

# **Untersuchungen zu niedervalenten Galliumverbindungen und deren Aren-Addukten**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Luca Jonas Küppers**

aus Neuss

Düsseldorf, August 2019

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,  
Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Walter Frank
2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 30.09.2019

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Prof. Walter Frank durchgeführt.

Ich möchte mich ausdrücklich bei Herrn Prof. Walter Frank für die interessante sowie vielseitige Themenstellung als auch für die Aufnahme in den Arbeitskreis bedanken.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits veröffentlicht:

L. Küppers, W. Frank, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2018**, 38, 95.

L. Küppers, W. Frank, *Z. Naturforsch.* **2019**, 74b, 773.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
1.1. Reduzierte Halogenverbindungen von Elementen der 13. Gruppe.....	1
1.2. $\pi$ -Arenkomplexe der 13. Gruppe.....	6
2. Problemstellung.....	8
3. Ergebnisse .....	9
3.1. Die Kristallstruktur von $\beta$ -Ga <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (1).....	9
3.2.1. Untersuchungen zum Phasenverhältnis Ga <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> – Ga <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> .....	15
3.2.2. Untersuchungen zur Struktur von Ga <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> .....	17
3.2.3. Die Kristallstruktur von KGa <sub>2</sub> Br <sub>7</sub> (2) .....	18
3.3. $\pi$ -Arenkomplexe von Verbindungen des Typs GaAlX <sub>4</sub> (X = Cl, Br, I).....	22
3.3.1. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Ga(1,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (3) .....	22
3.3.2. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ga][AlCl <sub>4</sub> ] (4) .....	27
3.3.3. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,2,4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ] (5) .....	33
3.3.4. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [((CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H)Ga][AlCl <sub>4</sub> ] (6) .....	38
3.3.5. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ] (7).....	44
3.3.6. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [((CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ] (8) ...	50
3.3.7. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )Ga][AlI <sub>4</sub> ] (9).....	56
3.3.8. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Ga][AlBr <sub>4</sub> ] (10) .....	61
3.3.9. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )Ga][AlBr <sub>4</sub> ] (11) .....	65
3.3.10. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][AlI <sub>4</sub> ] (12) .....	70
4. Vergleichende Betrachtungen .....	76
4.1. Vergleichende Betrachtungen zu Verbindungen des Typs [(Aren) <sub>n</sub> Ga][AlCl <sub>4</sub> ].....	76
4.2. Vergleichende Betrachtungen zwischen Verbindungen des Typs [(Aren)Ga][AlI <sub>4</sub> ].....	80
4.3. Vergleichende Betrachtungen zwischen Verbindungen des Typs [Aren <sub>n</sub> Ga][AlBr <sub>4</sub> ] .....	81
4.4. Vergleichende Betrachtungen zwischen den Systemen Aren-GaAlX <sub>4</sub> (X = Cl, Br, I) ..	81
5. Zusammenfassung .....	83
6. Summary.....	86
7. Experimenteller Teil.....	88
7.2. Liste der verwendeten Chemikalien .....	89
7.3. Ramanspektroskopische Untersuchungen .....	90
7.4. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen.....	90
7.5. Einkristalldiffraktometrische Untersuchungen.....	91

## Inhaltsverzeichnis

7.6. Differenzthermoanalyse .....	91
7.7. CH-Analyse.....	91
7.8. Synthesevorschriften.....	91
7.8.1. Gallium(I)-tetrachloridogallat(III), $\beta$ -Ga <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (1) .....	91
7.8.2. Synthesen zu Abschnitt 3.2.1. ....	92
7.8.3. Kalium- $\mu$ -bromido-hexabromidogallat(III), KGa <sub>2</sub> Br <sub>7</sub> (2).....	93
7.8.4. <i>m</i> -xylogallium(I)- <i>p</i> -xylogallium(I)-bis(tetrachloridoaluminat(III)), [(1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Ga(1,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (3).....	93
7.8.5. Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrachloridoaluminat(III), [(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ga][AlCl <sub>4</sub> ] (4) .....	94
7.8.6. Durologallium(I)-tetrachloridoaluminat(III), [(1,2,4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ] (5) .....	94
7.8.7. Pentamethylbenzolgallium(I)-tetrachloridoaluminat(III), [((CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H)Ga][AlCl <sub>4</sub> ] (6) .....	95
7.8.8. Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrachloridoaluminat(III), [((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ] (7).....	96
7.8.9. Hexaethylbenzolgallium(I)-tetrachloridoaluminat(III), [((CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ] (8) .....	96
7.8.10. <i>m</i> -Xylogallium(I)-tetrabromidoaluminat(III), [(1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Ga][AlBr <sub>4</sub> ] (9) .....	97
7.8.11. Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidoaluminat(III), [(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )Ga][AlBr <sub>4</sub> ] (10).....	97
7.8.12. Mesitylengallium(I)-tetraiodidoaluminat(III), [(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )Ga][AlI <sub>4</sub> ] (11) .....	98
7.8.13. Hexamethylbenzolgallium(I)-tetraiodidoaluminat(III), [((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][AlI <sub>4</sub> ] (12) .....	98
8. Literaturverzeichnis .....	99
9. Anhang.....	105
10. Danksagung .....	125

## 1. Einleitung

# 1. Einleitung

## 1.1. Reduzierte Halogenverbindungen von Elementen der 13. Gruppe

Bereits 1881 wurden durch *de Boisbaudran*, dem Entdecker des Galliums, Untersuchungen an den Chloriden des Galliums durchgeführt. Im Zuge dieser Untersuchungen veröffentlichte *de Boisbaudran* auch erste Hinweise auf die Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung „GaCl“.<sup>[1]</sup>

Bereits im Jahre 1957 konnte die Verbindung  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  durch *Garton* und *Powell*<sup>[2]</sup> strukturell aufgeklärt werden. *Palkin* und *Ostrikova*<sup>[3]</sup> untersuchten 1964 das binäre System Ga-Cl im Bereich  $\text{GaCl}_2$ - $\text{GaCl}_3$ . Ihre Ergebnisse belegen die Existenz der Verbindungen  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$  und einer dimorphen Substanz mit der Zusammensetzung  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ . Weitere Untersuchungen im System Ga-Cl wurden 1969 durch *Dumas*<sup>[4]</sup> durchgeführt. 1990 konnten weiterhin die Elementarzellenparameter der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  bestimmt werden.<sup>[5]</sup> Die Betrachtung dieser Elementarzellenparameter legt eine Isotypie zu  $\text{GaAlCl}_4$  nahe.<sup>[5]</sup> Ebenfalls 1990 gelang es *Frank*<sup>[6]</sup>, die Kristallstruktur von  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$  aufzuklären. Dieser Feststoff besteht aus  $\text{Ga}^+$ -Kationen und  $\text{Ga}_2\text{Cl}_7^-$ -Anionen. In den Anionen sind zwei  $\text{GaCl}_3$ -Fragmente über verbrückende Chloridoliganden zum zweikernigen Anion verknüpft.<sup>[6]</sup> Die Verbindung kristallisiert isotyp zu den Verbindungen  $\text{InGa}_2\text{Cl}_7$ <sup>[7]</sup> und  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$ <sup>[8]</sup>. Schließlich konnte 2004 die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{GaCl}_3$  eindeutig aufgeklärt werden.<sup>[9]</sup>

Untersuchungen im System Ga- $\text{GaBr}_3$  wurden durch *Potier*<sup>[10]</sup> beschrieben. Das darauf beruhende Phasendiagramm beschreibt die Existenz der Verbindungen  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Br}_3$ , einer dimorphen Substanz der Zusammensetzung  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und als weitere Phase  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ .<sup>[11]</sup> Anionen vom Typ  $\text{Ga}_2\text{Br}_7^-$  konnten bereits im Jahre 1973 mittels schwingungsspektroskopischer Verfahren an  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  untersucht werden.<sup>[12,13]</sup> Weitere Untersuchungen zum Phasenbestand und den Phasenreaktionen dieses Systems wurden durch *Frank* durchgeführt (siehe Abbildung 1).<sup>[11]</sup> Weiterhin gelang es 1985 *Hönle*, *Gerlach* und *Weppner*<sup>[14]</sup> die Kristallstruktur von  $\text{Ga}_2\text{Br}_3$  an Einkristallen aufzuklären. Ein charakteristisches Strukturmerkmal dieser Verbindung sind ekliptisch konfigurierte  $[\text{Ga}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Anionen, die von zwei  $\text{Ga}^+$ -Kationen umgeben sind.<sup>[14]</sup> Die Kristallstrukturen von  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  wurden von *Hönle et al.*<sup>[15]</sup> bzw. *Schmidbaur et al.*<sup>[16]</sup> aufgeklärt.  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  lassen sich auch als  $\text{Ga}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Br}_4]$  formulieren. Auch diese Strukturen enthalten ein  $\text{Ga}^+$ -Kation, das von einem  $[\text{GaBr}_4]^-$ -Tetraeder koordiniert wird.  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  ist isotyp zu  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ .<sup>[15,16]</sup> Schließlich wurde 2004 die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{GaBr}_3$  bestimmt.<sup>[9]</sup>

## 1. Einleitung

*Potier*<sup>[17]</sup> bestätigte 1977 mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Untersuchungen die Existenz von  $\text{Ga}_3\text{Br}_{10}^-$ -Anionen in den Kristallstrukturen von  $\text{CsGa}_3\text{Br}_{10}$  und  $\text{RbGa}_3\text{Br}_{10}$ .

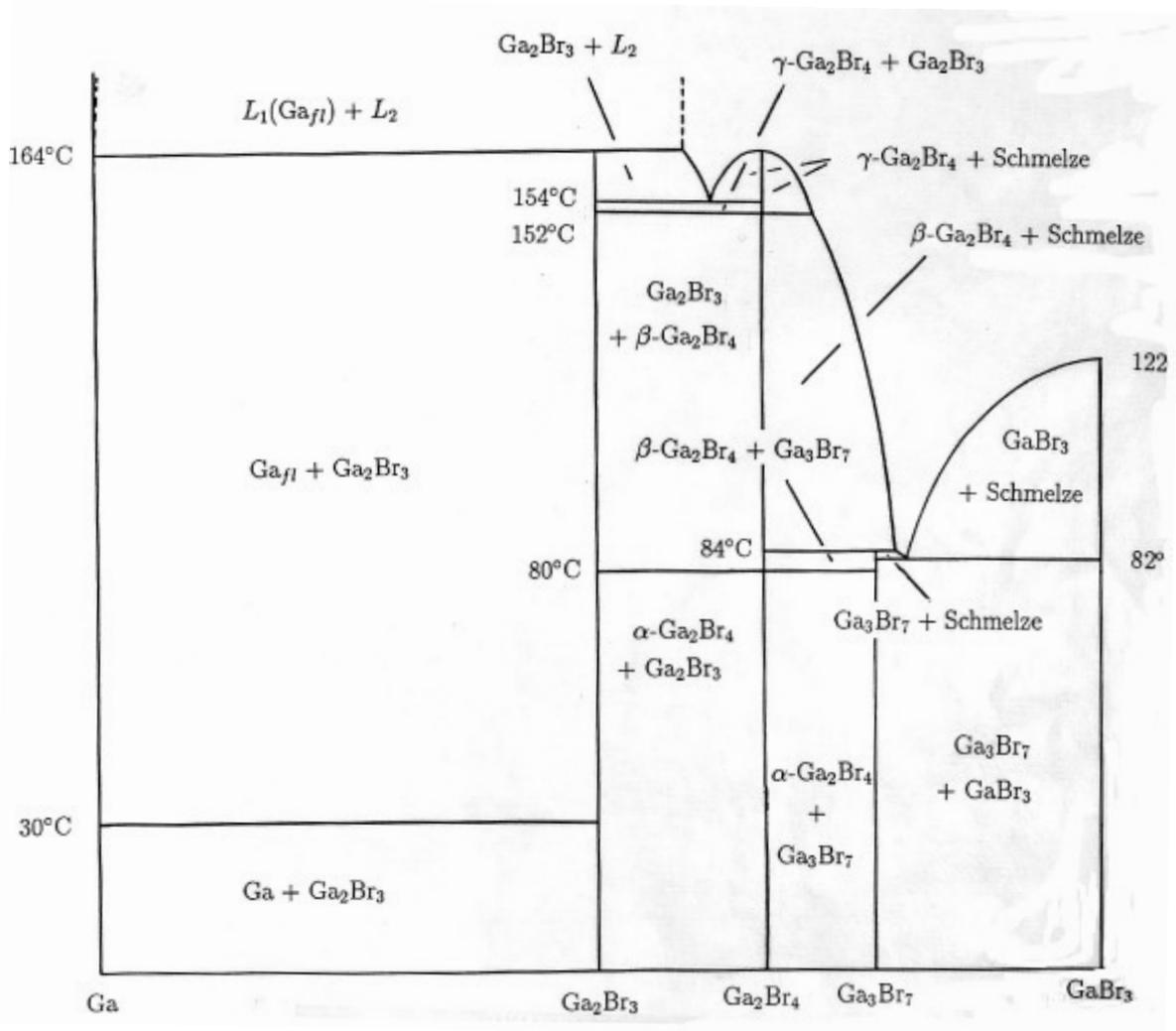


Abbildung 1: Phasendiagramm des Systems Ga-GaBr<sub>3</sub> (Abbildung aus <sup>[14]</sup>).

Thermoanalytische Untersuchungen des Systems Ga-I im Bereich von GaI bis GaI<sub>3</sub> wurden von *Corbett*<sup>[18]</sup> durchgeführt. Weitere Untersuchungen durch *Chadwick* deuteten auf die Existenz der Verbindungen Ga<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub> und Ga<sub>3</sub>I<sub>5</sub> hin (siehe Abbildung 2).<sup>[19]</sup> Lediglich die Kristallstrukturen der Verbindungen Ga<sub>2</sub>I<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub> konnten bisher aufgeklärt werden.<sup>[20]</sup> Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub> ist isotyp zu  $\beta\text{-Ga}_2\text{Br}_4$ .<sup>[21]</sup> Hinweise zur Existenz von Ga<sub>3</sub>I<sub>5</sub> geben ramanspektroskopische Untersuchungen von *Waterworth* und *Worrall*.<sup>[21]</sup> Des Weiteren

## 1. Einleitung

gelang *Schnöckel* die Synthese und strukturelle Aufklärung der donorstabilisierten Spezies  $\text{Ga}_3\text{I}_5 \cdot 3 \text{PET}_3$ .<sup>[22]</sup>

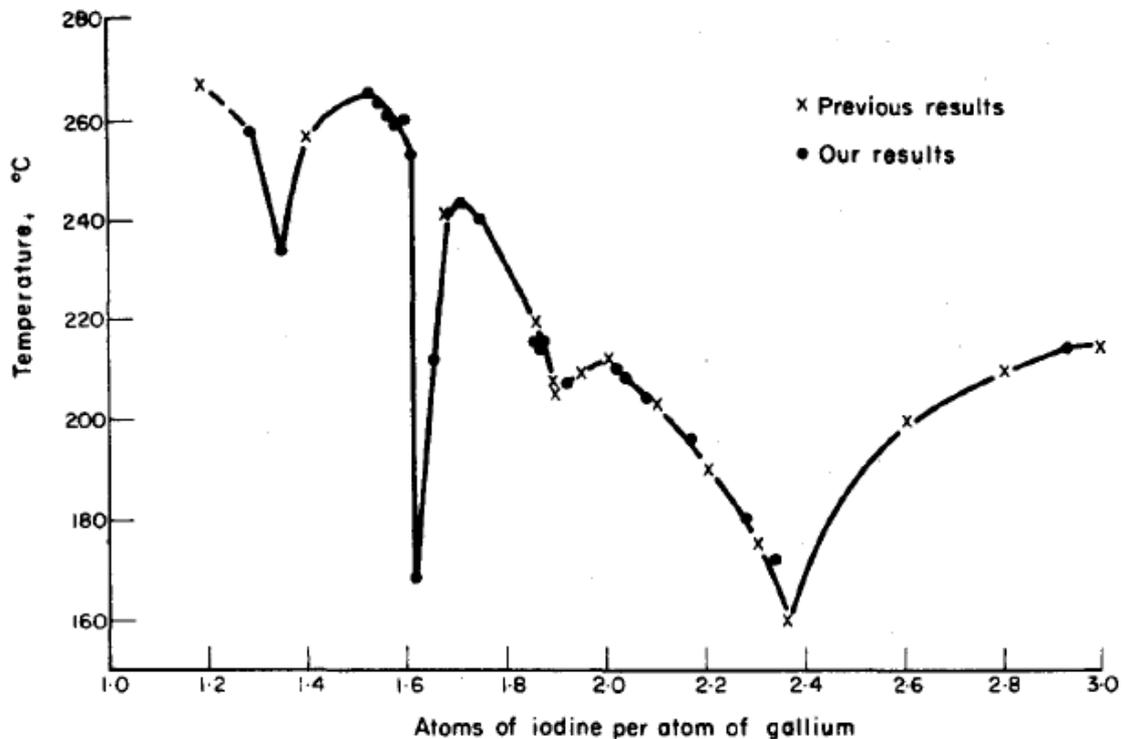


Abbildung 2: Liquiduskurve des Systems Ga-I nach *Chadwick* (Abbildung aus <sup>[19]</sup>).

