|-----------|
| <u>1</u>             | <u>3</u>      | <u>42</u>                                  | <u>16</u> |

**Gl. 31:** Darstellung von  $[Cl_2GaNHtBu]_2 \underline{42}$ 

Die tert. Butylgruppe am Stickstoff ergibt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Signal bei einer Verschiebung von 1,05 ppm. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erkennt man deutlich das quartäre Kohlenstoffatom bei 84,40 ppm und die Methylgruppen bei 31,30 ppm.

Diese Verbindung wurde bereits von T. Chivers et al. <sup>[44]</sup> dargestellt. Da sie jedoch für die weitere Versuchsreihe eine wichtige Rolle spielt, werden im folgenden alle erhaltenen Kristalldaten angegeben.

#### 2.3.5.1 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 42

#### 2.3.5.1.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Cl2GaNHtBu]2\*THF 42

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>42</u> wurden aus einer THF-Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome sowie der Wasserstoff am Stickstoff der Verbindung [Cl<sub>2</sub>GaNHtBu]<sub>2</sub>\*THF <u>42</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der tert. Butylgruppe und des eingebundenen THF-Moleküls liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 6,47 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $\underline{42}$ .

#### Tab. 43Kristall- und Strukturdaten von [Cl2GaNHtBu]2\*THF 42

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |  |  |
|---------------------------------|--|--|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |  |  |
| Gemessener θ-Bereich            | 2.57 - 23.92°                              |  |  |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |  |  |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |  |  |
| Index-Bereiche                  | $-10 \le h \le 10$                         |  |  |
|                                 | $-18 \le k \le 18$                         |  |  |
|                                 | $-10 \le 1 \le 9$                          |  |  |
| Gemessene Reflexe               | 8365                                       |  |  |
| Unabhängige Reflexe             | 2068 [R(int) = 0.1391]                     |  |  |

### Kristalldaten

| Summenformel              | $C_{16}H_{36}Cl_4Ga_2N_2O_2$                           |                            |
|---------------------------|--|----------------------------|
| Formelmasse               | 569.71 g/mol   |                            |
| Kristallsystem            | Monoklin   |                            |
| Raumgruppe                | P2 <sub>1</sub> /c                                     |                            |
| Elementarzellparameter    | $a = 9.052(2) \text{ Å}$ $\alpha = 9.052(2) \text{ Å}$ |                            |
|                           | b = 16.542(3)  Å                                       | $\beta = 94.61(3)^{\circ}$ |
|                           | c = 9.121(2)  Å  | $\gamma = 90^{\circ}$      |
| Zellvolumen               | 1361.3(5) Å <sup>3</sup>                               |                            |
| Formeleinheiten pro Zelle | 2  |                            |
| Dichte (berechnet)        | 1.390 Mg/m <sup>3</sup>                                |                            |
| Absorptionskoeffizient    | 2.383 mm <sup>-1</sup>                                 |                            |
| F(000)                    | 584  |                            |
| Kristallgröße             | 0.35 x 0.30 x 0.24 mm <sup>3</sup>                     |                            |

### Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 122   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 0.967                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0647, wR_2 = 0.1649$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.1037, wR_2 = 0.1843$               |
| Restelektronendichte                  | 0.397 und -0.400 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 44Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in [Cl2GaNHtBu]2\*THF 42[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter(Å \* 10<sup>3</sup>) für 42. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|       | Х        | Y        | Ζ        | U(eq)   |
|-------|----------|----------|----------|---------|
| Ga(1) | 3881(1)  | 4981(1)  | 1010(1)  | 75(1)   |
| Cl(2) | 3677(3)  | 4086(2)  | 2670(3)  | 136(1)  |
| Cl(1) | 2132(3)  | 5847(2)  | 1126(3)  | 141(1)  |
| N(1)  | 5945(7)  | 5375(4)  | 1021(7)  | 68(2)   |
| C(1)  | 6470(9)  | 6195(5)  | 1621(10) | 94(2)   |
| C(2)  | 6167(12) | 6219(6)  | 3229(13) | 137(4)  |
| C(3)  | 8133(11) | 6250(6)  | 1447(12) | 130(4)  |
| C(4)  | 5576(13) | 6848(5)  | 717(15)  | 157(5)  |
| O(1)  | 7899(8)  | 4261(5)  | 3009(9)  | 159(3)  |
| C(5)  | 9209(17) | 3937(14) | 2720(20) | 281(12) |
| C(6)  | 9587(19) | 3372(12) | 3800(20) | 234(9)  |
| C(7)  | 8530(20) | 3397(13) | 4830(20) | 240(9)  |
| C(8)  | 7500(20) | 3893(16) | 4210(20) | 317(16) |
|       | I        |          |          |         |

| Bindung       | Bindungslänge [Å] | Bindung   | Bindungslänge [Å] |
|---------------|-------------------|-----------|-------------------|
| Ga(1)-N(1)#1  | 1.962(6)          | C(1)-C(3) | 1.529(1)          |
| Ga(1)-N(1)    | 1.978(6)          | C(1)-C(4) | 1.548(1)          |
| Ga(1)-Cl(2)   | 2.137(2)          | O(1)-C(8) | 1.327(2)          |
| Ga(1)-Cl(1)   | 2.144(2)          | O(1)-C(5) | 1.346(1)          |
| Ga(1)-Ga(1)#1 | 2.8457(2)         | C(5)-C(6) | 1.38(2)           |
| N(1)-C(1)     | 1.524(9)          | C(6)-C(7) | 1.396(2)          |
| C(1)-C(2)     | 1.513(1)          | C(7)-C(8) | 1.34(2)           |

# Tab. 45Bindungslängen [Å] in [Cl2GaNHtBu]2\*THF 42

### Tab. 46Bindungswinkel [°] in [Cl2GaNHtBu]2\*THF 42

| Bindung            | Winkel [°] | Bindung        | Winkel [°] |
|--------------------|------------|----------------|------------|
| N(1)#1-Ga(1)-N(1)  | 87.5(3)    | C(2)-C(1)-C(3) | 110.8(8)   |
| N(1)#1-Ga(1)-Cl(2) | 118.6(2)   | N(1)-C(1)-C(3) | 107.2(6)   |
| N(1)-Ga(1)-Cl(2)   | 111.1(2)   | C(2)-C(1)-C(4) | 111.7(8)   |
| N(1)#1-Ga(1)-Cl(1) | 111.3(2)   | N(1)-C(1)-C(4) | 107.1(8)   |
| N(1)-Ga(1)-Cl(1)   | 118.7(2)   | C(3)-C(1)-C(4) | 112.4(8)   |
| Cl(2)-Ga(1)-Cl(1)  | 108.75(1)  | C(8)-O(1)-C(5) | 106.5(1)   |
| C(1)-N(1)-Ga(1)#1  | 124.1(5)   | O(1)-C(5)-C(6) | 107.6(1)   |
| C(1)-N(1)-Ga(1)    | 124.2(5)   | C(5)-C(6)-C(7) | 108.3(1)   |
| Ga(1)#1-N(1)-Ga(1) | 92.5(3)    | C(8)-C(7)-C(6) | 103.1(2)   |
| C(2)-C(1)-N(1)     | 107.2(6)   | O(1)-C(8)-C(7) | 113.7(2)   |

|              | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U <sup>13</sup> | U <sup>12</sup> |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ga(1)        | 68(1)           | 84(1)           | 77(1)           | 3(1)            | 27(1)           | 2(1)            |
| Cl(2)        | 131(2)          | 172(2)          | 109(2)          | 54(2)           | 25(1)           | -41(2)          |
| Cl(1)        | 100(2)          | 180(3)          | 147(2)          | -39(2)          | 23(1)           | 56(2)           |
| N(1)         | 72(4)           | 52(3)           | 81(4)           | 3(3)            | 16(3)           | 6(3)            |
| C(1)         | 106(6)          | 71(5)           | 109(7)          | -11(4)          | 23(5)           | -10(4)          |
| C(2)         | 169(10)         | 115(7)          | 131(10)         | -54(7)          | 25(7)           | -22(7)          |
| C(3)         | 114(7)          | 113(7)          | 166(10)         | -34(7)          | 24(7)           | -55(6)          |
| C(4)         | 176(10)         | 58(5)           | 245(14)         | 24(7)           | 60(9)           | 16(6)           |
| <b>O</b> (1) | 131(6)          | 191(7)          | 165(7)          | 86(6)           | 68(5)           | 73(5)           |
| C(5)         | 160(14)         | 420(30)         | 280(20)         | 150(20)         | 94(14)          | 168(17)         |
| C(6)         | 201(17)         | 248(19)         | 250(20)         | 66(15)          | 29(15)          | 134(15)         |
| C(7)         | 240(20)         | 280(20)         | 206(19)         | 119(17)         | 54(16)          | 38(16)          |
| C(8)         | 173(15)         | 500(40)         | 280(30)         | 270(30)         | 63(14)          | 110(20)         |
|              |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

| Tab. 47 | $U^{ij}$ -Werte (Å <sup>2</sup> * 10 <sup>3</sup> ) des Temperaturfaktors |
|---------|---|
|         | $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U^{12}])$             |

#### 2.3.5.1.2 Beschreibung der Molekülstruktur von [Cl<sub>2</sub>GaNHtBu]<sub>2</sub>\* THF 42

Das zentrale Strukturelement in Verbindung <u>42</u> ist ein planarer Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring, der nur wenig verzerrt ist. In der Mitte dieses Vierrings befindet sich ein Inversionszentrum (C<sub>i</sub> (-1)-Symmetrie). Die Abstände der Galliumatome zu den Stickstoffatomen sind fast gleich lang (Ga-N1: 1,962(6) Å, Ga-N1#: 1,978(6) Å). Auch die endocyclischen Winkel sind sich sehr ähnlich, sie betragen 87,5(3)° im Fall des Winkels am Galliumatoms und 92,5(3)° im Fall des Stickstoffatoms (Abb. 34). Die Winkelsumme beträgt hier 360°.



Abb. 34 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung <u>42</u>, im Kristall sind noch zusätzlich THF-Moleküle eingelagert

Die Galliumatome sind aufgrund der Ringbildung verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Winkel zwischen den beiden Chloratomen beträgt 108,75(12)° und liegt somit nah am Wert des idealen Tetraederwinkels.

Der experimentell ermittelte Abstand des Stickstoffatoms N1 zu dem Sauerstoffatom O1 beträgt 3,042(3) Å. <sup>[39]</sup>

Der in diesem Molekül synthetisierte stabile Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring wäre ebenfalls in der Lage als Grundlage für den Aufbau einer gemischt substituierten Galliumverbindung zu dienen.

#### 2.3.6 Umsetzung von [Cl<sub>2</sub>GaNHtBu]<sub>2</sub>\* THF <u>42</u> mit PhLi <u>34</u>

Da zur Einführung des organischen Restes die Salzeliminierungsreaktion favorisiert worden ist, wurde die Verbindung  $[Cl_2GaNHtBu]_2^*$  THF<u>42</u> in Diethylether mit Phenyllithium <u>34</u> umgesetzt (Gl.32).

Das dabei entstandene Lithiumchlorid <u>16</u> wurde mittels Filtration abgetrennt und das gelbe Filtrat komplett eingeengt. Man erhält nach mehrmaligem Waschen des Feststoffs mit Pentan die Verbindung [ClGa(NHtBu)Ph]<sub>2</sub> <u>45</u>, die in Diethylether und THF kristallisiert.

| [Cl <sub>2</sub> GaNHtBu] | 2 + 2 PhLi — | $\rightarrow$ [ClGa(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> | + 2 LiCl  |
|---------------------------|--------------|--|-----------|
| <u>42</u>                 | <u>34</u>    | <u>45</u>                                  | <u>16</u> |

Gl. 32 Darstellung von [ClGa(NHtBu)Ph]<sub>2</sub> 45

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung <u>45</u> zeigt das Signal für die tert. Butylamingruppe bei einer Verschiebung von 1,30 ppm. Das Signal für die NH-Gruppe liegt bei einer Verschiebung von 5,59 ppm. Die Signale der Phenylgruppe befinden sich bei 7,39 ppm und bei 7,98 ppm.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheint das Signal der tert. Butylamingruppe bei 32,30 ppm (das quartäre Kohlenstoffatom bei 54,0 ppm) und die Signale der Phenylgruppe im Bereich zwischen 127,50 ppm und 137,60 ppm.

#### 2.3.6.1 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 45

#### 2.3.6.1.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [PhGa(NHtBu)Cl]2 45

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>45</u> wurden aus einer THF-Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome der Verbindung [PhGa(NHtBu)Cl]<sub>2</sub> <u>45</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der tert. Butylamingruppen und des eingebundenen THF-Moleküls liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 8,61 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>45</u>.

#### Tab. 49Kristall- und Strukturdaten von [PhGa(NHtBu)Cl]2 45

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener θ-Bereich            | 2.20 - 24.07°                              |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-11 \le h \le 11$                         |
|                                 | $-18 \le k \le 17$                         |
|                                 | $-12 \le 1 \le 12$                         |
| Gemessene Reflexe               | 10050                                      |
| Unabhängige Reflexe             | 2530 [R(int) = 0.3144]                     |
### Kristalldaten

| Summenformel              | $C_{28}  H_{44}  Cl_2  Ga_2  N_2  O_2$ |                             |
|---------------------------|--|-----------------------------|
| Formelmasse               | 650.99 g/mol                           |                             |
| Kristallsystem            | Monoklin                               |                             |
| Raumgruppe                | P2 <sub>1</sub> /c                     |                             |
| Elementarzellparameter    | a = 10.455(2)  Å                       | $\alpha = 90^{\circ}$       |
|                           | b = 16.096(3)  Å                       | $\beta = 117.61(3)^{\circ}$ |
|                           | c = 10.972(2)  Å                       | $\gamma = 90^{\circ}$       |
| Zellvolumen               | 1636.1(5) Å <sup>3</sup>               |                             |
| Formeleinheiten pro Zelle | 2                                      |                             |
| Dichte (berechnet)        | 1.321 Mg/m <sup>3</sup>                |                             |
| Absorptionskoeffizient    | 1.835 mm <sup>-1</sup>                 |                             |
| F(000)                    | 676                                    |                             |
| Kristallgröße             | 0.38 x 0.22 x 0.16 mm <sup>3</sup>     |                             |

## Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 163   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.364                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0861, wR_2 = 0.2380$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.1038, wR_2 = 0.2604$               |
| Restelektronendichte                  | 0.796 und -1.985 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 50Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in [PhGa(NHtBu)Cl]2 45[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter(Å \* 10<sup>3</sup>) für 45. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|              | X         | Y        | Ζ        | U(eq)  |
|--------------|-----------|----------|----------|--------|
| Ga(1)        | 1410(1)   | 125(1)   | 6195(1)  | 42(1)  |
| Cl(1)        | 1983(3)   | -717(2)  | 7964(2)  | 71(1)  |
| C(2)         | 4050(9)   | 1051(7)  | 7991(9)  | 71(2)  |
| <b>C</b> (1) | 2989(8)   | 926(5)   | 6628(8)  | 54(2)  |
| C(6)         | 3122(10)  | 1354(6)  | 5599(10) | 67(2)  |
| C(3)         | 5194(11)  | 1596(7)  | 8303(12) | 85(3)  |
| C(5)         | 4294(11)  | 1895(7)  | 5950(12) | 80(3)  |
| C(4)         | 5297(10)  | 2017(7)  | 7278(13) | 85(3)  |
| N(1)         | -640(6)   | 472(4)   | 5616(5)  | 38(1)  |
| C(7)         | -1050(8)  | 1358(5)  | 5775(7)  | 46(2)  |
| C(8)         | -516(9)   | 1961(5)  | 5052(8)  | 61(2)  |
| C(9)         | -2702(9)  | 1383(6)  | 5142(9)  | 63(2)  |
| C(10)        | -338(11)  | 1558(6)  | 7305(8)  | 73(3)  |
| <b>O</b> (1) | -1946(7)  | -350(5)  | 7436(6)  | 72(2)  |
| C(11)        | 6585(13)  | -269(8)  | 7199(14) | 97(4)  |
| C(14)        | -1214(13) | -961(10) | 8476(12) | 106(4) |
| C(12)        | 6466(16)  | -797(11) | 8231(17) | 134(6) |
| C(13)        | 2270(14)  | 3771(13) | 6077(15) | 149(8) |
|              | •         |          |          |        |

| Bindung       | Bindungslänge [Å] | Bindung       | Bindungslänge [Å] |
|---------------|-------------------|---------------|-------------------|
| Ga(1)-C(1)    | 1.971(8)          | C(7)-C(8)     | 1.514(1)          |
| Ga(1)-N(1)#1  | 2.009(5)          | C(7)-C(10)    | 1.522(1)          |
| Ga(1)-N(1)    | 2.011(6)          | C(7)-C(9)     | 1.534(1)          |
| Ga(1)-Cl(1)   | 2.210(2)          | O(1)-C(14)    | 1.430(1)          |
| Ga(1)-Ga(1)#1 | 2.9261(2)         | O(1)-C(11)#2  | 1.440(1)          |
| C(2)-C(3)     | 1.392(1)          | C(11)-O(1)#3  | 1.440(1)          |
| C(2)-C(1)     | 1.404(1)          | C(11)-C(12)   | 1.467(2)          |
| C(1)-C(6)     | 1.385(1)          | C(14)-C(13)#4 | 1.466(2)          |
| C(6)-C(5)     | 1.403(1)          | C(12)-C(13)#5 | 1.370(2)          |
| C(3)-C(4)     | 1.359(2)          | C(13)-C(12)#6 | 1.370(2)          |
| C(5)-C(4)     | 1.358(2)          | C(13)-C(14)#7 | 1.466(2)          |
| N(1)-C(7)     | 1.523(9)          |               |                   |

## Tab. 51Bindungslängen [Å] in [PhGa(NHtBu)Cl]2 45

## Tab. 52Bindungswinkel [°] in $[PhGa(NHtBu)Cl]_2 45$

| Bindung            | Winkel [°] | Bindung               | Winkel [°] |
|--------------------|------------|-----------------------|------------|
| C(1)-Ga(1)-N(1)#1  | 117.3(3)   | C(8)-C(7)-N(1)        | 110.4(6)   |
| C(1)-Ga(1)-N(1)    | 123.1(3)   | C(10)-C(7)-N(1)       | 107.7(6)   |
| N(1)#1-Ga(1)-N(1)  | 86.6(2)    | C(8)-C(7)-C(9)        | 110.9(6)   |
| C(1)-Ga(1)-Cl(1)   | 109.5(3)   | C(10)-C(7)-C(9)       | 111.5(6)   |
| N(1)#1-Ga(1)-Cl(1) | 113.34(2)  | N(1)-C(7)-C(9)        | 106.8(6)   |
| N(1)-Ga(1)-Cl(1)   | 105.27(2)  | C(14)-O(1)-C(11)#2    | 109.8(8)   |
| C(3)-C(2)-C(1)     | 121.1(1)   | C(6)-C(1)-Ga(1)       | 121.2(6)   |
| C(6)-C(1)-C(2)     | 118.0(8)   | C(2)-C(1)-Ga(1)       | 120.7(7)   |
| C(4)-C(5)-C(6)     | 121.7(1)   | C(1)-C(6)-C(5)        | 119.3(9)   |
| C(5)-C(4)-C(3)     | 119.8(1)   | C(4)-C(3)-C(2)        | 120.0(1)   |
| C(7)-N(1)-Ga(1)#1  | 123.8(4)   | O(1)#3-C(11)-C(12)    | 105.9(9)   |
| C(7)-N(1)-Ga(1)    | 122.6(4)   | O(1)-C(14)-C(13)#4    | 105.2(1)   |
| Ga(1)#1-N(1)-Ga(1) | 93.4(2)    | C(13)#5-C(12)-C(11)   | 108.4(1)   |
| C(8)-C(7)-C(10)    | 109.4(7)   | C(12)#6-C(13)-C(14)#7 | 110.4(1)   |

|       | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U <sup>13</sup> | U <sup>12</sup> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ga(1) | 34(1)           | 49(1)           | 46(1)           | -2(1)           | 20(1)           | 4(1)            |
| Cl(1) | 74(2)           | 86(2)           | 54(1)           | 20(1)           | 29(1)           | 25(1)           |
| C(2)  | 52(5)           | 75(7)           | 81(5)           | -26(5)          | 27(4)           | -3(4)           |
| C(1)  | 39(4)           | 63(6)           | 66(4)           | -21(4)          | 29(4)           | -8(4)           |
| C(6)  | 51(5)           | 65(6)           | 93(6)           | -22(5)          | 42(5)           | -11(4)          |
| C(3)  | 56(6)           | 84(7)           | 103(7)          | -43(6)          | 27(5)           | -6(5)           |
| C(5)  | 64(6)           | 82(8)           | 117(7)          | -16(6)          | 61(6)           | -12(5)          |
| C(4)  | 57(6)           | 67(7)           | 138(9)          | -55(7)          | 51(7)           | -17(5)          |
| N(1)  | 44(3)           | 33(3)           | 43(3)           | -1(2)           | 25(2)           | 0(2)            |
| C(7)  | 55(4)           | 33(4)           | 60(4)           | 2(3)            | 35(4)           | 9(3)            |
| C(8)  | 64(5)           | 38(5)           | 87(5)           | 11(4)           | 40(4)           | 3(4)            |
| C(9)  | 54(5)           | 55(6)           | 92(6)           | 18(4)           | 45(5)           | 20(4)           |
| C(10) | 96(7)           | 57(6)           | 72(5)           | -18(4)          | 44(5)           | 12(5)           |
| O(1)  | 79(4)           | 72(4)           | 87(4)           | 25(3)           | 57(4)           | 14(4)           |
| C(11) | 92(8)           | 99(10)          | 122(9)          | 42(8)           | 68(8)           | 41(7)           |
| C(14) | 92(8)           | 121(11)         | 108(7)          | 64(8)           | 50(7)           | 12(7)           |
| C(12) | 111(10)         | 136(14)         | 200(14)         | 93(12)          | 110(11)         | 41(9)           |
| C(13) | 82(9)           | 220(20)         | 154(11)         | -119(13)        | 58(8)           | -14(10)         |

Tab. 53 $U^{ij}$ -Werte (Å $^2 * 10^3$ ) des Temperaturfaktors $exp(-2\pi^2[h^2 a*^2U^{11} + ... + 2 h k a* b* U^{12}])$ 

#### 2.3.6.1.2 Beschreibung der Molekülstruktur von [PhGa(NHtBu)Cl]<sub>2</sub> 45

Sowohl der planare  $Ga_2N_2$ -Vierring aus Verbindung <u>42</u>, als auch die Punktsymmetrie  $C_i$  (-1) der Verbindung <u>42</u> sind in dieser neuen Verbindung <u>45</u> erhalten geblieben. Die Abstände der Galliumatome zu den Stickstoffatomen sind in dieser Verbindung zwar fast gleich, jedoch leicht gestreckt (Ga-N1: 2,011(5) Å, Ga-N1#: 2,009(5) Å). Die endocyclischen Winkel am Galliumatom betragen 86,6(2)° und am Stickstoffatom erwartungsgemäß 93,4(2)° (Abb. 35).



Abb. 35 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung <u>45</u>, im Kristall sind noch zusätzlich THF-Moleküle eingelagert

Der Winkel Cl1-Ga-C1 beträgt 109,5(3)° und entspricht somit dem Tetraederwinkel. Da jedoch die Winkel C1-Ga-N1 mit 117,3(3)° und C1-Ga-N1# mit 123,1(3)° aufgrund der Ringbildung aufgeweitet sind, wird das Galliumatom verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Abstand des Stickstoffatoms N1 zu dem Sauerstoffatom O1 wurde experimentell auf 3,178(2) Å bestimmt.<sup>[39]</sup>

Die Phenylgruppe scheint aufgrund ihrer guten Kristallisationsfähigkeit der geeignetste Substituent für die Einführung einer Kohlenstoffgruppe am Galliumatom zu sein. Aufgrund der Schwierigkeiten in der Aufarbeitung des Produkts <u>45</u> und der dadurch erniedrigten Ausbeute an Verbindung <u>45</u> wurde die Substitutionsreihenfolge für weitere Untersuchungen umgedreht, was zu deutlich verbesserten Ergebnissen und Ausbeuten führte.

# 2.3.7 Die Problematik bei der Einführung eines Stickstoffatoms am Gallium durch Wasserstoffeliminierung in Anwesenheit einer Kohlenstoffgruppe

An dieser Stelle muss noch einmal auf die Problematik bei der Einführung bzw. dem Erhalt eines Stickstoffatoms am Gallium hingewiesen werden.