*Clark*<sup>[23]</sup> führte 1958 Phasenuntersuchungen im System In-Cl durch, welche 1966 durch *Chadwick*<sup>[19]</sup> vertieft wurden (siehe Abbildung 3). Diese Untersuchungen bestätigten, dass neben  $\text{InCl}_3$  eine kontrovers diskutierte Verbindung der Zusammensetzung „ $\text{InCl}_2$ “ existiert.  $\text{InCl}_2$  wurde neben  $\text{InI}_2$  1975 von *Freeland* und *Tuck* synthetisiert und charakterisiert.<sup>[24]</sup>

## 1. Einleitung

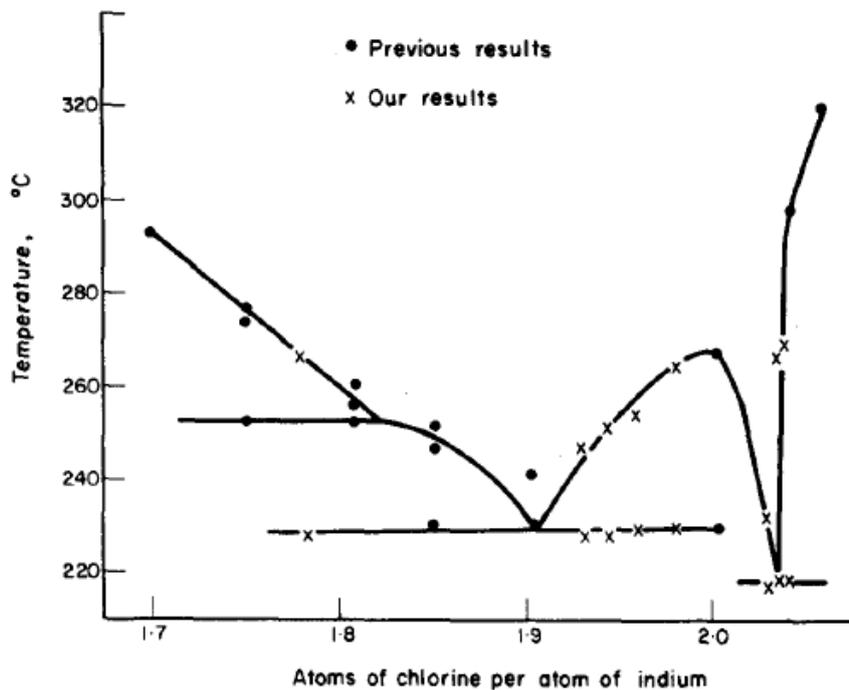


Abbildung 3: Phasendiagramm des Systems In-Cl im Bereich von  $\text{InCl}_{1.7}$ - $\text{InCl}_{2.1}$  nach Chadwick (Abbildung aus [19])

Walter *et al.*<sup>[25]</sup> veröffentlichte 1960 das Phasendiagramm des Systems  $\text{InBr}$ - $\text{InBr}_3$  (siehe Abbildung 4) mit dem Phasenbestand  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Br}_4$ ,  $\text{In}_4\text{Br}_7$  sowie  $\text{In}_2\text{Br}_3$ . Die Bildung von  $\text{In}_2\text{Br}_4$  wurde von Freeland und Tuck<sup>[24]</sup> durch raman-spektroskopische Untersuchungen bestätigt. Die Kristallstruktur von  $\text{In}_2\text{Br}_4$  wurde 1987 durch Beck aufgeklärt.<sup>[26]</sup>

Zusätzlich zu den binären, reduzierten Verbindungen der 13. Gruppe sind ternäre und reduzierte Verbindungen der Zusammensetzung  $M^1M^2X_4$  ( $M^1 = \text{Ga, Tl, Li, Na, K, Cs, In, NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}$ ;  $M^2 = \text{Al, Ga, In, Tl}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) bekannt. Zahlreiche Verbindungen dieses Typs wurden synthetisiert und strukturchemisch aufgeklärt.<sup>[27-38]</sup> Dazu zählen beispielsweise die Verbindungen  $\text{GaAlCl}_4$ <sup>[39]</sup>,  $\text{GaAlBr}_4$ <sup>[40]</sup>,  $\text{TlAlCl}_4$ <sup>[41,42]</sup>,  $\text{TlAlBr}_4$ <sup>[42]</sup>,  $\text{TlAlI}_4$ <sup>[42]</sup>,  $\text{TlGaCl}_4$ <sup>[41]</sup>,  $\text{TlGaBr}_4$ <sup>[41,42]</sup>,  $\text{InGaBr}_4$ <sup>[40]</sup>,  $\text{NH}_4\text{InI}_4$ <sup>[43]</sup>,  $\text{RbTlI}_4$ <sup>[44]</sup>. Bezüglich  $\text{GaAlCl}_4$  gibt es Hinweise auf einen dimorphen Charakter dieser Substanz.<sup>[5]</sup> Die Verbindungen des Typs  $M^1M^2X_4$  entsprechen im Aufbau dem gemischtvalenten  $\text{Ga}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ . Auch die Kristallstrukturen der Verbindungen des Typs  $M^1M^2_2X_7$  ( $M^1 = \text{Tl, K, In, NH}_4^+$  und  $M^2 = \text{Bi, Ga, Y, Al}$ ;  $X = \text{Cl, Br}$ ) sind bekannt. Beispiele sind die Verbindungen  $\text{TlBi}_2\text{Cl}_7$ <sup>[45]</sup>,  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$ <sup>[8]</sup>,  $\text{InY}_2\text{Cl}_7$ <sup>[46]</sup>,  $\text{KAl}_2\text{Br}_7$ <sup>[47]</sup>,  $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{Br}_7$ <sup>[48]</sup> und  $\text{InGa}_2\text{Cl}_7$ <sup>[7]</sup>. Diese enthalten entsprechend  $\text{Ga}[\text{Ga}^{\text{III}}_2\text{Cl}_7]$  neben den einwertigen Kationen einwertige Anionen.

1. Einleitung

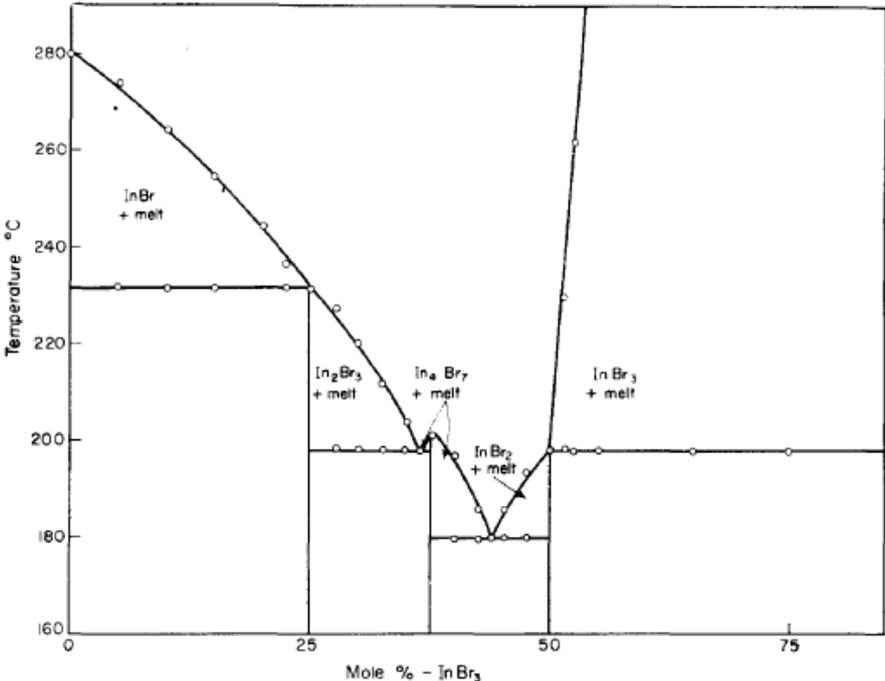


Abbildung 4: Phasendiagramm des Systems InBr-InBr<sub>3</sub> nach Walter (Abbildung aus [25]).

## 1. Einleitung

### 1.2. $\pi$ -Arenkomplexe der 13. Gruppe

In den 1980er und 1990er Jahren wurden zahlreiche Aren-Addukte von Verbindungen des Typs Aren- $M^I M^II X_4$  ( $M^I$  = einwertiges Metall der 13. Gruppe,  $M^II$  = dreiwertiges Metall der 13. Gruppe,  $X = Cl, Br$ ) synthetisiert und charakterisiert. Dabei weisen alle Verbindungen dieses Typs ein anorganisches Grundgerüst aus einem Tetrahalogenidometallat-Anion und einem einfach positiv geladenen Metall-Kation auf, an welches ein oder mehrere Aren-Moleküle koordiniert sind. Diese Koordination lässt sich als Donor/Akzeptor-Wechselwirkung beschreiben. Folglich wird das LUMO des niedervalenten Kations durch die Elektronen des Aren-HOMOs aufgefüllt.<sup>[49][50]</sup> Diese Systeme lassen sich als quasibinär und quasiternär beschreiben.

Beispiele für quasibinäre Systeme vom Typ Aren- $Ga_2X_4$  ( $X = Cl, Br$ ), die synthetisiert und strukturell aufgeklärt wurden, sind die Verbindungen  $[(C_6H_6)_2Ga][GaBr_4] \cdot 1,5 (C_6H_6)^{[51]}$ ,  $[(1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3)_2Ga][GaCl_4]^{[52]}$ ,  $[((CH_3)_6C_6)Ga][GaX_4]^{[53,54]}$ ,  $[[[3.3]Paracyclophan)Ga][GaBr_4]^{[55]}$  u.v.m.<sup>[56,57,49,58–60]</sup>. Hinweise gibt es auch auf die Existenz der Verbindung  $Ga[Ga^{III}Br_4] \cdot 3(C_6H_6)^{[61]}$ . Von den höheren Homologen der dreizehnten Gruppe sind lediglich Aren- $In_2Br_4$ -Addukte strukturell aufgeklärt worden.<sup>[62]</sup>

Von quasiternären Systemen sind lediglich die Strukturen der Verbindungen  $[1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3)_2Ti][MCl_4]$  ( $M = Al, Ga$ )<sup>[63]</sup>,  $[(1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3)_2Ti][AlCl_4]^{[64]}$ ,  $[[[1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3)_2Ti][GaBr_4]_4]^{[65]}$  und  $[[[2.2]Paracyclophan)Ti][GaCl_4]^{[66]}$  bekannt. Weiterhin belegen NMR-Untersuchungen die Existenz von Verbindungen in Systemen des Typs Aren- $GaAlCl_4$ <sup>[67]</sup>. Im Allgemeinen fällt auf, dass bisher lediglich eine Verbindung mit iodhaltigen Anionen synthetisiert wurde. Dies ist  $[(C_6D_6)In][[(CH_3)_3Si)_3ClInI_3]^{[68]}$ . Neben den zuvor beschriebenen klassischen Hauptgruppen- $\pi$ -Komplexen (im folgenden HG- $\pi$ -Komplexe), welche ein relativ stark basisches Aren sowie ein relativ stark koordinierendes Anion beinhalten, gelang es ebenso niedervalente  $\pi$ -Komplexe der 13. Gruppe mit schwach basischen Arenen und schwach koordinierenden Anionen zu synthetisieren.<sup>[69–71]</sup> Als Beispiel sei die Verbindung  $[(C_6H_5F)_{2,5}Ga][Al(OCF_3)_4]^{[72]}$  genannt. Derivate dieser Verbindungsklasse werden als Initiator zur Synthese von Polyisobutylen genutzt.<sup>[73,74]</sup> Es sei erwähnt, dass zusätzlich zu den bisher diskutierten  $\pi$ -Komplexen der 13. Gruppe auch  $\pi$ -Komplexe anderer Hauptgruppenelemente bekannt sind. So ist hier vor allem der sehr bekannte *Menshutkin*-Komplex zu nennen, welcher durch *Hulme*<sup>[75]</sup> strukturchemisch aufgeklärt werden konnte. *Menshutkin* selbst berichtete über thermoanalytische Untersuchungen von Antimonhalogenid/Aren-Gemischen.<sup>[76–84]</sup> Auch zahlreiche  $\pi$ -Komplexe der 14. Gruppe konnten synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden.<sup>[85–88]</sup> Als Beispiele seien die Verbindungen  $[(1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3)SnCl][AlCl_4]^{[89,90]}$  und

## 1. Einleitung

$[(\text{CH}_3)_6\text{C}]\text{GeCl}][\text{AlCl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>[91]</sup> erwähnt. Die Synthese eines Germanium(II)-Komplexes ist wegen der Neigung von  $\text{Ge}^{\text{II}}\text{Cl}_2$  zur Disproportionierung besonders schwierig. Dieses Problem kann durch die Verwendung eines Dioxan-Adduktes gelöst werden, das eine deutlich höhere Stabilität aufweist.

## 2. Problemstellung

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit lassen sich drei Teilgebieten zuordnen:

- i) Untersuchungen zum Dimorphismus von  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$
- ii) Ergänzende Untersuchungen zum System Ga-Br
- iii) Untersuchungen an Aren-Addukten reduzierter, quasiternärer Halogenverbindungen der 13. Gruppe

Im Folgenden seien die Fragestellungen näher erläutert.

Bezüglich Punkt i) soll die Kristallstruktur der Verbindung  $\beta\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$  aufgeklärt werden, um im Detail Strukturbeziehungen zu ähnlichen Verbindungen herstellen zu können. Bisher sind nur Elementarzellenabmessungen berichtet worden.

Ziel der Untersuchungen zu ii) ist eine weiterführende Beschreibung der Phasenumwandlung von  $\alpha\text{-Ga}_2\text{Br}_4$  zu  $\beta\text{-Ga}_2\text{Br}_4$  als auch der peritektischen Reaktion von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ . Insbesondere soll die Kristallstruktur von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  untersucht werden, um diese mit der Struktur von  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  zu vergleichen. Daher ist letztere Verbindung ebenso zu synthetisieren und die Kristallstruktur aufzuklären.

Punkt iii) beinhaltet die Synthese und Charakterisierung von Verbindungen der allgemeinen Formel  $[(\text{Aren})_n\text{Ga}][\text{AlX}_4]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Mit Hilfe dieser Informationen soll der Einfluss des Anions auf die  $\text{Ga}^+$ —Aren-Wechselwirkung diskutiert werden.

### 3. Eigene Ergebnisse

## 3. Ergebnisse

### 3.1. Die Kristallstruktur von $\beta$ -Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (1)

Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> kann durch die Reaktion von Gallium mit GaCl<sub>3</sub> in der Schmelze dargestellt werden.<sup>[2]</sup>



Durch den Vergleich mit einem simulierten Pulverdiffraktogramm von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> wird klar, dass dieses nahezu phasenrein vorliegt. In der Literatur wird bei thermoanalytischen

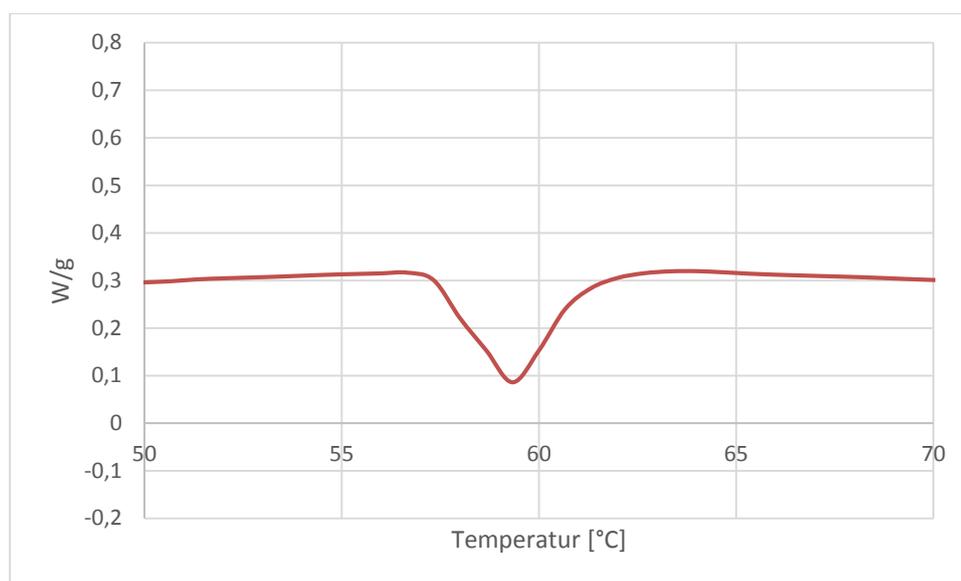


Abbildung 5: Erste Aufheizkurve in einem Bereich zwischen 50 – 70 °C.

Untersuchungen ein endothermer Effekt bei ca. 56 °C beobachtet, welcher der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung zugeordnet wird. Zur Überprüfung der Phasenumwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$  wurde daher die Probe in einer DSC gemessen. Obwohl Galliumchloride mit Aluminium bei höherer Temperatur reagieren, wurde ein Al-Tiegel mit kaltverschweißtem Deckel verwendet. Die Aufheizkurve im Bereich von 50 °C – 70 °C ist in Abbildung 5 gezeigt. Beim 1. Aufheizen tritt ein endothermer Effekt mit  $T_0 = 59 \text{ }^\circ\text{C}$  auf. Dieser Effekt kann der Phasenumwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$  zugeordnet werden. Wie erwähnt reagiert die Probe oberhalb von 80 °C mit dem Al-Tiegel in einer exothermen Reaktion. In der Abkühlkurve ist ein exothermer Effekt bei ca. 45 °C zu beobachten, welcher der  $\beta$ - $\alpha$ -Umwandlung zuzuordnen ist. Nach dem Abkühlen ist die Bildung von elementarem Gallium durch Reaktion mit dem Tiegelmaterial an einem endothermen Peak bei  $T_0 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten. Zur Strukturaufklärung von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> wurde daher ein Pulverdiffraktogramm bei ca. 80 °C in einer Glaskapillare gemessen. Ein Vergleich der Messung bei 80 °C mit der Messung bei Raumtemperatur zeige Abbildung 6 in

### 3. Eigene Ergebnisse

einem Bereich von  $5 - 65^\circ 2\theta$ . Zur Klärung der Kristallstruktur wurde zunächst die Elementarzellenabmessung nach der *Trial-and-Error*-Methode (Programm NTreor<sup>[92]</sup> in der Programmsuite EXPO2014<sup>[93]</sup>) bestimmt. Gefunden wurde eine monokline Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a = 9,3162 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,2365 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2043 \text{ \AA}$  und  $\beta = 93,450^\circ$ . Diese ist in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur veröffentlichten Gitterparametern<sup>[5]</sup> (nach Zelltransformation  $a = 7,215(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,274(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,321(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,43(2)^\circ$ ).

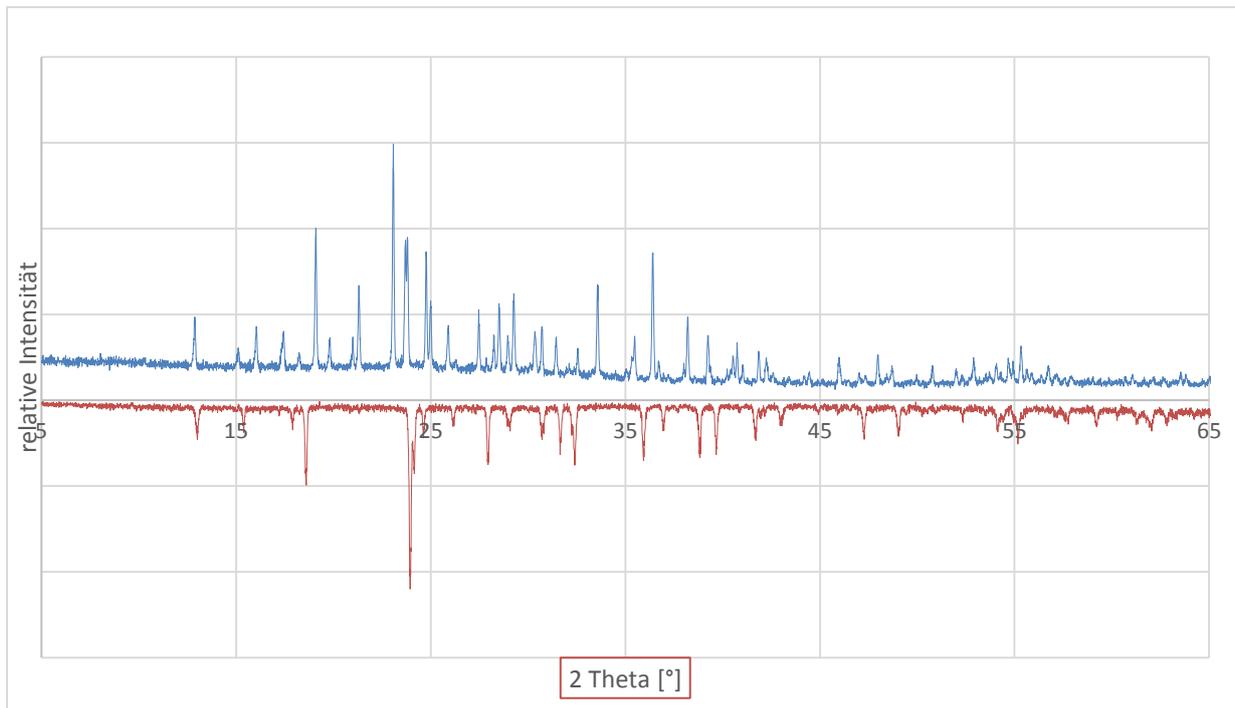
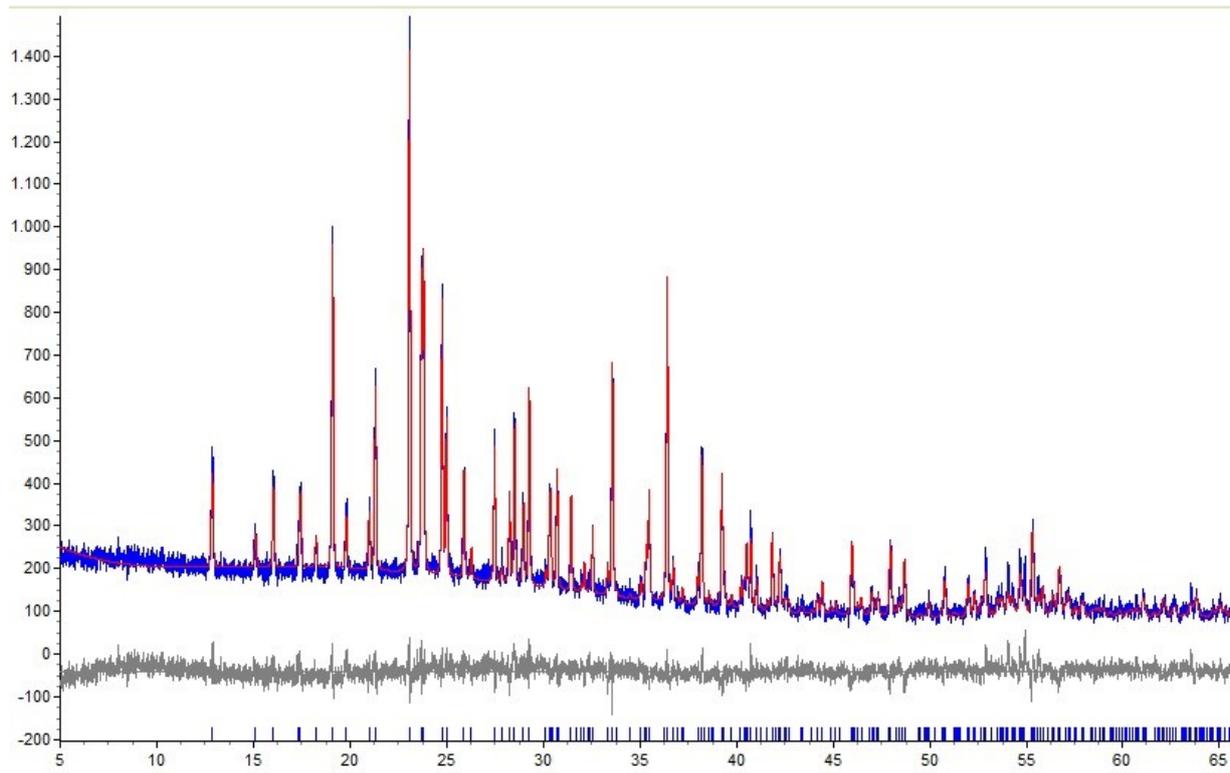


Abbildung 6: Pulverdiffraktogramm von Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bei 80°C (blau) und Raumtemperatur (rot). Es wurde ein Bereich von  $5 - 65^\circ 2\theta$  gewählt. Die vollständige Messung wurde bis  $100^\circ 2\theta$  durchgeführt.