Im Laufe dieser Arbeit wurden neben den bisherigen Versuchen auch Versuche zur Synthetisierung einer gemischt-substituierten Galliumverbindung mit einem Kohlenstoff-, Sauerstoff-oder Stickstoff und einem hydridischen Wasserstoff-Liganden durchgeführt.

In den ersten Versuchen zu dieser Arbeit konnte die bereits bekannte Verbindung  $[H_2Ga(NHtBu)]_2$  <u>59</u> durch die Umsetzung des Gallan <u>40</u> mit tert. Butylamin <u>2</u> synthetisiert werden. In weiteren Versuchen mit dieser Verbindung wurde festgestellt, dass bei Annäherung eines Sauerstoffdonors der Stickstoff zugunsten des Sauerstoffs weicht und lediglich Addukte mit der neuen sauerstoffenthaltenden Verbindung gebildet werden.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass auch die Einführung des Aminsubstituenten durch Wasserstoffeliminierung bei bereits vorhandenen Kohlenstoffsubstituenten sehr schwierig ist. So gelang es beispielsweise nicht, ausgehend von der Verbindung [PhGa(NHtBu)Cl]<sub>2</sub> <u>45</u> die Verbindung [PhGaH(NHtBu)]<sub>2</sub> <u>58</u> zu synthetisieren.

Im Hinblick auf die Vielfältigkeit möglicher Folgereaktionen an den funktionellen Gruppen einer solchen Verbindung oder der Vergrößerung der Anzahl an Chiralitätszentren durch Adduktbildungen mit geeigneten chiralen Liganden, die diese Chiralität auch im NMR zeigen könnten, sollte dieses große Ziel einer solchen Verbindung nicht aus den Augen verloren werden.

Deshalb wurde in einer neuen Versuchsreihe die Darstellung der Verbindung [PhGaH(OtBu)]<sub>2</sub> <u>57</u> als Ziel gesetzt (Gl. 33).



Gl. 33 Vereinfachte Darstellung der Synthese der Verbindung 57

Ebenso wie im Syntheseweg für Verbindung <u>58</u> bestand die erste Stufe der Synthese der Verbindung [PhGaH(OtBu)]<sub>2</sub> <u>57</u> zunächst aus der Umsetzung von Galliumchlorid <u>1</u> mit Phenyllithium <u>34</u> in Diethylether und anschließender Hydrierung mittels LiH <u>16</u> im Überschuß. Danach wurde der so erhaltenen Verbindung eine stöchiometrische Menge an tert. Butanol <u>17</u> zugesetzt, das Produkt gereinigt und ein gelblicher Feststoff erhalten, der eine farblose Lösung in THF ergab. Die Verbindung ließ sich allerdings nicht kristallisieren und erwies sich als extrem instabil.

In den NMR-Spektren konnte jedoch im <sup>1</sup>H-Spektrum die Existenz einer tert. Butoxy- (bei 1,067 ppm) und einer Phenylgruppe (bei 7,035 ppm und 7,500 ppm) belegt werden. Im <sup>13</sup>C-Spektrum liegen das Signal der tert. Butoxygruppe bei 31,094 ppm und die Signale der Phenylgruppe im Bereich zwischen 127,116 ppm und 135,303 ppm. Den Nachweis für den Erhalt des Hydridliganden erbringt das IR-Spektrum in einer ausgeprägten Bande bei einer Wellenzahl von 1964 cm<sup>-1</sup>.

Der Versuch, die Substanz durch Adduktbildung mit einem Amin zu stabilisieren, scheiterte an der Instabilität der Verbindung bereits bei Zugabe des Amins. Dies war im Hinblick auf die strukturellen Möglichkeiten, die sich durch die Wahl chiraler Amine zur Adduktbildung hätten ergeben können, ein besonders schmerzliches Ergebnis, zumal auch keine Strukturaufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse mangels Einkristallbildung von Verbindung <u>57</u> möglich war.



Abb. 36 Beispiel für einen chiralen Aminliganden.

## 2.4 Synthese einer gemischt substituierten Galliumverbindung

#### 2.4.1 Allgemeine Einführung (kurze Zusammenfassung)

Zur Synthese einer vollständig gemischt substituierten Galliumverbindung, die als Besonderheit eine sekundäre Amingruppe tragen sollte, wurden viele verschiedene Methoden untersucht (s. Kap. 2.3).

Das Ziel, das Galliumatom mit den drei Substituenten Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu versehen, wurde durch die gewünschte Erhaltung des Wasserstoffatoms am Stickstoff erheblich erschwert. Um einen Syntheseweg zu finden mussten verschiedene Reaktionen und Verhaltensweisen der Substanzen untersucht werden. Tab. 54 erläutert die einzelnen Reaktionsschritte in der Vorbereitungsphase sowie deren Ergebnisse, die zu der anschließend gewählten Synthese geführt haben

| Gewünschter                   | Reaktion                                       | Reaktionsprodukt                                      | Ergebnis               |
|-------------------------------|--|---|------------------------|
| Reaktionsweg                  |  |   |                        |
| H <sub>2</sub> -Eliminierung, | $HGa(OtBu)_2 + H_2NtBu$                        | HGa(OtBu) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> NtBu <u>11</u> | Keine H <sub>2</sub> - |
| Ziel: O und N an              |  |   | Eliminierung           |
| Ga                            |  |   | sondern                |
|                               |  |   | Adduktbildung          |
| Umgekehrt:                    | $H_2GaNHtBu + HOtBu$                           | HGa(OtBu) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> NtBu <u>11</u> | O tauscht mit          |
|                               |  |   | N die Plätze           |
| Salzeliminierung              | $GaCl_3 + LiOtBu \rightarrow$                  | Cl <sub>2</sub> Ga(OtBu) <u>43</u>                    | Geeignet               |
|                               | $GaCl_3 + LiNHtBu \rightarrow$                 | Cl <sub>2</sub> Ga(NHtBu) <u>42</u>                   |                        |
| Salzeliminierung,             | PhLi + GaCl <sub>3</sub> → PhGaCl <sub>2</sub> | Nachweis von Phenyl- und                              | C und H an Ga          |
| anschließend                  | PhGaCl <sub>2</sub> + LiH →                    | tert. Butylrest (NMR) und                             | nicht stabil,          |
| Hydrierung und                | PhGaH <sub>2</sub>                             | Hydriden (IR), extrem                                 | Anwesenheit            |
| H <sub>2</sub> -Eliminierung  | PhGaH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> NtBu → ?   | instabile Produkte                                    | von N                  |
|                               | bzw.   |   | verstärkt die          |
|                               | PhGaH <sub>2</sub> + HOtBu → ?                 |   | Instabilität           |

**Tab. 54:** Kurze Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse (zur Vereinfachung wurde auf eine genaue stöchiometrische Darstellung der Reaktionen verzichtet)

Aufgrund der Bedingung, das Wasserstoffatom am Stickstoffatom zu erhalten, lässt sich der Syntheseweg über eine H<sub>2</sub>-Eliminierungsreaktion (Redox-Reaktion) ausschließen. In allen untersuchten Fällen ergab die Einführung eines Hydrids -in welchem Schritt auch immerinstabile Addukte, oder es kam zu Umlagerungen, in denen der stickstofftragende Substituent durch einen zweiten Substituenten abgetrennt und ersetzt wurde und mit dem so neu entstandenen Molekül wiederum ein Addukt gebildet hat (Abb. 37).



Abb. 37: Beispiel einer Umlagerung (Skizze)

Als Folgerung aus den bisher erhaltenen Ergebnissen in Kapitel 2.3 kann zur Synthese einer vollständig gemischt substituierten Galliumverbindung in allen Schritten lediglich das Verfahren der Salzeliminierung herangezogen werden.

#### 2.4.2 Synthese von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]<sub>2</sub> <u>12</u> und [Ga(OPh)(NHPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> <u>18</u>

Zur Synthese der Verbindung <u>12</u> wird Galliumchlorid <u>1</u> zunächst in Diethylether mit einer 1,8 M Lösung von Phenyllithium in Cyclohexan/Diethylether, 70:30, umgesetzt. Nach Abtrennung der Lösung von dem entstandenen Lithiumchlorid-Niederschlags <u>16</u> wird die so erhaltene Lösung zunächst unter Rühren im statischen Vakuum etwas eingeengt. Aufgrund der Instabilität der Gallium-Kohlenstoff-Verbindungen in festem Zustand wird darauf verzichtet, die Substanz <u>13</u> vollständig zu trocknen (Gl. 34).

| $2 \text{ GaCl}_3 + \underline{1}$               | 2 PhLi                          | ► [PhGaCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub><br><u>13</u> | + 2 LiCl<br><u>16</u>                |                      |                     |
|--|---------------------------------|--|--------------------------------------|----------------------|---------------------|
| [PhGaCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub><br><u>13</u> | + 2 KOtBu –<br><u>7</u>         | ──► [PhGa  | a(OtBu)Cl] <sub>2</sub><br><u>14</u> | + 2 KCl<br><u>46</u> |                     |
| [PhGa(OtBu)<br><u>14</u>                         | $Cl_{2} + 2 LiNHtE$<br><u>3</u> | Bu → []  | PhGa(OtBu)(<br><u>12</u>             | $NHtBu)]_2 +$        | 2 LiCl<br><u>16</u> |

Gl. 34: Darstellung von [Ga(NHtBu)(OtBu)Ph]<sub>2</sub> 12

Unter Annahme einer 96% igen Ausbeute erfolgt die Umsetzung des erhaltenen [PhGaCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> <u>13</u> zunächst mit KOtBu <u>7</u>. Durch die Eigenschaft des Sauerstoffs  $\mu^3$ -Brücken auszubilden, wird die neu entstandene Verbindung, trotz der Gallium-Kohlenstoff-Bindung, zusätzlich stabilisiert. Nach Abtrennung des entstandenen Kaliumchlorid-Niederschlags <u>46</u> über Filtration wird das Filtrat eingeengt und getrocknet. Die erhaltene Verbindung [PhGa(OtBu)Cl]<sub>2</sub> <u>14</u> wird anschließend in etherischer Lösung mit LiNHtBu <u>3</u> umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird zur Abtrennung des Lithiumchlorid-Niederschlages <u>16</u> filtriert und das Filtrat eingeengt.

Das Produkt [PhGa(OtBu)(NHtBu)]<sub>2</sub> <u>12</u> ist nach Trocknung nicht mehr vollständig löslich in Diethylether, weshalb zur Kristallisation und spektroskopischen Charakterisierung das Lösungsmittel THF herangezogen wird. Die Gesamt-Ausbeute für die dreistufige Synthese beträgt 61,4%.

Verbindung <u>12</u> zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für die tert. Butoxygruppe ein Singulett bei 1,29 ppm mit einer Integration von 9 H. Das Signal für die tert. Butylamingruppe befindet sich bei 1,42 ppm, ebenfalls mit einer Integration von 9 H.

Auch die Existenz des Wasserstoffatoms am Stickstoff kann über NMR nachgewiesen werden. Es ist deutlich ein breites Signal (Integration 1 H) bei einer Verschiebung von 2,31 ppm zu erkennen. Ein entsprechend aufgenommenes IR-Spektrum von Verbindung <u>12</u> in Lösung mit Hilfe einer KBr-Küvette bestätigt ebenfalls die Existenz des Wasserstoffatoms durch das Erscheinen einer NH- Valenzschwingungsbande bei 3450 cm<sup>-1</sup>.

Die Phenylgruppe zeigt Multipletts mit einer Integration von 3 H bei 7,33 ppm und mit der Integration 2H bei 7,90 ppm.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung <u>12</u> zeigt Signale bei 32,82 ppm (entspricht der tert. Butylamingruppe) und bei 34,50 ppm (entspricht der tert. Butoxygruppe). Auch die quartären Kohlenstoffatome sind erkennbar. Es finden sich Signale bei 53,56 ppm für das quartäre Kohlenstoffatom der tert. Butylamingruppe und bei 70,68 ppm für das quartäre Kohlenstoffatom der tert. Butoxygruppe. Die Phenylgruppe ergibt sechs Signale im Bereich zwischen 128,29 ppm bis 136,91 ppm.

Eine weitere Art der Salzeliminierung stellt die Grignard-Reaktion dar. Sie eröffnet neue Möglichkeiten in der Wahl der Kohlenstoff-Substituenten. Während für die Salzeliminierung zunächst die Alkalimetall-Salze der Verbindungen meist umständlich hergestellt werden müssen, können für die Grignard-Reaktion bereits die handelsüblichen halogenhaltigen Derivate des gewünschten Substituenten verwendet werden (Gl. 35).

1) Mg + R-X 
$$\xrightarrow{\text{Ether}}$$
 R-MgX  
2) R-MgX + GaCl<sub>3</sub>  $\longrightarrow$  RGaCl<sub>2</sub> + MgXCl

Gl. 35: Allgemeines Schema einer Grignard-Reaktion

Das in der Grignard-Reaktion gebildete Magnesiumsalz kann anschließend als schwerlösliches Dioxan-Addukt über Filtration abgetrennt werden.

Zur Synthese der Verbindung  $[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2$  <u>18</u> wird aus Benzylbromid <u>22</u> und Magnesiumspänen <u>21</u> zunächst das Grignard-Reagenz <u>20</u> hergestellt, das anschließend zu einer Galliumchloridlösung <u>1</u> getropft wird. Bei Zugabe einer kleinen Menge Dioxan entsteht in der klaren Reaktionsmischung augenblicklich ein voluminöser weißer Niederschlag von MgBrCl\*2Dioxan, der durch Filtration von der Lösung abgetrennt wird. Das Filtrat wird vorsichtig fast zur Trockne eingeengt, um auch restliches Benzylbromid zu entfernen. Die so gewonnene Verbindung [PhCH<sub>2</sub>GaCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> <u>19</u> wird nun zunächst in etherischer Lösung mit Lithiumphenolat <u>25</u> umgesetzt. Der entstehende Lithiumchlorid-Niederschlag <u>16</u> wird mittels Filtration angetrennt und das Filtrat erneut eingeengt. Zu einer etherischen Lösung dieser Verbindung [PhCH<sub>2</sub>Ga(OPh)Cl]<sub>2</sub> <u>24</u> wird nun die dunkelbraune Lösung lithiierten Anilins <u>27</u> in Diethylether zugetropft. Das Produkt [Ga(NHPh)(OPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> <u>18</u> kristallisiert bräunlich erst beim Einengen der Reaktionslösung im Vakuum aus. Nach Waschen des erhaltenen Feststoffs erhält man jedoch ein farbloses Produkt.

Die Gesamt-Ausbeute an 12 nach der dreistufigen Synthese beträgt 16,2 %.



Gl. 36: Darstellung von [Ga(NHPh)(OPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> <u>18</u>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung <u>18</u> in Diethylether zeigt ein Singulett bei einer Verschiebung von 2,20 ppm, das der Methylengruppe zuzuordnen ist. Im Bereich zwischen 6,90 ppm bis 7,20 ppm lässt sich ein Multiplett erkennen, das den drei Phenylringen zuzuordnen ist.

Die NH-Schwingung ist nur IR-spektroskopisch nachweisbar. Man erkennt die Bande der NH-Valenzschwingung bei 3380 cm<sup>-1</sup>. Das IR-Spektrum wurde in Lösung mit Hilfe einer KBr-Küvette aufgenommen.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt das Signal für die Methylengruppe bei 24,75 ppm. Die Signale für die Phenylgruppen befinden sich zwischen 122,0 ppm und 142,0 ppm.

Mit den Verbindungen <u>12</u> und <u>18</u> gelang erstmalig die Synthese zweier Verbindungen, die sich durch drei verschiedene Liganden an den Galliumatomen auszeichnen.

#### 2.4.2.1 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 12

#### 2.4.2.1.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]2 12

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $\underline{9}$  wurden aus einer THF-Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome der Verbindung [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]<sub>2</sub> <u>12</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der tert. Butylgruppen liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 4,66 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>12</u>.

#### Tab. 55Kristall- und Strukturdaten von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]2 12

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener θ-Bereich            | 3.06 - 24.13°                              |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-10 \le h \le 11$                         |
|                                 | $-10 \le k \le 10$                         |
|                                 | $-19 \le 1 \le 19$                         |
| Gemessene Reflexe               | 8698                                       |
| Unabhängige Reflexe             | 2354 [R(int) = 0.1075]                     |

### Kristalldaten

| Summenformel              | $C_{28}  H_{48}  Ga_2  N_2  O_2$   |                            |
|---------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Formelmasse               | 584.12 g/mol                       |                            |
| Kristallsystem            | Monoklin                           |                            |
| Raumgruppe                | P2 <sub>1</sub> /c                 |                            |
| Elementarzellparameter    | a = 9.733(2) Å                     | $\alpha = 90^{\circ}$      |
|                           | b = 9.174(2)  Å                    | $\beta = 95.85(3)^{\circ}$ |
|                           | c = 17.304(3)  Å                   | $\gamma = 90^{\circ}$      |
| Zellvolumen               | 1537.0(5) Å <sup>3</sup>           |                            |
| Formeleinheiten pro Zelle | 2                                  |                            |
| Dichte (berechnet)        | 1.262 Mg/m <sup>3</sup>            |                            |
| Absorptionskoeffizient    | 1.777 mm <sup>-1</sup>             |                            |
| F(000)                    | 616                                |                            |
| Kristallgröße             | 0.40 x 0.36 x 0.24 mm <sup>3</sup> |                            |

## Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 158   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.160                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0466, wR_2 = 0.1255$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0516$ , $wR_2 = 0.1290$            |
| Restelektronendichte                  | 1.034 und -0.822 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 56Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]2 12[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter(Å \* 10<sup>3</sup>) für 12. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|       | Х       | Y        | Ζ        | U(eq) |
|-------|---------|----------|----------|-------|
| Ga(1) | 3798(1) | 653(1)   | 9553(1)  | 34(1) |
| N(1)  | 5832(3) | 605(3)   | 9490(2)  | 34(1) |
| O(1)  | 3621(3) | 2521(2)  | 9882(2)  | 49(1) |
| C(1)  | 6518(4) | 432(4)   | 8743(2)  | 44(1) |
| C(2)  | 8045(5) | 525(5)   | 8922(3)  | 66(1) |
| C(3)  | 6032(5) | 1665(5)  | 8180(2)  | 61(1) |
| C(4)  | 6104(5) | -1055(5) | 8375(2)  | 63(1) |
| C(5)  | 2650(4) | 3634(4)  | 9636(2)  | 49(1) |
| C(6)  | 2931(6) | 4193(5)  | 8831(3)  | 77(2) |
| C(7)  | 1197(5) | 3062(5)  | 9622(3)  | 77(1) |
| C(8)  | 2899(6) | 4877(5)  | 10238(3) | 78(1) |
| C(9)  | 2514(4) | -269(4)  | 8741(2)  | 41(1) |
| C(10) | 2277(5) | 226(5)   | 7975(2)  | 57(1) |
| C(11) | 1345(5) | -481(5)  | 7433(2)  | 67(1) |
| C(12) | 638(4)  | -1682(5) | 7650(2)  | 63(1) |
| C(13) | 839(5)  | -2175(5) | 8400(3)  | 70(1) |
| C(14) | 1763(4) | -1492(4) | 8931(2)  | 55(1) |

| Bindung      | Bindungslänge [Å] | Bindung     | Bindungslänge [Å] |
|--------------|-------------------|-------------|-------------------|
| Ga(1)-O(1)   | 1.820(2)          | C(5)-C(7)   | 1.506(6)          |
| Ga(1)-C(9)   | 1.973(3)          | C(5)-C(6)   | 1.536(6)          |
| Ga(1)-N(1)   | 1.994(3)          | C(5)-C(8)   | 1.546(6)          |
| Ga(1)-N(1)#1 | 2.021(3)          | C(9)-C(14)  | 1.397(6)          |
| N(1)-C(1)    | 1.523(5)          | C(9)-C(10)  | 1.398(5)          |
| O(1)-C(5)    | 1.426(4)          | C(10)-C(11) | 1.396(6)          |
| C(1)-C(2)    | 1.489(6)          | C(11)-C(12) | 1.372(7)          |
| C(1)-C(3)    | 1.535(5)          | C(12)-C(13) | 1.369(7)          |
| C(1)-C(4)    | 1.541(5)          | C(13)-C(14) | 1.371(6)          |

## Tab. 57Bindungslängen [Å] in [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]2 12

## Tab. 58Bindungswinkel [°] in [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]2 12

| Bindung            | Winkel [°] | Bindung           | Winkel [°] |
|--------------------|------------|-------------------|------------|
| O(1)-Ga(1)-C(9)    | 123.60(1)  | C(3)-C(1)-C(4)    | 109.9(3)   |
| O(1)-Ga(1)-N(1)    | 99.44(1)   | O(1)-C(5)-C(7)    | 110.4(3)   |
| C(9)-Ga(1)-N(1)    | 120.80(1)  | O(1)-C(5)-C(6)    | 109.6(3)   |
| O(1)-Ga(1)-N(1)#1  | 107.18(1)  | C(7)-C(5)-C(6)    | 110.8(4)   |
| C(9)-Ga(1)-N(1)#1  | 112.71(1)  | O(1)-C(5)-C(8)    | 105.9(3)   |
| N(1)-Ga(1)-N(1)#1  | 86.41(1)   | C(7)-C(5)-C(8)    | 110.5(4)   |
| C(1)-N(1)-Ga(1)    | 124.9(2)   | C(6)-C(5)-C(8)    | 109.6(4)   |
| C(1)-N(1)-Ga(1)#1  | 125.4(2)   | C(14)-C(9)-C(10)  | 116.4(3)   |
| Ga(1)-N(1)-Ga(1)#1 | 93.59(1)   | C(14)-C(9)-Ga(1)  | 119.0(3)   |
| C(5)-O(1)-Ga(1)    | 131.4(2)   | C(10)-C(9)-Ga(1)  | 124.6(3)   |
| C(2)-C(1)-N(1)     | 109.4(3)   | C(11)-C(10)-C(9)  | 121.3(4)   |
| C(2)-C(1)-C(3)     | 109.1(3)   | C(12)-C(11)-C(10) | 120.0(4)   |
| N(1)-C(1)-C(3)     | 109.2(3)   | C(13)-C(12)-C(11) | 119.8(4)   |
| C(2)-C(1)-C(4)     | 110.5(4)   | C(12)-C(13)-C(14) | 120.3(4)   |
| N(1)-C(1)-C(4)     | 108.8(3)   | C(13)-C(14)-C(9)  | 122.2(4)   |

|       | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U <sup>13</sup> | U12    |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| Ga(1) | 32(1)           | 35(1)           | 35(1)           | 0(1)            | 1(1)            | 3(1)   |
| N(1)  | 33(2)           | 30(2)           | 40(2)           | -2(1)           | 7(1)            | 0(1)   |
| O(1)  | 50(2)           | 39(1)           | 56(1)           | -7(1)           | -3(1)           | 12(1)  |
| C(1)  | 44(2)           | 50(2)           | 40(2)           | 2(2)            | 13(2)           | 2(2)   |
| C(2)  | 45(3)           | 90(3)           | 67(3)           | 8(2)            | 22(2)           | 7(2)   |
| C(3)  | 64(3)           | 69(3)           | 52(2)           | 18(2)           | 17(2)           | 3(2)   |
| C(4)  | 85(3)           | 59(2)           | 46(2)           | -10(2)          | 18(2)           | 7(2)   |
| C(5)  | 46(2)           | 43(2)           | 59(2)           | 4(2)            | 7(2)            | 14(2)  |
| C(6)  | 90(4)           | 69(3)           | 76(3)           | 20(2)           | 20(3)           | 24(2)  |
| C(7)  | 49(3)           | 74(3)           | 108(3)          | 4(3)            | 14(2)           | 15(2)  |
| C(8)  | 92(4)           | 53(2)           | 91(3)           | -15(2)          | 13(3)           | 23(3)  |
| C(9)  | 36(2)           | 42(2)           | 44(2)           | -7(2)           | -2(2)           | 4(2)   |
| C(10) | 58(3)           | 57(2)           | 54(2)           | 1(2)            | -7(2)           | -2(2)  |
| C(11) | 69(3)           | 85(3)           | 42(2)           | -9(2)           | -11(2)          | 18(2)  |
| C(12) | 46(2)           | 70(3)           | 70(3)           | -28(2)          | -12(2)          | 4(2)   |
| C(13) | 58(3)           | 65(3)           | 83(3)           | -11(2)          | -9(2)           | -13(2) |
| C(14) | 56(3)           | 51(2)           | 57(2)           | -4(2)           | -6(2)           | -3(2)  |

| Tab. 59 | $U^{ij}$ -Werte (Å <sup>2</sup> * 10 <sup>3</sup> ) des Temperaturfaktors |
|---------|---|
|         | $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + + 2 h k a^{*} b^{*} U^{12}])$            |

#### 2.4.2.1.2 Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]2 12

Das zentrale Bauelement der zentrosymmetrischen Verbindung <u>12</u> ist ein durch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen entstandener planarer Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring, in dessen Mitte sich ein Inversionszentrum befindet. Die Winkelsumme in dem Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring beträgt symmetriebedingt 360°. Der Winkel am Stickstoff ist mit 93,59(13)° etwas vergrößert gegenüber dem Winkel am Galliumatom mit 86,41(13)° (Abb. 37).