### 3. Eigene Ergebnisse



**Abbildung 7:** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung : rot: simuliertes Diffraktogramm aus dem Modell, blau = gemessenes Diffraktogramm, grau = Differenzkurve. Zur Darstellung wurde ein Bereich von  $5 - 65^\circ 2\theta$  gewählt. Die Verfeinerung wurde jedoch in einem Bereich von  $5 - 100^\circ 2\theta$  durchgeführt.

Ausgehend von einem auf direkten Methoden basierenden Strukturmodell, wurde freihändig ein Tetrachloridogallat-Tetraeder und ein  $\text{Ga}^+$ -Kation in die Elementarzelle eingefügt und mittels „Simulated Annealing“ so lange verfeinert, bis eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Diffraktogramm erhalten wurde. Dieses Modell wurde anschließend mit Hilfe des Programmes TOPAS<sup>[94]</sup> mit der Rietveld-Methode verfeinert. Die Differenzkurve und die berechnete Kurve sind in Abbildung 7 dargestellt. Auf Grund der guten Übereinstimmung und des chemisch sinnvollen Modells ist davon auszugehen, dass die Struktur erfolgreich gelöst werden konnte.

In einer asymmetrischen Einheit befindet sich ein Tetrachlorogallat-Tetraeder und ein Gallium<sup>+</sup>-Kation (siehe Abbildung 8).

### 3. Eigene Ergebnisse

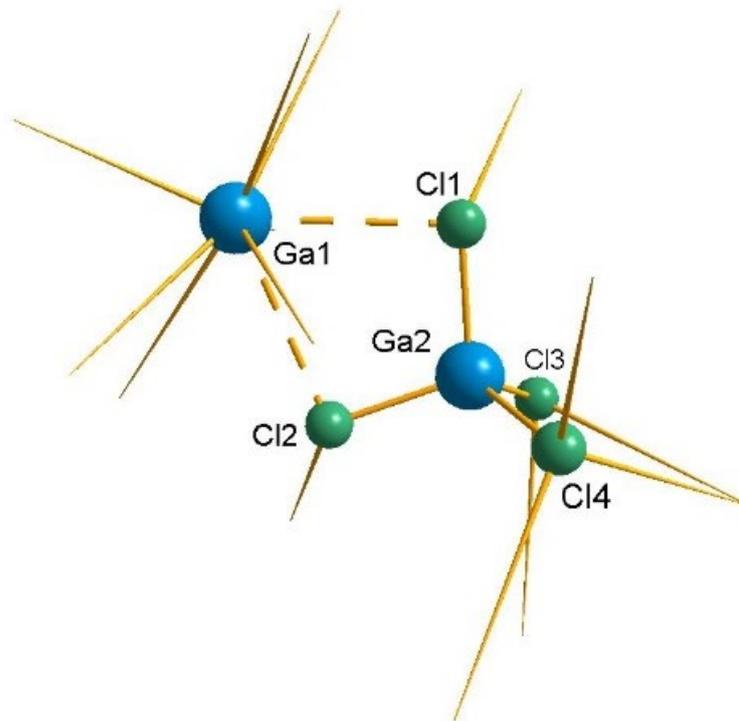


Abbildung 8: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 1.

Erweitert man eine asymmetrische Einheit, so bildet das Ga1-Kation neun Chlor-Kontakte zu sieben  $\text{GaCl}_4^-$ -Tetraedern aus, wobei zwei Tetrachloridogallat-Tetraeder chelatisierend fungieren (Gallium—Chlor-Abstände 3,135 Å – 3,832 Å).

Durch diese Koordination wird im Festkörper ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet. Die  $\text{GaCl}_4^-$ -Tetraeder liegen alternierend um  $180^\circ$  rotiert vor (siehe Abbildung 9), wodurch sich jeweils Lücken zwischen zwei Tetraedern ergeben, über welche die Gallium<sup>+</sup>-Ionen eingelagert sind (siehe Abbildung 9). Vergleicht man die Kristallstrukturen von  $\alpha\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$  mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$ , sind einige Unterschiede feststellbar. Zum einen wird die Zahl der  $\text{Ga}^+$ —Chlor-Kontakte von acht auf neun erhöht, wobei der mittlere Gallium—Chlor-Abstand leicht vergrößert wird ( $\alpha\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$ : 3,18 Å,  $\beta\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$ : 3,38 Å). Teilt man die in Abbildung 9 dargestellte Elementarzelle im Gedankenexperiment in zwei Hälften, so verläuft die Trennungslinie parallel zu der kristallographischen *b*-Achse bei  $1/2 c$ . Vergleicht man diese Teilabschnitte der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form, stellt man fest, dass diese in der  $\beta$ -Modifikation gegeneinander verschoben vorliegen. Dadurch ergibt sich insgesamt - wie im unteren Teil von Abbildung 9 ersichtlich wird - ein allgemein unsymmetrisches Bild. Dadurch wird die in der Tieftemperaturmodifikation bestehende orthorhombische Symmetrie in eine monokline Symmetrie verringert.

### 3. Eigene Ergebnisse

Weiterhin kann die in der Einleitung vermutete Isotypie von **1** zu  $\text{GaAlCl}_4$  (RG =  $P2_1/n$ ,  $a = 7,164(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,179(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,267(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 93,21(1)^\circ$ )<sup>[39]</sup> verifiziert werden. Daher bilden beide Verbindungen neun Gallium-Chlor-Kontakte aus, wobei  $\bar{d}(\text{Ga—Cl})$  in **1** mit  $3,38 \text{ \AA}$  unsignifikant elongiert wird ( $\bar{d}(\text{Ga—Cl})$  in  $\text{GaAlCl}_4 = 3,36 \text{ \AA}$ )<sup>[39]</sup>.

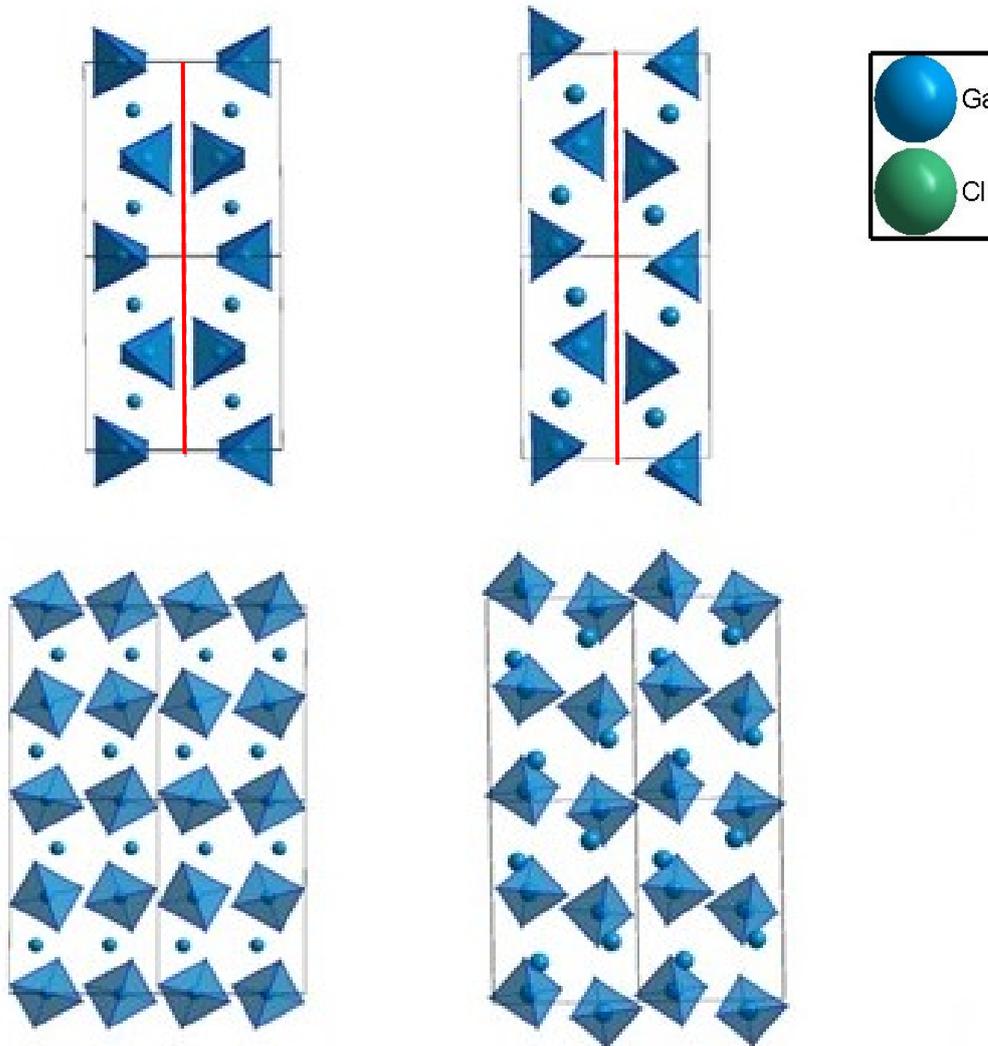


Abbildung 9: Ausschnitt der Kristallstruktur von  $\alpha\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$  (links) bzw.  $\beta\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$  (rechts). Die roten Linien zeigen die im Gedankenexperiment geteilte Zelle bei  $\frac{1}{2}c$  an.

### 3. Eigene Ergebnisse

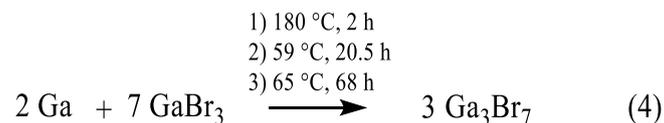
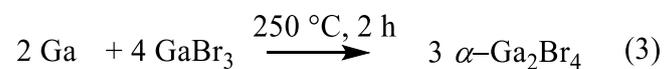
Tabelle 1: Kristallographische Informationen von 1.

Formel	$\text{Ga}_2\text{Cl}_4$
Molare Masse	281,2580 g/mol
Temperatur	373 K
Wellenlänge	1,54056 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzellenparameter	$a = 7,2010 (1) \text{ Å}$ $b = 10,2321 (1) \text{ Å}$ $c = 9,3118(1) \text{ Å}$ $\beta = 93,454 (1)^\circ$
Volumen	$684,86 \text{ Å}^3$
Z	4
Farbe, Form	Farblos, Pulver
Parameter / Messpunkte (bis $65^\circ 2\theta$ )	35 / 6001
Messbereich	5 bis $100^\circ 2\theta$
$R_p$	7,453
$R_{wp}$	9,083
$R_{exp}$	2,257

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.2.1. Untersuchungen zum Phasenverhältnis Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> – Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub>

Wie in der Einleitung erläutert, belegen bisherige Untersuchungen des Systems Ga-GaBr<sub>3</sub> die Verbindungen Ga<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, α- und β-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> sowie GaBr<sub>3</sub> als Phasenbestand. Während die Kristallstrukturen von Ga<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, α- und β-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> sowie GaBr<sub>3</sub> gut untersucht sind, gibt es für Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> keine Kristallstrukturdaten. Nach DTA-Untersuchungen sollte Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> bis ca. 84 °C stabil sein und sich dann in Schmelze und β-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> zersetzen. Letzteres beschreibt die peritektische Reaktion von Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> → L + β-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> ist nicht isotyp zu Ga<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>.<sup>[11]</sup> Für Phasenumwandlungen von α-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> zu β-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> wird von Corbett<sup>[95]</sup> eine Temperatur von ca. 90 °C angegeben. Hönlle berichtete von zwei nahe beieinanderliegenden thermischen Effekten im Bereich von 68 – 76 °C und 74 – 89 °C. Diese Autoren ordnen dem 1. thermischen Effekt der eutektischen Reaktion α-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> + GaBr<sub>3</sub> → L und dem 2. Effekt der α-β-Umwandlung zu. Diese Interpretation steht im Widerspruch zu der von Frank beschriebenen peritektischen Bildung von Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub>. Demnach sollte der 1. Effekt die α-β-Umwandlung beschreiben und der 2. Effekt die peritektische Reaktion. Zur Absicherung dieses Sachverhaltes werden aufbauend auf vorherigen Arbeiten<sup>[11][96]</sup> Untersuchungen zur Abfolge der beiden Effekte durchgeführt. Im Zuge dessen wurden α-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> und Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> nach (3) und (4) synthetisiert.



Daraufhin wurden beide Verbindungen zusammen homogenisiert, in kleinen Schritten in einem Ofen thermisch behandelt und nach jedem Temperaturschritt hinsichtlich einer Änderung des Reflexmusters untersucht. Dabei ist auffällig, dass sich bei 71,5 °C Veränderungen im Pulverdiffraktogramm ausmachen lassen. Wie in Abbildung 10 dargestellt wird, lassen sich den Reflexen auf Grund der absoluten Lage und relativen Intensitäten die Verbindungen Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> und β-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> zuordnen. Da keine Reflexe der Verbindung α-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> zugeordnet werden können und die Verbindungen Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub> und β-Ga<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> bei 71,5 °C nebeneinander vorliegen, ist darauf zu schließen, dass – wie in der Literatur beschrieben – zunächst die Modifikationsumwandlung und daraufhin die peritektische Reaktion durchlaufen wird.<sup>[11][96]</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

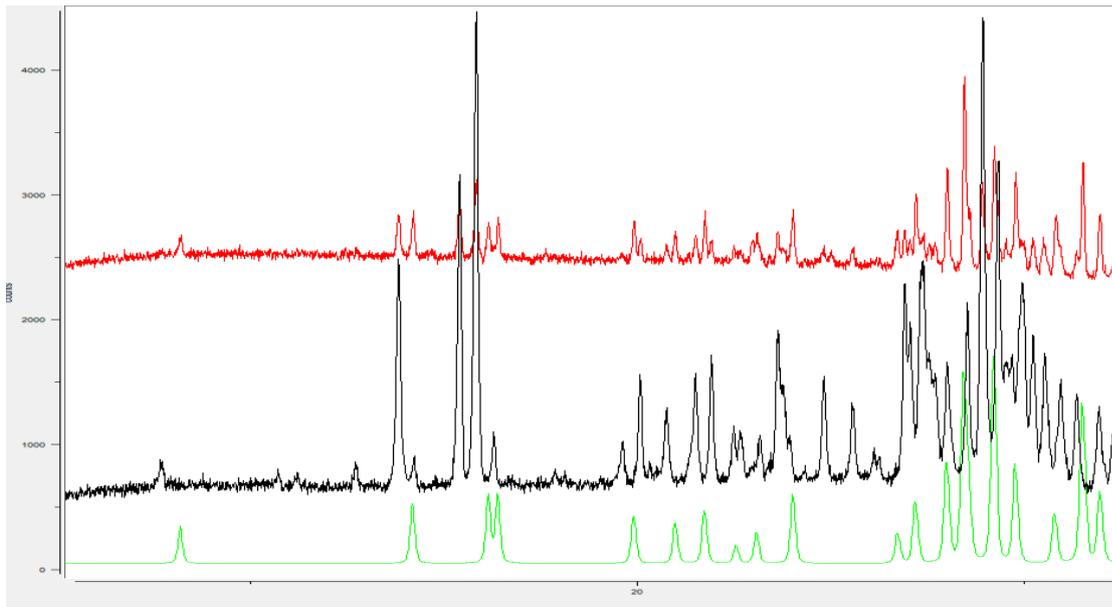


Abbildung 10: Pulverdiffraktogramm der Probenmischung von  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  nach der Temperierung auf  $71,5\text{ }^\circ\text{C}$  (rot), simuliertes Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  (grün)<sup>[15]</sup> sowie das Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  gemäß Gleichung 4 (schwarz). Zur Visualisierung wurde das Programm CMPR<sup>[97]</sup> verwendet.

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.2.2. Untersuchungen zur Struktur von $\text{Ga}_3\text{Br}_7$

Im Allgemeinen ist die Synthese von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  unterhalb seiner Zerfallstemperatur durch die Reaktion von  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und  $\text{GaBr}_3$  denkbar. Im Speziellen kann die Darstellung ebenso nach Reaktionsgleichung 4 durchgeführt werden.

Dabei ist zwingend darauf zu achten, dass die peritektische Temperatur nicht überschritten wird und – zwecks Maximierung der Reaktionsgeschwindigkeit – eine möglichst hohe Reaktionstemperatur gewählt wird.

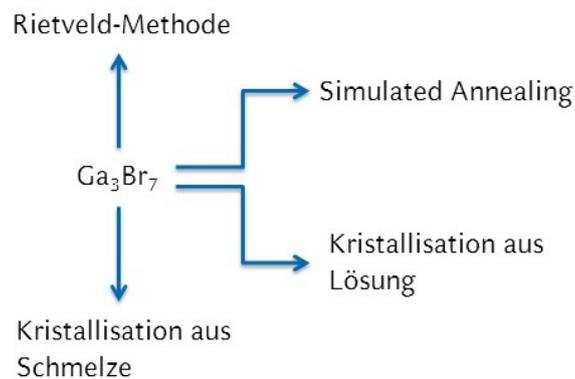


Abbildung 11: Möglichkeiten zur Kristallstrukturaufklärung der Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ .

Zur Kristallstrukturaufklärung für eine Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  stehen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl. So wäre es denkbar, Einkristalle durch Umkristallisation zu erhalten, wobei dieser Weg auf Grund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in Brombenzol zu keinem positiven Ergebnis geführt hat. Die Kristallisation aus der Schmelze ist auf Grund des inkongruenten Schmelzverhaltens lediglich durch die Kristallisation im primären Phasenfeld zu realisieren. Dieser Ansatz bietet auf Grund der geringen Größe dieses Feldes wenig Aussicht auf Erfolg.

Zwei weitere Methoden, welche zur Strukturaufklärung verwendet werden könnten sind das „Simulated Annealing“ und die direkten Methoden, wobei beide Methoden eine Strukturaufklärung aus polykristallinen Material ermöglichen. Dabei waren diese Methoden auf Grund des sehr komplexen Pulverdiffraktogrammes erfolglos.

Aus den oben genannten Gründen ist die Anpassung von Strukturparametern einer bekannten Verbindung an das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  durch die Rietveld-Methode am vielversprechendsten.

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.2.3. Die Kristallstruktur von $\text{KGa}_2\text{Br}_7$ (2)

Binäre, gemischtvalente Ga-Halogenide und ternäre Ga-Halogenide in denen das  $\text{Ga}^+$  durch  $\text{K}^+$  ersetzt werden sind oftmals isotyp. Beispiele sind  $\text{Ga}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  und  $\text{K}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ <sup>[5]</sup> oder  $\text{Ga}[\text{Ga}_2^{\text{III}}\text{Cl}_7]$  und  $\text{K}[\text{Ga}_2^{\text{III}}\text{Cl}_7]$ <sup>[6]</sup>. Dieser empirische Befund ist nicht einfach zu begründen. Erstens ist der effektive Ionenradius für  $\text{Ga}^+$  im Gegensatz zum Ionenradius von  $\text{K}^+$  nur unzureichend bestimmt und zweitens besitzt das  $\text{Ga}^+$ -Ion ein „einsames Elektronenpaar“ welches durchaus stereospezifische Wirksamkeit zeigen kann. In der Klasse der ternären Ga-Halogenide ist die Kristallstruktur von  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  bisher unbekannt. Da es sich im Laufe dieser Arbeit als äußerst schwierig erwies, die Kristallstruktur von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  zu bestimmen, wäre ein alternativer Ansatz, letztere Struktur mit Hilfe des „isomorphen Ersatzes“ aufzuklären. Die Voraussetzungen dazu wären erstens ein gut kristallisierendes Präparat von  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  zu synthetisieren, das eine Einkristallstrukturanalyse oder wenigstens die Bestimmung der Struktur aus Pulverdaten erlaubt und zweitens die Isotypie von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  zu  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$ .  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  wurde nach (5) dargestellt. Einzelheiten der Synthese werden im experimentellen Teil beschrieben. Entsprechend (5) löst sich in der Schmelze von  $\text{GaBr}_3$  bei 180 °C festes  $\text{KBr}$ . Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$ . Zur Erhöhung der Kristallinität wurde die Probe für 12 h bei 60 °C wärmebehandelt.

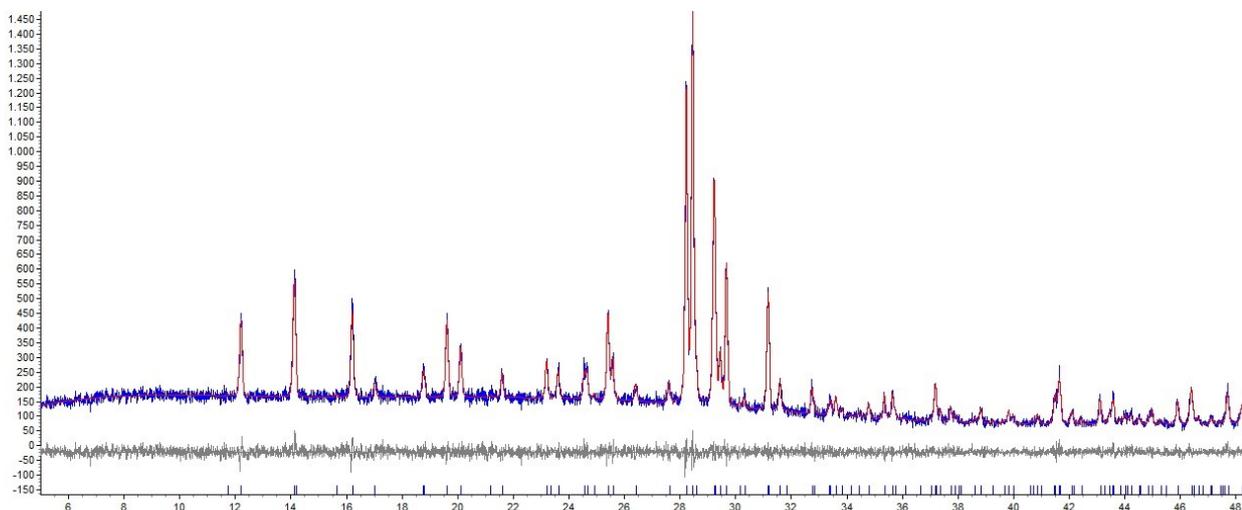
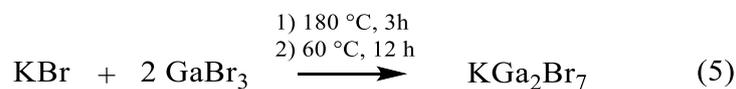


Abbildung 12: Verfeinertes Pulverdiffraktogramm der Verbindung  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$ , rot = simuliertes Pulverdiffraktogramm des Modelles, blau = Messung und grau = Differenzfunktion.

### 3. Eigene Ergebnisse

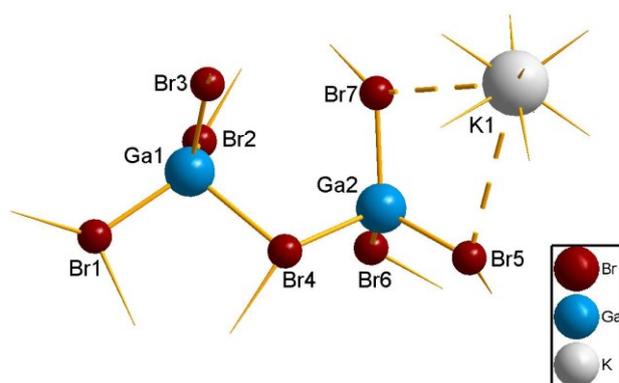


Abbildung 13: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 2.

Tabelle 2: Ergebnisse der ramanspektroskopischen Untersuchungen.

Linien der Probe [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\text{Ga}_2\text{Br}_7^{[91]}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
n.b.	18,4003
n.b.	23,3091
n.b.	35,6512
n.b.	51,9185
n.b.	52,6864
n.b.	57,2681
n.b.	72,0855
90 (s)	86,2896
	88,9799
	92,3236
103 (s)	100,717
	103,556
117 (m)	116,368
192 (vs)	188,57
	190,025
n.b.	228,582
240 (m)	248,592
295 (w)	306,286
306 (w)	310,385
n.b.	321,616
n.b.	323,033

n.b. = nicht beobachtet, vs = very strong  
s = strong, m = medium, w = weak

Zur Charakterisierung wurde die Verbindung pulverdiffraktometrisch und mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse der ramanspektroskopischen Untersuchung sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Raman-Shifts sind in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum des  $[\text{Ga}_2\text{Br}_7]^-$ -Anions.  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  sollte sich daher phasenrein nach (5) gebildet haben. Zur pulverdiffraktometrischen

Untersuchung wurde die Probe im Handschuhkasten verrieben und in eine Kapillare aus Lindemann-Glas auf einem Pulverdiffraktometer in Debye-Scherer-Geometrie vermessen. Abbildung 12 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm im Bereich von  $5^\circ$  bis  $50^\circ$   $2\theta$ . Auf Grund der guten Kristallinität – wohldefinierte, scharfe Braggreflexe – konnten die Gitterparameter mit der *Trial-and-Error*-Methode (NTreor<sup>[92]</sup> in der Programmsuite EXPO2014<sup>[93]</sup>) bestimmt werden.  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  kristallisiert orthorhombisch mit  $a = 12,478 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,433 \text{ \AA}$  und  $c = 11,313 \text{ \AA}$ . Entsprechend der Elementarzellausschnittung ist zu erwarten, dass  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  isotyp zu  $\text{KGa}_2\text{Cl}_7$ ,  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$ <sup>[6]</sup> und  $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{Br}_7$ <sup>[48]</sup> ist. Damit kann eine Isotypie zu  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  ausgeschlossen werden. Mit Hilfe eines Strukturmodells wurde die Struktur mittels der Rietveld-Methode (TOPAS<sup>[94]</sup>) verfeinert. Die Differenzkurve und das berechnete Pulverdiffraktogramm im Vergleich zu den Messdaten belegen die erfolgreiche Strukturverfeinerung.

### 3. Eigene Ergebnisse

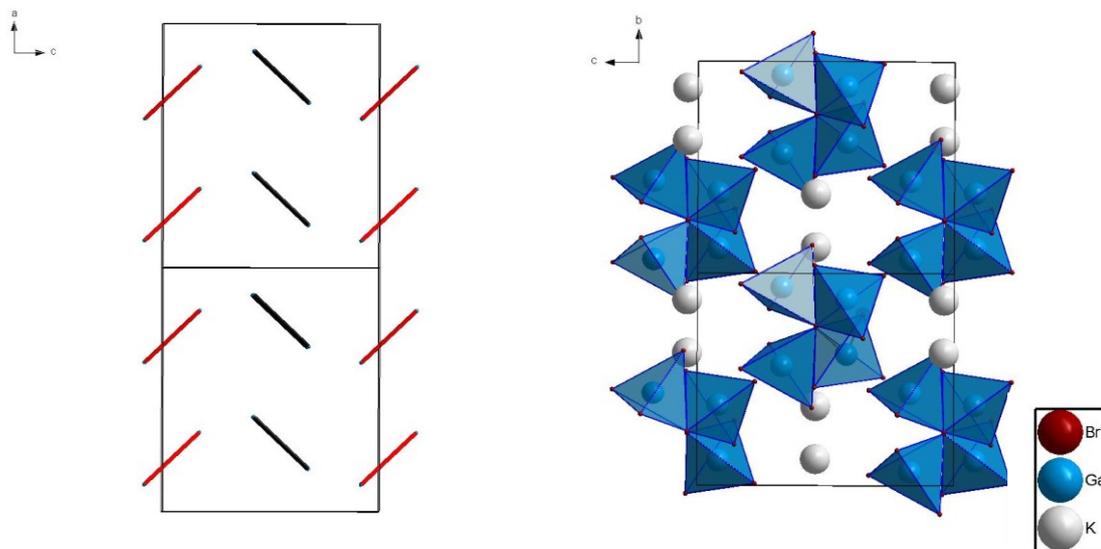


Abbildung 14: Elementarzelle von 2 entlang der kristallographischen *b*-Achse (links, die Stäbchen entsprechen der Ga-Ga-Verbindungsline) und der kristallographischen *a*-Achse (rechts).

2 kristallisiert in der Raumgruppe  $Pna2_1$  mit  $Z = 4$ . Damit besteht die asymmetrische Einheit aus einem  $[\text{Ga}_2\text{Br}_7]^-$ -Anion und einem  $\text{K}^+$ -Ion (siehe Abbildung 13). Das Anion besteht aus zwei  $\text{GaBr}_3$ -Fragmenten, welche durch ein weiteres Brom-Atom ( $\text{Br}_4$ ) miteinander verbrückt sind.

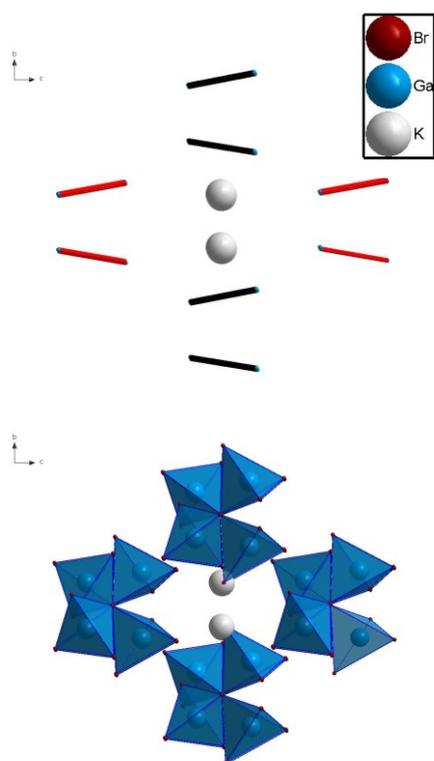


Abbildung 15: Anordnung der Anionen und Kationen entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Dabei liegen die  $\text{Br}-\text{Ga}-\text{Br}$ -Winkel zwischen  $100,24^\circ - 114,56^\circ$ , wobei die  $\text{Br}-\text{Ga}-\text{Br}$ -Winkel, welche  $\text{Br}_4$  miteinbeziehen, am spitzesten vorliegen. Die  $\text{Ga}-\text{Br}_4$ -Abstände sind im Vergleich zu den restlichen  $\text{Ga}-\text{Br}$ -Kontakten etwas länger ( $d_{\text{Ga}-\text{Br}} = 2,2716 \text{ \AA} - 2,3295 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Ga}-\text{Br}_4} = 2,4360 \text{ \AA} - 2,5130 \text{ \AA}$ ). Die oben genannten Unstetigkeiten sind jedoch durch die verbrückende Funktion des  $\text{Br}_4$ -Atoms zu erwarten.

Erweitert man die asymmetrische Einheit, so bildet das Kalium-Kation zehn Brom-Kontakte zu sechs Anionen aus, wobei vier dieser Anionen chelatisierend fungieren. Durch diese Koordination bildet sich im Festkörper ein dreidimensionales Netzwerk aus. Dabei bilden die Anionen entlang der kristallographischen *a*-Achse Kanäle, in welche sich die Kalium-Kationen einlagern (Abbildung 15). Vereinfacht man der Übersichtlichkeit halber das Modell und reduziert die

### 3. Eigene Ergebnisse

Anionen lediglich auf Stäbchen – wobei jedes Ende ein Gallium-Atom repräsentiert – wird klar, dass die  $\text{Ga}_2\text{Br}_7^-$ -Anionen alternierend nach rechts oben bzw. links oben angeordnet sind.

Tabelle 3: Kristallographische Informationen von 2.

Formel	$\text{KGa}_2\text{Br}_7$
Molare Masse	737,8720 g/mol
Temperatur	293 K
Wellenlänge	1,54056 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
Elementarzellenparameter	$a = 12,4779(3)$ Å $b = 9,4326(2)$ Å $c = 11,3130(3)$ Å
Volumen	1331,536 Å <sup>3</sup>
Z	4
Farbe, Form	Farblos, Pulver
Parameter / Messpunkte (bis 49° 2 Theta)	25 / 4400
Messbereich	5 bis 49 ° 2 Theta
$R_p$	5,999
$R_{wp}$	7,248
$R_{exp}$	2,142

### 3.3. $\pi$ -Arenkomplexe von Verbindungen des Typs $\text{GaAlX}_4$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

#### 3.3.1. Synthese und Charakterisierung der Verbindung $[(1,3\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ga}(1,4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ga}][\text{AlCl}_4]_2$ (**3**)

Zur Synthese von **3** wird  $\text{GaAlCl}_4$  entsprechend Reaktionsgleichung 6 umgesetzt. Dazu wird das Halogenid in einem Überschuss eines Gemisches aus ca. 80 % meta- und 20 % para-Xylol gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung eingeeengt, wobei sich nach einiger Zeit farblose, plättchenförmige Kristalle bilden. Die Titelverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Elementarzellenparametern  $a = 14,4087(6)$  Å,  $b = 23,1428(7)$  Å,  $c = 8,4678(4)$  Å und  $\beta = 91,934(3)$  °.



Eine asymmetrische Einheit besteht aus zwei  $[(\text{C}_8\text{H}_{10})\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$  Formeleinheiten, wodurch zwei kristallographisch unabhängige  $\text{Ga}^+$ -Kationen und zwei kristallographisch unabhängige Tetrachloridoaluminat-Tetraeder mit Al1 und Al2 im Zentrum vorliegen. Die Cl—Al—Cl-Winkel der Tetraeder liegen verzerrt zwischen  $106,87(15)^\circ$  und  $112,3(2)^\circ$  vor. Die Gallium—Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen  $2,949(12)$  Å –  $3,025(11)$  Å. Dabei koordiniert Ga1 an ein para-Xylol- und Ga2 an ein meta-Xylol-Molekül. Durch die Berücksichtigung der Gallium—*best-plane*- und Ga-Zentroid-Abstände ergibt sich eine *ring slippage* von  $0,126$  Å bzw.  $0,177$  Å. Diese beschreibt den Abstand zwischen dem Fußpunkt des Lotes vom koordinierenden Ion auf die *best-plane* des aromatischen Ringes und dessen Zentrums.

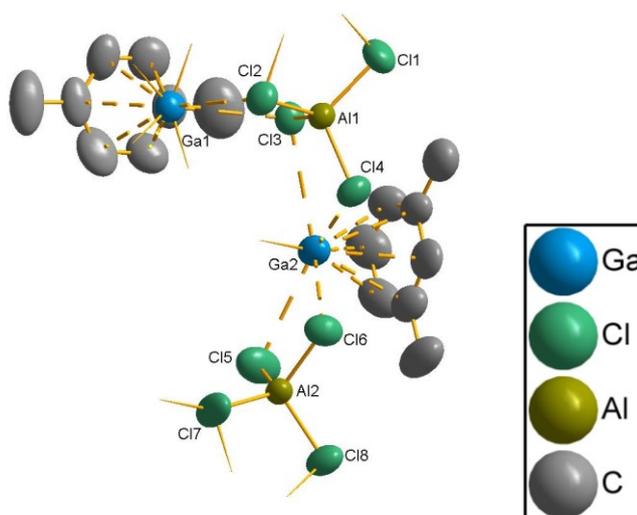


Abbildung 16: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **3**. Die Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

### 3. Eigene Ergebnisse

Dadurch ist von einer geringen Abweichung von einer optimalen  $\eta^6$ -Koordination auszugehen. Die Anionen bilden entlang der kristallographischen *a*-Achse eine alternierende Abfolge von Al1- und Al2-zentrierten Tetraedern aus. Diese werden durch  $\text{Ga}^+$ -Kationen verbrückt, wobei Ga1 sechs und Ga2 fünf Chlor-Kontakte zu je drei Tetrachloridoaluminat-Tetraedern ausbilden (siehe Abbildung 17). Die Ga—Cl-Abstände liegen zwischen 3,097(3) Å und 3,440(3) Å (siehe Tabelle 4). Durch diese Verknüpfung kann die topologische Anordnung als Doppelstränge isolierter  $\text{AlCl}_4^-$ -Tetraeder beschrieben werden, welche über  $[(\text{C}_8\text{H}_{10})\text{Ga}]^+$ -Kationen verbrückt sind. Die Koordination zu den meta- bzw. para-Xylol Molekülen führt zu einer Abschirmung des Anionen-Kationen-Stranges, wobei die Stränge untereinander lediglich *Van-der-Waals-Wechselwirkungen* ausbilden.

Im Festkörper ordnen sich die Stränge in Form einer hexagonalen Stabpackung an (siehe Abbildung 18). Erwartungsgemäß ist die Anzahl der Ga—Cl-Kontakte in der Aren-Verbindung geringer als im unsolvatisierten  $\text{GaAlCl}_4$ <sup>[39]</sup>, in der die  $\text{Ga}^+$ -Kationen Wechselwirkungen zu neun Chlor-Atomen ausbilden.