Abb. 37 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 12

Auch die Bindungslängen sind nicht sehr verschieden voneinander: Die Bindungslänge Gal-N1 beträgt 1,994(3) Å und die Bindungslänge Gal-N1# 2,021(3) Å.

Die Galliumatome sind verzerrt tetraedrisch von den beiden Stickstoffatomen im Vierring, einem Kohlenstoffatom der Phenylgruppe und dem Sauerstoffatom der tert. Butoxygruppe koordiniert. Die Verzerrung beruht hierbei auf der sterischen Abstoßung und des hohen Platzbedarfs der Phenyl- und tert. Butoxygruppen. Dementsprechend sind die Winkel um das Galliumatom geweitet, mit Ausnahme des Winkels in dem  $Ga_2N_2$ -Vierring. Auffälligerweise beträgt der Winkel N1-Ga-O1 107,18(12)°, N1#-Ga-O1 jedoch lediglich 99,44(12)°, was darauf hindeutet, dass sich die tert. Butoxygruppe zu dem Stickstoffatom N1# hinorientiert. Im Gegensatz dazu ist der Winkel N1#-Ga-C9 mit 120,80(14)° größer als der Winkel N1-Ga-C9, der 112,71(14)° beträgt, woraus auf eine Orientierung der Phenylgruppe in Richtung N1 geschlossen werden kann.

Mit einer Bindungslänge von 1,820(2) Å ist das Sauerstoffatom in einer  $\mu^2$ -Bindung an das Galliumatom gebunden. Diese terminale tert. Butoxygruppe beteiligt sich nicht an weiteren Bindungen. Der durch das Sauerstoffatom, das Galliumatom und das Kohlenstoffatom C5 aufgespannte Winkel beträgt 131,4(2)°. Der Abstand von C5 zu dem Sauerstoffatom beträgt 1.426(4) Å.

Die Stickstoffatome dagegen bilden  $\mu^3$ -Brücken zu den Galliumatomen aus. Durch die Koordination von zwei Galliumatomen, einem Kohlenstoff- und einem Wasserstoffatom erhält das Stickstoffatom einen sp3-hybridisierten Charakter. Die Lage des Wasserstoffatoms konnte dabei eindeutig bestimmt werden (Abb. 33). Seine Existenz kann dabei auch durch das IR- Spektrum belegt werden.<sup>[53]</sup>

Der Abstand des Wasserstoffatoms zu dem Stickstoffatom beträgt 0,723(1) Å.



Abb. 38Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 12(direkte Koordinationssphären von Ga und N)

Es handelt sich bei Verbindung <u>12</u> um eine prochirale Verbindung. Die Galliumatome tragen drei verschiedene Substituenten, die Elektronenlücke wird durch Dimerisierung geschlossen. Die Addition eines vierten Substituenten (der sich von den bereits vorhandenen unterscheidet) an die Galliumatome würde zu chiralen Molekülen führen.

#### 2.4.2.2 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 18

# $\label{eq:2.4.2.2.1} Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2 \\ \underline{18}$

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>18</u> wurden aus einer THF-Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die zentrosymmetrische Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome der Verbindung  $[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2$  <u>18</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der Phenylringe sowie am Stickstoff- und Kohlenstoffatom liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 7,76 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>18</u>.

#### Tab. 61Kristall- und Strukturdaten von [Ga(OPh)(NHPh)(CH2Ph)]218

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener θ-Bereich            | 2.19 - 24.03°                              |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-10 \le h \le 10$                         |
|                                 | $-11 \le k \le 11$                         |
|                                 | $-20 \le 1 \le 20$                         |
| Gemessene Reflexe               | 10670                                      |
| Unabhängige Reflexe             | 4950 [R(int) = 0.1305]                     |

### Kristalldaten

| Summenformel              | C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Ga N O |                             |
|---------------------------|--|-----------------------------|
| Formelmasse               | 345.06 g/mol                           |                             |
| Kristallsystem            | Triklin                                |                             |
| Raumgruppe                | P-1                                    |                             |
| Elementarzellparameter    | a = 9.563(2)  Å                        | $\alpha = 93.26(3)^{\circ}$ |
|                           | b = 10.491(2)  Å                       | $\beta = 101.54(3)^{\circ}$ |
|                           | c = 17.547(4)  Å                       | $\gamma = 96.36(3)^{\circ}$ |
| Zellvolumen               | 1708.6(6) Å <sup>3</sup>               |                             |
| Formeleinheiten pro Zelle | 4                                      |                             |
| Dichte (berechnet)        | 1.341 Mg/m <sup>3</sup>                |                             |
| Absorptionskoeffizient    | 1.611 mm <sup>-1</sup>                 |                             |
| F(000)                    | 708                                    |                             |
| Kristallgröße             | 0.32 x 0.26 x 0.18 mm <sup>3</sup>     |                             |

## Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 397   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.233                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0776, wR_2 = 0.1986$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0995, wR_2 = 0.2111$               |
| Restelektronendichte                  | 1.614 und -0.862 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 62Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in [Ga(OPh)(NHPh)(CH2Ph)]218[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter

 $(\text{\AA} * 10^3)$  für <u>18</u>. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

| Ga(1) $6433(1)$ $9535(1)$ $113(1)$ $34(1)$ $N(1)$ $5277(6)$ $10447(5)$ $785(3)$ $30(1)$ $O(1)$ $6663(10)$ $7676(8)$ $244(4)$ $98(3)$ $C(1)$ $8145(10)$ $10737(9)$ $27(5)$ $56(2)$ $C(2)$ $8256(9)$ $12079(8)$ $386(4)$ $45(2)$ $C(3)$ $8250(11)$ $13164(11)$ $-35(6)$ $71(3)$ $C(4)$ $8392(12)$ $14395(11)$ $322(9)$ $89(4)$ $C(5)$ $8548(13)$ $14611(10)$ $1115(9)$ $90(4)$ $C(6)$ $8568(12)$ $13563(10)$ $1553(6)$ $73(3)$ $C(7)$ $8438(9)$ $12331(7)$ $1196(4)$ $47(2)$ $C(8)$ $6501(9)$ $6945(7)$ $-551(4)$ $38(2)$ $C(9)$ $5305(10)$ $6047(8)$ $-870(5)$ $52(2)$ $C(11)$ $6284(11)$ $5534(8)$ $-1581(5)$ $57(2)$ $C(12)$ $7463(10)$ $6413(8)$ $-1683(4)$ $51(2)$ $C(13)$ $7577(9)$ $7116(7)$ $-983(4)$ $43(2)$ $C(14)$ $5105(8)$ $10124(7)$ $1549(4)$ $34(2)$ $C(15)$ $5285(8)$ $11094(8)$ $2164(4)$ $40(2)$ $C(16)$ $5148(10)$ $10772(9)$ $2900(4)$ $55(2)$ $C(17)$ $4831(10)$ $9500(9)$ $3045(5)$ $56(2)$ $C(18)$ $4613(9)$ $8539(8)$ $2441(4)$ $48(2)$ $C(19)$ $4740(9)$ $847(7)$ $1681(4)$ $42(2)$ $Ga(2)$ $8993(1)$ < |              | x        | Y         | Z        | U(eq) |
|---|--------------|----------|-----------|----------|-------|
| N(1)5277(6)10447(5)785(3)30(1)O(1)6663(10)7676(8)244(4)98(3)C(1)8145(10)10737(9)27(5)56(2)C(2)8256(9)12079(8)386(4)45(2)C(3)8250(11)13164(11)-35(6)71(3)C(4)8392(12)14395(11)322(9)89(4)C(5)8548(13)14611(10)1115(9)90(4)C(6)8568(12)13563(10)1553(6)73(3)C(7)8438(9)12331(7)1196(4)47(2)C(8)6501(9)6945(7)-551(4)38(2)C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)40(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2  | Ga(1)        | 6433(1)  | 9535(1)   | 113(1)   | 34(1) |
| O(1)6663(10)7676(8)244(4)98(3)C(1)8145(10)10737(9)27(5)56(2)C(2)8256(9)12079(8)386(4)45(2)C(3)8250(11)13164(11)-35(6)71(3)C(4)8392(12)14395(11)322(9)89(4)C(5)8548(13)14611(10)1115(9)90(4)C(6)8568(12)13563(10)1553(6)73(3)C(7)8438(9)12331(7)1196(4)47(2)C(8)6501(9)6945(7)-551(4)38(2)C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)40(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(  | N(1)         | 5277(6)  | 10447(5)  | 785(3)   | 30(1) |
| C(1)8145(10)10737(9)27(5)56(2)C(2)8256(9)12079(8)386(4)45(2)C(3)8250(11)13164(11)-35(6)71(3)C(4)8392(12)14395(11)322(9)89(4)C(5)8548(13)14611(10)1115(9)90(4)C(6)8568(12)13563(10)1553(6)73(3)C(7)8438(9)12331(7)1196(4)47(2)C(8)6501(9)6945(7)-551(4)38(2)C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)   | <b>O</b> (1) | 6663(10) | 7676(8)   | 244(4)   | 98(3) |
| C(2)8256(9)12079(8)386(4)45(2)C(3)8250(11)13164(11)-35(6)71(3)C(4)8392(12)14395(11)322(9)89(4)C(5)8548(13)14611(10)1115(9)90(4)C(6)8568(12)13563(10)1553(6)73(3)C(7)8438(9)12331(7)1196(4)47(2)C(8)6501(9)6945(7)-551(4)38(2)C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)   | <b>C</b> (1) | 8145(10) | 10737(9)  | 27(5)    | 56(2) |
| C(3)8250(11)13164(11)-35(6)71(3)C(4)8392(12)14395(11)322(9)89(4)C(5)8548(13)14611(10)1115(9)90(4)C(6)8568(12)13563(10)1553(6)73(3)C(7)8438(9)12331(7)1196(4)47(2)C(8)6501(9)6945(7)-551(4)38(2)C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)  | C(2)         | 8256(9)  | 12079(8)  | 386(4)   | 45(2) |
| C(4)8392(12)14395(11)322(9)89(4)C(5)8548(13)14611(10)1115(9)90(4)C(6)8568(12)13563(10)1553(6)73(3)C(7)8438(9)12331(7)1196(4)47(2)C(8)6501(9)6945(7)-551(4)38(2)C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)   | C(3)         | 8250(11) | 13164(11) | -35(6)   | 71(3) |
| C(5)8548(13)14611(10)1115(9)90(4)C(6)8568(12)13563(10)1553(6)73(3)C(7)8438(9)12331(7)1196(4)47(2)C(8)6501(9)6945(7)-551(4)38(2)C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)   | C(4)         | 8392(12) | 14395(11) | 322(9)   | 89(4) |
| C(6)8568(12)13563(10)1553(6)73(3)C(7)8438(9)12331(7)1196(4)47(2)C(8)6501(9)6945(7)-551(4)38(2)C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)  | C(5)         | 8548(13) | 14611(10) | 1115(9)  | 90(4) |
| C(7)8438(9)12331(7)1196(4)47(2)C(8)6501(9)6945(7)-551(4)38(2)C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)   | C(6)         | 8568(12) | 13563(10) | 1553(6)  | 73(3) |
| C(8)6501(9)6945(7)-551(4)38(2)C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)  | C(7)         | 8438(9)  | 12331(7)  | 1196(4)  | 47(2) |
| C(9)5305(10)6047(8)-870(5)52(2)C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)  | C(8)         | 6501(9)  | 6945(7)   | -551(4)  | 38(2) |
| C(10)5175(10)5358(8)-1581(5)57(2)C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)   | C(9)         | 5305(10) | 6047(8)   | -870(5)  | 52(2) |
| C(11)6284(11)5534(8)-1997(5)55(2)C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2)C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)  | C(10)        | 5175(10) | 5358(8)   | -1581(5) | 57(2) |
| C(12)7463(10)6413(8)-1683(4)51(2) $C(13)$ 7577(9)7116(7)-983(4)43(2) $C(14)$ 5105(8)10124(7)1549(4)34(2) $C(15)$ 5285(8)11094(8)2164(4)40(2) $C(16)$ 5148(10)10772(9)2900(4)55(2) $C(17)$ 4831(10)9500(9)3045(5)56(2) $C(18)$ 4613(9)8539(8)2441(4)48(2) $C(19)$ 4740(9)8847(7)1681(4)42(2) $Ga(2)$ 8993(1)841(1)4604(1)29(1) $N(2)$ 9259(6)-1052(5)4508(3)28(1) $O(2)$ 7379(9)1307(7)5092(4)86(2) $C(20)$ 9375(9)1628(7)3654(4)43(2)   | C(11)        | 6284(11) | 5534(8)   | -1997(5) | 55(2) |
| C(13)7577(9)7116(7)-983(4)43(2)C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)  | C(12)        | 7463(10) | 6413(8)   | -1683(4) | 51(2) |
| C(14)5105(8)10124(7)1549(4)34(2)C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)   | C(13)        | 7577(9)  | 7116(7)   | -983(4)  | 43(2) |
| C(15)5285(8)11094(8)2164(4)40(2)C(16)5148(10)10772(9)2900(4)55(2)C(17)4831(10)9500(9)3045(5)56(2)C(18)4613(9)8539(8)2441(4)48(2)C(19)4740(9)8847(7)1681(4)42(2)Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)   | C(14)        | 5105(8)  | 10124(7)  | 1549(4)  | 34(2) |
| C(16) $5148(10)$ $10772(9)$ $2900(4)$ $55(2)$ $C(17)$ $4831(10)$ $9500(9)$ $3045(5)$ $56(2)$ $C(18)$ $4613(9)$ $8539(8)$ $2441(4)$ $48(2)$ $C(19)$ $4740(9)$ $8847(7)$ $1681(4)$ $42(2)$ $Ga(2)$ $8993(1)$ $841(1)$ $4604(1)$ $29(1)$ $N(2)$ $9259(6)$ $-1052(5)$ $4508(3)$ $28(1)$ $O(2)$ $7379(9)$ $1307(7)$ $5092(4)$ $86(2)$ $C(20)$ $9375(9)$ $1628(7)$ $3654(4)$ $43(2)$  | C(15)        | 5285(8)  | 11094(8)  | 2164(4)  | 40(2) |
| C(17) $4831(10)$ $9500(9)$ $3045(5)$ $56(2)$ $C(18)$ $4613(9)$ $8539(8)$ $2441(4)$ $48(2)$ $C(19)$ $4740(9)$ $8847(7)$ $1681(4)$ $42(2)$ $Ga(2)$ $8993(1)$ $841(1)$ $4604(1)$ $29(1)$ $N(2)$ $9259(6)$ $-1052(5)$ $4508(3)$ $28(1)$ $O(2)$ $7379(9)$ $1307(7)$ $5092(4)$ $86(2)$ $C(20)$ $9375(9)$ $1628(7)$ $3654(4)$ $43(2)$  | C(16)        | 5148(10) | 10772(9)  | 2900(4)  | 55(2) |
| C(18) $4613(9)$ $8539(8)$ $2441(4)$ $48(2)$ $C(19)$ $4740(9)$ $8847(7)$ $1681(4)$ $42(2)$ $Ga(2)$ $8993(1)$ $841(1)$ $4604(1)$ $29(1)$ $N(2)$ $9259(6)$ $-1052(5)$ $4508(3)$ $28(1)$ $O(2)$ $7379(9)$ $1307(7)$ $5092(4)$ $86(2)$ $C(20)$ $9375(9)$ $1628(7)$ $3654(4)$ $43(2)$   | C(17)        | 4831(10) | 9500(9)   | 3045(5)  | 56(2) |
| C(19) $4740(9)$ $8847(7)$ $1681(4)$ $42(2)$ $Ga(2)$ $8993(1)$ $841(1)$ $4604(1)$ $29(1)$ $N(2)$ $9259(6)$ $-1052(5)$ $4508(3)$ $28(1)$ $O(2)$ $7379(9)$ $1307(7)$ $5092(4)$ $86(2)$ $C(20)$ $9375(9)$ $1628(7)$ $3654(4)$ $43(2)$   | C(18)        | 4613(9)  | 8539(8)   | 2441(4)  | 48(2) |
| Ga(2)8993(1)841(1)4604(1)29(1)N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)  | C(19)        | 4740(9)  | 8847(7)   | 1681(4)  | 42(2) |
| N(2)9259(6)-1052(5)4508(3)28(1)O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)  | Ga(2)        | 8993(1)  | 841(1)    | 4604(1)  | 29(1) |
| O(2)7379(9)1307(7)5092(4)86(2)C(20)9375(9)1628(7)3654(4)43(2)   | N(2)         | 9259(6)  | -1052(5)  | 4508(3)  | 28(1) |
| C(20) 9375(9) 1628(7) 3654(4) 43(2)   | O(2)         | 7379(9)  | 1307(7)   | 5092(4)  | 86(2) |
|   | C(20)        | 9375(9)  | 1628(7)   | 3654(4)  | 43(2) |

Tab. 62Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in [Ga(OPh)(NHPh)(CH2Ph)]218[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter

 $(\text{\AA} * 10^3)$  für <u>18</u>. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.](Fortsetzung)

|       | Х         | Y        | Ζ       | U(eq) |
|-------|-----------|----------|---------|-------|
| C(21) | 9664(8)   | 706(6)   | 3027(4) | 35(2) |
| C(22) | 8646(8)   | -347(7)  | 2690(4) | 35(2) |
| C(23) | 8915(9)   | -1209(7) | 2120(4) | 46(2) |
| C(24) | 10164(10) | -1047(8) | 1850(4) | 48(2) |
| C(25) | 11200(10) | -6(9)    | 2173(4) | 53(2) |
| C(26) | 10929(9)  | 837(8)   | 2757(4) | 47(2) |
| C(27) | 7863(8)   | 2563(6)  | 5586(4) | 32(2) |
| C(28) | 8192(9)   | 2622(7)  | 6397(4) | 44(2) |
| C(29) | 8674(10)  | 3807(8)  | 6844(4) | 54(2) |
| C(30) | 8859(10)  | 4927(7)  | 6481(4) | 51(2) |
| C(31) | 8564(10)  | 4873(7)  | 5682(5) | 48(2) |
| C(32) | 8087(9)   | 3726(7)  | 5234(4) | 39(2) |
| C(33) | 8061(8)   | -2058(6) | 4436(4) | 32(2) |
| C(34) | 7776(9)   | -3042(7) | 3844(4) | 44(2) |
| C(35) | 6593(12)  | -3955(8) | 3763(5) | 66(3) |
| C(36) | 5676(11)  | -3917(9) | 4287(6) | 71(3) |
| C(37) | 5955(9)   | -2980(8) | 4883(6) | 55(2) |
| C(38) | 7153(9)   | -2049(8) | 4989(5) | 47(2) |

| Bindung       | Bindungslänge [Å] | Bindung       | Bindungslänge [Å] |
|---------------|-------------------|---------------|-------------------|
| Ga(1)-C(1)    | 1.990(9)          | Ga(2)-C(20)   | 1.983(6)          |
| Ga(1)-O(1)    | 2.007(8)          | Ga(2)-O(2)    | 2.000(8)          |
| Ga(1)-N(1)#1  | 2.035(6)          | Ga(2)-N(2)#2  | 2.026(6)          |
| Ga(1)-N(1)    | 2.039(5)          | Ga(2)-N(2)    | 2.031(5)          |
| Ga(1)-Ga(1)#1 | 2.9705(2)         | Ga(2)-Ga(2)#2 | 2.9511(2)         |
| N(1)-C(14)    | 1.437(8)          | N(2)-C(33)    | 1.450(9)          |
| N(1)-Ga(1)#1  | 2.035(6)          | N(2)-Ga(2)#2  | 2.026(6)          |
| O(1)-C(8)     | 1.525(9)          | O(2)-C(27)    | 1.510(9)          |
| C(1)-C(2)     | 1.493(1)          | C(20)-C(21)   | 1.511(1)          |
| C(2)-C(3)     | 1.392(1)          | C(21)-C(26)   | 1.381(1)          |
| C(2)-C(7)     | 1.403(1)          | C(21)-C(22)   | 1.406(1)          |
| C(3)-C(4)     | 1.384(2)          | C(22)-C(23)   | 1.391(1)          |
| C(4)-C(5)     | 1.373(2)          | C(23)-C(24)   | 1.367(1)          |
| C(5)-C(6)     | 1.376(2)          | C(24)-C(25)   | 1.400(1)          |
| C(6)-C(7)     | 1.385(1)          | C(25)-C(26)   | 1.398(1)          |
| C(8)-C(13)    | 1.396(1)          | C(27)-C(28)   | 1.390(1)          |
| C(8)-C(9)     | 1.398(1)          | C(27)-C(32)   | 1.413(9)          |
| C(9)-C(10)    | 1.382(1)          | C(28)-C(29)   | 1.411(1)          |
| C(10)-C(11)   | 1.405(1)          | C(29)-C(30)   | 1.379(1)          |
| C(11)-C(12)   | 1.374(1)          | C(30)-C(31)   | 1.370(1)          |
| C(12)-C(13)   | 1.375(1)          | C(31)-C(32)   | 1.380(1)          |
| C(14)-C(19)   | 1.391(1)          | C(33)-C(34)   | 1.386(1)          |
| C(14)-C(15)   | 1.412(1)          | C(33)-C(38)   | 1.426(1)          |
| C(15)-C(16)   | 1.381(1)          | C(34)-C(35)   | 1.377(1)          |
| C(16)-C(17)   | 1.384(1)          | C(35)-C(36)   | 1.394(2)          |
| C(17)-C(18)   | 1.388(1)          | C(36)-C(37)   | 1.357(1)          |
| C(18)-C(19)   | 1.416(1)          | C(37)-C(38)   | 1.395(1)          |

## Tab. 63Bindungslängen [Å] in [Ga(OPh)(NHPh)(CH2Ph)]2 18

| Bindung            | Winkel [°] | Bindung             | Winkel [°] |
|--------------------|------------|---------------------|------------|
| C(1)-Ga(1)-O(1)    | 118.6(4)   | C(16)-C(15)-C(14)   | 120.1(7)   |
| C(1)-Ga(1)-N(1)#1  | 113.4(3)   | C(15)-C(16)-C(17)   | 120.7(8)   |
| O(1)-Ga(1)-N(1)#1  | 106.3(3)   | C(16)-C(17)-C(18)   | 119.8(7)   |
| C(1)-Ga(1)-N(1)    | 108.6(3)   | C(17)-C(18)-C(19)   | 120.5(7)   |
| O(1)-Ga(1)-N(1)    | 119.0(3)   | C(14)-C(19)-C(18)   | 119.1(7)   |
| N(1)#1-Ga(1)-N(1)  | 86.3(2)    | C(20)-Ga(2)-O(2)    | 120.9(3)   |
| C(1)-Ga(1)-Ga(1)#1 | 119.4(3)   | C(20)-Ga(2)-N(2)#2  | 113.1(3)   |
| O(1)-Ga(1)-Ga(1)#1 | 121.6(3)   | O(2)-Ga(2)-N(2)#2   | 105.0(3)   |
| C(14)-N(1)-Ga(1)#1 | 122.2(5)   | C(20)-Ga(2)-N(2)    | 108.7(3)   |
| C(14)-N(1)-Ga(1)   | 125.4(4)   | O(2)-Ga(2)-N(2)     | 117.2(3)   |
| Ga(1)#1-N(1)-Ga(1) | 93.7(2)    | N(2)#2-Ga(2)-N(2)   | 86.7(2)    |
| C(8)-O(1)-Ga(1)    | 110.1(5)   | C(20)-Ga(2)-Ga(2)#2 | 119.3(2)   |
| C(2)-C(1)-Ga(1)    | 117.0(6)   | O(2)-Ga(2)-Ga(2)#2  | 119.5(2)   |
| C(3)-C(2)-C(7)     | 115.0(9)   | C(33)-N(2)-Ga(2)#2  | 123.6(4)   |
| C(3)-C(2)-C(1)     | 123.9(8)   | C(33)-N(2)-Ga(2)    | 121.7(4)   |
| C(7)-C(2)-C(1)     | 121.0(7)   | Ga(2)#2-N(2)-Ga(2)  | 93.3(2)    |
| C(4)-C(3)-C(2)     | 122.2(1)   | C(27)-O(2)-Ga(2)    | 108.8(5)   |
| C(5)-C(4)-C(3)     | 121.5(9)   | C(21)-C(20)-Ga(2)   | 115.4(4)   |
| C(4)-C(5)-C(6)     | 118.1(1)   | C(26)-C(21)-C(22)   | 116.4(7)   |
| C(5)-C(6)-C(7)     | 120.4(1)   | C(26)-C(21)-C(20)   | 122.6(7)   |
| C(6)-C(7)-C(2)     | 122.8(8)   | C(22)-C(21)-C(20)   | 121.1(7)   |
| C(13)-C(8)-C(9)    | 117.0(7)   | C(23)-C(22)-C(21)   | 121.3(7)   |
| C(13)-C(8)-O(1)    | 121.0(8)   | C(24)-C(23)-C(22)   | 121.3(7)   |
| C(9)-C(8)-O(1)     | 122.0(7)   | C(23)-C(24)-C(25)   | 118.8(7)   |
| C(10)-C(9)-C(8)    | 122.1(8)   | C(26)-C(25)-C(24)   | 119.3(8)   |
| C(9)-C(10)-C(11)   | 119.7(8)   | C(21)-C(26)-C(25)   | 122.9(8)   |
| C(12)-C(11)-C(10)  | 118.2(7)   | C(28)-C(27)-C(32)   | 117.3(6)   |
| C(11)-C(12)-C(13)  | 122.0(8)   | C(19)-C(14)-C(15)   | 119.7(6)   |
| C(12)-C(13)-C(8)   | 121.0(8)   | C(32)-C(27)-O(2)    | 120.5(6)   |
| C(19)-C(14)-N(1)   | 119.7(6)   | C(27)-C(28)-C(29)   | 120.9(6)   |
| C(15)-C(14)-N(1)   | 120.6(6)   | C(30)-C(29)-C(28)   | 120.3(7)   |

## Tab. 64Bindungswinkel [°] in [Ga(OPh)(NHPh)(CH2Ph)]2 18

| Tab. 64 | $Bindungswinkel~[^{\circ}]~in~[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2~\underline{18}~(Fortsetzung)$ |
|---------|---|
|         |   |

| Bindung           | Winkel [°] | Bindung           | Winkel [°] |  |
|-------------------|------------|-------------------|------------|--|
| C(31)-C(30)-C(29) | 119.1(7)   | C(38)-C(33)-N(2)  | 119.6(6)   |  |
| C(30)-C(31)-C(32) | 121.5(7)   | C(35)-C(34)-C(33) | 120.9(8)   |  |
| C(31)-C(32)-C(27) | 120.8(6)   | C(34)-C(35)-C(36) | 120.3(9)   |  |
| C(34)-C(33)-C(38) | 118.7(7)   | C(37)-C(36)-C(35) | 119.8(8)   |  |
| C(28)-C(27)-O(2)  | 122.1(6)   | C(36)-C(37)-C(38) | 121.5(8)   |  |
| C(34)-C(33)-N(2)  | 121.7(6)   | C(37)-C(38)-C(33) | 118.7(8)   |  |

 Tab. 65
  $U^{ij}$ -Werte (Å<sup>2</sup> \* 10<sup>3</sup>) des Temperaturfaktors

  $exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + ... + 2 h k a^* b^* U^{12}])$ 

|       | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U <sup>13</sup> | U <sup>12</sup> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ga(1) | 42(1)           | 40(1)           | 23(1)           | 5(1)            | 8(1)            | 8(1)            |
| N(1)  | 38(4)           | 35(3)           | 19(3)           | 3(2)            | 12(2)           | 6(3)            |
| O(1)  | 147(8)          | 88(5)           | 59(4)           | -3(4)           | 14(5)           | 37(5)           |
| C(1)  | 54(6)           | 77(6)           | 40(4)           | 8(4)            | 19(4)           | 2(5)            |
| C(2)  | 30(5)           | 58(5)           | 48(4)           | 28(4)           | 8(3)            | 4(4)            |
| C(3)  | 51(7)           | 94(8)           | 79(7)           | 53(6)           | 24(5)           | 8(5)            |
| C(4)  | 48(7)           | 61(7)           | 166(13)         | 65(8)           | 25(7)           | 8(5)            |
| C(5)  | 68(9)           | 49(6)           | 153(12)         | 4(7)            | 29(8)           | -1(5)           |
| C(6)  | 66(8)           | 69(7)           | 71(6)           | -7(5)           | -2(5)           | -12(5)          |
| C(7)  | 44(6)           | 45(4)           | 45(4)           | 7(3)            | -3(4)           | -2(4)           |
| C(8)  | 56(6)           | 37(4)           | 26(3)           | 9(3)            | 11(3)           | 17(4)           |
| C(9)  | 50(6)           | 59(5)           | 54(5)           | 17(4)           | 24(4)           | 8(4)            |
| C(10) | 46(6)           | 63(5)           | 51(5)           | -8(4)           | 0(4)            | -9(4)           |
| C(11) | 69(7)           | 56(5)           | 36(4)           | -9(4)           | 5(4)            | 6(5)            |
| C(12) | 61(6)           | 57(5)           | 41(4)           | 4(4)            | 20(4)           | 16(5)           |
| C(13) | 46(5)           | 40(4)           | 40(4)           | 3(3)            | 6(3)            | 0(4)            |

| $exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + + 2 h k a^{*} b^{*} U^{12}])$ (Fortsetzung) |                 |                 |                 |                 |        |                 |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|
|   | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U13    | U <sup>12</sup> |
| C(14)   | 37(5)           | 39(4)           | 26(3)           | 5(3)            | 5(3)   | 9(3)            |
| C(15)   | 38(5)           | 55(5)           | 25(3)           | 3(3)            | 9(3)   | -1(4)           |
| C(16)   | 51(6)           | 87(7)           | 25(4)           | -1(4)           | 6(3)   | 11(5)           |
| C(17)   | 53(6)           | 85(7)           | 39(4)           | 30(4)           | 20(4)  | 14(5)           |
| C(18)   | 47(6)           | 61(5)           | 42(4)           | 25(4)           | 16(4)  | 2(4)            |
| C(19)   | 57(6)           | 37(4)           | 35(4)           | 9(3)            | 15(3)  | 4(4)            |
| Ga(2)   | 41(1)           | 24(1)           | 23(1)           | 5(1)            | 6(1)   | 1(1)            |
| N(2)  | 37(4)           | 21(3)           | 27(3)           | 5(2)            | 10(2)  | 4(2)            |
| O(2)  | 94(6)           | 69(5)           | 88(5)           | -13(4)          | 9(4)   | 2(4)            |
| C(20)   | 61(6)           | 32(4)           | 34(4)           | 13(3)           | 3(3)   | 0(4)            |
| C(21)   | 46(5)           | 38(4)           | 21(3)           | 13(3)           | 4(3)   | 2(3)            |
| C(22)   | 33(5)           | 45(4)           | 27(3)           | 12(3)           | 6(3)   | -1(3)           |
| C(23)   | 61(6)           | 49(4)           | 22(3)           | 1(3)            | 4(3)   | -3(4)           |
| C(24)   | 64(6)           | 59(5)           | 26(4)           | 10(3)           | 17(4)  | 13(4)           |
| C(25)   | 47(6)           | 82(6)           | 39(4)           | 31(4)           | 16(4)  | 16(5)           |
| C(26)   | 46(6)           | 57(5)           | 37(4)           | 19(4)           | 9(4)   | -2(4)           |
| C(27)   | 30(4)           | 25(3)           | 42(4)           | 4(3)            | 12(3)  | 4(3)            |
| C(28)   | 60(6)           | 41(4)           | 36(4)           | 19(3)           | 19(4)  | 3(4)            |
| C(29)   | 75(7)           | 59(5)           | 28(4)           | 3(3)            | 10(4)  | 11(5)           |
| C(30)   | 64(6)           | 36(4)           | 47(5)           | -5(3)           | 13(4)  | -9(4)           |
| C(31)   | 66(6)           | 27(4)           | 56(5)           | 8(3)            | 22(4)  | 2(4)            |
| C(32)   | 56(6)           | 35(4)           | 29(3)           | 9(3)            | 12(3)  | 9(3)            |
| C(33)   | 36(5)           | 24(3)           | 36(4)           | 13(3)           | 7(3)   | -5(3)           |
| C(34)   | 60(6)           | 33(4)           | 34(4)           | 6(3)            | 6(3)   | -11(4)          |
| C(35)   | 84(8)           | 50(5)           | 44(5)           | 12(4)           | -18(5) | -25(5)          |
| C(36)   | 44(7)           | 59(6)           | 97(7)           | 37(6)           | -4(5)  | -27(4)          |
| C(37)   | 37(6)           | 47(5)           | 87(6)           | 33(5)           | 22(5)  | -2(4)           |
| C(38)   | 48(6)           | 46(4)           | 56(5)           | 22(4)           | 26(4)  | 4(4)            |

Tab. 65 $U^{ij}$ -Werte (Å $^2 * 10^3$ ) des Temperaturfaktors $exp(-2\pi^2[h^2 a*^2U^{11} + ... + 2 h k a* b* U^{12}])$  (Fortsetzur

#### 2.3.2.1.2 Beschreibung der Molekülstruktur von [Ga(OPh)(NHPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> 18

In der Kristallstruktur finden sich zwei unterschiedliche Konformere von <u>18</u> (<u>18a</u>) und <u>18b</u>), die beide einen in Folge Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung entstandenen planaren  $Ga_2N_2$ -Vierring aufweisen. Beide Verbindungen besitzen in der Mitte des zentralen Vierrings ein Inversionszentrum, sie unterscheiden sich jedoch in der Ausrichtung der Phenylgruppen (Abb. 39).



Abb. 39 Molekülstruktur von <u>18</u>, vereinfachte Darstellung

Die Bindungslängen innerhalb des Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierrings in Verbindung <u>18a</u>) und <u>18b</u>) sind fast gleich. So hat das Stickstoffatom N1 zu dem Galliumatom Ga1 einen Abstand von 2,039(5) Å und zu dem Galliumatom Ga1# einen Abstand von 2,035(6) Å. Das Konformer <u>18b</u>) zeigt dagegen etwas kürzere Abstände: Die Bindungslänge des Stickstoffatoms N2 zu dem Galliumatom Ga2 beträgt 2,031(5) Å, zu Ga2# sogar nur 2,026(6) Å.

Auch die Winkel weichen nicht stark von 90° ab. In dem Konformer <u>18a</u>) ist der Winkel an dem Stickstoffatom N1 etwas vergrößert und beträgt 93,7(2)°. Dementsprechend beträgt der Winkel am Galliumatom Ga1 lediglich  $86,3(2)^\circ$ . Das Konformer <u>18b</u>) weist ähnliche Werte auf: Der Winkel am Stickstoffatom N2 ist ebenfalls etwas vergrößert und beträgt 93,3(2)°, wohingegen der Winkel am Galliumatom Ga2 einen Wert von  $86,7(2)^\circ$  besitzt. Dadurch erhält der Vierring in beiden Konformeren fast quadratische Dimensionen (Abb. 39 und 40).



Abb. 40 Darstellung der Molekülstruktur des Konformers 18a)

Die Galliumatome sind in beiden Molekülen verzerrt tetraedrisch von den beiden Stickstoffatomen in dem Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring, einem Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom koordiniert. Die Verzerrung beruht auf der Ausrichtung der an den Kohlenstoffatomen C1 (Abb.40) bzw. C20 (Abb.41) und den Sauerstoffatomen O1 bzw. O2 befindlichen Phenylringe. Die übrigen Winkel an den Galliumatomen sind daher – mit Ausnahme der endocyclischen Winkel – aufgeweitet. Dabei liegt in dem Konformer **18a**) der N1-Ga1-C1-Winkel mit 108,6(3)° und in dem Konformer **18b**) der Winkel N2-Ga2-C20 mit 108,7(3)° noch am nächsten am idealen Tetraederwinkel (109,5°). Der Winkel N1#-Ga1-C1 in **18a**) ist bereits auf 113,4(3)° vergrößert. Der entsprechende Winkel N2#-Ga2-C20 in Verbindung **18b**) ist dagegen wider Erwarten auf 105,0(3)° verkleinert, was auch den größten Unterschied der beiden Konformere ausmacht (vgl. Abb. 35, 36, 37, 38).



Abb. 41 Darstellung der Molekülstruktur des Konformers 18b)

Den größten Abstand voneinander haben jedoch die Atome C1 und O1, bzw. C20 und O2, voneinander. Aufgrund der Ausrichtung der Phenylringe beträgt der Winkel C1-Ga1-O1 in **18a)** 118,6(4)°, der Winkel C20-Ga2-O2 in **18b)** sogar 120,9(3)°.



Abb. 42 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung <u>18a</u>)

Die Kohlenstoffatome C1 bzw. C20 liegen ebenfalls verzerrt tetraedrisch vor. Sie sind neben der Phenylgruppe und dem Galliumatom zusätzlich noch von zwei Wasserstoffatomen umgeben. Die Winkel, die von den Atomen Ga1, C1 und C2 in <u>18a</u>) bzw. Ga2, C20 und C21 <u>18b</u>) aufgespannt werden, betragen aus sterischen Gründen 117,0(6)° bzw. 115,4(4)°.

Der Abstand Ga1-O1 hat eine Bindungslänge von 2,007(8) Å, die Bindungslänge Ga2-O2 beträgt sogar lediglich 2,000(8) Å. Damit liegen beide eigentlich in dem Bereich für die koordinative  $\mu^3$ -Bindung. Es handelt sich hier aber dennoch um eine  $\mu^2$ -Bindung, die aufgrund der Größe und des somit verbundenen Platzbedarfs des am Sauerstoffatom befindlichen Phenylrings stark gedehnt ist.

Die Bindung von dem Sauerstoffatom O1 zu dem Kohlenstoffatom C8 ist ebenfalls auf 1,525(9) Å gedehnt. Die vergleichbare Bindungslänge O2-C27 ist im Vergleich dazu mit 1,510(9) Å etwas verkürzt. Der Winkel Ga1-O1-C8 beträgt  $110,1(5)^{\circ}$ , der entsprechende Winkel Ga2-O2-C27 ist mit  $108,8(5)^{\circ}$  etwas kleiner.



Abb. 43 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 18b)

Die Winkelsumme um die Stickstoffatome beträgt in <u>18a</u>) 341,15°, in <u>18b</u>) 338,7°. Die Winkel zu dem angegliederten Phenylring sind entsprechend vergrößert im Vergleich zu dem verkleinerten endocyclischen Winkel. Sie betragen  $125,4(4)^{\circ}$  im Falle des Ga1-N1-C14-Winkels und  $122,2(5)^{\circ}$  im Falle des Ga1#-N1-C14-Winkel für <u>18a</u>). In <u>18b</u>) beträgt der Ga2-N2-C33-Winkel 121,7(4)° und der Winkel Ga2#-N2-C33 123,6(4)°. Die Abstände der Stickstoffatome N1 und N2 zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen C14 und C33 sind aufgrund des Platzbedarfs der Phenylringe ebenfalls vergrößert (N1-C14: 1,437(8) Å, N2-C33: 1,450(9) Å).

Die genaue Lage der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen konnte nicht bestimmt werden. Ihre Existenz scheint aber durch das IR-Spektrum gesichert.

Die Ausrichtung der Phenylringe der Moleküle ist mehr oder weniger orthogonal zu dem zentralen Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring. Auffällig ist, dass sich dabei alle Phenylgruppen weitgehend an der N1-N1#- bzw. N2-N2#-Achse ausrichten.

# 2.4.3 Vergleich der Molekülstrukturen von $[Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]_2$ <u>12</u> und $[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2$ <u>18</u>

Die Molekülstrukturen von  $[Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]_2$  <u>12</u> und  $[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2$  <u>18</u> haben beide einen planaren Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring gemeinsam, der in beiden Verbindungen fast identische Bindungslängen und Winkel aufweist. Die Stickstoffatome gewinnen bei der Ausbildung der  $\mu^3$ -Brücken gegenüber den Sauerstoffatomen aufgrund ihrer stärkeren Donoreigenschaft für die Ausbildung von Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen. Die Stickstoffatome erhalten dadurch den Charakter einer sp<sup>3</sup>-Hybridisierung (Abb. 44).



Abb. 44 Darstellung der Umgebung der Stickstoffatome

Die Besonderheit in den beiden Verbindungen stellen die asymmetrisch substituierten Galliumatome dar. Bisher sind keine Verbindungen bekannt, in denen das Galliumatom drei verschiedene Substituenten aus hintereinander folgenden Hauptgruppen und der gleichen Periode trägt (in diesem Fall ein Kohlenstoff-, ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom).

Aufgrund der Substitution an den Galliumatomen ist Verbindung <u>12</u> im Kristall und in Lösung prochiral, Verbindung <u>18</u> besitzt im Kristall eine Chiralität, die sie aber in Lösung verliert.

#### 2.5. Darstellung einer fünffach koordinierten Galliumverbindung

#### 2.5.1 Allgemeine Einführung

In Kapitel 2.4 gelang die Synthese eines asymmetrisch substituierten Galliumatoms. Das Galliumatom trug in den Verbindungen  $[Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]_2$  <u>12</u> und  $[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2$  <u>18</u> jeweils ein Sauerstoff-, ein Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom, wobei die Stickstoffatome aufgrund ihrer stärkeren Donoreigenschaft an dem, auf Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen beruhenden, Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring beteiligt sind. Das Galliumatom erhält durch diese zusätzliche Bindung zum Stickstoff N# eine vierfache Koordination (Abb.45).



Abb. 45 Darstellung der Umgebung der Galliumatome

Chong et. al.<sup>[64]</sup> gelang es bereits 1979, mit der Verbindung N,Ndimethylethanolaminogalliumdimethyl [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O\*GaMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> eine chirale Verbindung herzustellen, in der das Gallium fünffach koordiniert ist und in einer trigonalen bipyramidalen Geometrie vorliegt (Abb. 46).



Abb. 46 Stark vereinfachte Darstellung der Verbindung [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O\*GaMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Die Umsetzung von GaMe<sub>3</sub> mit "aktivem Hydrogen"-Komponenten wie beispielsweise Ethanolamin ist seit langem bekannt. Das Ethanolamin hat in diesem Sinne zwei aktive Zentren, am Stickstoff und am Sauerstoff, jedoch lässt die sterisch selektive Reaktion die Aminogruppe intakt (Gl. 36). Alkohole reagieren schon bei niedrigen Temperaturen unter Eliminierung von Methan, Amine benötigen eine höhere Temperatur.<sup>[89,90]</sup>

| Me <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH | + | $GaMe_3 \rightarrow$ | Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O*GaMe <sub>2</sub> | + MeH          |
|---|---|----------------------|--|----------------|
|   |   | Reflux               | ,  | Gasentwicklung |
|   |   | $C_6H_6$             |  |                |

Gl. 37 Synthese der Verbindung [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O\*GaMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Inwiefern eine Koordinationserweiterung des asymmetrisch substituierten Galliums möglich ist, konnte hier in den Verbindungen  $\underline{28}$  und  $\underline{32}$  mit Hilfe geeigneter neuer Substituenten gezeigt werden.

#### 2.5.2 Synthese von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid\*1/2 Dioxan 28 und

#### Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-amino-galliumchlorid) 32

Mit Hilfe einer Grignard-Reaktion von frisch hergestelltem 2-Methoxybenzylmagnesiumchlorid <u>30</u> in Diethylether gelang es, anstelle des Phenylringes eine 2-Methoxybenzylgruppe an das Galliumchlorid <u>1</u> anzufügen. Nach Abtrennung des entstandenen MgCl<sub>2</sub> <u>31</u> als Dioxan-Addukt, kristallisierte die Verbindung 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid\*1/2 Dioxan <u>28</u> in Diethylether aus (Gl. 37).



Gl. 38 Darstellung von 2-Methoxybenzylgalliumchlorid <u>28</u> \*1/2 Dioxan (Vereinfachte Darstellung ohne Dioxan-Moleküle)

In Verbindung <u>28</u> trägt das Galliumatom noch zwei identische Substituenten. Eines der beiden Chloratome wurde über eine Salzeliminierung durch eine tert. Butylamingruppe ersetzt. Dadurch gelang es, die angegliederten Dioxanmoleküle aus der Verbindung <u>28</u> zu entfernen und es entstand Verbindung <u>32</u>, die sich erwartungsgemäß durch einen  $Ga_2N_2$ -Vierring auszeichnet (Gl. 38).



Gl. 39 Darstellung von Bis-(2- Methoxybenzyl- tert. butylamino- galliumchlorid) <u>32</u>(Vereinfachte Darstellung ohne Dioxan-Moleküle)

Verbindung <u>32</u> stellt an sich schon die gewünschte asymmetrisch substituierte Galliumverbindung dar, die eventuell eine weitere Sauerstoff-Gallium-Bindung aufweisen könnte. Damit wäre das Galliumatom von vier verschiedenen Liganden koordiniert.

Der Versuch, anstelle des Chloratoms über Hydrierungsmittel, wie LiH oder NaH einen hydridischen Wasserstoff einzuführen, misslang, wohl aufgrund der Anwesenheit des Stickstoffatoms, das zusätzlich noch einen protischen Wasserstoff trägt.
#### 2.5.3 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 28

### 2.5.3.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von 2-Methoxybenzylgalliumdichlorid\*1/2 Dioxan <u>28</u>

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>28</u> wurden aus einer Dioxan-Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die zentrosymmetrische Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome der Verbindung 2-Methoxybenzylgalliumchlorid\*1/2 Dioxan <u>28</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der Methoxy- und Benzylgruppe sowie des eingebundenen Dioxan-Moleküls liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 3,06 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>28</u>.