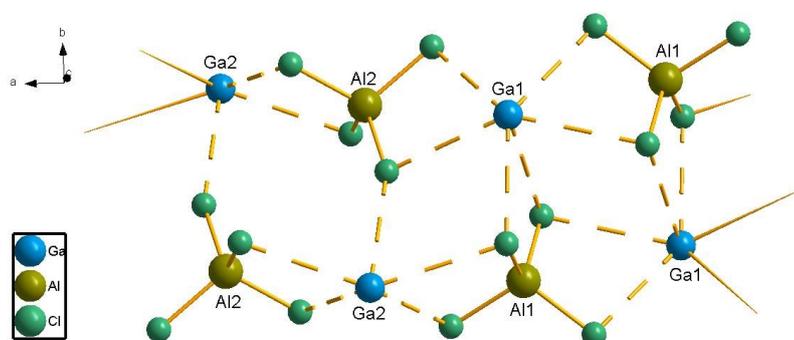


Abbildung 17: Strangbildung von 3 in Richtung der kristallographischen *a*-Achse.

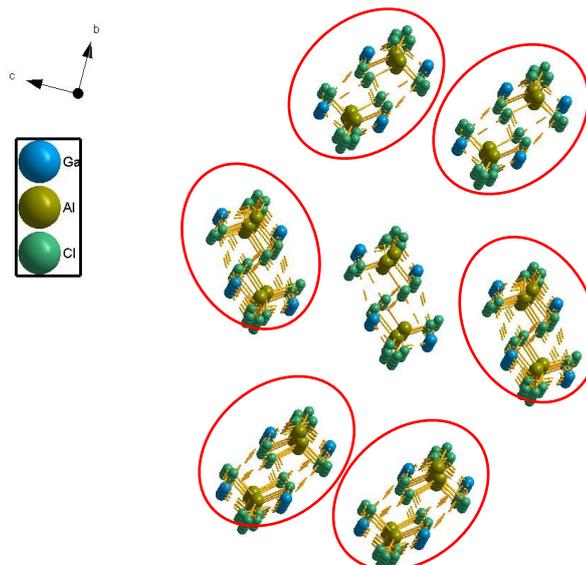


Abbildung 18: Hexagonale Anordnung der Stränge von 3 entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die organischen Fragmente sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

### 3. Eigene Ergebnisse

Folglich wird im Festkörper keine Ausbildung eines 3D-Netzwerkes, sondern lediglich eine Strangbildung entlang der kristallographischen *a*-Achse beobachtet.

Tabelle 4: Ausgewählte Gallium—Chlor-Abstände in Ångström.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Ga1	Cl3	3,238(3)
	Cl8'	3,241(3)
	Cl1''	3,292(3)
	Cl7'	3,315(3)
	Cl2	3,401(3)
Ga2	Cl2''	3,425(3)
	Cl6	3,097(3)
	Cl4	3,180(3)
	Cl7'	3,301(3)
	Cl3	3,440(3)
	Cl5	3,304(4)

' = 1-x, 1-y, 2-z, '' = -x, 1-y, 2-z

Tabelle 5: Gallium—Zentroid-Abstände und Gallium-*best-plane*-Abstände sowie die daraus resultierende *ring slippage*.

Atom 1	Bezugspunkt	Abstand [Å]	Ring slippage [Å]
Ga1	Zentroid	2,645	0,126
	Ebene	2,642	
Ga2	Zentroid	2,629	0,177
	Ebene	2,623	

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 6: Kristallographische Daten von 3.

Formel	$C_{16}H_{20}Al_2Cl_8Ga_2$
Molare Masse	689,32 g/mol
Temperatur	233(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzellenparameter	$a = 14,4087(6)$ Å $b = 23,1428(7)$ Å $c = 8,4678(4)$ Å $\beta = 91,934(3)^\circ$
Volumen	2822,0(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1,622 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2,733 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1360
Form, Kristallgröße	Plättchen, 0,5 x 0,35 x 0,04 mm <sup>3</sup>
Messbereich (Theta)	2,258 bis 26,499°
Indexing-Bereich	-17<=h<=18, -29<=k<=29, -10<=l<=10
Aufgenommene Reflexe	45281
Unabhängige Reflexe	5839 [ $R(\text{int}) = 0,1011$ ]
Vollständigkeit bis Theta = 26,499°	99,9 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Intensität / Restraints / Parameter	5839 / 0 / 280
Goodness-of-fit on $F^2$	1,203
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,1025$ , $wR_2 = 0,2113$
R-Werte (all data)	$R_1 = 0,1270$ , $wR_2 = 0,2260$
Restelektronendichte	1,097 und -0,613 e.Å <sup>-3</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

Um **3** weiter zu charakterisieren, wurde die Substanz ramanspektroskopisch und mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht.

Wie durch den Vergleich der berechneten bzw. gemessenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte deutlich wird, weichen diese stark voneinander ab. Dies lässt sich mit dem partiellen Verlust von Xylol während des Trocknungsprozesses erklären, da die Ga—Aren-Bindung auf Grund der geringen Basizität des Xylols sehr schwach ist.

Tabelle 7: Ergebnisse der quantitativen CH-Analyse von **3**.

$[(1,3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ga}(1,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ga}][\text{AlCl}_4]_2$	C [%]	H [%]
Gemessen	21,33	2,109
Berechnet	27,88	2,92

Die beobachteten Linien des Ramanspektrums stimmen jedoch weitestgehend mit den erwarteten Linien überein. So sind den Linien bei  $122\text{ cm}^{-1}$ ,  $180\text{ cm}^{-1}$ ,  $198\text{ cm}^{-1}$ ,  $352\text{ cm}^{-1}$  und  $496\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen des Tetrachloridoaluminat-Tetraeders und den Linien bei  $640\text{ cm}^{-1}$ ,  $723\text{ cm}^{-1}$ ,  $823\text{ cm}^{-1}$ ,  $999\text{ cm}^{-1}$ ,  $1052\text{ cm}^{-1}$ ,  $1383\text{ cm}^{-1}$ ,  $1593\text{ cm}^{-1}$ ,  $2922\text{ cm}^{-1}$  und  $3063\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen der Xylol Moleküle zuzuordnen ( $mX = m\text{-Xylol}$ ,  $pX = p\text{-Xylol}$ )<sup>[98,99]</sup>. Somit kann bestätigt werden, dass im erhaltenen Feststoff  $\text{AlCl}_4^-$ -Fragmente sowie  $m\text{-Xylol}$ - und  $p\text{-Xylol}$ -Moleküle enthalten sind.

Raman *Shifts* (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 76 (m), 122 (s, 122), 180 (w, 180), 198 (w, 198), 352 (vs, 352), 496 (w, 496), 640 (vw,  $pX = 645$ ), 723 (w,  $mX = 727$ ,  $pX = 725$ ), 823 (vw,  $pX = 829$ ), 999 (w,  $mX = 1003$ ,  $pX = 1003$ ), 1052 (vw,  $mX = 1039$ ,  $pX = 1041$ ), 1383 (vw,  $mX = 1377$ ,  $pX = 1379$ ), 1593 (vw,  $mX = 1593$ ), 2922 (w,  $mX = 2923$ ,  $pX = 2922$ ), 3063 (w,  $mX = 3067$ ,  $pX = 3055$ )

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.3.2. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][AlCl<sub>4</sub>] (4)

Zur Synthese von Verbindung **4** wird GaAlCl<sub>4</sub> im Überschuss von Mesitylen bei 80°C unter Rühren gelöst, wobei sich nach mehreren Tagen farblose, rechteckige Kristalle bilden. **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit den Elementarzellenparametern  $a = 17,7476(14)$ ,  $b = 10,8584(6)$  Å,  $c = 12,9875(10)$  Å und  $\beta = 110,207(6)$ °.



Eine asymmetrische Einheit beinhaltet ein Ga<sup>+</sup>-Kation, zwei koordinierende Mesitylen Moleküle und ein koordinierendes Tetrachloridoaluminat-Anion (siehe Abbildung 19).

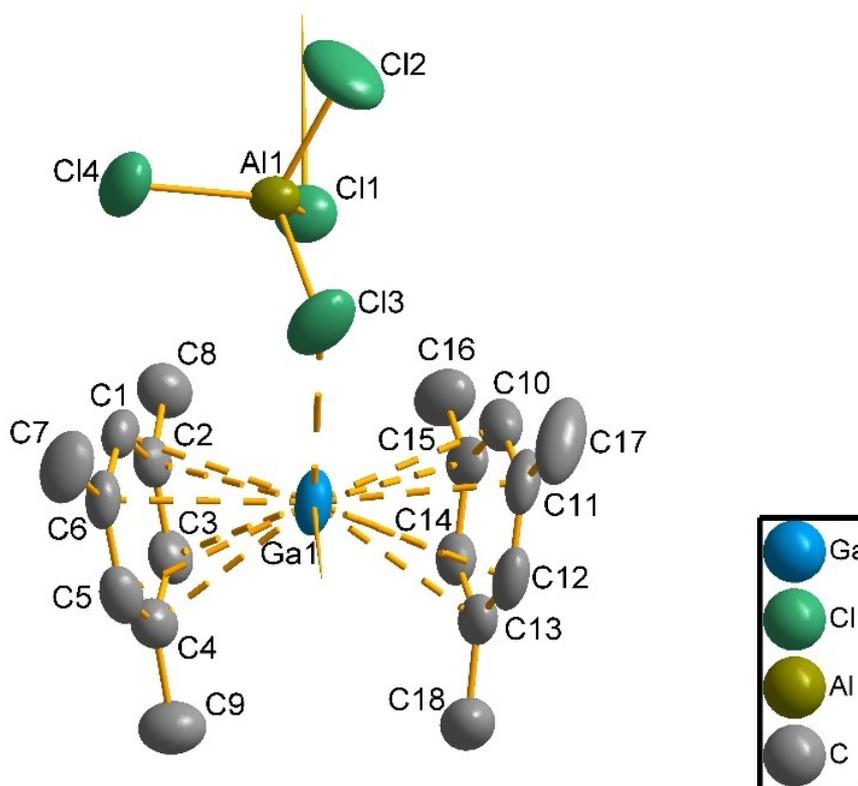


Abbildung 19: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **4**. Die Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Dabei liegen die Tetrachloridoaluminat-Tetraeder mit Cl—Al—Cl-Winkeln zwischen 108,13(18)° - 113,0(2)° leicht verzerrt vor. Die Al—Cl-Abstände weichen wenig voneinander ab [2,104(4) Å - 2,138 (3) Å].

### 3. Eigene Ergebnisse

Die Aren Moleküle sind in einem Abstand von 2,662(4) Å und 2,664(4) Å (Gallium-*best-plane*-Abstände) bzw. 2,668 Å und 2,666 Å (Gallium-Zentroid-Abstände) an das Ga<sup>+</sup>-Kation koordiniert, was zu einer *ring slippage* von 0,179 Å bzw. 0,103 Å führt. Dabei liegen die Aren-Moleküle verkippt zueinander vor, was sich in einem Zentroid-Gallium-Zentroid-Winkel von 136,24° äußert. Im Festkörperverband wird die Koordinationssphäre des Galliums durch ein weiteres Chloratom eines symmetrieabhängigen Tetrachloridoaluminat-Tetraeders abgesättigt. Dadurch bilden sich eindimensionale Stränge entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Ga—Cl-Abstände betragen 3,268(4) Å bzw. 3,319(3) Å (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Ausgewählte Ga—Cl-Abstände in Angström.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Ga1	Cl4	3,268(4)
	Cl1'	3,319(3)

' = x, 1-y, 0.5+z

Entlang eines Stranges liegen die einzelnen [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ga][AlCl<sub>4</sub>]-Fragmente in einer Art „Zick-Zack-Muster“ vor (siehe Abbildung 20). Die Stränge liegen entlang der kristallographischen *c*-Achse leicht translatiert zueinander vor, sodass sich die Aren-Moleküle eines Stranges parallel zu den Anionen einer darunterliegenden Kette anordnen. Durch diese Anordnung – und die Betrachtung der Fragmentabstände zwischen unterschiedlichen Ketten – wird klar, dass die einzelnen Stränge lediglich durch *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. Bei dem direkten Vergleich von **4** zu der anorganischen Grundstruktur von GaAlCl<sub>4</sub><sup>[39]</sup>, ist auffällig, dass sieben der ursprünglichen neun Chlor-Kontakte in GaAlCl<sub>4</sub> durch die beiden koordinierenden Aren-Moleküle substituiert werden. Dies führt dazu, dass statt eines – wie in GaAlCl<sub>4</sub> – dreidimensionalen Netzwerkes lediglich Stränge ausgebildet werden und  $\bar{d}(\text{Ga—Cl})$  von 3,36 Å<sup>[39]</sup> auf 3,29 Å leicht abnimmt.

### 3. Eigene Ergebnisse

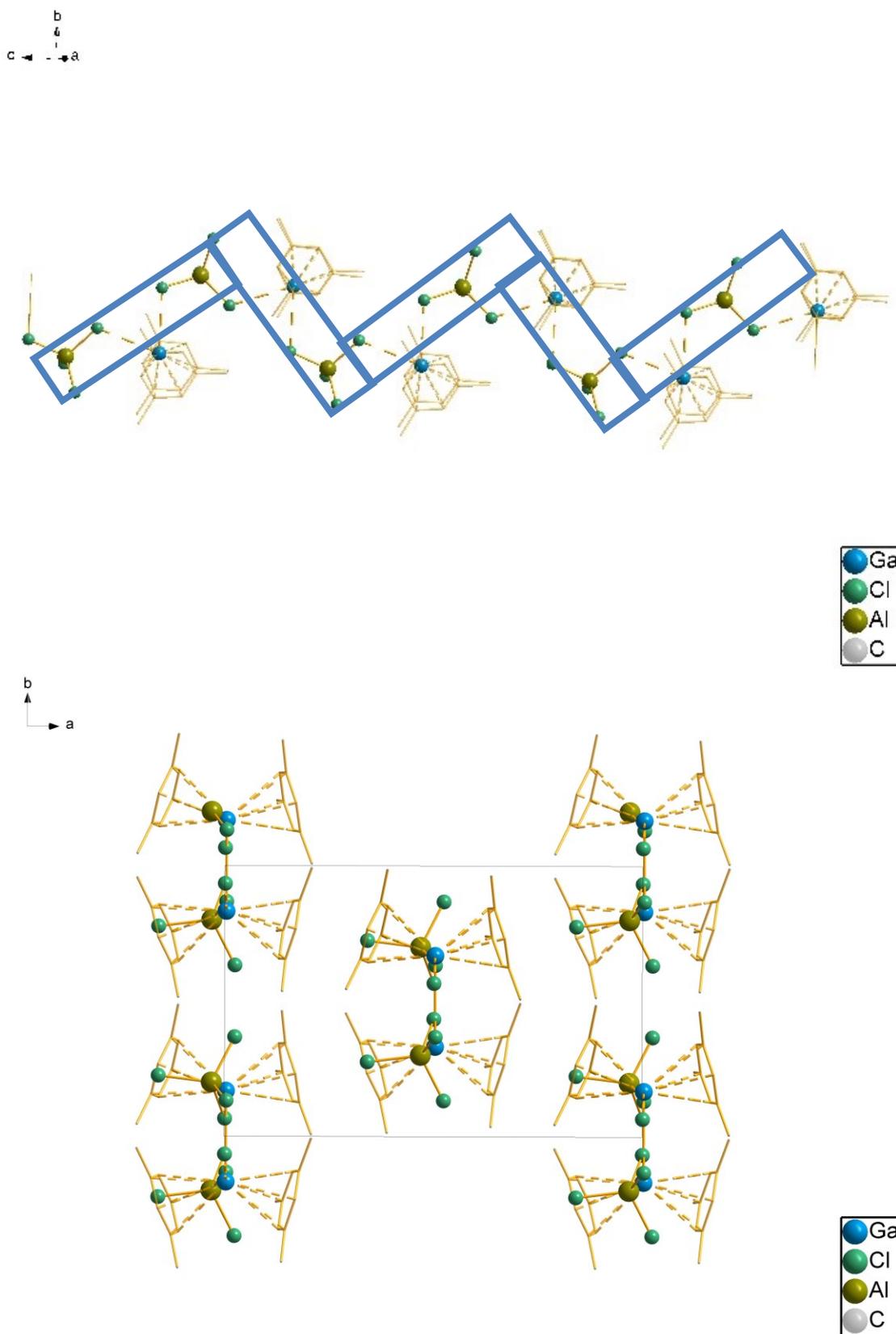


Abbildung 20: Stränge von 4 entlang der kristallographischen c-Achse (oben, die blauen Verbindungslinien deuten das „Zick-Zack“-Muster an) und Stränge innerhalb der Elementarzelle (unten).

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 9: Ga—Zentroid und Ga-Ebenen-Abstände sowie die resultierende *ring slippage*.

Atom 1	Bezugspunkt	Abstand [Å]	Ring slippage [Å]
	Zentroid Mesitylen 1	2,668	0,179
	Ebene Mesitylen 1	2,662(4)	
	Zentroid Mesitylen 2	2,666	0,103
	Ebene Mesitylen 2	2,664(4)	

Bei dem Vergleich mit verwandten Verbindungen fällt auf, dass **4** isotyp zu [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][GaCl<sub>4</sub>] kristallisiert. Betrachtet man zunächst das anorganische Fragment genauer, ist auffällig, dass die Gallium—Chlor-Abstände in **4** nicht signifikant (ca 1%) elongiert werden ([[(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][AlCl<sub>4</sub>]: Ga-Cl1' = 3,319(3) Å, Ga-Cl4 = 3,268(4) Å und [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][GaCl<sub>4</sub>]: Ga-Cl1 = 3,276(2) Å, Ga-Cl2u = 3,250 Å<sup>[52]</sup>). Der Tetrachloridogallat-Tetraeder liegt in ähnlichem Verhältnis geringfügig verzerrt vor. Des Weiteren weichen die Gallium-Zentroid-Abstände ([[(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga][GaCl<sub>4</sub>] = 2,673 Å und 2,673 Å) nicht signifikant voneinander ab<sup>[52]</sup>. Ein auffälliger Unterschied beider Strukturen besteht jedoch im ausgebildeten Aren-Gallium-Aren-Winkel: Während dieser in **4** 136,31° beträgt liegt der Aren-Gallium-Aren-Winkel im entsprechendem Gallat-Derivat mit 140,3°<sup>[52]</sup> deutlich flacher vor. Dies lässt sich durch den kleineren Anionenradius des Tetrachloridoaluminat-Tetraeders erklären.

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 10: Kristallographische Informationen von 4.

Formel	$C_{18}H_{24}AlCl_4Ga$
Molare Masse	478,87 g/mol
Temperatur	233 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Elementarzellenparameter	$a = 17,7476(14)$ Å $b = 10,8584(6)$ Å $c = 12,9875(10)$ Å $\beta = 110,207(6)^\circ$
Volumen	2348,8(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1,354 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1,663 mm <sup>-1</sup>
F(000)	976
Form, Kristallgröße	Rechtecke, 0,350 x 0,250 x 0,050 mm <sup>3</sup>
Messbereich (Theta)	2,239 bis 24,998°.
Indexing-Bereich	-21<=h<=21, -12<=k<=12, -15<=l<=15
Aufgenommene Reflexe	16452
Unabhängige Reflexe	3977 [ $R(\text{int}) = 0,0691$ ]
Vollständigkeit bis Theta = 24.998°	100,0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Intensität / Restraints / Parameter	3977 / 2 / 223
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,113
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0468$ , $wR_2 = 0,1039$
R-Werte (all data)	$R_1 = 0,0513$ , $wR_2 = 0,1064$
Flack-Parameter	0,016(12)
Restelektronendichte	0,388 und -0,301 e.Å <sup>-3</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

Zur weiteren Charakterisierung von **4** wurde die Verbindung ramanpektroskopisch, pulverdiffraktometrisch sowie *via* CH-Analyse untersucht.