# Tab. 66Kristall- und Strukturdaten von<br/>2-Methoxybenzylgalliumchlorid \*1/2 Dioxan 28

#### Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener $\theta$ -Bereich    | 2.06 - 22.50°                              |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-8 \le h \le 7$                           |
|                                 | $-8 \le k \le 8$                           |
|                                 | $0 \le 1 \le 11$                           |
| Gemessene Reflexe               | 1582                                       |
| Unabhängige Reflexe             | 1582 [R(int) = 0.0000]                     |

# Kristalldaten

| Summenformel              | $C_{10}H_{13}Cl_2GaO_2$            |                              |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Formelmasse               | 305.82 g/mol                       |                              |
| Kristallsystem            | triklin                            |                              |
| Raumgruppe                | P-1                                |                              |
| Elementarzellparameter    | a = 7.872(2)  Å                    | $\alpha = 90.29(3)^{\circ}$  |
|                           | b = 8.305(2)  Å                    | $\beta = 104.40(3)^{\circ}$  |
|                           | c = 10.247(2)  Å                   | $\gamma = 108.93(3)^{\circ}$ |
| Zellvolumen               | 611.1(2) Å <sup>3</sup>            |                              |
| Formeleinheiten pro Zelle | 2                                  |                              |
| Dichte (berechnet)        | 1.662 Mg/m <sup>3</sup>            |                              |
| Absorptionskoeffizient    | 2.665 mm <sup>-1</sup>             |                              |
| F(000)                    | 308                                |                              |
| Kristallgröße             | 0.32 x 0.30 x 0.20 mm <sup>3</sup> |                              |

# Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 188   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.097                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0306$ , $wR_2 = 0.1081$            |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0313$ , $wR_2 = 0.1114$            |
| Restelektronendichte                  | 0.489 und -0.498 e.Å <sup>-3</sup>          |

| B. | Hau | ptteil |
|----|-----|--------|
|----|-----|--------|

| Tab. 67 | Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in                                      |
|---------|---|
|         | 2-Methoxybenzylgalliumchlorid*1/2 Dioxan <u>28</u>                              |
|         | [Atomkoordinaten ( $*10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter      |
|         | (Å * $10^3$ ) für <u>28</u> . U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des |
|         | orthogonalen U <sup>ij</sup> -Tensors.]   |

|       | Х       | У        | Z       | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| Ga(1) | 2835(1) | 7703(1)  | 6815(1) | 35(1) |
| Cl(2) | 5330(1) | 9931(1)  | 7572(1) | 55(1) |
| Cl(3) | 2897(1) | 6522(1)  | 4925(1) | 54(1) |
| O(1)  | 1155(3) | 9171(3)  | 5808(2) | 37(1) |
| O(2)  | 4508(3) | 6039(3)  | 8045(2) | 42(1) |
| C(1)  | -730(5) | 8232(4)  | 4999(4) | 46(1) |
| C(2)  | 1911(5) | 10671(5) | 5138(5) | 48(1) |
| C(3)  | 6215(6) | 5899(7)  | 7877(5) | 53(1) |
| C(4)  | 1285(6) | 6534(6)  | 7983(5) | 47(1) |
| C(5)  | 3218(5) | 4606(5)  | 8328(3) | 36(1) |
| C(6)  | 1505(4) | 4831(4)  | 8290(3) | 37(1) |
| C(7)  | 3510(6) | 3090(5)  | 8627(3) | 44(1) |
| C(8)  | 112(5)  | 3439(5)  | 8531(4) | 47(1) |
| C(9)  | 2089(6) | 1727(5)  | 8893(4) | 51(1) |
| C(10) | 386(6)  | 1908(5)  | 8839(4) | 52(1) |

| Bindung     | Bindungslänge [Å] | Bindung     | Bindungslänge [Å] |
|-------------|-------------------|-------------|-------------------|
| Ga(1)-C(4)  | 1.958(4)          | C(1)-C(2)#1 | 1.483(6)          |
| Ga(1)-O(1)  | 2.163(2)          | C(4)-C(6)   | 1.505(5)          |
| Ga(1)-Cl(2) | 2.1803(1)         | C(5)-C(7)   | 1.374(5)          |
| Ga(1)-Cl(3) | 2.1854(1)         | C(5)-C(6)   | 1.412(5)          |
| Ga(1)-O(2)  | 2.368(2)          | C(6)-C(8)   | 1.384(6)          |
| O(1)-C(2)   | 1.452(5)          | C(7)-C(9)   | 1.393(6)          |
| O(1)-C(1)   | 1.459(4)          | C(8)-C(10)  | 1.382(6)          |
| O(2)-C(5)   | 1.378(5)          | C(9)-C(10)  | 1.384(6)          |
| O(2)-C(3)   | 1.436(4)          |             |                   |

Tab. 68Bindungslängen [Å] in 2-Methoxybenzylgalliumchlorid\*1/2 Dioxan 28

# Tab. 69Bindungswinkel [°] in 2-Methoxybenzylgalliumchlorid\*1/2 Dioxan 28

| Bindung           | Winkel [°] | Bindung          | Winkel [°] |
|-------------------|------------|------------------|------------|
| C(4)-Ga(1)-O(1)   | 99.12(1)   | C(5)-O(2)-Ga(1)  | 107.11(2)  |
| C(4)-Ga(1)-Cl(2)  | 122.13(2)  | C(3)-O(2)-Ga(1)  | 126.1(3)   |
| O(1)-Ga(1)-Cl(2)  | 94.39(7)   | O(1)-C(1)-C(2)#1 | 110.2(3)   |
| C(4)-Ga(1)-Cl(3)  | 124.20(2)  | C(6)-C(4)-Ga(1)  | 111.6(2)   |
| O(1)-Ga(1)-Cl(3)  | 93.90(7)   | C(7)-C(5)-O(2)   | 125.2(3)   |
| Cl(2)-Ga(1)-Cl(3) | 110.47(5)  | C(7)-C(5)-C(6)   | 121.6(3)   |
| C(4)-Ga(1)-O(2)   | 76.07(1)   | O(2)-C(5)-C(6)   | 113.1(3)   |
| O(1)-Ga(1)-O(2)   | 175.10(7)  | C(8)-C(6)-C(5)   | 116.9(3)   |
| Cl(2)-Ga(1)-O(2)  | 87.54(7)   | C(8)-C(6)-C(4)   | 124.0(3)   |
| Cl(3)-Ga(1)-O(2)  | 89.64(7)   | C(5)-C(6)-C(4)   | 119.1(3)   |
| C(2)-O(1)-C(1)    | 108.2(3)   | C(5)-C(7)-C(9)   | 119.8(3)   |
| C(2)-O(1)-Ga(1)   | 122.25(2)  | C(10)-C(8)-C(6)  | 122.1(3)   |
| C(1)-O(1)-Ga(1)   | 117.71(2)  | C(10)-C(9)-C(7)  | 119.6(4)   |
| C(5)-O(2)-C(3)    | 118.2(3)   | C(8)-C(10)-C(9)  | 119.9(4)   |

|       | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U23   | U <sup>13</sup> | U <sup>12</sup> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|-----------------|
| Ga(1) | 33(1)           | 31(1)           | 41(1)           | 3(1)  | 10(1)           | 13(1)           |
| Cl(2) | 39(1)           | 37(1)           | 78(1)           | -3(1) | 0(1)            | 10(1)           |
| Cl(3) | 69(1)           | 50(1)           | 47(1)           | -1(1) | 17(1)           | 25(1)           |
| O(1)  | 36(1)           | 25(1)           | 48(1)           | 7(1)  | 5(1)            | 10(1)           |
| O(2)  | 38(1)           | 43(2)           | 52(2)           | 8(1)  | 15(1)           | 21(1)           |
| C(1)  | 43(2)           | 27(2)           | 54(2)           | 7(2)  | -5(2)           | 5(2)            |
| C(2)  | 35(2)           | 42(2)           | 64(3)           | 20(2) | 11(2)           | 11(2)           |
| C(3)  | 43(2)           | 66(3)           | 61(3)           | 8(3)  | 20(2)           | 29(2)           |
| C(4)  | 47(2)           | 53(2)           | 58(2)           | 22(2) | 25(2)           | 31(2)           |
| C(5)  | 36(2)           | 40(2)           | 29(2)           | 0(1)  | 4(1)            | 15(2)           |
| C(6)  | 37(2)           | 44(2)           | 35(2)           | 7(2)  | 10(1)           | 20(2)           |
| C(7)  | 49(2)           | 46(2)           | 41(2)           | 1(2)  | 5(2)            | 28(2)           |
| C(8)  | 37(2)           | 54(2)           | 49(2)           | 11(2) | 9(2)            | 15(2)           |
| C(9)  | 61(2)           | 34(2)           | 54(2)           | 5(2)  | 7(2)            | 19(2)           |
| C(10) | 60(3)           | 32(2)           | 53(2)           | 14(2) | 12(2)           | 5(2)            |

| Tab. 70 | $U^{ij}$ -Werte (Å <sup>2</sup> * 10 <sup>3</sup> ) des Temperaturfaktors |
|---------|---|
|         | $exp(-2\pi^{2}[h^{2} a^{*2}U^{11} + + 2 h k a^{*} b^{*} U^{12}])$         |

# 2.5.3.2 Beschreibung der Molekülstruktur von 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid\*1/2 Dioxan <u>28</u>

Die Verbindung <u>28</u> stellt ein Molekül dar, das über Dioxan zu einem eindimensionalen Polymer verknüpft ist. Im Kristall der Verbindung <u>28</u> findet man aufgrund der Raumgruppe P-1 ein Inversionszentrum, das sich nicht im Molekül selbst befindet, sondern mittig in dem angelagerten Dioxanmolekül positioniert ist (Abb. 47).



Abb. 47 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 28

Das Galliumatom besitzt drei kovalente Bindungen zu den beiden Chloratomen Cl2 und Cl3 und der Methylengruppe C4. Außerdem ist es koordinativ an den Sauerstoff O2 der Methoxygruppe und den Sauerstoff O1 des Dioxanmoleküls gebunden. Dadurch ist das Galliumatom verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Die trigonale Ebene wird dabei von den beiden Chloratomen Cl2 und Cl3 und dem Methylen-Kohlenstoff C4 aufgespannt. Sie ist jedoch nicht ganz eben, sondern neigt sich dem Sauerstoffatom O2 zu, das zusammen mit O1 die Spitzen der Pyramiden bildet.

Dabei fällt jedoch auf, dass der Abstand des Galliumatoms zu O2 mit 2,368(2) Å länger ist als zu O1 mit 2,163(2) Å. Das "Chelat"-Sauerstoffatom O2 hat somit den längeren Abstand.

Die Bindungen des Galliums zu den beiden Chloratomen sind mit 2,1803(14) Å und 2,1854(11) Å nur wenig voneinander verschieden. Die Bindung zu dem Kohlenstoff C4 hat eine Länge von 1,958(4) Å.

Dass die äquatorialen Liganden, im Gegensatz zu den axial gebundenen, kleinere Bindungslängen aufweisen, ist ein häufiges Phänomen in der trigonal bipyramidalen Anordnung .<sup>[26]</sup> Die drei trigonal gerichteten Orbitale sind äquivalent und können als sp<sup>2</sup>-Hybride betrachtet werden. Sie bilden daher die stärker kovalenten Bindungen und besitzen aufgrund dessen kürzere Bindungslängen. Der zweite Satz Orbitale kann als pd-Hybridorbitale angesehen werden.

Die Winkel, die von den in der Ebene liegenden Atomen aufgespannt werden, sind aus sterischen Gründen nicht gleich. Der Winkel, den die beiden Chloratome Cl2 und Cl3 mit dem Galliumatom aufspannen, ist im Gegensatz zu den beiden anderen auf 110,47(5)° verkleinert. Die anderen beiden Winkel betragen 122, 13(16)° für Cl2-Ga-C4 und 124,20(15)° für Cl3-Ga-C4.

Der Winkel O1-Ga-O2 weicht mit 175,10(7)° ebenfalls ein wenig von dem idealen 180°-Winkel ab.

Als zentrales Strukturelement zeigt sich in Verbindung <u>28</u> ein GaOC<sub>3</sub>-Fünfring, der von dem Galliumatom, dem Sauerstoff O2 und den Kohlenstoffatomen C5,C6 und C4 aufgespannt wird (Abb.48).



Abb. 48 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung 28

Ein Winkel in dem Fünfring zeichnet sich besonders aus: Der Winkel am Galliumatom C4-Ga1-O2 beträgt nur 76.07(12)°. Die übrigen Winkel sind mit 107,11(19)° für den Winkel an O2, 113,1(3)° für den Winkel an C5, 111,6(2)° für den Winkel an C4 und sogar 119,1(3)° für den Winkel an C6 erheblich größer. Die Summe der Winkel beträgt 526,98°, daraus lässt sich bereits erkennen, dass das Fünfeck nicht planar ist. Die Atome O2, C5, C6 und C4 liegen in einer Ebene. Die Spitze am Galliumatom ist nach unten geklappt. Die Begründung für den spitzen Winkels am Galliumatom liegt in den Bindungslängen. Die Bindungen des Galliumatoms zu O2 und C4 sind länger als die übrigen Bindungen in dem Fünfring. Der Abstand des Galliumatoms zu O2 beträgt 2,368(2) Å, zu C4 1,958(4) Å. Die Bindungslänge von O2 zu C5 beträgt 1,378(5) Å, von C5 zu C6 1,412(5) Å und von C6 zu C4 1,505(5) Å.

Die Winkelsumme um das Sauerstoffatom O2 beträgt  $351,47^{\circ}$  (Winkel C5-O2-Ga1:  $107,11(2)^{\circ}$ , Winkel C5-O2-C3:  $118,2(3)^{\circ}$ , Winkel C3-O2-Ga1:  $126,1(3)^{\circ}$ ), was auf eine trigonal-planare Anordnung hindeutet. Das Sauerstoffatom kann daher in erster Näherung als sp<sup>2</sup>-hybridisiert betrachtet werden. Die Bindungslängen des Sauerstoffatoms O2 zu den benachbarten Kohlenstoffatomen sind mit 1,378(5) Å und 1,436(4) Å nur wenig verschieden. Die Bindung zum Galliumatom zeigt ihren kovalenten Charakter in der größeren Bindungslänge von 2,368(2) Å.

#### 2.5.4 Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung 32

# 2.5.4.1 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-amino-galliumchlorid) <u>32</u>

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von <u>32</u> wurden aus einer etherischen Lösung bei 7°C erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergibt sich die zentrosymmetrische Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome der Verbindung Bis-(2-Methoxybenzyl-tert.butylamino-galliumchlorid) <u>32</u> wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome der Methoxy- und Benzylgruppe sowie der tert. Butylamingruppe liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von 6,51 %.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von <u>32</u>.

# Tab. 71Kristall- und Strukturdaten von Bis-(2-Methoxybenzyl-tert.butyl-amino-<br/>galliumchlorid) 32

Datensammlung

| Diffraktometer                  | Flächendetektor: Stoe Image Plate (IPDS I) |
|---------------------------------|--|
| Monochromator                   | Graphit                                    |
| Gemessener θ-Bereich            | 3.88 - 23.97°                              |
| Temperatur                      | 293(2) K                                   |
| Wellenlänge (Mo <sub>Ka</sub> ) | 0.71073 Å                                  |
| Index-Bereiche                  | $-9 \le h \le 9$                           |
|                                 | $-10 \le k \le 10$                         |
|                                 | -11 ≤ 1 ≤ 11                               |
| Gemessene Reflexe               | 4131                                       |
| Unabhängige Reflexe             | 1942 [R(int) = $0.1461$ ]                  |

# Kristalldaten

| Summenformel              | $C_{24}H_{36}Cl_2Ga_2N_2O_2$       |                              |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Formelmasse               | 594.88 g/mol                       |                              |
| Kristallsystem            | triklin                            |                              |
| Raumgruppe                | P-1                                |                              |
| Elementarzellparameter    | a = 8.774(2)  Å                    | $\alpha = 113.48(3)^{\circ}$ |
|                           | b = 9.270(2)  Å                    | $\beta = 109.86(3)^{\circ}$  |
|                           | c = 9.970(2)  Å                    | $\gamma = 93.61(3)^{\circ}$  |
| Zellvolumen               | 680.8(3) Å <sup>3</sup>            |                              |
| Formeleinheiten pro Zelle | 1                                  |                              |
| Dichte (berechnet)        | 1.451 Mg/m <sup>3</sup>            |                              |
| Absorptionskoeffizient    | 2.197 mm <sup>-1</sup>             |                              |
| F(000)                    | 306                                |                              |
| Kristallgröße             | 0.42 x 0.38 x 0.24 mm <sup>3</sup> |                              |

# Lösung und Verfeinerung

| Strukturlösung                        | direkte Methoden                            |
|---------------------------------------|---|
| Strukturverfeinerung                  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Verfeinerte Parameter                 | 145   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>     | 1.104                                       |
| Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0651, wR_2 = 0.1604$               |
| R-Werte (alle Daten)                  | $R_1 = 0.0679, wR_2 = 0.1638$               |
| Restelektronendichte                  | 0.966 und -1.107 e.Å <sup>-3</sup>          |

Tab. 72Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in Bis-(2-Methoxybenzyl-<br/>tert.butyl-amino-galliumchlorid) <u>32</u>[Atomkoordinaten (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter<br/>(Å \* 10<sup>3</sup>) für <u>32</u>. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des<br/>orthogonalen U<sup>ij</sup>-Tensors.]

|              | Х       | У        | Z       | U(eq) |
|--------------|---------|----------|---------|-------|
| Ga(1)        | 3955(1) | 527(1)   | 8872(1) | 27(1) |
| Cl(1)        | 1861(2) | 1494(1)  | 9402(2) | 44(1) |
| O(1)         | 6081(5) | -1326(4) | 6783(4) | 47(1) |
| N(1)         | 4142(5) | -1565(4) | 8998(4) | 30(1) |
| <b>C</b> (1) | 3884(7) | 644(5)   | 6949(6) | 42(1) |
| C(2)         | 3468(6) | -980(5)  | 5519(5) | 34(1) |
| C(3)         | 1942(7) | -1560(6) | 4219(6) | 41(1) |
| C(4)         | 1567(8) | -3060(6) | 2940(6) | 49(2) |
| C(5)         | 2705(8) | -4011(6) | 2902(6) | 50(2) |
| C(6)         | 4249(8) | -3457(6) | 4171(6) | 44(1) |
| C(7)         | 4617(6) | -1964(5) | 5469(5) | 33(1) |
| C(8)         | 7475(7) | -1965(7) | 6651(7) | 51(1) |
| C(9)         | 2723(6) | -2918(5) | 8575(5) | 34(1) |
| C(10)        | 1755(6) | -2291(6) | 9623(6) | 40(1) |
| C(11)        | 1567(7) | -3512(7) | 6839(6) | 53(2) |
| C(12)        | 3481(8) | -4283(6) | 8818(8) | 54(2) |
|              | 1       |          |         |       |

| Bindung       | Bindungslänge [Å] | Bindung    | Bindungslänge [Å] |
|---------------|-------------------|------------|-------------------|
| Ga(1)-C(1)    | 1.943(5)          | C(2)-C(3)  | 1.391(7)          |
| Ga(1)-N(1)#1  | 1.996(4)          | C(2)-C(7)  | 1.402(7)          |
| Ga(1)-N(1)    | 2.007(4)          | C(3)-C(4)  | 1.383(7)          |
| Ga(1)-Cl(1)   | 2.2243(1)         | C(4)-C(5)  | 1.373(8)          |
| Ga(1)-Ga(1)#1 | 2.9245(1)         | C(5)-C(6)  | 1.389(8)          |
| O(1)-C(7)     | 1.364(6)          | C(6)-C(7)  | 1.388(6)          |
| O(1)-C(8)     | 1.415(7)          | C(9)-C(11) | 1.518(7)          |
| N(1)-C(9)     | 1.524(5)          | C(9)-C(10) | 1.528(6)          |
| N(1)-Ga(1)#1  | 1.996(4)          | C(9)-C(12) | 1.531(8)          |
| C(1)-C(2)     | 1.516(6)          |            |                   |

# Tab. 73Bindungslängen [Å] in Bis-(2-Methoxybenzyl-tert.butyl-amino-<br/>galliumchlorid) 32

# Tab. 74Bindungswinkel [°] in Bis-(2-Methoxybenzyl-tert.butyl-amino-<br/>galliumchlorid) 32

| Bindung              | Winkel [°] | Bindung          | Winkel [°] |
|----------------------|------------|------------------|------------|
| C(1)-Ga(1)-N(1)#1    | 126.42(2)  | C(3)-C(2)-C(1)   | 121.9(5)   |
| C(1)-Ga(1)-N(1)      | 118.30(2)  | C(7)-C(2)-C(1)   | 120.7(4)   |
| N(1)#1-Ga(1)-N(1)    | 86.11(1)   | C(4)-C(3)-C(2)   | 121.2(5)   |
| C(1)-Ga(1)-Cl(1)     | 107.63(2)  | C(5)-C(4)-C(3)   | 120.9(5)   |
| N(1)#1-Ga(1)-Cl(1)   | 103.02(1)  | C(4)-C(5)-C(6)   | 119.4(4)   |
| N(1)-Ga(1)-Cl(1)     | 113.71(1)  | C(7)-C(6)-C(5)   | 119.9(5)   |
| C(1)-Ga(1)-Ga(1)#1   | 136.92(2)  | O(1)-C(7)-C(6)   | 124.4(5)   |
| N(1)#1-Ga(1)-Ga(1)#1 | 43.20(1)   | O(1)-C(7)-C(2)   | 114.3(4)   |
| N(1)-Ga(1)-Ga(1)#1   | 42.91(1)   | C(6)-C(7)-C(2)   | 121.3(4)   |
| Cl(1)-Ga(1)-Ga(1)#1  | 115.45(5)  | C(11)-C(9)-N(1)  | 108.3(4)   |
| C(7)-O(1)-C(8)       | 117.9(4)   | C(11)-C(9)-C(10) | 109.3(4)   |
| C(9)-N(1)-Ga(1)#1    | 122.1(3)   | N(1)-C(9)-C(10)  | 110.3(3)   |
| C(9)-N(1)-Ga(1)      | 127.2(3)   | C(11)-C(9)-C(12) | 110.1(5)   |

# Tab. 74Bindungswinkel [°] in Bis-(2-Methoxybenzyl-tert.butyl-amino-<br/>galliumchlorid) 32 (Fortsetzung)

| Bindung            | Winkel [°] | Bindung          | Winkel [°] |
|--------------------|------------|------------------|------------|
| Ga(1)#1-N(1)-Ga(1) | 93.89(1)   | N(1)-C(9)-C(12)  | 107.9(4)   |
| C(2)-C(1)-Ga(1)    | 114.8(4)   | C(10)-C(9)-C(12) | 110.9(5)   |
| C(3)-C(2)-C(7)     | 117.4(4)   |                  |            |

| Tab. 75 | $U^{ij}$ -Werte (Å <sup>2</sup> * 10 <sup>3</sup> ) des Temperaturfaktors |
|---------|---|
|         | $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U^{12}])$             |

|       | U <sup>11</sup> | U <sup>22</sup> | U <sup>33</sup> | U <sup>23</sup> | U <sup>13</sup> | U <sup>12</sup> |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ga(1) | 31(1)           | 32(1)           | 16(1)           | 9(1)            | 8(1)            | 5(1)            |
| Cl(1) | 39(1)           | 52(1)           | 42(1)           | 20(1)           | 19(1)           | 19(1)           |
| O(1)  | 40(2)           | 58(2)           | 31(2)           | 13(2)           | 10(2)           | 14(2)           |
| N(1)  | 33(2)           | 30(2)           | 19(2)           | 6(2)            | 9(2)            | 2(1)            |
| C(1)  | 50(3)           | 42(2)           | 24(2)           | 9(2)            | 12(2)           | 6(2)            |
| C(2)  | 38(3)           | 40(2)           | 21(2)           | 12(2)           | 11(2)           | 1(2)            |
| C(3)  | 45(3)           | 53(3)           | 26(3)           | 22(2)           | 11(2)           | 10(2)           |
| C(4)  | 52(4)           | 58(3)           | 26(3)           | 18(2)           | 7(2)            | -11(3)          |
| C(5)  | 68(4)           | 44(3)           | 18(2)           | 5(2)            | 13(3)           | -12(3)          |
| C(6)  | 66(4)           | 42(2)           | 37(3)           | 20(2)           | 32(3)           | 18(2)           |
| C(7)  | 41(3)           | 44(2)           | 13(2)           | 16(2)           | 9(2)            | 3(2)            |
| C(8)  | 50(4)           | 71(3)           | 41(3)           | 33(3)           | 19(3)           | 18(3)           |
| C(9)  | 38(3)           | 33(2)           | 24(2)           | 8(2)            | 14(2)           | -6(2)           |
| C(10) | 44(3)           | 45(2)           | 31(3)           | 16(2)           | 18(2)           | 0(2)            |
| C(11) | 47(4)           | 57(3)           | 31(3)           | 8(2)            | 8(2)            | -15(2)          |
| C(12) | 65(4)           | 38(3)           | 66(4)           | 21(3)           | 37(3)           | 6(2)            |
|       | •               |                 |                 |                 |                 |                 |

# 2.5.4.2 Beschreibung der Molekülstruktur von Bis-(2-Methoxybenzyl-tert.butyl-amino-galliumchlorid) <u>32</u>

Ein zentrosymmetrischer, durch das Stickstoffatom der tert. Butylamingruppe verbrückter, planarer Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Viering bildet den Grundkörper der dimeren Molekülstruktur (Abb. 49).



Abb. 49 Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung <u>32</u>

Die endocyclischen Winkel und Bindungsabstände haben fast quadratische Dimensionen. Der Abstand N1-Ga1 beträgt 1,996(4) Å und ist somit nicht sehr verschieden von dem N1-Ga1#-Abstand, der 2,007(4) Å beträgt. Die Winkel variieren nur wenig von 90°: Der Winkel am Stickstoffatom beträgt 93,89(1)° und der Winkel am Gallium dementsprechend 86,11(1)°. Die Winkelsumme in dem Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring beträgt somit symmetriebedingt genau 360°. Wie in vergleichbaren Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vieringen bewegen sich die endocyclischen Winkel gegen 100° im Fall des Stickstoffs und gegen 80° im Fall des Galliums. <sup>[35, 16]</sup> Die Stickstoffatome werden von den beiden Galliumatomen über  $\mu^3$ -Brücken, dem Kohlenstoff der tert. Butylgruppe und einem Wasserstoffatom koordiniert. Sie können dadurch als sp<sup>3</sup>-hybridiert angenommen werden. Die genaue Lage des Wasserstoffatoms konnte nicht bestimmt werden. Seine Existenz scheint aber durch das gewählte Edukt LiNHtBu <u>3</u> und das IR-Spektrum gesichert.

Die Galliumatome erreichen eine verzerrt tetraedrische Koordination. Sie sind in nächster Umgebung von den beiden Stickstoffatomen, einem Chloratom und einem Kohlenstoffatom koordiniert. Analog der Verbindung <u>28</u> gehört das Kohlenstoffatom zu einer 2-Methoxybenzylgruppe.

Der in Verbindung <u>28</u> als Strukturmerkmal prägende GaOC<sub>3</sub>-Fünfring ist in Verbindung <u>32</u> nicht mehr vorhanden. Vielmehr gewinnen die Stickstoffatome als stärkere Donoren gegenüber den Sauerstoffatomen und schließen die Elektronenlücke der Galliumatome durch Dimerisierung. Auch der Chelat-Effekt der Methoxygruppe trägt in diesem Fall nicht zum Vorteil der Sauerstoffatome bei. Die 2-Methoxybenzylgruppe ist aus sterischen Gründen (hoher Platzbedarf der tert. Butylgruppen) von dem zentralen Ga<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring abgewandt, wodurch keine Koordination durch O1 mehr möglich ist. Der Abstand der Galliumatome Gal zu den Sauerstoffatomen O1 der Methoxygruppe beträgt 3,310(53) Å.

## 2.5.5 Vergleich der Molekülstrukturen von 2-Methoxybenzyl-galliumdichlorid\*1/2 Dioxan <u>28</u> und Bis-(2-Methoxybenzyl-tert.butyl-aminogalliumchlorid) <u>32</u>

Die Strukturen der Verbindungen <u>28</u> und <u>32</u> unterscheiden sich in der Koordination der Galliumatome. Während in Verbindung <u>32</u> der zentrale  $Ga_2N_2$ -Vierring aufgrund von Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen ausgebildet wird, zeichnet sich Verbindung <u>28</u> durch eine Koordinationserweiterung der Galliumatome aus.

Durch die Ausbildung eines intramolekularen Fünfringes, der von dem 2-Methoxybenzyl-Liganden aufgespannt wird, werden die Winkel am Galliumatom dermaßen verändert, dass das Lösungsmittel Dioxan auf der gegenüber liegenden Seite der koordinieren Methoxygruppe angreifen kann und somit die Ausbildung der bipyramidalen Anordnung bewirkt. Dabei bilden die Sauerstoffatome der Methoxygruppe und des Dioxans die Spitzen der trigonalen Bipyramide.

Bemerkenswert dabei ist, dass das Dioxan aufgrund seiner beiden Sauerstoffatome auf diese Art und Weise zwei Moleküle miteinander verbinden kann.

Ebenfalls lässt sich hier erkennen, dass bei Anwesenheit von Sauerstoffatomen bevorzugt diese zur Koordinationserweiterung herangezogen werden, anstelle der Ausbildung von  $\mu^2$ -Brücken über die Chloratome.

Bei Anwesenheit von Stickstoff-Liganden gewinnen jedoch diese aufgrund Ihrer stärkeren Donoreigenschaft gegenüber dem Sauerstoff. In Verbindung <u>32</u> wurde daher ein Dimer gebildet und die Koordinationserweiterung durch Sauerstoff ist ausgeblieben.

Besondere Aufmerksamkeit in Verbindung <u>32</u> verdient noch die Ausrichtung der Phenylringe der Benzylliganden. Ihre Lage orientiert sich an der Ausrichtung der  $Ga_2N_2$ -Ebene. Beide Phenylringe, sowie die beiden tert. Butylgruppen an den Stickstoffatomen nehmen fast parallele Lagen zu dieser von dem zentralen Vierring aufgespannten Ebene ein.

# 3. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist untergliedert in fünf Abschnitte:

Der erste Teil der Arbeit widmet sich der Synthese und Charakterisierung neuer heterometallischer Alkoxide. Ausgehend von der bekannten Verbindung [HGa(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{6}$  <sup>[4]</sup> gelang die Synthese und Charakterisierung der Alkalimetall-Gallium-Alkoxide [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{9}$  und [NaHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{10}$ .



Abb. 50 Darstellung der Kristallstrukturen der Verbindungen [KHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> <u>9</u> und [NaHGa(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> <u>10</u>

Die beiden Alkoxide zeichnen sich durch ein hydridisches Wasserstoffatom an den Galliumatomen aus. Dieses aktive Zentrum bietet eine gute Angriffsmöglichkeit für Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen. Durch gezielte Wahl der Komponenten könnten sich hier neuartige Strukturen eröffnen, die auf der Secocuban-Struktur der Verbindungen <u>9</u> und <u>10</u> aufbauen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung monomerer heterometallischer Alkoxide. Es gelang die Synthese der Lithium-Gallium-Alkoxide (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(Ph)<sub>2</sub> <u>**36**</u> und (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> <u>**38**</u>.

Die Galliumatome werden in diesen Strukturen jeweils von zwei tert. Butoxygruppen, die den Ringschluss mit den Lithiumatomen bewirken, und zwei weiteren, jedoch identischen Resten umgeben, so dass diese Strukturen einen symmetrischen Aufbau aufweisen.



Abb. 51 Darstellung der Kristallstrukturen der Verbindungen (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(Ph)<sub>2</sub> <u>36</u> und (Et<sub>2</sub>O)Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> <u>38</u>

Durch das in den Verbindungen <u>36</u> und <u>38</u> befindliche Lithiumatom, oder durch die in den Verbindungen <u>9</u> und <u>10</u> befindlichen Natrium- bzw. Kaliumatome, besitzen alle diese Verbindungen einen wichtigen Angriffspunkt: Durch Zusatz geeigneter mehrwertiger Metallhalogenide, wie beispielsweise MgCl<sub>2</sub> <u>31</u> oder ZnCl<sub>2</sub> <u>50</u>, könnte es möglich sein, dass die Alkalimetalle in den Verbindungen durch die mehrwertigen Metalle ersetzt werden, woraus sich wiederum zahlreiche neue Strukturmöglichkeiten ergeben könnten.

Im dritten Teil dieser Arbeit wird auf die Problematik bei der Synthese einer vollständig gemischt substituierten Galliumverbindung eingegangen. Die Galliumatome sollten in der Ziel-Verbindung Substituenten aus aufeinanderfolgenden Hauptgruppen tragen, die zusätzlich auch aus der gleichen Periode stammen. Es wurde sich hierbei auf die Substituenten Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff festgelegt, wobei das Stickstoffatom einen und das Kohlenstoffatom zwei Wasserstoffatome tragen sollten.

Im Laufe der Untersuchungen konnten die Verbindungen  $GaH(OtBu)_2*H_2NHtBu$  <u>11</u>, [ $Cl_2GaOtBu$ ]\_2 <u>43</u>, [MeGaClOtBu]\_2 <u>44</u>, [ $Cl_2GaNHtBu$ ]\_2 <u>42</u> und [ClGa(NHtBu)Ph]\_2 <u>45</u> synthetisiert und charakterisiert werden, aus deren Eigenschaften am Ende eine Synthese für eine vollständig gemischt substituierten Galliumverbindung , die den vorgegebenen Zielen entspricht, hervorgegangen ist.



Abb. 52 Darstellung der Kristallstrukturen der Verbindungen GaH(OtBu)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>NHtBu <u>11</u> und [Cl<sub>2</sub>GaOtBu]<sub>2</sub> <u>43</u>



Abb. 53Darstellung der Kristallstrukturen der Verbindungen [MeGaClOtBu] $\underline{44}$  und[Cl2GaNHtBu] $\underline{42}$ 



Abb. 54 Darstellung der Kristallstrukturen der Verbindung [ClGa(NHtBu)Ph]<sub>2</sub> 45

Der entwickelte Syntheseweg zur Darstellung der gewünschten vollständig gemischt substituierten Galliumverbindung führte im vierten Teil dieser Arbeit zu zwei neuen Verbindungen. Die Verbindung  $[Ga(NHtBu)(OtBu)Ph]_2$  <u>12</u> konnte mittels Salzeliminierungsreaktionen synthetisiert werden. Es handelt sich hierbei um eine prochirale Verbindung im Kristall und in Lösung.



Abb. 55 Darstellung der Kristallstrukturen der Verbindung [Ga(NHtBu)(OtBu)Ph]<sub>2</sub> 12

Mit Hilfe einer Grignard-Reaktion gelang die Synthese der Verbindung  $[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2$  <u>18</u>, in deren Kristallstruktur zwei verschiedene Enantiomere gefunden wurden (Verbindungen <u>18a)</u> und <u>18b)</u>)



Abb. 55Darstellung der Kristallstrukturen der Enantiomere von Verbindung<br/>[Ga(OPh)(NHPh)(CH2Ph)]2 18

In Lösung kann jedoch spektroskopisch nicht zwischen den beiden Enantiomeren unterschieden werden, das Molekül verliert hier seine Händigkeit.

Da in beiden Verbindungen das Wasserstoffatom an den Stickstoffatomen erhalten geblieben ist, stellt dies eine Möglichkeit für weitere Umsetzungen dar. Durch gezielte Lithiierung der Amingruppe oder einer Redox-Reaktion mit einer Komponente, die einen hydridischem Wasserstoff trägt, könnte es möglich sein, an dieser Stelle über Salzeliminierungsreaktionen oder Wasserstoff-Abspaltung neue Reste einzuführen.

Im fünften Teil dieser Arbeit gelang es, die Koordinationssphäre des Galliumatoms durch Einführung einer Methoxygruppe und Wahl eines geeigneten Lösungsmittels zu erweitern. In der Verbindung 2-Methoxybenzylgalliumchlorid  $\underline{28}$  \*1/2 Dioxan ist das Galliumatom trigonal-bipyramidal koordiniert.

Leider gelang es jedoch nicht, durch Einführung eines Stickstoffsubstituenten in Verbindung **28** diese Erweiterung der Koordinationssphäre zu erhalten. Die starke Donor-Eigenschaft des Stickstoffatoms führt zur Dimerisierung, wobei auch der Chelateffekt der Methoxygruppe nicht zum Tragen kommt.



Abb. 56DarstellungderKristallstrukturenderVerbindungen2-Methoxybenzylgalliumchlorid28\*1/2DioxanundBis-(2-Methoxybenzyl-tert.butylamino-galliumchlorid)32

In Verbindung <u>28</u> können die Chloratome – wie in der Synthese für Verbindung <u>32</u> – durch lithiierte Verbindungen unter Salzeliminierung ersetzt werden.

Mit der Verbindung Bis-(2- Methoxybenzyl- tert. butylamino- galliumchlorid) <u>32</u> gelang es, eine Verbindung herzustellen, die aufgrund des Chlor-Substituenten, des Wasserstoffatoms

am Stickstoff und der Methoxygruppe sehr viele Ansatzmöglichkeiten für weitere Reaktionen und neue Verbindungen bietet.

Eine Möglichkeit für fortführende Arbeiten wäre beispielsweise, die dargestellten prochiralen Verbindungen mit einem prochiralen Amin umzusetzen. Dieses könnte als Donor die Dimerisierung blockieren und es ergäbe sich auch die Möglichkeit, die Enantiomere des gebildeten chiralen Addukts spektroskopisch zu unterscheiden. Chirale Verbindungen (mit einem Chiralitätszentrum) kann man spektroskopisch in chiralen Lösungsmitteln nachweisen.

Inwieweit diese weiterführenden Reaktionen möglich sind, wurde zwar ansatzweise untersucht, jedoch aufgrund der Vielfalt der Möglichkeiten nicht weiter vertieft. Dies würde aber eine interessante Fortsetzung dieser Arbeit darstellen.

# 4. Allgemeiner Teil

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten und synthetisierten Verbindungen erfolgten sämtliche Umsetzungen unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur unter getrocknetem und nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas. Die verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Standardverfahren getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre entweder über einem Molekularsieb oder über Natriumdraht aufbewahrt. Die Ausgangssubstanzen wurden über den Chemikalienhandel bezogen und je nach Reinheitsgrad durch Destillation oder Sublimation gereinigt.

#### Bestimmung der Elementanalysen

Die C-H-N-Analysen erfolgten mittels Verbrennungsanalyse auf einem CHN-900 Elemental Analysator der Fa. LECO Corporation.

#### Spektroskopische Analysenmethoden

**Infrarotspektroskopie:** Die Messung der IR-Spektren erfolgte an einem FT-IR-Spektrometer FT 165 der Fa. Bio-Rad.

**NMR-Spektroskopie in Lösung:** Die Messungen der <sup>1</sup>H- (200,1 MHz) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (50,3 MHz) wurden in den angegebenen Lösungsmitteln mit ca. 10 Volumenprozent D<sub>6</sub>-Benzol mit einem AC 200 F NMR-Spektrometer der Firma Bruker aufgezeichnet. Die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren (39,7 MHz) wurden an einem AC 200 P - Spektrometer mittels der refokussierenden INEPT-Pulsfrequenz erhalten. Als Standard zur Bestimmung der Verschiebung diente TMS. Die Verschiebung wird in ppm gegen D<sub>6</sub>-Benzol mit 7,15 ppm in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und mit 128ppm in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren angegeben.

**Röntgenstrukturanalyse:** Die Vermessung der Einkristalle erfolgte auf einem STOE IPDS Image Plate Diffraktometer (IPDS I). Die Berechnungen der Strukturen und ihre Verfeinerungen wurden mit Hilfe der Programme SHELXS-86,97<sup>[68]</sup> und SHELXL-93,97<sup>[69]</sup> durchgeführt. Die graphischen Darstellungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms Diamond 2.1e<sup>[39]</sup> erzeugt.

# 4.1 Synthesen und Charakterisierungen

# 4.1.1 Darstellung verschiedener Ausgangsverbindungen

# 4.1.1.1 Synthese von lithiiertem tert. Butylamin <u>3</u>

Da es sich bei dem lithiierten tert. Butylamin  $\underline{3}$  um eine sehr reaktive Substanz handelt, die in Kontakt mit Luft sofort zu brennen beginnt, muss die Substanz mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden.

# Reaktionsgleichung



Gl. 40: Lithiierung von tert. Butylamin 2

## Versuchsdurchführung

15 ml (0,140 mol) tert. Butylamin  $\underline{2}$  werden in 40 ml Hexan vorgelegt. 100 ml (0,140 mol) einer 1,4M n-Butyllithium –Lösung  $\underline{4}$  in Hexan werden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zugetropft. Es kommt augenblicklich zu einer Niederschlagsbildung unter starker Wärme- und Gasentwicklung.

Nach Beendigung der Zugabe wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff  $\underline{3}$  wird dreimal mit jeweils 20 ml Hexan gewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute in dieser Reaktion beträgt 10,45g (0,132 mol), das entspricht 94,4%.

#### Charakterisierung

```
Summenformel: C_4H_{10}NLi
```

Molmasse: 79,07 g/mol

NMR-Daten in 1,4-Dioxan

<sup>1</sup>H-NMR: 0,897 ppm (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, s, 18 H (33%))

Die Messung des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums war leider nicht möglich, jedoch reichte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zur Bestimmung der Reinheit aus.

#### 4.1.1.2 Darstellung von [HGa(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> <u>6</u><sup>[4]</sup>

#### Reaktionsgleichung



**Gl. 41:** Darstellung von  $[HGa(OtBu)_2]_2 \mathbf{6}$ 

#### Versuchsdurchführung

Zu einer gerührten Suspension von 2,118 g (266,4 mmol) Lithiumhydrid <u>15</u> (3,5 bis 4fach Überschuss) in 20 ml Diethylether wird im Eisbad eine Lösung von 3,286 g (18,6 mmol) Galliumchlorid <u>1</u> in 20 ml Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 15 min in Eisbad gerührt und anschließend der entstandene Lithiumchlorid-Niederschlag <u>16</u> über Filtration abgetrennt. Zu der erhaltenen Lösung von LiGaH<sub>4</sub> <u>39</u> wird unter Annahme einer 95%igen Ausbeute im ersten Schritt unter starker Eiskühlung lichtgeschützt eine Lösung von 1,113 g (6,32 mmol) Galliumchlorid <u>1</u> in 10 ml Diethylether zügig zugetropft. Nach beendeter Zugabe ist eine leichte Trübung durch Lithiumchlorid-Niederschlag <u>16</u> zu erkennen. Zu dieser Reaktionslösung tropft man direkt im Anschluss eine Lösung von 4,80 ml (50,2 mmol) tert. Butanol <u>17</u> in 20 ml Diethylether. Dabei ist eine starke Wasserstoffentwicklung festzustellen. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält eine nicht ganz feste farblose Substanz, aus der durch Sublimation bei 65°C und 10<sup>-2</sup> mbar das Produkt erhalten wird.

Die Ausbeute beträgt 3,684 g (8,49 mmol), das entspricht 68,2 %.

#### Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{16}H_{38}Ga_2O_4$ |
|---------------|-----------------------|
| Molmasse:     | 433,9 g/mol           |

#### NMR-Daten in Toluol

| <sup>1</sup> H-NMR: | 1,35 ppm (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , s, 18 H (33%)) |
|---------------------|---|
|                     | 1,36 ppm (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , s, 18 H (66%)) |
|                     | 1,40 ppm (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , s, 18 H (66%)) |
|                     | 1,42 ppm (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , s, 18 H (33%)) |
|                     |   |

<sup>13</sup>C-NMR: 31,93 ppm (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)
32,04 ppm (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)
34,30 ppm (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)
71,33 ppm (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)
71,37 ppm (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)
76,32 ppm (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

Da die NMR- Messungen zur Bestimmung der Reinheit ausreichten, wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

# 4.1.2 Synthesen zu Kapitel 2.1

#### 4.1.2.1 Darstellung von [KGaH(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 9

Reaktionsgleichung

 $[HGa(OtBu)_2]_2 + 2 KOtBu \longrightarrow 2 KHGa(OtBu)_3$   $\underline{6} \qquad \underline{7} \qquad \underline{9}$ 

**Gl. 42:** Darstellung von [KGaH(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> <u>9</u> (vereinfachte Darstellung als Monomer in Lösung)

#### Versuchsdurchführung

Zu einer gerührten Lösung von 2,757 g (24,6 mmol) KOtBu  $\underline{7}$  in 20 ml Diethylether werden 4,538 g (10,5 mmol) [HGa(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{6}$  in 20 ml Diethylether bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die Lösung erwärmt sich und es entsteht allmählich ein weißer Niederschlag. Es wird gerührt bis die Lösung erkaltet ist. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum

unter Rühren entfernt und das Rohprodukt im dynamischen Vakuum zweimal bei 160 °C sublimiert.

Die Ausbeute beträgt 4,246g (12,9 mmol), das entspricht 61,4 %.

#### Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{32}H_{70}Ga_2K_2O_8 \ (C_{24}H_{54}Ga_2K_2O_6 \ * \ 2 \ THF)$ |
|---------------|---|
| Molmasse:     | 800,52 g/mol  |

NMR-Daten in THF

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 0,95 ppm (KOC <sub>4</sub> <b>H</b> <sub>9</sub> K, s, 18 H) |
|----------------------|--|
|                      | 1,08 ppm (KOC <sub>4</sub> <b>H</b> <sub>9</sub> Ga, s, 36H) |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 30,43 ppm (KOCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> K, s, 6C)        |
|                      | 34,05 ppm (KOCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Ga, s, 12C)      |
|                      | 47,34 ppm (KOCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> K, s, 2C)        |
|                      | 55,23 ppm (KOCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Ga, s, 4C)       |

| IR-Spektrum: | $1967 \text{ cm}^{-1}$ | Ga-H-Valenzschwingung |
|--------------|------------------------|-----------------------|
| CHN-Analyse  |                        |                       |

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 43,78 %   | 42,36%   |
| Н | 8,57%     | 8,48%    |

# 4.1.2.2 Darstellung von [NaGaH(OtBu)\_3]\_2 $\underline{10}$

# Reaktionsgleichung

| [HGa(OtBu) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | + | 2 NaOtBu | > | 2 NaHGa(OtBu)3 |
|--|---|----------|---|----------------|
| <u>6</u>                               |   | <u>8</u> |   | <u>10</u>      |

Gl. 43: Darstellung von [NaGaH(OtBu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> <u>10</u>

(vereinfachte Darstellung als Monomer in Lösung)

#### Versuchsdurchführung

Zu einer gerührten Lösung von 1,276 g (13,3 mmol) NaOtBu  $\underline{8}$  in 20 ml Diethylether werden 3,040 g (7,0 mol) [HGa(OtBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>  $\underline{6}$  in 20 ml Diethylether bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die Lösung erwärmt sich und es entsteht allmählich ein weißer Niederschlag. Es wird gerührt bis die Lösung erkaltet ist. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum unter Rühren entfernt und das Rohprodukt im dynamischen Vakuum zweimal bei 145 °C sublimiert.

Die Ausbeute beträgt 2,155 g (6,88 mmol), das entspricht 49,1 %.

## Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{24}H_{56}Ga_2Na_2O_6$ |
|---------------|---------------------------|
| Molmasse:     | 626,1 g/mol               |

NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 0,95 ppm (OC <sub>4</sub> <b>H</b> <sub>9</sub> , s, 54 H)  |
|----------------------|---|
| <sup>13</sup> C-NMR: | 34,06 ppm (OCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 18C)<br>69,98 ppm (OCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 6C) |
| IR-Spektrum:         | 1914 cm <sup>-1</sup> Ga-H-Valenzschwingung   |

CHN-Analyse

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 46,04 %   | 43,48 %  |
| Н | 9,01 %    | 8,87 %   |

Die Durchführung der CHN-Analyse gestaltete sich schwierig, da sich die zu vermessenen Kristalle bereits bei der Vorbereitung der Analyse teilweise zersetzt haben. Dies war an der Bildung einer weißen Schicht auf den durchsichtigen Kristallen deutlich zu erkennen.

#### 4.1.3 Synthesen zu Kapitel 2.2

#### 4.1.3.1 Darstellung von Li(OtBu)2GaPh2 \* Et2O 36

#### Reaktionsgleichung

| (1) 2 PhLi + G           | $aCl_3 \longrightarrow Ph_2Ga$ | Cl + 2 LiCl          |
|--------------------------|--------------------------------|----------------------|
| <u>34</u>                | <u>1</u> <u>48</u>             | <u>16</u>            |
| (2) $Ph_{2}G_{2}C_{1} +$ | 2 LiOtBu → L                   | i(OtBu),G2Ph, + LiCl |
| 48                       | 37                             | 36 	 16              |

Gl.44: Darstellung von Li(OtBu)<sub>2</sub>GaPh<sub>2</sub> \* Et<sub>2</sub>O <u>36</u>

#### Versuchsdurchführung

Zu 1,520 g (8,63 mmol) GaCl<sub>3</sub> <u>1</u> in 20 ml Diethylether werden unter Rühren 9,60 ml (17.3 mmol) einer 1,8M Phenyllithium-Lösung <u>34</u> (in Cyclohexan/Diethylether, 70:30) langsam zugetropft, wobei es zu Wärmeentwicklung und Trübung der Lösung kommt. Die Reaktionsmischung wird 30 min nachgerührt. Nach Beendigung des Rührens setzt sich ein großer Teil des entstandenen LiCl <u>16</u> ab. Die klare Lösung wird von dem Niederschlag durch Pipettieren abgetrennt. Da sich die Verbindung <u>47</u> in lösungsmittelfreier Form als sehr instabil erwiesen hat, wird darauf verzichtet, die Substanz zu trocknen. Für die weiteren Schritte wird eine Ausbeute von 96 % angenommen.

Eine Lösung von 0,665 g (8,31 mmol) LiOtBu  $\underline{37}$  in 10 ml Diethylether wird unter Rühren zu der erhaltenen Mischung getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das entstandene LiCl  $\underline{16}$  mittels Filtration abgetrennt.

Eine zweite Lösung von 0,670 g (8,36 mmol) LiOtBu <u>37</u> ebenfalls in 10 ml Diethylether wird zu der Reaktionsmischung getropft und anschließend das komplette Gemisch im Vakuum eingeengt. Man erhält einen weißen Feststoff.

Die Ausbeute beträgt nach Kristallisation in Diethylether 3,625 g (8,03 mmol), das entspricht 93,1 %.

#### Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{20}H_{28}GaO_2Li * Et_2O$ |
|---------------|-------------------------------|
| Molmasse:     | 451,23 g/mol (377,10 g/mol)   |

#### NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 1,38 ppm (CH <sub>3</sub> , 1s, 18H)   |
|----------------------|--|
|                      | 7,29 ppm (Phenyl, 1t, 6H)              |
|                      | 7,86 ppm (Phenyl, 1d, 4H)              |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 33,89 ppm (CH <sub>3</sub> , 1s, 6C)   |
|                      | 69,27 ppm (CCH <sub>3</sub> , 1s, 2C)  |
|                      | 126,98 – 137,43 ppm (Phenyl-C, 6s, 6C) |

CHN-Analyse

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 63,88 %   | 63,62 %  |
| Н | 8,49 %    | 8,33 %   |

#### 4.1.3.2 Darstellung von Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> 38

#### Reaktionsgleichung

| (1) 2 tBuLi + 0             | GaCl <sub>3</sub> —→ | $(tBu)_2GaCl + 2$         | LiCl                 |           |
|-----------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|-----------|
| <u>50</u>                   | <u>1</u>             | <u>49</u>                 | <u>16</u>            |           |
| (2) (tBu) <sub>2</sub> GaCl | + 2 LiOtBu —         | → Li(OtBu) <sub>2</sub> O | Ga(tBu) <sub>2</sub> | + LiCl    |
| <u>49</u>                   | <u>37</u>            | <u>38</u>                 |                      | <u>16</u> |

Gl.45: Darstellung von Li(OtBu)<sub>2</sub>Ga(tBu)<sub>2</sub> <u>38</u>

#### Versuchsdurchführung

Zu 1,230 g (6,99 mmol) GaCl<sub>3</sub> <u>1</u> in 20 ml Diethylether werden unter Eiskühlung und Abdunklung durch Alufolie unter Rühren 8,74 ml (13,9 mmol) einer 1,6 M tert. Butyllithium-Lösung <u>49</u> (in Pentan) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 30 min nachgerührt, wobei es zu einer Trübung durch ausfallendes LiCl <u>16</u> kommt. Danach wird die klare Lösung wird von dem sich absetzenden Niederschlag durch Pipettieren abgetrennt. Das sich die Verbindung <u>48</u> in lösungsmittelfreier Form als sehr instabil erwiesen hat, wird darauf verzichtet, die Substanz zu trocknen. Für die weiteren Schritte wird eine Ausbeute von 96 % angenommen. Eine Lösung von 0,559 g (6,99 mmol) LiOtBu <u>37</u> in 10 ml Diethylether wird unter Rühren zu der erhaltenen Mischung getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das entstandene LiCl <u>16</u> mittels Filtration abgetrennt.