Dabei stimmen die berechneten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte gut mit den gemessenen Werten überein.

Tabelle 11: Ergebnisse der quantitativen CH-Analyse von **4**.

$[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$	C [%]	H [%]
Gemessen	45,40	4,635
Berechnet	45,14	5,05

Die ramanpektroskopischen Untersuchungen bestätigen, dass in der Probe neben  $\text{AlCl}_4^-$ -Fragmenten, Mesitylen-Moleküle enthalten sind. Dabei sind den Linien bei  $120\text{ cm}^{-1}$ ,  $181\text{ cm}^{-1}$  und  $350\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen des Tetrachloridoaluminat-Tetraeders und den übrigen Linien die Schwingungen des Mesitylen-Liganden<sup>[100]</sup> zuzuordnen.

Raman *Shifts* (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 88 (vs), 120 (s, 122), 181 (m, 180), 248 (m, 231), 279 (m, 276), 350 (s, 352), 511 (m, 515), 520 (w, 515), 578 (vs, 578), 997 (s, 999), 1030 (vw, 1038), 1168 (vw, 1168), 1303 (m, 1301), 1386 (m, 1379), 1445 (vw, 1448), 1589 (vw, 1580), 1603 (w, 1607), 2738 (vw, 2730), 2869 (w, 2867), 2921 (s, 2917), 2963 (w, 2950), 3034 (m, 3023)

Des Weiteren stimmen die Reflexe der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen in absoluter Lage und relativer Intensität gut mit den Reflexen des simulierten Pulverdiffraktogrammes überein. Zusätzlich ist die Bildung einer Minoritätsphase zu beobachten. Dies kann auf den partiellen Verlust von Mesitylen während des Trocknungsprozesses zurückgeführt werden. Die Kombination der genannten Analyseverfahren belegt die Synthese von nahezu phasenreinem **4**.

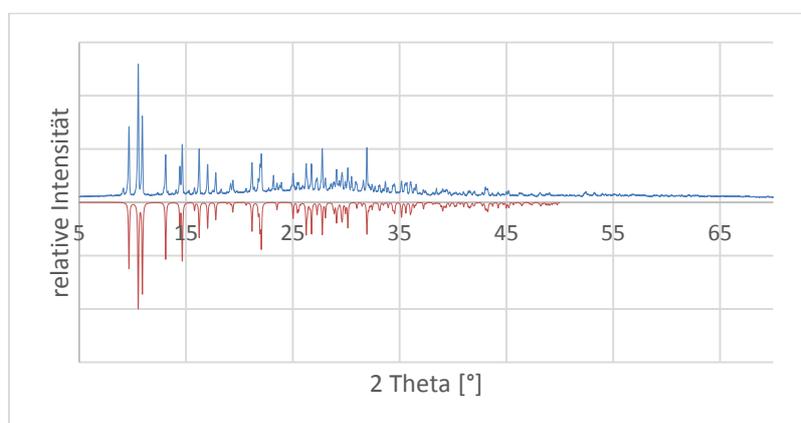


Abbildung 21: Simuliertes Pulverdiffraktogramm (rot) und gemessenes Pulverdiffraktogramm (blau) von **4**.

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.3.3. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,2,4,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)Ga][AlCl<sub>4</sub>] (5)

Zur Synthese von **5** werden Durol und GaAlCl<sub>4</sub> in Chlorbenzol bei 80°C unter Rühren gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich farblose, plättchenförmige Kristalle ab. **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *I2/m* mit den Elementarzellenparametern  $a = 13,3101(6)$  Å,  $b = 10,7671(3)$  Å,  $c = 21,8878(10)$  Å und  $\beta = 93,886(4)^\circ$ .

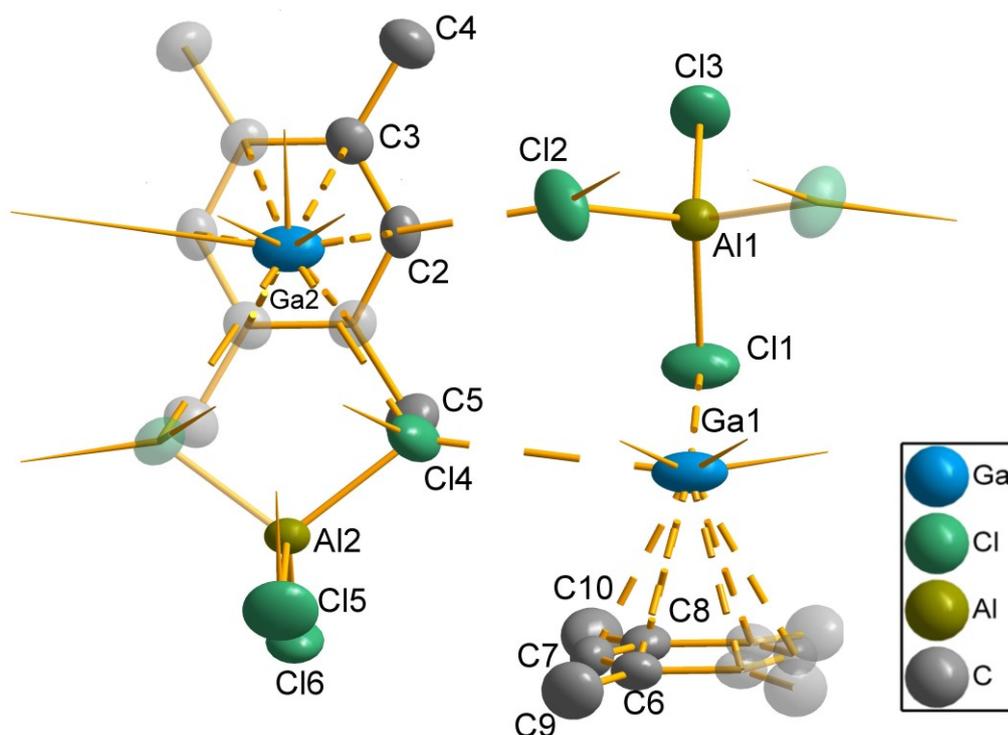
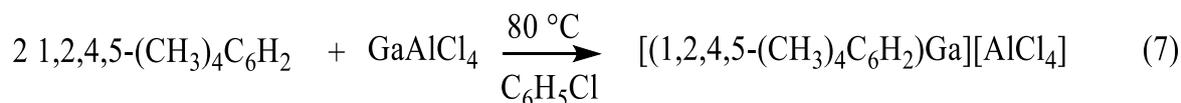


Abbildung 22: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **5** ergänzt durch symmetrieabhängige Atome in transparenter Darstellung. Die Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Eine asymmetrische Einheit beinhaltet zwei halbe Gallium-Kationen mit einem koordinierendem halben Durol-Molekül und einem halben Tetrachloridoaluminat-Tetraeder pro Kation. Die Gallium-Zentroid-Abstände betragen für Ga1 2,492 Å und für Ga2 2,503 Å. Berücksichtigt man den Abstand des Ga<sup>+</sup>-Kations zur besten Ebene des Aren-Ringes (2,4919 Å für Ga1 und 2,504 Å für Ga2, siehe Tabelle 13) ergibt sich eine *ring slippage* von

### 3. Eigene Ergebnisse

ca. 0,022 Å für Ga1 und 0,071 Å für Ga2 (siehe Tabelle 13). Dies deutet auf eine sehr geringe Abweichung von der optimalen  $\eta^6$ -Koordination hin. Die  $\text{AlCl}_4^-$ -Tetraeder verbrücken die beiden Gallium-Zentren. Dabei ist jedes Aluminium-Zentrum lediglich an drei kristallographisch unabhängige Chloratome gebunden.

In der Festkörperstruktur werden monomere Einheiten aus  $[(1,2,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ga}]^+$  von drei Chloratomen zweier Tetrachloridoaluminat-Tetraeder miteinander verbrückt (siehe

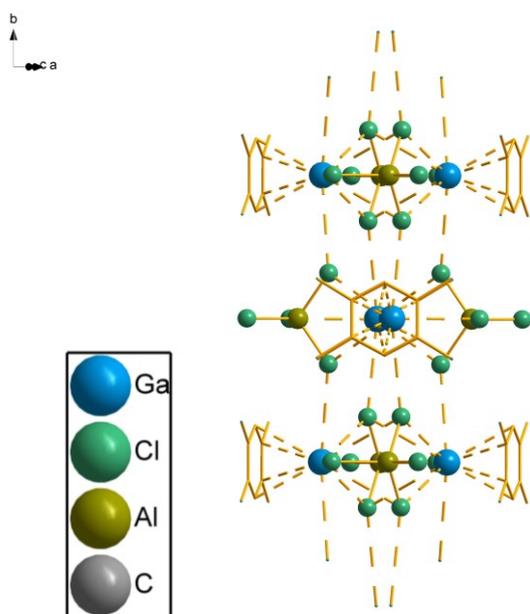


Abbildung 23: Erweiterung der asymmetrischen Einheit von 5.

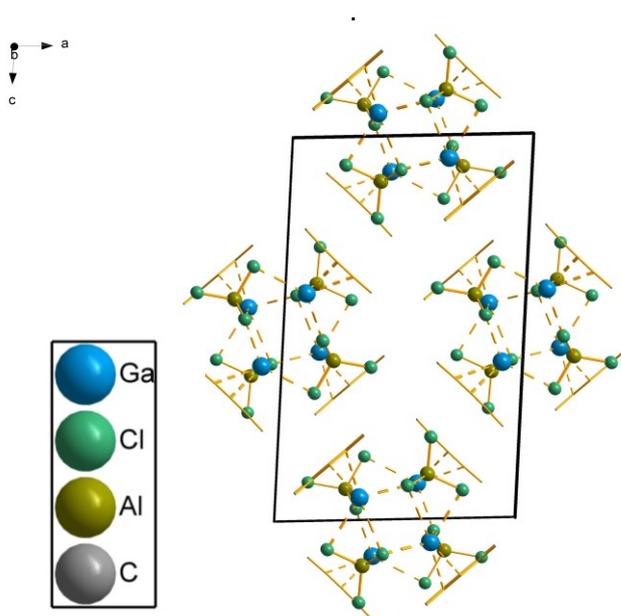


Abbildung 24: Stränge von 5 entlang der kristallographischen  $b$ -Achse.

Abbildung 23), sodass

zentrosymmetrische Dimere der Form  $[(1,2,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ga}][\text{AlCl}_4]_2$

gebildet werden. Diese sind entlang der kristallographischen  $b$ -Achse um  $90^\circ$  gedreht

angeordnet und bilden über weitere Chlor-Brücken Stränge aus, wodurch Ga1 insgesamt

fünf und Ga2 insgesamt sieben Chlor-Kontakte aufweist. Dabei liegen die Gallium—Chlor-

Abstände für Ga1 zwischen  $3,2904(12) \text{ \AA} - 3,7250(8) \text{ \AA}$  und für Ga2 zwischen  $3,2361(8) \text{ \AA} -$

$3,8488(10) \text{ \AA}$  (siehe Tabelle 12). Somit liegt für Ga1 eine 2+3- und für Ga2 eine

1+2+2+2-Koordination vor. Die einzelnen Stränge sind nahezu isoliert voneinander und werden

lediglich durch *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen verknüpft. Im Vergleich mit der reinen

anorganischen Komponente  $\text{GaAlCl}_4$ <sup>[39]</sup> fällt auf, dass sich das in Verbindung 5

ausgebildete Grundgerüst durch die Koordination der

### 3. Eigene Ergebnisse

Aren-Moleküle drastisch verändert. So wird zum einen die Anzahl der Ga—Cl-Kontakte von 9 auf fünf bzw. sieben reduziert und zum anderen  $\bar{d}(\text{Ga—Cl})$  von 3,36 Å<sup>[39]</sup> auf 3,474 Å bzw. 3,585 Å vergrößert. Dadurch ergibt sich im Festkörper die Reduzierung einer 3D- auf eine 1D-Struktur.

Tabelle 12: Ausgewählte Gallium—Chlor-Abstände in Ångström.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Ga1	Cl4	3,7250(8)
	Cl1	3,2904(12)
	Cl2 <sup>'''</sup>	3,3141(9)
	Cl2 <sup>''''</sup>	3,3141(9)
	Cl4 <sup>'''''</sup>	3,7250(8)
Ga2	Cl4 <sup>'</sup>	3,2361(8)
	Cl4	3,2361(8)
	Cl5 <sup>''</sup>	3,4520(15)
	Cl2 <sup>'</sup>	3,7363(8)
	Cl2	3,7363(8)
	Cl4 <sup>''</sup>	3,8488(10)
	Cl4 <sup>'''</sup>	3,8488(10)

<sup>'</sup> = x, -y, z, <sup>''</sup> = 1-x, -y, -z, <sup>'''</sup> = 1-x, y, -z, <sup>''''</sup> = 1-x, 1-y, -z, <sup>'''''</sup> = x, 1-y, z

Tabelle 13: Ga—Zentroid und Ga-Ebenen-Abstände sowie die resultierende *ring slippage*.

Atom 1	Bezugspunkt	Abstand [Å]	Ring slippage [Å]
Ga1	Zentroid	2,492	0,022
	Ebene	2,4919(15)	
Ga2	Zentroid	2,503	0,071
	Ebene	2,504(4)	

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 14: Kristallographische Informationen von 5.

Formel	$C_{10}H_{14}AlCl_4Ga$
Molare Masse	372,71 g/mol
Temperatur	233(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$I2/m$
Elementarzellenparameter	$a = 13,3101(6)$ Å $b = 10,7671(3)$ Å $c = 21,8878(10)$ Å $\beta = 93,886(4)^\circ$
Volumen	3129,6(2) Å <sup>3</sup>
Z	8
Dichte (berechnet)	1,582 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2,471 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1488
Form, Kristallgröße	Plättchen, 0,5 x 0,25 x 0,22 mm <sup>3</sup>
Messbereich (Theta)	1,848 bis 25,000°
Indexing-Bereich	-15<=h<=15, -11<=k<=12, -25<=l<=25
Aufgenommene Reflexe	32622
Unabhängige Reflexe	2910 [ $R(\text{int}) = 0,0758$ ]
Vollständigkeit bis Theta = 25,000°	99,9 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Intensität / Restraints / Parameter	2910 / 0 / 161
Goodness-of-fit on $F^2$	1.373
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0345$ , $wR_2 = 0,0748$
R-Werte (all data)	$R_1 = 0,0365$ , $wR_2 = 0,0756$
Restelektronendichte	0,302 und -0,342 e.Å <sup>-3</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

Um **5** weiter zu charakterisieren, wurde die Verbindung pulverdiffraktometrisch, ramanspektroskopisch und mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht.

Tabelle 15: Ergebnisse der CH-Analyse von **5**.

$[(1,2,4,5-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$	C [%]	H [%]
Berechnet	32,22	3,79
Gemessen	32,35	3,562

Die berechneten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. Die Linien im Ramanspektrum sind ebenso in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Linien (im Vergleich zu reinem Durol und  $\text{GaAlCl}_4$ ). So sind den Linien bei  $131\text{ cm}^{-1}$ ,  $187\text{ cm}^{-1}$ ,  $352\text{ cm}^{-1}$  und  $491\text{ cm}^{-1}$  den Schwingungen der Tetrachloridoaluminat-Tetraeder und die restlichen Linien den Schwingungen der Durol Moleküle zuzuordnen. Die Lage der Bragg-Reflexe und die relative Intensität des gemessenen Pulverdiffraktogrammes sind in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Diffraktogramm (siehe Abbildung 25). Dadurch kann von der erfolgreichen Synthese einer phasenreinen Probe von **5** ausgegangen werden.

Raman *Shift* (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 93 (vs), 131 (s, 122), 173 (m, 180), 187 (m, 198), 279 (w, 273), 352 (s, 352), 373 (w), 430 (w, 434), 491 (vw, 496), 507 (s, 508), 522 (w, 520), 732 (s, 741), 1264 (s, 1268), 1388 (m, 1393), 1445 (m, 1440), 1552 (w, 1562), 1611 (w, 1621), 2740 (vw, 2724), 2866 (w, 2866), 2928 (s, 2921), 2952 (m, 2967), 2989 (m, 2972), 3041 (m, 3028)

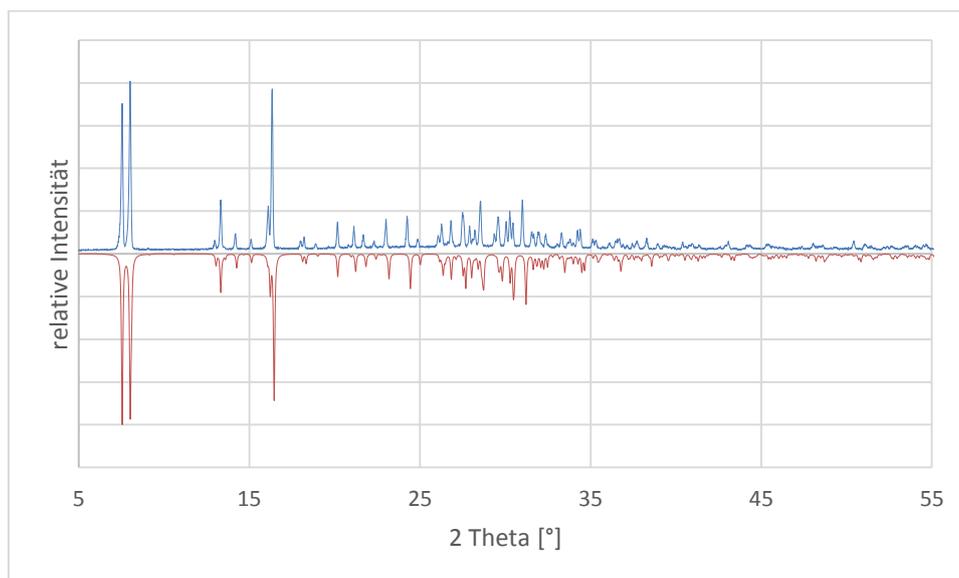
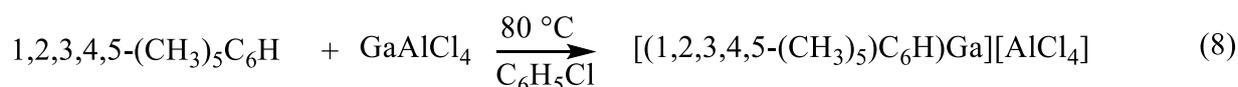


Abbildung 25: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Ausschnitt bis  $55^\circ$  2 Theta, gemessen bis  $90^\circ$  2 Theta) von **5** (blau) und das simulierte Pulverdiffraktogramm von **5** aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse (rot).

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.3.4. Synthese und Charakterisierung der Verbindung $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Ga}[\text{AlCl}_4]$ (**6**)

Zur Synthese von **6** wird  $\text{GaAlCl}_4$  mit Pentamethylbenzol in Chlorbenzol bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur scheiden sich farblose, plättchenförmige Kristalle ab. **6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit den Elementarzellenparametern  $a = 9,1612(18)\text{ \AA}$ ,  $b = 24,121(5)\text{ \AA}$  und  $c = 15,135(3)\text{ \AA}$ .