Eine zweite Lösung von 0,565 g (7,06 mmol) LiOtBu <u>37</u> ebenfalls in 10 ml Diethylether wird zu der Reaktionsmischung getropft und anschließend das komplette Gemisch im Vakuum eingeengt. Man erhält einen weißen Feststoff.

Die Ausbeute beträgt nach Kristallisation 2,199 g (6,52 mmol), das entspricht 93,3 %.

## Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{16}H_{36}GaO_2Li$ |
|---------------|-----------------------|
| Molmasse:     | 337,12 g/mol          |

NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 1,31 ppm (GaCCH <sub>3</sub> , 1s, 18H)                      |
|----------------------|--|
|                      | 1,39 ppm (OCC <b>H</b> <sub>3</sub> , 1s, 18H)               |
|                      | (1,41 ppm (OCCH <sub>3</sub> , 1s, 9H) (durch Fluktuation))  |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 30,89 ppm (GaCCH <sub>3</sub> , 1s, 6C)                      |
|                      | 34,71 ppm (OCCH <sub>3</sub> , 1s, 6C)                       |
|                      | (33,64 ppm (OCCH <sub>3</sub> , 1s, 3C) (durch Fluktuation)) |
|                      | 67,63 ppm (GaCCH <sub>3</sub> , 1s, 2C)                      |
|                      | 70,13 ppm (OCCH <sub>3</sub> , 1s, 2C)                       |

CHN-Analysen

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 57,00 %   | 56,45%   |
| Н | 10,76 %   | 10,66%   |

# 4.1.4 Synthesen zu Kapitel 2.3

# 4.1.4.1 Darstellung von GaH(OtBu)2\* H2NtBu 11

## Reaktionsgleichung

| $[HGa(OtBu)_2]_2$ + | 2 H <sub>2</sub> NtBu | $\longrightarrow$ 2 HGa(OtBu) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> NtBu |
|---------------------|-----------------------|---|
| <u>6</u>            | <u>2</u>              | <u>11</u>   |

| Gl.46: | Darstellung von | GaH(OtBu)2*H2NHtBu 1 | 1 |
|--------|-----------------|----------------------|---|
|--------|-----------------|----------------------|---|

#### Versuchsdurchführung

Zu einer gerührten und mit einem Eisbad gekühlten Lösung von 5,641 g (13,0 mmol)  $[HGa(OtBu)_2]_2$  <u>6</u> in 20 ml Diethylether werden 2,80 ml (26,5 mmol) H<sub>2</sub>NtBu <u>2</u> in 10 ml Diethylether langsam zugetropft. Anschließend wird das Lösungsmittel langsam im Vakuum entfernt ,wobei das Produkt auskristallisiert.

Die Ausbeute beträgt 7,377g (25,4 mmol), das entspricht 97,8 %.

#### Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{24} \ H_{60} \ Ga_2 \ N_2 \ O_4$ |
|---------------|--------------------------------------|
| Molmasse:     | 580.18 g/mol                         |

NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 1,15 ppm (NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , s, 9 H)         |
|----------------------|--|
|                      | 1,41 ppm (OC <sub>4</sub> <b>H</b> <sub>9</sub> , s, 18 H) |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 31,31 ppm (NCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 3C)        |
|                      | 34,10 ppm (OCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 6C)        |
|                      |  |

IR-Spektrum: 1957 cm<sup>-1</sup> Ga-H-Valenzschwingung

CHN-Analyse

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 49,68 %   | 46,01 %  |
| Н | 10,42 %   | 10,40 %  |
| Ν | 4,83 %    | 4,46 %   |

Die Durchführung der CHN-Analyse gestaltete sich schwierig, da die Kristalle bereits bei der Probenvorbereitung zu zerfallen begannen.

## 4.1.4.2 Darstellung von [Cl2GaOtBu]2 43

#### Reaktionsgleichung

| $2 \text{ GaCl}_3 + 2$ | KOtBu ——>      | [Cl <sub>2</sub> GaOtBu] <sub>2</sub> +    | 2 KCl     |
|------------------------|----------------|--|-----------|
| 1 2                    | 7              | <u>43</u>                                  | <u>46</u> |
| Gl. 47:                | Darstellung vo | on [Cl <sub>2</sub> GaOtBu] <sub>2</sub> 4 | 3         |

#### Versuchsdurchführung

Zu einer gerührten und mit einem Eisbad gekühlten Lösung von 1,505g GaCl<sub>3</sub> <u>1</u> (8,5 mmol) in 20 ml Diethylether wird langsam eine Lösung von 0,950 g (8,5 mmol) KOtBu <u>7</u> in 20 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung trübt sich. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das gebildete Kaliumchlorid <u>46</u> durch Filtration abgetrennt. Die erhaltene klare Lösung wird im Vakuum vollständig entfernt. Das Produkt kristallisiert in einer stark konzentrierten THF-Lösung bei 7°C.

Die Ausbeute beträgt 1,535 g (3,6 mmol), das entspricht 84,3 %.

#### Charakterisierung

| Summenformel: | $C_8 H_{18} Cl_4 Ga_2 O_2$ |
|---------------|----------------------------|
| Molmasse:     | 427.46 g/mol               |

NMR-Daten in Diethylether

<sup>1</sup>H-NMR: 1,36 ppm (OC<sub>4</sub>**H**<sub>9</sub>, s, 18 H)

#### <sup>13</sup>C-NMR:

31,55 ppm (OCC<sub>3</sub>H<sub>9</sub>, s, 6C) 84,49 ppm (OCC<sub>3</sub>H<sub>9</sub>, s, 2C)

CHN-Analyse

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 22,48 %   | 20,99 %  |
| Н | 4,24 %    | 4,19 %   |

#### 4.1.4.3 Darstellung von [MeClGaOtBu]<sub>2</sub> 44

#### Reaktionsgleichung

| [Cl <sub>2</sub> GaOtBu] | $_2$ + 2 MeLi | $\rightarrow$ [MeGa(OtBu)Cl] <sub>2</sub> - | + 2 LiCl  |
|--------------------------|---------------|---|-----------|
| <u>43</u>                | <u>26</u>     | <u>44</u>                                   | <u>16</u> |

| Gl. 48: | Darstellung von | [MeGaClOtBu] <sub>2</sub> 44 |
|---------|-----------------|------------------------------|
|---------|-----------------|------------------------------|

#### Versuchsdurchführung

Zu einer Lösung von 0,810 g (1,9 mmol)  $[Cl_2GaOtBu]_2$  <u>43</u> in 20 ml Diethylether werden im Eisbad unter Rühren 2,37 ml (3,8 mmol) einer 1,6 molaren Methyl-Lithium-Lösung <u>26</u> zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, das entstandene Lithiumchlorid <u>16</u> mittels Filtration abgetrennt und die Reaktionsmischung eingeengt.

Aufgrund der schlechten Kristallisationseigenschaft des Methylrestes erfolgt die Kristallisation in einer Galliumchlorid-Matrix: Dazu wird das Produkt <u>43</u> erneut in 10 ml Diethylether gelöst und zu einer im Eisbad gekühlten und gerührten Lösung von 0,632 g (3,6 mmol) GaCl<sub>3</sub> <u>1</u> in 10 ml Diethylether getropft. Die Mischung wird im Vakuum stark eingeengt und die Kristallisation erfolgt bei 7°C.

Die Ausbeute beträgt 0,408 g (1,0 mmol), das entspricht 54,8 %.

#### Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{10} H_{24} Cl_2 Ga_2 O_2$ |
|---------------|-------------------------------|
| Molmasse:     | 386.63 g/mol                  |

#### NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 1,15 ppm (OC <sub>4</sub> <b>H</b> <sub>9</sub> , s, 18 H) |
|----------------------|--|
|                      | -0,04ppm (C <b>H</b> <sub>3</sub> , s, 6 H)                |
|                      | -0,07ppm (CH <sub>3</sub> , s, 3 H)                        |
|                      | (Zwei Signale aufgrund cis-trans-Isomerie)                 |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 31,88 ppm (OCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 6C)        |
|                      | 77,91 ppm (OCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 2C)        |
|                      | -1,41 ppm (CH <sub>3</sub> , s (breit), 2C)                |

CHN-Analyse

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 31,07 %   | 29,95 %  |
| Н | 6,26 %    | 6,39 %   |

#### 4.1.4.4 Darstellung von [Cl<sub>2</sub>GaNHtBu]<sub>2</sub> \* THF <u>42</u>

#### Reaktionsgleichung



**Gl. 49:** Darstellung von  $[Cl_2GaNHtBu]_2$  <u>42</u>

#### Versuchsdurchführung

1,252 g (7,1 mmol) GaCl<sub>3</sub> <u>1</u> werden in 20 ml Diethylether gelöst und im Eisbad gekühlt. Unter Rühren werden 0,514 g (6,5 mmol) LiNHtBu <u>3</u> in 15 ml Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der entstandene Lithiumchlorid-Niederschlag <u>16</u> durch Filtration abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt. Das Produkt kristallisiert in einer stark konzentrierten THF-Lösung bei 7°C.

Die Ausbeute beträgt 1,248 g (5,9 mmol), das entspricht 82,6 %.

# Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{16}$ H <sub>36</sub> $Cl_4$ Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (THF-Addukt) |  |
|---------------|--|--|
| Molmasse:     | 569.71 g/mol   |  |

NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 1,03 ppm (NHC <sub>4</sub> <b>H</b> <sub>9</sub> , 2 s, 18 H) |
|----------------------|---|
|                      | 2,41 ppm (NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , s (breit), 1 H)   |
|                      | 2,53 ppm (NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , s (breit), 1 H)   |
|                      | (das Signal bei 1,03 ppm ist aufgespalten in 2 Singuletts)    |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 31,07 ppm (NHCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 6 C)         |
|                      | 30,68 ppm (NHCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 6 C)         |
|                      | 56,56 ppm (NHCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 1 C)         |
|                      | 56,73 ppm (NHCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 1 C)         |

# CHN-Analyse

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 22,58 %   | 22,68 %  |
| Н | 6,58 %    | 6,67 %   |

# 4.1.4.5 Darstellung von [ClGa(NHtBu)Ph]<sub>2</sub> 45

# Reaktionsgleichung

| $[Cl_2GaNHtBu]_2 + 2 PhLi$ |           | $\rightarrow$ [ClGa(NHtBu)Ph] <sub>2</sub> - | + 2 LiCl  |
|----------------------------|-----------|--|-----------|
| <u>42</u>                  | <u>34</u> | <u>45</u>                                    | <u>16</u> |

# Gl. 50: Darstellung von[ClGa(NHtBu)Ph]<sub>2</sub> <u>45</u>
#### Versuchsdurchführung

Zu einer Lösung von 0,852 g (2,0 mmol)  $[Cl_2GaNHtBu]_2$  <u>42</u> in 20 ml Diethylether werden unter Rühren im Eisbad 2,2 ml (4,0 mmol) einer 1,8 molaren Phenyl-Lithium-Lösung (in einem Cyclohexan-Diethylether-Gemisch) <u>34</u> getropft. Die Diethylether-Phase wird mittels einer Pipette von der Cyclohexan-Phase abgetrennt und filtriert. Das gelbe Filtrat wird anschließend im Vakuum vollständig eingeengt und dreimal mit 5 ml Pentan gewaschen. Der erhaltene Feststoff <u>45</u> wird in THF gelöst und bei 7°C zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute beträgt 0,710 g (1,4 mmol), das entspricht 69,7%

## Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{28}H_{44}Cl_2Ga_2N_2O_2(THF\text{-}Addukt)$ |
|---------------|---|
| Molmasse:     | 650.99 g/mol                                    |

NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 1,30 ppm (NHC <sub>4</sub> <b>H</b> <sub>9</sub> , s, 18 H)            |
|----------------------|--|
|                      | 5,59 ppm (N <b>H</b> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , s, 1 H)           |
|                      | 7,39 ppm (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , m, 6 H)                      |
|                      | 7,98 ppm (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , m, 4 H)                      |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 32,30 ppm (NHCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 6 C)                  |
|                      | 54,00 ppm (NHCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 2 C)                  |
|                      | 127,50 ppm bis 137,60 ppm (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 12 s, 12 C) |

CHN-Analyse

Die Durchführung einer CHN-Analyse war leider nicht möglich aufgrund der Instabilität der Verbindung.

## 4.1.5 Synthesen zu Kapitel 2.4

## 4.1.5.1 Darstellung von [Ga(NHtBu)(OtBu)Ph]2 12

## 4.1.5.1.1 Darstellung von [PhGaCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 13

Reaktionsgleichung

| 2 GaCl <sub>3</sub> | + 2 PhLi  | $\longrightarrow$ [PhGaCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | + 2 LiCl  |
|---------------------|-----------|---|-----------|
| <u>1</u>            | <u>34</u> | <u>13</u>   | <u>16</u> |

Gl.51: Darstellung von [PhGaCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 13

#### Versuchsdurchführung

Zu 4,015 g (22,8 mmol) GaCl<sub>3</sub> <u>1</u> in 20 ml Diethylether werden unter Rühren 12,6 ml (22,8 mmol) einer 1,8M Phenyllithium-Lösung <u>34</u> (in Cyclohexan/Diethylether, 70:30) langsam zugetropft, wobei es zu Wärmeentwicklung und Trübung der Lösung kommt. Die Reaktionsmischung wird 30 min nachgerührt. Nach Beendigung des Rührens setzt sich ein großer Teil des LiCl-Niederschlags <u>16</u> ab. Die klare Lösung wird von dem Niederschlag durch Pipettieren abgetrennt und das Lösungsmittelgemisch (Ether und Cyclohexan) im statischen Vakuum unter Rühren entfernt. Das sich die Verbindung <u>13</u> in lösungsmittelfreier Form als sehr instabil erwiesen hat, wird darauf verzichtet, die Substanz komplett zu trocknen.

Für die weiteren Schritte wird eine Ausbeute von 96 % angenommen.

## Charakterisierung

| Summenformel: | $C_6H_5GaCl_2$ |
|---------------|----------------|
| Molmasse:     | 217,73 g/mol   |

NMR-Daten in Diethylether/ Cyclohexan

<sup>1</sup>H-NMR: 7,41 ppm (Phenyl, t, 3 H) 7,76 ppm (Phenyl, d, 2 H)

| <sup>13</sup> C-NMR: | 129,68 ppm (Phenyl, s, 2C) |
|----------------------|----------------------------|
|                      | 134,92 ppm (Phenyl, s, 3C) |
|                      | 142,24 ppm (Phenyl, s, 1C) |

Die Durchführung einer CHN-Analyse war nicht möglich, da sich die Verbindung als instabil erwiesen hat.

## 4.1.5.1.2 Darstellung von [PhGa(OtBu)Cl]<sub>2</sub> 14

## Reaktionsgleichung

| [PhGaCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> + | 2 KOtBu  | $\longrightarrow$ [PhGa(OtBu)Cl] <sub>2</sub> | + 2 KCl   |
|---------------------------------------|----------|---|-----------|
| <u>13</u>                             | <u>7</u> | <u>14</u>                                     | <u>47</u> |

Gl.52: Darstellung von [PhGa(OtBu)Cl]<sub>2</sub> 14

## Versuchsdurchführung

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 4,766 g (21,9 mmol) PhGaCl<sub>2</sub> <u>13</u> in 10 ml Diethylether wird unter Rühren eine Lösung von 2,456g (21,8 mmol) KOtBu <u>7</u> in 20 ml Diethylether zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum unter Rühren eingeengt. Der erhaltene Feststoff <u>14</u> wird anschließend dreimal mit ca. 5 ml Diethylether gewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 4,800 g (18,8 mmol), das entspricht 86,1 %.

## Charakterisierung

Summenformel: $C_{10}H_{14}GaOCl$ Molmasse:255,40 g/mol

NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR: | 1,24 ppm (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , s, 9 H) |
|---------------------|--|
|                     | 7,25 ppm (Phenyl, t, 3 H)                          |
|                     | 7,75 ppm (Phenyl, d, 2H)                           |

| <sup>13</sup> C-NMR: | 33,24 ppm (OCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 3C) |
|----------------------|---|
|                      | 71,49 ppm (OCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 1C) |
|                      | 128,97 ppm (Phenyl, s, 2C)                          |
|                      | 130,80 ppm (Phenyl, s, 1C)                          |
|                      | 135,81 ppm (Phenyl, s, 3C)                          |

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 46,84 %   | 46,31 %  |
| Н | 5,90 %    | 5,31 %   |

#### 4.1.5.1.3 Darstellung von [Ga(NHtBu)(OtBu)Ph]2 12

#### Reaktionsgleichung

| [PhGa(OtBu)Cl] <sub>2</sub> + | 2 LiNHtBu | $\longrightarrow$ [PhGa(OtBu)(NHtBu)] <sub>2</sub> | + 2 LiCl  |
|-------------------------------|-----------|--|-----------|
| <u>14</u>                     | <u>3</u>  | <u>12</u>  | <u>16</u> |

Gl.53: Darstellung von [Ga(NHtBu)(OtBu)Ph]<sub>2</sub> <u>12</u>

#### Versuchsdurchführung

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 4,580g (17,9 mmol) PhGa(OtBu)Cl <u>14</u> in 20 ml Diethylether wird unter Rühren eine Suspension von 1,439 g (18,2 mmol) LiNHtBu <u>3</u> in 25 ml Diethylether zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum unter Rühren eingeengt. Der erhaltene Feststoff <u>12</u> wird dreimal mit ca. 5 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Verbindung ist nicht mehr gut löslich in Diethylether.

Die Ausbeute beträgt 4,990g (8,5 mmol), das entspricht 94,9 %.

Die Gesamt-Ausbeute über die Synthese beträgt 61,4 %.

## Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{48}H_{48}Ga_2N_2O_2$ |
|---------------|--------------------------|
| Molmasse:     | 584,12 g/mol             |

NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 1,29 ppm (OC <sub>4</sub> <b>H</b> <sub>9</sub> , s, 9 H) |
|----------------------|---|
|                      | 1,42 ppm (NC <sub>4</sub> <b>H</b> <sub>9</sub> , s, 9 H) |
|                      | 2,31 ppm (NH, s, breit, 1H)                               |
|                      | 7,33 ppm (Phenyl, t, 3 H)                                 |
|                      | 7,90 ppm (Phenyl, d, 2H)                                  |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 32,82 ppm (NCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 3C)       |
|                      | 34,50 ppm (OCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 3C)       |
|                      | 53,56 ppm (NCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 1C)       |
|                      | 70,68 ppm (OCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 1C)       |
|                      | 128,29 ppm (Phenyl, s, 2C)                                |
|                      | 128,62 ppm (Phenyl, s, 1C)                                |
|                      | 136,91 ppm (Phenyl, s, 3C)                                |
| IR-Spektrum          | 3450 cm <sup>-1</sup> NH- Valenzschwingung                |

CHN-Analyse

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 57,57 %   | 56,61 %  |
| Н | 8,28 %    | 8,63 %   |
| N | 4,80 %    | 4,59 %   |

## 4.1.5.2 Darstellung [Ga(NHPh)(OPh)(CH\_2Ph)]\_2 $\underline{18}$

## 4.1.5.2.1 Darstellung von [Cl<sub>2</sub>GaCH<sub>2</sub>Ph]<sub>2</sub> 19

#### Reaktionsgleichung

| (1) Mg +   | PhCH <sub>2</sub> Br  | $\longrightarrow$ PhCH <sub>2</sub> Mg | Br                   |                      |
|------------|-----------------------|--|----------------------|----------------------|
| <u>21</u>  | <u>22</u>             | <u>20</u>                              |                      |                      |
|            |                       | 2 Dioxan                               |                      |                      |
| (2) 2 PhCH | I <sub>2</sub> MgBr + | $2 \text{ GaCl}_3 \longrightarrow$     | $[(PhCH_2)GaCl_2]_2$ | + 2 MgBrCl* 2 Dioxan |
| <u>2</u>   | <u>0</u>              | <u>1</u>                               | <u>19</u>            | <u>23</u>            |

#### Versuchsdurchführung

Zu 3,503 g (19,7 mmol) GaCl<sub>3</sub> <u>1</u> in 20 ml Diethylether wird unter Rühren im Eisbad eine frisch hergestellte Lösung des Grignardreagenzes PhCH<sub>2</sub>MgBr <u>20</u> aus 0,50 g (20,5 mmol) Magnesiumspänen <u>21</u> und 2,35 ml (19,8 mmol) Benzylbromid <u>22</u> in 25 ml Diethylether langsam zugetropft. Zu der Reaktionslösung wird unter stetem Rühren 4 ml 1,4-Dioxan zugetropft. Dabei bildet sich ein weißer, sehr voluminöser Niederschlag von MgBrCl <u>23</u>\* 2 Dioxan, der nach ca. 1 Stunde Rühren mittels Filtration abgetrennt wird. Anschließend wird zunächst das Lösungsmittel und dann restliches Benzylbromid <u>22</u> im Vakuum entfernt. Man erhält 4,157 g (17,9 mmol) eines weißen Feststoffes, das entspricht einer Ausbeute von 91,0 %.

## Charakterisierung

| Summenformel: | $C_7H_7GaCl_2$ |
|---------------|----------------|
| Molmasse:     | 231,76 g/mol   |

NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 2,20 ppm (CH <sub>2</sub> , s, 2 H) |
|----------------------|-------------------------------------|
|                      | 6,99 – 7,20 ppm (Phenyl, m, 5 H)    |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 24,75 ppm (CH <sub>2</sub> , s, 1C) |
|                      | 123,05 – 141,61 ppm (Phenyl, 6C)    |

Die Durchführung einer CHN-Analyse war nicht möglich, da sich die Verbindung als instabil erwiesen hat.

#### 4.1.5.2.2 Darstellung von ClGa(OPh)(CH<sub>2</sub>Ph) 24

Reaktionsgleichung

| $[(PhCH_2)GaCl_2]_2 +$ | 2 LiOPh   | $\longrightarrow$ [(PhCH <sub>2</sub> )Ga(OPh)Cl] <sub>2</sub> | + 2 LiCl  |
|------------------------|-----------|--|-----------|
| <u>19</u>              | <u>25</u> | <u>24</u>  | <u>16</u> |

Gl.55: Darstellung von [ClGa(OPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> 24

#### Versuchsdurchführung

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 4,157 g (17,9 mmol) PhCH<sub>2</sub>GaCl<sub>2</sub> <u>19</u> in 20 ml Diethylether wird unter Rühren eine Lösung von 1,788 g (17,8 mmol) Lithiumphenolat <u>25</u> in 20 ml Diethylether zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum unter Rühren eingeengt. Man erhält einen Feststoff und eine ölige Substanz. Der Feststoff <u>24</u> wird dreimal mit 5 ml Pentan gewaschen und erneut getrocknet. Er ist nur unter Erwärmung erneut in Diethylether löslich. Die Ausbeute beträgt 3,820 g (13,2 mmol), das entspricht 73,9 %.

#### Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{13}H_{12}GaOCl$ |
|---------------|---------------------|
| Molmasse:     | 289,41 g/mol        |

NMR-Daten in Diethylether: (Fast identisch mit $[Cl_2GaCH_2Ph]_2$  <u>19</u>)

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 2,20 ppm (C <b>H</b> <sub>2</sub> , s, 2 H) |
|----------------------|---|
|                      | 6,90 – 7,20 ppm (Phenyl, m, 10 H)           |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 24,75 ppm (CH <sub>2</sub> , s, 1C)         |
|                      | 122,00 – 142,00 ppm (Phenyl, 12C)           |

Die Durchführung einer CHN-Analyse war nicht möglich, da sich die Verbindung als instabil erwiesen hat.

## 4.1.5.2.3 Darstellung von Ga(NHPh)(OPh)(CH<sub>2</sub>Ph) 18

Reaktionsgleichung

| [(PhCH <sub>2</sub> )Ga(OPh)Cl] <sub>2</sub> + | 2 LiNHPh → | [(PhCH <sub>2</sub> )Ga(OPh)(NHPh)] <sub>2</sub> | + 2 LiCl  |
|--|------------|--|-----------|
| <u>24</u>                                      | <u>27</u>  | <u>18</u>  | <u>16</u> |

Gl.56: Darstellung von [Ga(NHPh)(OPh)(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> 26

## Versuchsdurchführung

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 3,820 g (13,2 mmol) PhCH<sub>2</sub>Ga(OPh)Cl <u>24</u> in 20 ml Diethylether wird unter Rühren die dunkelbraune Lösung von 1,310 g (13,2 mmol) LiNHPh <u>27</u> in 20 ml Diethylether langsam zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch filtriert. Man erhält eine dunkelbraune klare Lösung, die im Vakuum eingeengt wird. Während des Einengens kristallisiert ein weiß-bräunlicher Feststoff aus, der nach dreimaligem Waschen mit ca.5 ml Diethylether als rein weißes Produkt vorliegt. Die Ausbeute beträgt 1,106 g (3,19 mmol), das entspricht 24,2 %.

Die Over-all-Ausbeute über die gesamte Synthese beträgt 16,2 %.

## Charakterisierung

| Summenformel: | C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> GaON |
|---------------|--------------------------------------|
| Molmasse:     | 346,08 g/mol                         |

NMR-Daten in Diethylether: Fast identisch mit C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>GaCl<sub>2</sub>

| <sup>1</sup> H-NMR: | 2,20 ppm (CH <sub>2</sub> , s, 2 H) |
|---------------------|-------------------------------------|
|                     | 6,90 – 7,20 ppm (Phenyl, m, 16 H)   |

| <sup>13</sup> C-NMR: | 24,75 ppm (CH <sub>2</sub> , s, 1C)       |
|----------------------|---|
|                      | 122,00 – 142,00 ppm (Phenyl, 18C)         |
| IR-Spektrum          | 3380 cm <sup>-1</sup> NH-Valenzschwingung |

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 65,94 %   | 65,56 %  |
| Н | 5,24 %    | 5,16 %   |
| Ν | 4,05 %    | 4,02 %   |

#### 4.1.6 Synthesen zu Kapitel 2.5

#### 4.1.6.1 Darstellung von 2-Methoxybenzylgalliumchlorid 28 \*1/2 Dioxan

#### Reaktionsgleichung



**Gl.57:** Darstellung von 2-Methoxybenzylgalliumchlorid <u>28</u> \*1/2 Dioxan (Vereinfachte Darstellung ohne Dioxan-Moleküle)

#### Versuchsdurchführung

Zu 6,320 g (35,9 mmol) GaCl<sub>3</sub> <u>1</u> in 20 ml Diethylether wird unter Rühren im Eisbad eine frisch hergestellte Lösung des Grignardreagenzes 2-Methoxybenzylmagnesiumchlorid <u>30</u> aus 0,90 g (37,0 mmol) Magnesiumspänen <u>21</u> und 5,0 ml (35,9 mmol) 2-Methoxybenzylchlorid <u>29</u> in 30 ml Diethylether langsam zugetropft. Zu der Reaktionslösung wird unter stetem Rühren 6,5 ml 1,4-Dioxan zugetropft. Dabei bildet sich ein weißer, sehr voluminöser

Niederschlag von MgCl<sub>2</sub> <u>31</u> \* 2 Dioxan, der nach ca. 1 Stunde Rühren mittels Filtration abgetrennt wird. Anschließend wird zunächst das Lösungsmittel und dann restliches 2-Methoxybenzylchlorid <u>29</u> im Vakuum entfernt.

Man erhält 0,830 g (2,71 mmol) eines weißen kristallinen Feststoffes, das entspricht einer Ausbeute von 7,56 %.

#### Charakterisierung

| Summenformel: | $C_{10}H_{13}GaOCl_2$ |
|---------------|-----------------------|
| Molmasse:     | 305,84 g/mol          |

NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR:  | 3,69 ppm (CH <sub>2</sub> , s, 2 H)  |
|----------------------|--------------------------------------|
|                      | 3,78 ppm (OCH <sub>3</sub> , s, 3 H) |
|                      | 3,61 ppm (Dioxan)                    |
|                      | 6,74 – 6,90 ppm (Phenyl, 2t, 2H)     |
|                      | 7,05 – 7,13 ppm (Phenyl, 2d, 2H)     |
|                      |                                      |
| <sup>13</sup> C-NMR: | 31,02 ppm (CH <sub>2</sub> , s, 1C)  |
|                      | 54,53 ppm (OCH <sub>3</sub> , s, 1C) |

| 54,53 ppm (OCH <sub>3</sub> , s, 1C)                  |
|---|
| 67,42 ppm (Dioxan)                                    |
| 110,32 – 130,15 ppm (Phenyl-C, 4s, 4C)                |
| 131,66 ppm und 155,89 ppm (quartäre Phenyl-C, 2s, 2C) |
|   |

#### CHN-Analyse

Die Durchführung einer CHN-Analyse war nicht möglich, da sich die Verbindung als extrem instabil erwiesen hat.

#### 4.1.6.2 Darstellung von Bis-(2- Methoxybenzyl- tertbutylamino- galliumchlorid) 32

#### Reaktionsgleichung



**Gl.58:** Darstellung von Bis-(2- Methoxybenzyl- tert. butylamino- galliumchlorid) <u>32</u> (Vereinfachte Darstellung ohne Dioxan-Moleküle)

#### Versuchsdurchführung

Zu 0,830 g (2,71 mmol) 2-Methoxybenzylgalliumchlorid\*1/2 Dioxan <u>28</u>, in 10 ml Diethylether gelöst, wird unter Rühren im Eisbad langsam eine Suspension von 0,216 g (2,73 mmol) LiNHtBu <u>3</u> in 10 ml Diethylether zugetropft. Anschließend wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene LiCl <u>16</u> wird mittels Filtration abgetrennt und die erhaltene Lösung im Vakuum eingeengt.

Man erhält 0,643 g (2,15 mmol) eines weißen kristallinen Feststoffes, das entspricht einer Ausbeute von 79,3 %.

#### Charakterisierung

| Summenformel: | C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> GaONCl |
|---------------|--|
| Molmasse:     | 298,46 g/mol                           |

NMR-Daten in Diethylether

| <sup>1</sup> H-NMR: | 1,29 ppm (NHC <sub>4</sub> $H_9$ , s, 9H)              |
|---------------------|--|
|                     | 2,38 ppm (NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , breit, 1H) |
|                     | 3,76 ppm (CH <sub>2</sub> , s, 2 H)                    |
|                     | 3,85 ppm (OCH <sub>3</sub> , s, 3 H)                   |
|                     | 6,57 – 6,86 ppm (Phenyl, 2t, 2H)                       |
|                     | 7,00 – 7,23 ppm (Phenyl, 2d, 2H)                       |

| <sup>13</sup> C-NMR: | 31,89 ppm (NHCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 3C) |
|----------------------|--|
|                      | 53,78 ppm (NHCC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , s, 1C) |
|                      | 31,13 ppm (CH <sub>2</sub> , s, 1C)                  |
|                      | 54,89 ppm (OCH <sub>3</sub> , s, 1C)                 |
|                      | 110,32 – 130,15 ppm (Phenyl-C, 6s, 6C)               |
|                      |  |

# IR-Spektrum 3480 cm<sup>-1</sup> NH-Valenzschwingung

## CHN-Analyse

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| С | 48,29 %   | 48,80 %  |
| Н | 6,42 %    | 6,35 %   |
| N | 4,69 %    | 3,82 %   |

## 5. Literaturverzeichnis

- 1. Beyer Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. überarbeitetet und aktualisierte Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1991**
- 2. Christen Vögtle, *Grundlagen der Organischen Chemi*e, Verlage Salle und Sauerländer **1989**
- 3. M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, *J. Mater. Chem.* 8, 3069, **1999**
- 4. M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, Chem. Ber. 1996, 129, 381
- 5. H. Wolfanger, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1991)
- 6. Jerry L. Atwood, Simon G. Bott, Fiona M. Elms, Cameron Jones, Colin L. Raston, *Inorg. Chem.* **30**, 3793, **1991**
- 7. Jörg Loberth, Reiner Dorn, Werner Massa, Sigrid Wocadlo, Z. Naturforsch. 48b, 224, 1993
- 8. R.C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, *Chem Rev.* 94, 1643 (1994)
- 9. Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. durchgesehene Auflage, **1993**, B.G. Teubner, Stuttgart
- 10. L. J. Zakharkin, D. N. Maslin and V. V. Gavrilenko, Zh. obsch. khim. 1966, 36, 200
- 11. G. Linti, S. Coban, A. Rodig und N. Sandholzer, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 1329 1333
- 12. G. Linti, H. Schnöckel, Coord. Chem. Rev. 2000, 206 207, 285
- 13. H. Schnöckel, A. Schnepf, Angew. Chem. 2002, 114, 3683
- 14. N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, Angew. Chem. 1999, 111, 887
- 15. N. Wiberg, T. Blank, A. Durath, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745
- 16. S. Faber, Dissertation Saarbrücken 1996
- 17. J. L. Atwood, S. G. Bott, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3793
- 18. G. Linti, R. Frey, W. Köstler, H. Urban, Chem. Ber. 1996, 129, 561
- 19. A. R. Barron, K. D. Dobbs, M. M. Franci, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 39

- 20. A. R. Barron, Chem. Soc. Rev. 1993, 93
- 21. J. K. Brask, T. Chivers, and G. Schatte, Organometallics 2000, 19, 5683 5690
- 22. M. Haas, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (2003)
- 23. A. Lauer, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (2003)
- 24. A. Altherr, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1999)
- 25. J.-M. Jung, S.-B. Park, J. Mater. Sci. Lett. 1996, 15, 2012
- 26. M. A. Valenzuela, P. Bosch, S. Bulbulian, V. H. Lara, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 455
- 27. W. Koh, S.-J. Ku, Y. Kim, Chem. Vap. Deposit. 1998, 4, 192
- 28. C. G. Kim, W. Koh, S.-J. Ku, E. J. Nah, K.-S. Yu, Y. Kim, *J. Phys. IV France* **1999**, *9*, Pr8-853
- 29. J.-H. Boo, S.-B. Lee, S.-J. Ku, W. Koh, C. G. Kim, K.-S. Yu, Y. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *169/170*, 581
- 30. J. Zang, G. T. Stauf, R. Gardiner, P. Van Buskirk, J. Steinbeck, J. Mater. Res. 1994, 9, 1333
- R. E. Rocheleau, Z. Zang, J. W. Gilje, J. A. Meese-Marktscheffel, *Chem Mater*. 1994, 6, 1615
- 32. E. Jung, S. H. Yoo, T.-M. Chung, C. G. Kim, Y. Kim, D. Y. Jung, *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, *5*, 439 441
- 33. J. Pauls, B. Neumüller, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2127 2132
- 34. R. C. Methrotra, A. Singh, S. Sogani, Chem. Soc. Rev. 1994, 215
- 35. H. Vogelgesang, unveröffentlichte Ergebnisse (Diplomarbeit 1998)
- 36. R.R. Schrock, J.D. Fellmann, Am. Chem. Soc. 1978, 3359-3370
- 37. B. Neumüller, F. Gahlmann, Z. anorg. Allg. Chem. 1992, 612, 123-129
- 38. A. Keys, T.J. Barbarich, S.G. Bott, A.R. Barron, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2000, 577-588
- 39. Diamond Version 2.1 e, Crystal Impact GbR (**1996 2001**)
- 40. W.R. Nutt, J.A. Anderson, J.D. Odom, M.M. Williamson, B.H. Rubin, Inorgan. Chem. **1985**, 24, 159-164

| 41. | W.R. Nutt, R.E. Stimson, M.F. Leopold, B.H. Rubin, <i>Inorgan. Chem.</i> <b>1982</b> , <i>21</i> , 1909-1912  |
|-----|---|
| 42. | M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, Chem. Ber. 1996, 129, 381-384  |
| 43. | B. Luo, M. Pink, W.L. Gladfelter, Inorg. Chem. 2001, 40, 307-311  |
| 44. | T. Chivers, C. Fedorchuk, G. Schatte, M. Parvez, Inorg. Chem. 2003, 42 (6), 2084-2093   |
| 45. | H. Nöth, T. Seifert, Eur. J. Inorg. Chem. 2002, 602-612   |
| 46. | W.R. Nutt, R.E. Stimson, M.F. Leopold, B.H. Rubins, <i>Inorg. Chem.</i> 1982, 21, 1909-1912   |
| 47. | D.W. Peters, E.D. Bourret, M.P. Power, J. arnold, J. Organomet. Chem. 1999, 582, 108-115  |
| 48. | S. Kühner, K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. <b>1998</b> , 624, 1051-1056  |
| 49. | S.T. Barry, D.S. Richeson, J. Organomet. Chem. 1996, 510, 103-108   |
| 50. | W.R. Nutt, R.E. Stimson, M.F. Leoplod, B.H. Rubin, Inorg. Chem. 1982, 21, 1909  |
| 51. | H.D. Hausen, F. Gerstner, W. Schwarz, J. Organomet. Chem. 1978, 145, 277-284  |
| 52. | M.R. Knopp, T. Kräuter, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, Z. Naturforsch. 54b, 627-631 (1999)   |
| 53. | M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, <i>Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie</i> , 5. überarbeitete Auflage <b>1995</b> , Georg Thieme Verlag Stuttgart New York |
| 54. | B. Neumüller, Z. Naturforsch. 45b, 1559 (1990)  |
| 55. | B. Neumüller, Z. Naturforsch. 46b, 753 (1991)   |
| 56. | P.J. Brothers, R.J. Wehmschulte, M.M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S.R. Parkin, P.P.Power, <i>Organometallics</i> <b>1994</b> , <i>13</i> , 2792-2799                   |
| 57. | M.F. Lappert, P.P.Power, A.R. Sanger, R.C. Srivastara, <i>Metall and Metalloid Amides</i> , Ellis Horwood-Wiley, Chichester, UK <b>1979</b>                             |
| 58. | M.J. Taylor, P.J. Brothers, "The chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium"; A.J. Downs; Ed.; Blackie-Chapman Hall: New York <b>1993</b> , Chapter 3         |
| 59. | M.R. Kopp, T. Kräuter, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, Z. Naturforsch. 54b, 627-631 (1999)  |

60. B. Neumüller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2283

- 61. B.Neumüller, Z. Naturforsch. 45b, 1559 (1990)
- 62. B. Neumüller, Z. Naturforsch. 46b, 753 (1991)
- 63. T. Kräuter, B. Werner, B. Neumüller, Z. Naturforsch. 51b, 637 (1996)
- 64. K.S. Chong, S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, Can. J. Chem. 1979, 57, 586
- 65. J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin New York 1995, 2. Auflage
- 66. E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage **1999**, Walter de Gruyter, Berlin, New York
- 67. U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage **1996**, B.G. Teubner, Stuttgart
- 68. G Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Version SHELXS 86,97, Göttingen **1990**
- 69. G Sheldrick, Program for Crystal Structure Dtermination, Version SHELXL93,97, Göttingen **1990**
- 70. R.A. Fischer, *Chemie in unserer Zeit* **1995**, *3*,141-153
- 71. K. Valtchev, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (2002)
- 72. M. Veith, *Molecular Precursors for (Nano)Materials a One Step Strategy*, Dalton Trans. 2405-2412 (**2002**)
- 73. M. Veith, R. Rösler, Z. Naturforschung., B: Chem. Sci. Volume 41 Page 1071 (1986)
- 74. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, W. Waardlaw, "*Metal Alkoxides*", Academic Press, London **1978**

## 6. Verzeichnis der Verbindungen

| <u>1</u>  | GaCl <sub>3</sub>                                | Galliumchlorid  |
|-----------|--|---|
| <u>2</u>  | NH <sub>2</sub> tBu                              | tert. Butylamin   |
| <u>3</u>  | LiNHtBu  | Lithiiertes tert. Butylamin (Lithium-tert.butylamid)          |
| <u>4</u>  | n-BuLi   | n-Butyl-lithium   |
| <u>5</u>  | nBuH   | n-Butan   |
| <u>6</u>  | $[GaH(OtBu)_2]_2$                                | Bis (di-tert. Butoxygalliumhydrid)                            |
| <u>7</u>  | KOtBu  | Kalium-tert. butoxid  |
| <u>8</u>  | NaOtBu   | Natrium-tert. butoxid   |
| <u>9</u>  | KGaH(OtBu) <sub>3</sub>                          | Kalium-tri-tert. butoxygallanat                               |
| <u>10</u> | NaGaH(OtBu)3                                     | Natrium- tri-tert. butoxygallanat                             |
| <u>11</u> | GaH(OtBu)2* H2NtBu                               | Addukt aus <u>6</u> und <u>2</u> , tert. Butylamino- di-tert. |
|           |  | Butoxygalliumhydrid   |
| <u>12</u> | $[Ga(OtBu)(NHtBu)Ph]_2$                          | Bis (Phenyl-tert.butylamino-gallium-tert.butoxid)             |
| <u>13</u> | PhGaCl <sub>2</sub>                              | Phenylgalliumdichlorid  |
| <u>14</u> | PhGa(OtBu)Cl                                     | Phenyl-tert.butoxy-galliumchlorid                             |
| <u>15</u> | LiH  | Lithiumhydrid   |
| <u>16</u> | LiCl   | Lithiumchlorid  |
| <u>17</u> | tBuOH  | tert. Butanol   |
| <u>18</u> | [Ga(NHPh)(OPh)(CH <sub>2</sub> Ph)] <sub>2</sub> | Bis (N-phenylamino-benzyl-galliumphenolat)                    |
| <u>19</u> | Cl <sub>2</sub> GaCH <sub>2</sub> Ph             | Benzylgalliumdichlorid  |
| <u>20</u> | PhCH <sub>2</sub> MgBr                           | Benzylmagnesiumbromid (Grignard-Reagenz)                      |
| <u>21</u> | Mg   | Magnesium ( in Form von Spänen )                              |
| <u>22</u> | PhCH <sub>2</sub> Br                             | Benzylbromid  |
| <u>23</u> | MgBrCl   | Magnesiumbromidchlorid  |
| <u>24</u> | ClGa(OPh)(CH <sub>2</sub> Ph)                    | Benzyl-tert. butoxygalliumchlorid                             |
| <u>25</u> | LiOPh  | Lithiumphenolat   |
| <u>26</u> | MeLi   | Methyllithium   |
| <u>27</u> | LiNHPh   | Lithiiertes Anilin, Lithium-N-phenylamid                      |
| <u>28</u> | GaCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph(OMe)        | 2-Methoxy-benzyl-gallium-(di)chlorid                          |
| <u>29</u> | Ph(OMe)CH <sub>2</sub> Cl                        | 2-Methoxybenzylchlorid  |
| <u>30</u> | MgClCH <sub>2</sub> Ph(OMe)                      | 2-Methoxybenzylmagnesiumchlorid                               |
| <u>31</u> | MgCl <sub>2</sub>                                | Magnesiumchlorid  |

| <u>32</u> | Ph(OMe)CH2(NHtBu)GaCl                               | 2-Methoxybenzyl- tert. butylamino-galliumchlorid   |
|-----------|---|--|
| <u>33</u> | PhGaClNSi <sub>2</sub> Me <sub>6</sub> * LiCl* 4THF | Addukt aus Phenyl-N-di(trimethyl-silyl)amino-      |
|           |   | galliumchlorid, Verbindung <u>16</u> und THF       |
| <u>34</u> | PhLi  | Phenyllithium                                      |
| <u>35</u> | LiNSi <sub>2</sub> Me <sub>6</sub>                  | lithiiertes Hexamethyldisilazan, Lithium-          |
|           |   | 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilylamid                  |
| <u>36</u> | $Li(OtBu)_2GaPh_2$                                  | Lithium-di-tert.butoxy-diphenylgallat              |
| <u>37</u> | LiOtBu  | Lithium-tert. butoxid                              |
| <u>38</u> | $Li(OtBu)_2Ga(tBu)_2$                               | Lithium-di-tertr.butoxy.di-tert.butylgallat        |
| <u>39</u> | LiGaH <sub>4</sub>                                  | Lithiumgallanat                                    |
| <u>40</u> | GaH <sub>3</sub>                                    | Gallan   |
| <u>41</u> | $H_2$   | Wasserstoff  |
| <u>42</u> | Cl <sub>2</sub> GaNHtBu *THF                        | Addukt aus tert. Butylamino-gallium(di)chlorid und |
|           |   | THF  |
| <u>43</u> | Cl <sub>2</sub> GaOtBu                              | Tert. Butoxy-gallium(di)chlorid                    |
| <u>44</u> | MeGaCl(OtBu )                                       | Methyl-tert.butoxy-galliumchlorid                  |
| <u>45</u> | PhGa(NHtBu)Cl *THF                                  | Addukt ausPhenyl-tert.butylamino-galliumchlorid    |
|           |   | und THF  |
| <u>46</u> | KCl   | Kaliumchlorid                                      |
| <u>47</u> | Ph <sub>2</sub> GaCl                                | Diphenylgalliumchlorid                             |
| <u>48</u> | ClGa(tBu) <sub>2</sub>                              | Di-tert. butylgalliumchlorid                       |
| <u>49</u> | t-BuLi  | Tert. Butyllithium                                 |
| <u>50</u> | ZnCl <sub>2</sub>                                   | Zinkchlorid  |
| <u>51</u> | Mg[HGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>            | Magnesium-di (tri-tert. Butoxygallanat)            |
| <u>52</u> | $Zn[HGa(OtBu)_3]_2$                                 | Zink-di (tri-tert. Butoxygallanat)                 |
| <u>53</u> | LiAlH <sub>4</sub>                                  | Lithiumalanat                                      |
| <u>54</u> | $Mg[H_2Al(OtBu)_2]_2$                               | Magnesium-di (di-tert. Butoxyalumniumdihydrid)     |
| <u>55</u> | $[H_2Ga(NHtBu)]_2$                                  | Tert.butylaminogalliumhydrid                       |
| <u>56</u> | [ClGa(OtBu)(NHtBu)] <sub>2</sub>                    | Tert. Butylaminotert.butoxy-galliumchlorid         |
| <u>57</u> | [PhGaH(OtBu)] <sub>2</sub>                          | Bis(phenyl-tert.butoxygalliumhydrid)               |
| <u>58</u> | [PhGaH(NHtBu)] <sub>2</sub>                         | Bis(phenyl-tert.butylaminogalliumhydrid)           |
| <u>59</u> | $[H_2Ga(NHtBu)]_2$                                  | Bis(tert-butylaminogalliumdihydrid)                |
| <u>60</u> | PhGaH <sub>2</sub>                                  | Phenylgalliumdihydrid                              |
| <u>61</u> | $O(C_2H_5)_2$                                       | Diethylether                                       |

## 7. fo/fc-Tabellen

Die fo/fc-Tabellen befinden sich auf der beigelegten CD, entsprechend folgender Zuordnung:

| sh 1696 | $[KHGa(OtBu)_3]_2$  |
|---------|---|
| sh 1904 | [NaHGa(OtBu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>  |
| sh 1706 | HGa(OtBu) <sub>3</sub> *H <sub>2</sub> NtBu   |
| sh 1800 | [Ga(OtBu)(NHtBu)Ph] <sub>2</sub>  |
| sh 1821 | $[Ga(OPh)(NHPh)(CH_2Ph)]_2$   |
| sh 1873 | 2-Methoxybenzyl-gallium-dichlorid*1/2 Dioxan  |
| sh 1915 | Bis-(2-Methoxybenzyl- tert. butyl-amino-galliumchlorid)   |
| sh 1947 | $(Et_2O)Li(OtBu)_2Ga(Ph)_2$   |
| sh 1737 | $(Et_2O)Li(OtBu)_2Ga(tBu)_2$  |
| sh 1718 | [Cl <sub>2</sub> GaNHtBu] <sub>2</sub> *THF   |
| sh 1755 | $[Cl_2GaOtBu]_2$  |
| sh 1816 | [MeGaClOtBu] <sub>2</sub>   |
| sh 1898 | [PhGa(NHtBu)Cl] <sub>2</sub>  |
|         | sh 1696<br>sh 1904<br>sh 1706<br>sh 1800<br>sh 1821<br>sh 1873<br>sh 1915<br>sh 1947<br>sh 1737<br>sh 1718<br>sh 1755<br>sh 1816<br>sh 1898 |