Eine asymmetrische Einheit besteht aus zwei  $[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Ga}]^+$ -Kationen und zwei  $\text{AlCl}_4^-$ -Anionen. Die Bausteine sind über je drei Chlor-Atome zweier Tetrachloridoaluminat-Tetraeder miteinander verknüpft. Dabei liegen die Tetrachloridoaluminat-Tetraeder mit einem  $\text{Cl—Al—Cl}$  Winkel zwischen  $107,18(16)^\circ - 111,12(18)^\circ$  (Al1) und  $107,41(17)^\circ - 112,28(18)^\circ$  (Al2) signifikant verzerrt vor.

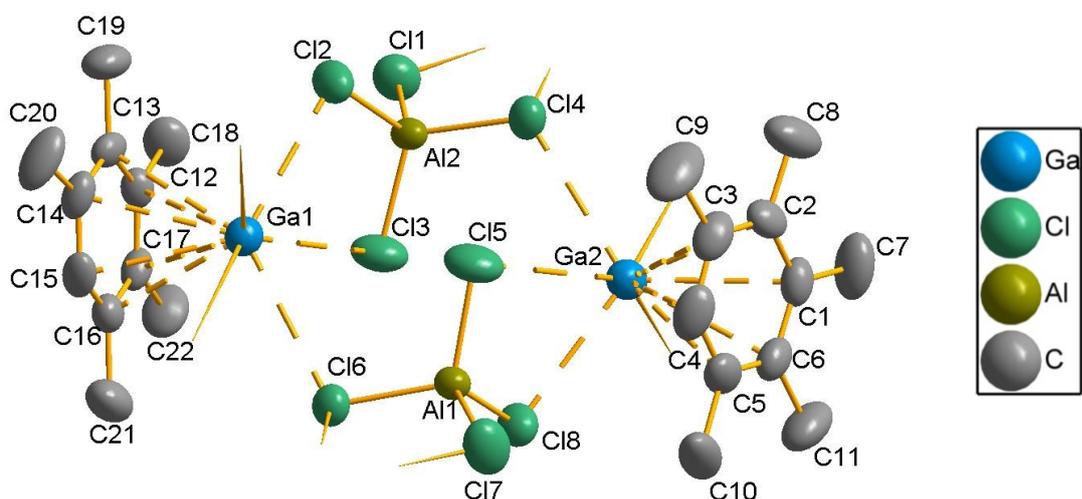


Abbildung 26: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **6**. Die Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Gallium—Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen  $2,912(10)\text{ \AA} - 2,933(9)\text{ \AA}$  für Ga1 und  $2,840(10)\text{ \AA} - 2,977(10)\text{ \AA}$  für Ga2, wobei sich durch die Einbeziehung der Gallium-best-

### 3. Eigene Ergebnisse

*plane*- und der Gallium-Zentroid-Abstände eine *ring slippage* von ca. 0 Å bzw. 0,189 Å ergibt. Dies deutet auf eine geringe Abweichung von der optimalen  $\eta^6$ -Koordination hin. Im Festkörper werden die Koordinationssphären der  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Ga}^+$ -Kationen außerdem um zwei Chlor-Kontakte benachbarter symmetrieabhängiger Tetrachloridoaluminat-Ionen ergänzt.

Die Gallium—Cl-Abstände liegen zwischen 3,217(4) Å – 3,492(4) Å für Ga1 und 3,150(3) Å – 3,537(4) Å für Ga2. Dadurch ergibt sich eine 3+2- bzw. 3+1+1-Koordination, wodurch sich Stränge entlang der kristallographischen *c*-Achse ausbilden. Dabei liegen die  $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Ga}^+$ -Kationen abwechselnd um 180 ° bzw. 90 ° rotiert vor (siehe Abbildung 27), was zu einer Abschirmung des anorganischen Grundgerüsts führt und eine Einteilung in anorganische Bereiche im inneren und organische Bereiche als Äußeres der Stränge ermöglicht. Die Stränge

liegen entlang der kristallographischen *a*- und *c*-Achse gegeneinander verschoben vor, sodass sich die Pentamethylbenzol Moleküle eines Stranges parallel zu den Anionen eines anderen Stranges anordnen. Dadurch wird ersichtlich, dass die Stränge lediglich über *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. Vergleicht man die Struktur von **6** mit der der rein anorganischen Verbindung  $\text{GaAlCl}_4^{[39]}$ , ist auffällig, dass – wie zu erwarten war – die Anzahl der Gallium—Chlor-Kontakte von neun auf fünf reduziert wird, und  $\bar{d}(\text{Ga—Cl})$  mit 3,33 Å bzw. 3,320 Å nicht signifikant von dem in  $\text{GaAlCl}_4^{[39]}$  beobachteten Wert abweicht.

Die Stränge

liegen entlang der kristallographischen *a*- und *c*-Achse gegeneinander verschoben vor, sodass sich die Pentamethylbenzol Moleküle eines Stranges parallel zu den Anionen eines anderen Stranges anordnen. Dadurch wird ersichtlich, dass die Stränge lediglich über *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. Vergleicht man die Struktur von **6** mit der der rein anorganischen Verbindung  $\text{GaAlCl}_4^{[39]}$ , ist auffällig, dass – wie zu erwarten war – die Anzahl der Gallium—Chlor-Kontakte von neun auf fünf reduziert wird, und  $\bar{d}(\text{Ga—Cl})$  mit 3,33 Å bzw. 3,320 Å nicht signifikant von dem in  $\text{GaAlCl}_4^{[39]}$  beobachteten Wert abweicht.

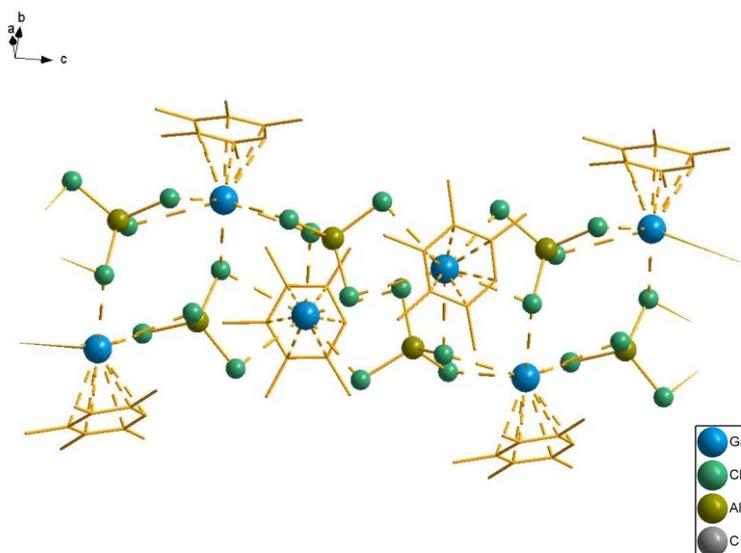


Abbildung 27: Seitenansicht der von **6** gebildeten Stränge entlang der kristallographischen *c*-Achse.

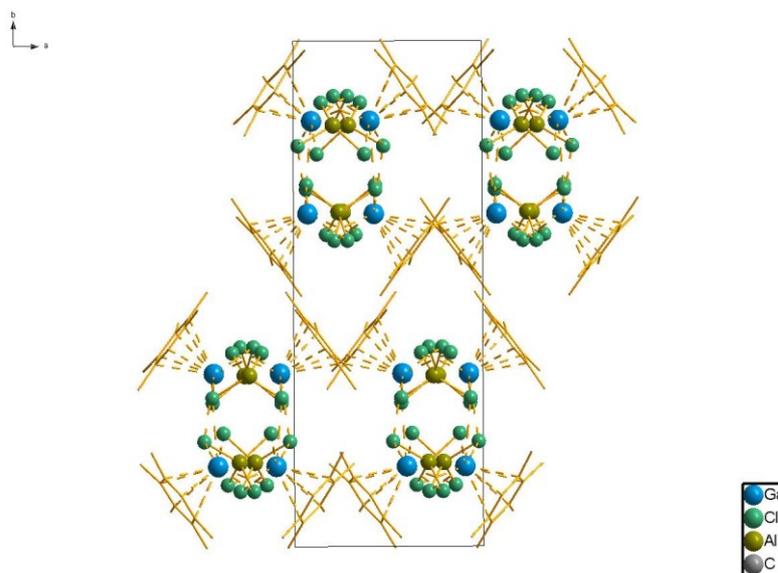


Abbildung 28: Anordnung der Stränge von **6** entlang der kristallographischen *c*-Achse.

### 3. Eigene Ergebnisse

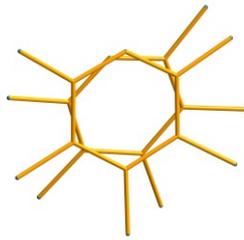


Abbildung 29: Anordnung der Pentamethylbenzol Moleküle in **6**.

Da es auffällig ist, dass **6** in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pca2_1$  kristallisiert, ist zu überprüfen, wodurch diese Symmetrierniedrigung zu Stande kommt. Betrachtet man zunächst die Restelektronendichte der Verfeinerung, ist festzustellen, dass diese nicht an den Stellen einer denkbaren Methylgruppe (eventuelle Fehlordnung des Pentamethylbenzols) auftritt.

Des Weiteren ist durch die Anordnung der beiden Pentamethylbenzol Moleküle ersichtlich, dass die denkbare Zentrosymmetrie durch zwei geometrische Faktoren gebrochen wird.

- i) Zum einen liegen die Pentamethylbenzol Moleküle gegeneinander verkippt vor. Eine Inversion dieser Ringe ist so nicht möglich.
- ii) Zum anderen liegen die Ringe zueinander verdreht vor, sodass die Methylgruppen eine Art gestaffelte Anordnung ausbilden, was – neben der Anordnung im Festkörper – die Ausbildung eines Inversionszentrums verhindert.

Tabelle 16: Ausgewählte Ga—Cl-Abstände in Angström

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Ga1	Cl1 <sup>''</sup>	3,217(4)
	Cl2	3,219(3)
	Cl6	3,289(3)
	Cl4 <sup>''</sup>	3,437(3)
	Cl3	3,492(4)
Ga2	Cl5	3,537(4)
	Cl8	3,150(3)
	Cl7 <sup>'</sup>	3,232(4)
	Cl4	3,288(3)
	Cl6 <sup>'</sup>	3,393(3)

<sup>'</sup> = 1.5-x, y, -0.5+z, <sup>''</sup> = 1.5-x, y, 0.5+z

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 17: Gallium—Zentroid und Gallium-*best-plane*-Abstände sowie die resultierende *ring slippage*.

Atom 1	Bezugspunkt	Abstand [Å]	<i>Ring slippage</i> [Å]
Ga1	Zentroid	2,564	0
	Ebene	2,564(4)	
Ga2	Zentroid	2,559	0,189
	Ebene	2,552(45)	

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 18: Kristallographische Informationen von 6.

Formel	$C_{11}H_{16}AlCl_4Ga$
Molare Masse	386,74 g/mol
Temperatur	233(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$
Elementarzellenparameter	$a = 9,1612(18)$ Å
	$b = 24,121(5)$ Å
	$c = 15,135(3)$ Å
Volumen	$3344,4(11)$ Å <sup>3</sup>
Z	8
Dichte (berechnet)	1,536 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$2,315$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1552
Form, Kristallgröße	Plättchen, 0,5 x 0,23 x 0,1 mm <sup>3</sup>
Messbereich (Theta)	2,378 bis 26,497°.
Indexing-Bereich	$-11 \leq h \leq 11, -30 \leq k \leq 30, -19 \leq l \leq 19$
Aufgenommene Reflexe	24710
Unabhängige Reflexe	6934 [ $R(\text{int}) = 0,0605$ ]
Vollständigkeit bis Theta = 26,497°	99,7 %
Absorptionskorrektur	Psi-scan
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Intensität / Restraints / Parameter	6934 / 1 / 335
Goodness-of-fit on $F^2$	1,100
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0569, wR_2 = 0,1124$
R-Werte (all data)	$R_1 = 0,0714, wR_2 = 0,1196$
Flack-Parameter	0,5
Restelektronendichte	0,466 und -0.277 e.Å <sup>-3</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

Zur weiteren Charakterisierung von **6** wird die Verbindung raman-spektroskopisch sowie *via* CH-Analyse untersucht.

Die gemessenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

Tabelle 19: Ergebnisse der quantitativen CH-Analyse von **6**.

<chem>[((CH3)5C6H)Ga][AlCl4]</chem>	C [%]	H [%]
Berechnet	34,16	4,17
Gemessen	33,83	3,882

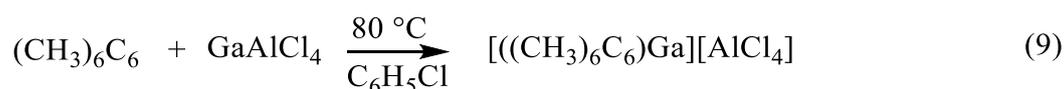
Die beobachteten Linien im Ramanspektrum zeigen eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Dabei sind den Linien bei  $124\text{ cm}^{-1}$  sowie  $348\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen des Tetrachloridoaluminat-Tetraeders und den Linien bei  $91\text{ cm}^{-1}$ ,  $314\text{ cm}^{-1}$ ,  $372\text{ cm}^{-1}$ ,  $446\text{ cm}^{-1}$ ,  $485\text{ cm}^{-1}$ ,  $573\text{ cm}^{-1}$ ,  $683\text{ cm}^{-1}$ ,  $1223\text{ cm}^{-1}$ ,  $1236\text{ cm}^{-1}$ ,  $1293\text{ cm}^{-1}$ ,  $1377\text{ cm}^{-1}$ ,  $1391\text{ cm}^{-1}$  und  $2925\text{ cm}^{-1}$  den Schwingungen der Pentamethylbenzol Moleküle zuzuordnen. Durch die Kombination der oben aufgeführten Analyseverfahren ist von einer erfolgreichen Synthese von **6** in guter Reinheit auszugehen.

Raman *Shift* (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 91 (vs, 103), 124 (s, 122), 314 (vw, 304), 348 (s, 352), 372 (vw, 359), 446 (w, 447), 485 (m, 487), 573 (s, 573), 683 (m, 683), 1223 (vw, 1219), 1236 (vw), 1293 (m, 1295), 1377 (w, 1387), 1391 (m, 1394), 2925 (s, 2911)

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.3.5. Synthese und Charakterisierung der Verbindung $[((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$ (7)

Zur Synthese von 7 wird  $\text{GaAlCl}_4$  mit Hexamethylbenzol in Chlorbenzol bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur scheiden sich farblose, würfelförmige Kristalle ab (siehe Reaktionsgleichung 9).



Denkbare Raumgruppen nach der Indizierung und Integration der Messdaten wären die zentrosymmetrischen Raumgruppen  $R\text{-}3m$ ,  $R3m$  und  $R32$  sowie die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe  $R3$ . In dieser Auswahl ist jedoch lediglich in den Raumgruppen  $R3m$  und  $R3$  die Elektronendichte chemisch sinnvoll zuzuordnen. Da jedoch auf Grund der höheren Symmetrie, die Wasserstoffatome dupliziert werden, ist auch  $R3m$  keine sinnvolle Wahl. Des Weiteren ist auf Grund eines Flack-Parameters von 0,029(8) von einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe auszugehen. Somit wurde die Struktur in der Raumgruppe  $R3$  verfeinert. 7 kristallisiert folglich in der trigonalen Raumgruppe  $R3$  mit den Elementarzellenparametern  $a = 17,7332(6)\text{ \AA}$ ,  $b = 17,7332(6)\text{ \AA}$  und  $c = 21,4192(8)\text{ \AA}$ .

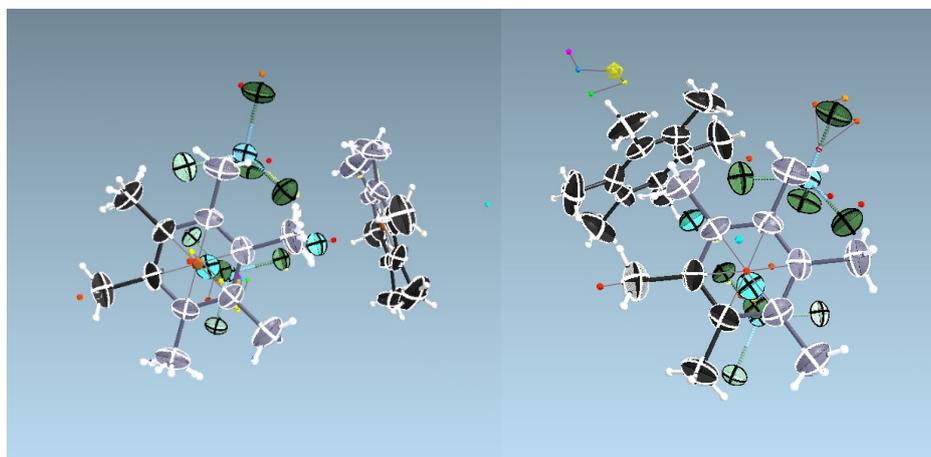
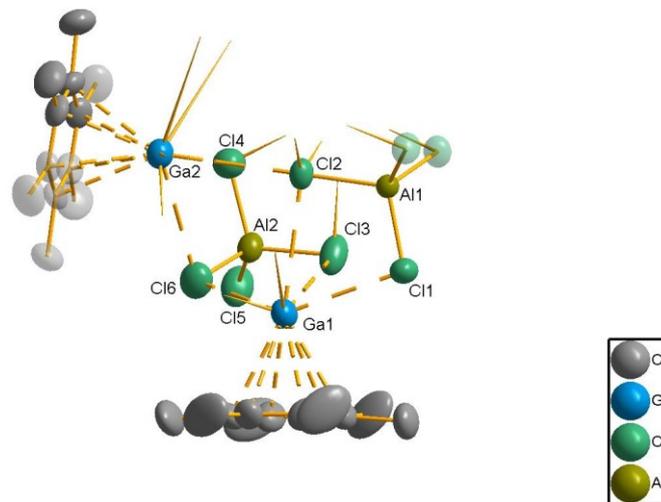


Abbildung 30: Ausschnitt aus der Verfeinerung von Verbindung 7. Auf der linken Seite ist die „Fehlordnung“ in der Raumgruppe  $R3m$  und auf der rechten Seite die in der Raumgruppe  $R3$  verfeinerte Struktur zu sehen.

Eine asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 32) besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen  $\text{Ga}^+$ -Ionen, einem koordinierenden Tetrachloridoaluminat-Tetraeder und einem koordinierenden Hexamethylbenzol Molekül pro Kation. Dabei befindet sich das koordinierende Hexamethylbenzol des  $\text{Ga}2$ -Atoms nur zu einem Drittel und die Chloridliganden des  $\text{Al}1$ -Zentrums nur zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit. Der

### 3. Eigene Ergebnisse

Tetrachloridoaluminat-Tetraeder um das Al1-Atom liegt mit Cl—Al—Cl-Winkeln zwischen  $109,33(10)^\circ$  -  $109,61(10)^\circ$  nahezu ideal vor, wobei der Tetraeder um das Al2-Atom mit Cl—Al—Cl-Winkeln zwischen  $105,67(15)^\circ$  -  $111,82(15)^\circ$  leicht verzerrt vorliegt.



**Abbildung 32: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 7 sowie symmetrieabhängige Atome in transparenter Darstellung . Die Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.**

Im Festkörper sättigen insgesamt sechs Chlor-Atome dreier Tetrachloridoaluminat-Tetraeder die Koordinationssphäre des Ga1-Atoms und sieben Chlor-Atome vierer  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder die Koordinationssphäre des Ga2-Atoms ab. Die Ga—Kohlenstoff-Abstände liegen für Ga1 zwischen  $2,854(9) \text{ \AA}$  –  $2,945(9) \text{ \AA}$  und für Ga2 zwischen  $2,787(7) \text{ \AA}$  –  $2,801(8) \text{ \AA}$ . Die korrespondierenden Gallium—Zentroid- respektive Gallium-*best-plane*-Abstände betragen  $2,521 \text{ \AA}$  bzw.  $2,417 \text{ \AA}$  und  $2,525(4) \text{ \AA}$  bzw.  $2,422(6) \text{ \AA}$ . Aus diesen Werten ergibt sich eine *ring slippage* von  $0,142 \text{ \AA}$  (Ga1) bzw.  $0,155 \text{ \AA}$  (Ga2), was auf eine sehr geringe Abweichung zu einer optimalen  $\eta^6$ -Koordination hindeutet.

### 3. Eigene Ergebnisse

Im Festkörper bildet **7** Aggregate der Formel  $[[((\text{CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Ga}][\text{AlCl}_4]]_4$  aus. Dabei ordnen sich die kationischen Fragmente in der Form einer trigonalen Pyramide an. Die Tetrachloridoaluminat-Tetraeder des Al2-Atoms (im folgenden T-Al2 genannten) überkappen die Seitenflächen und die  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen des Al1-Atoms (im folgenden T-Al1 genannten) die Bodenfläche der Pyramide. Durch diese Anordnung lässt sich die oben beschriebene Differenz zwischen idealem Tetraeder und leicht verzerrtem Tetraeder von T-Al1 und T-Al2 chemisch und kristallographisch erklären:

Während T-Al2 einen unkoordinierten Chlorid-Liganden aufweist, sind bei T-Al1 alle Chlorid-Liganden an Gallium-Atome koordiniert, was zu einer Verstarung des Tetraeders führt. Kristallographisch muss T-Al1 ebenso ein nahezu ideales Tetraeder ausbilden, da die Cl1-Al1-Achse eine  $C_3$ -Achse darstellt. Des Weiteren ist die Ausbildung von unterschiedlich koordinierten  $\text{Ga}^+$ -Ionen zu beobachten. So bildet das Ga1-Kation unterschiedlich lange Ga—Cl-Kontakte aus, während das Ga2-Kation symmetrisch koordiniert wird (siehe Tabelle 20).

Dies lässt sich mit der Ausbildung eines *lone pair* Effektes bei Ga1 und keiner Ausbildung eines *lone pair* Effektes bei Ga2 erklären. Betrachtet man die Anordnung der Aggregate untereinander fällt auf, dass diese lediglich über *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind, da die einzelnen Aggregate durch die koordinierten Aren-Moleküle abgeschirmt werden. Diese bilden auf Grund Ihrer Anordnung, keinerlei  $\pi-\pi$ -Wechselwirkung aus. Vergleicht man die Struktur von **7** mit der des anorganischen

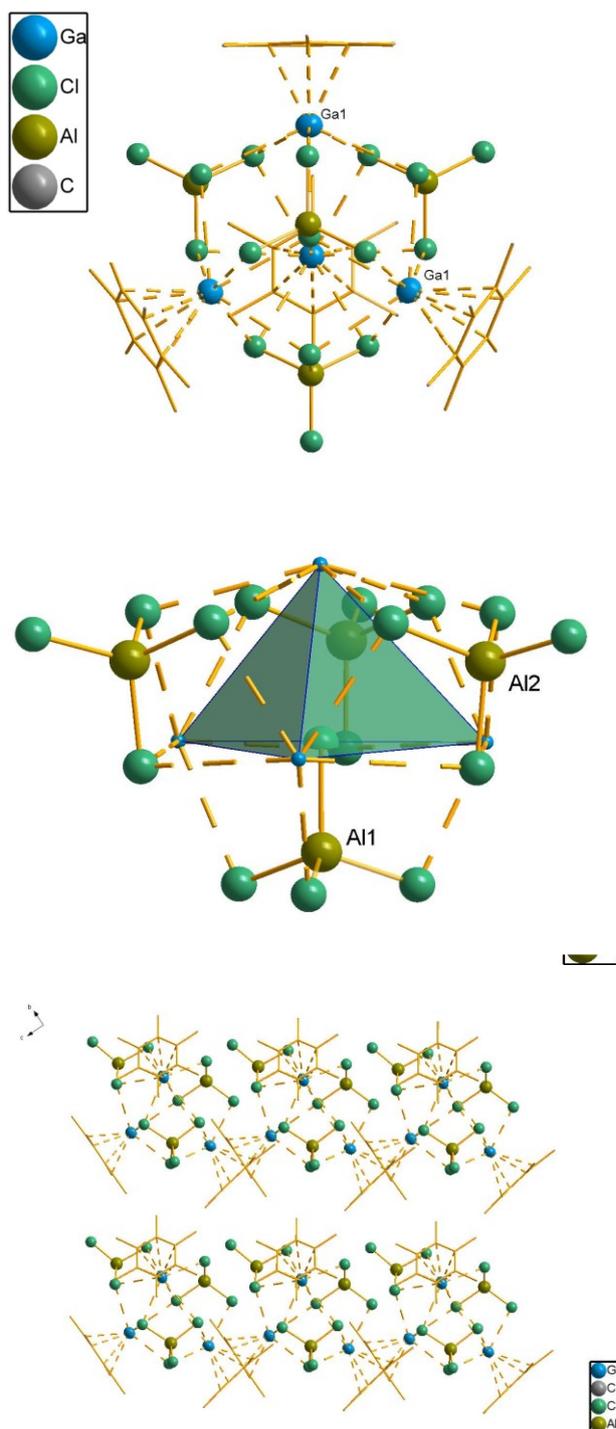


Abbildung 33: Aggregate von **7** und deren Anordnung im Festkörper (unten).

### 3. Eigene Ergebnisse

Grundgerüsts von  $\text{GaAlCl}_4^{[39]}$ , fällt auf, dass sich durch die Koordination des Hexamethylbenzol-Moleküls die Anzahl der Gallium—Chlor-Kontakte von neun auf sechs (für Ga1) bzw. sieben (für Ga2) verringert, wodurch  $\bar{d}(\text{Ga—Cl})$  von 3,36 Å ( $\text{GaAlCl}_4^{[39]}$ ) auf 3,40 Å (für Ga1) bzw. 3,60 Å (für Ga2) elongiert wird.

Bei dem direkten Vergleich von **7** mit  $[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Ga}][\text{GaCl}_4]$  fällt zunächst auf, dass **7** in der Raumgruppe  $R3$  und die analoge Gallat-Verbindung in der Raumgruppe  $R3m$  kristallisiert. Abgesehen davon, weisen weder die Anzahl der Gallium—Chlor-Kontakte noch die Gallium—Kohlenstoff-Abstände signifikante Unterschiede zu **7** auf. Ebenso bildet die von *Schmidbaur* synthetisierte Verbindung die oben beschriebenen Aggregate aus, was ebenso zu den unterschiedlich idealen Tetrachloridogallaten führt. <sup>[53]</sup>

**Tabelle 20: Ga-Cl-Abstände von 7.**

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Ga1	Cl1	3,145(2)
	Cl4 <sup>‘‘</sup>	3,231(3)
	Cl6	3,231(3)
	Cl2	3,4724(10)
	Cl3 <sup>‘‘</sup>	3,651(3)
	Cl3	3,655(4)
Ga2	Cl2	3,553(3)
	Cl6	3,594(3)
	Cl6 <sup>‘</sup>	3,594(3)
	Cl6 <sup>‘‘</sup>	3,594(3)
	Cl4	3,596(3)
	Cl4 <sup>‘‘</sup>	3,596(3)
	Cl4 <sup>‘</sup>	3,596(3)

<sup>‘</sup> = 0-x+y, 1-x, z, <sup>‘‘</sup> = 1-y, 1+x-y, z

**Tabelle 21: Gallium-Zentroid und Gallium-best-plane-Abstände sowie die resultierende ring slippage.**

Atom 1	Bezugspunkt	Abstand [Å]	Ring slippage [Å]
Ga1	Zentroid	2,521	0,142
	Beste Ebene	2,525(4)	
Ga2	Zentroid	2,417	0,155
	Beste Ebene	2,422(6)	

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 22: Kristallographische Informationen von 7.

Formel	$C_{12}H_{18}AlCl_4Ga$
Molare Masse	400,76 g/mol
Temperatur	233(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Elementarzellenparameter	$a = 17,7332(6)$ Å $b = 17,7332(6)$ Å $c = 21,4192(8)$ Å
Volumen	5833,2(5) Å <sup>3</sup>
Z	12
Dichte (berechnet)	1,369 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1,993 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2424
Form, Kristallgröße	Würfel, 0,6 x 0,6 x 0,4 mm <sup>3</sup>
Messbereich (Theta)	2,297 bis 26,497°.
Indexing-Bereich	-20 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 22, -26 ≤ l ≤ 26
Aufgenommene Reflexe	17803
Unabhängige Reflexe	5369 [ $R(\text{int}) = 0,0608$ ]
Vollständigkeit bis Theta = 26,497°	100,0 %
Absorptionskorrektur	Psi-scan
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Intensität / Restraints / Parameter	5369 / 1 / 237
Goodness-of-fit on $F^2$	1,122
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0547$ , $wR_2 = 0,1634$
R-Werte (all data)	$R_1 = 0,0572$ , $wR_2 = 0,1664$
Flack-Parameter	0,029(8)
Restelektronendichte	1,929 und -0,391 e.Å <sup>-3</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

Zur weiteren Charakterisierung von **7** wird die Verbindung raman-spektroskopisch und *via* CH-Analyse untersucht. Dabei weichen die berechneten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte leicht von den gemessenen Werten ab. Der höhere Kohlenstoffgehalt lässt auf die Inkorporation von Lösungsmittel schließen.

Tabelle 23: Ergebnisse der CH-Analyse von **7**.

$[\text{((CH}_3)_6\text{C}_6)\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$	C [%]	H [%]
Berechnet	35,96	4,53
Gemessen	37,53	4,015

Um diese Vermutung näher zu untersuchen wurde **7** raman-spektroskopisch untersucht. Dabei sind neben den Linien der Tetrachloridoaluminat-Tetraedern ( $126\text{ cm}^{-1}$ ,  $178\text{ cm}^{-1}$ ,  $350\text{ cm}^{-1}$ ) und Hexamethylbenzol-Moleküle weitere Linien erkennbar, welche sich den Schwingungen von Chlorbenzol zuordnen lassen. Somit ist davon auszugehen, dass im kristallisierten Produkt neben Hexamethylbenzol auch in geringen Mengen zusätzliches Chlorbenzol vorliegt <sup>[101]</sup>. Dieser Befund deckt sich mit den im Festkörper beobachteten "voids" in einer Größenordnung von  $269\text{ \AA}^3$ .

Raman *Shifts* ( $\text{cm}^{-1}$ ): 87 (vs), 126 (vs, 122), 178 (w, 180), 350 (s, 352), 379 (w, 368), 418 (w, Chlorbenzol), 453 (s, 454), 558 (vs, 559), 702 (vw, Chlorbenzol), 1002 (m, Chlorbenzol), 1297 (s, 1299), 1374 (m, 1367), 1395 (m, 1395), 1567 (m, 1577), 2733 (vw, 2721), 2921 (s, 2911), 3066 (w, Chlorbenzol).

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.3.6. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [[ $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga}$ ][ $\text{AlCl}_4$ ] (**8**)

Zur Synthese von **8** wird  $\text{GaAlCl}_4$  mit Hexaethylbenzol in Chlorbenzol bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur scheiden sich farblose, rechteckige Kristalle ab. **8** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Elementarzellenparametern  $a = 8,1392(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 11,6972(5)\text{ \AA}$ ,  $c = 12,6068(6)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83,363(4)^\circ$ ,  $\beta = 76,379(4)^\circ$  und  $\gamma = 87,808(4)^\circ$ .



Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein  $\text{Ga}^+$ -Kation, ein koordinierendes Tetrachloridoaluminat-Tetraeder sowie ein Hexaethylbenzol-Molekül (siehe Abbildung 34). Dabei liegen die Gallium—Kohlenstoff-Abstände zwischen  $2,814(3)\text{ \AA}$  und  $2,949(3)\text{ \AA}$ . Des

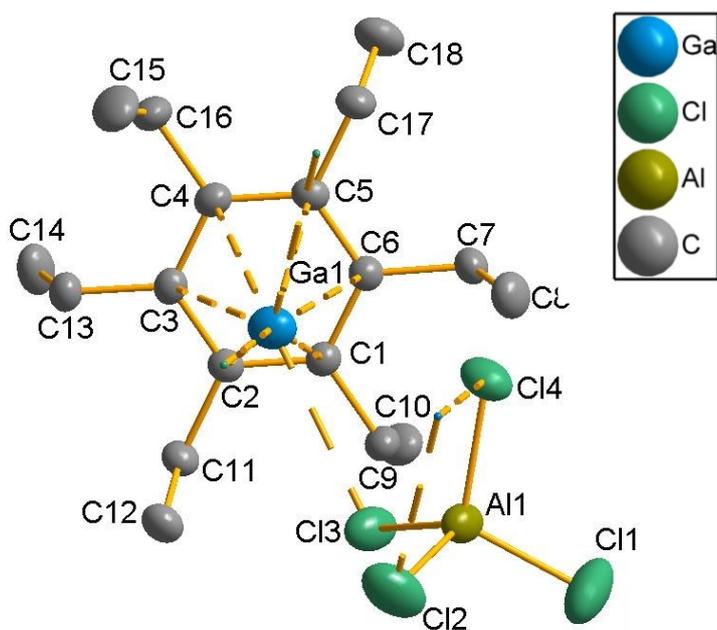


Abbildung 34: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **8**. Die Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

### 3. Eigene Ergebnisse

Weiteren errechnet sich aus dem Gallium-Zentroid- und dem Gallium-*best-plane*-Abstand eine *ring slippage* von 0,136 Å, was auf eine sehr geringe Abweichung von einer optimalen  $\eta^6$ -Koordination hindeutet (siehe Tabelle 25). Die  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Tetraeder liegen mit Cl—Al—Cl-Winkeln zwischen  $107,69(7)^\circ$  -  $111,06(7)^\circ$  deutlich verzerrt vor, auch die Al—Cl-Bindungslängen weichen signifikant voneinander ab (2,1055(18) Å – 2,1442(19) Å). Im Festkörper koordiniert ein zweites Tetrachloridoaluminat-Tetraeder an das  $\text{Ga}^+$ -Kation, sodass sich eine dimere Einheit der Formel  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{30})\text{GaAlCl}_4]_2$  bildet. Somit weisen die Gallium-Kationen insgesamt drei Chlor-Kontakte zu zwei  $\text{AlCl}_4^-$ -Tetradern auf. Dabei liegen die Gallium—Chlor-Abstände zwischen 3,2024(11) Å und 3,2093(15) Å (siehe Tabelle 24).

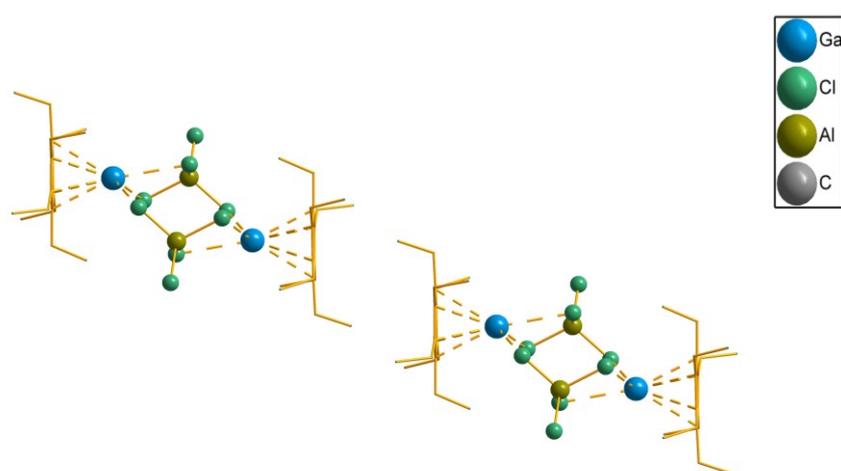


Abbildung 36: Dimere von Verbindung 8.

Entlang der Diagonalen zwischen der kristallographischen *a*- und *b*-Achse bilden die Dimere „Stränge“ aus, wobei die einzelnen dimeren Einheiten lediglich durch *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind (siehe Abbildung 36). Dies wird durch einen Zentroid-Zentroid-Abstand von 6,017 Å deutlich. Um dies zu bestätigen, wurden mit Hilfe des Programmes CrystalExplorer<sup>[102]</sup> Hirschfeldoberflächen erzeugt. Wie aus Abbildung 37 deutlich wird, liegen im Bereich der H-C-Wechselwirkungen keinerlei Peaks vor welche auf eine CH- $\pi$ -Wechselwirkung hindeuten.

Tabelle 24: Ausgewählte Ga-Cl-Abstände in Ångström.

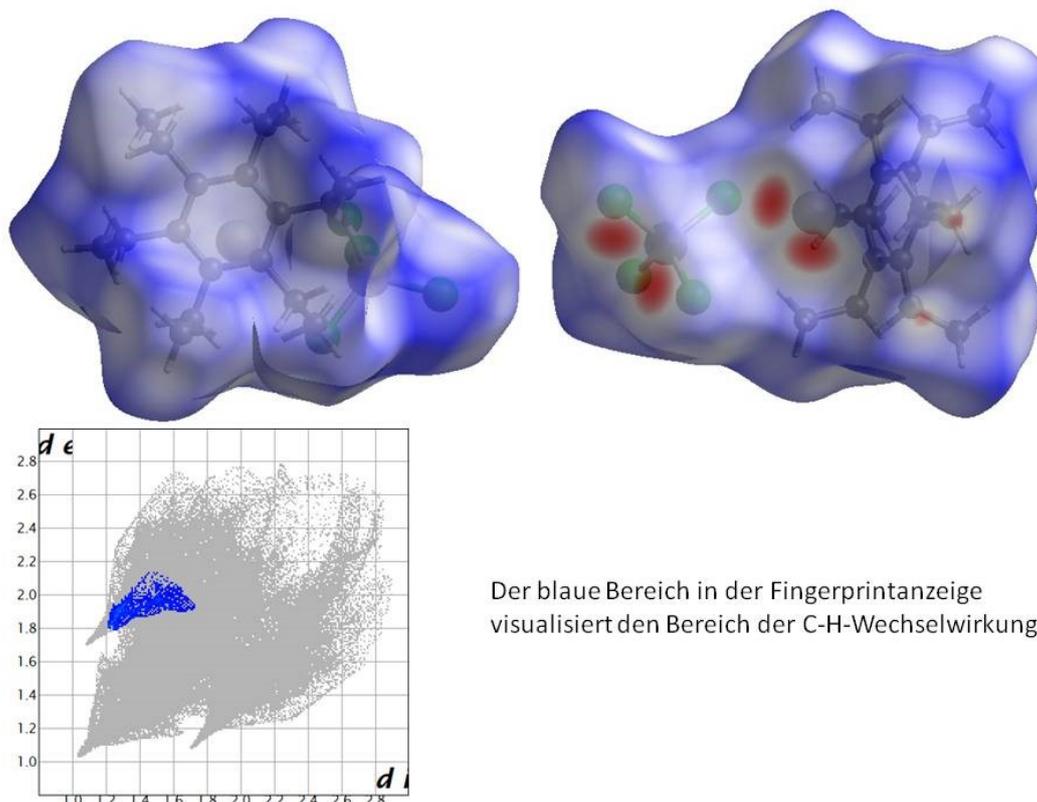
Atom 1		Atom 2	Abstand [Å]
Ga1		Cl3	3,2024(11)
		Cl4'	3,2043(12)
		Cl2'	3,2093(15)

' = 1-2-x, 2-y, 1-z

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 25: Ga-Zentroid und Ga-best-plane-Abstände sowie die resultierende *ring slippage*.

Atom 1	Bezugspunkt	Abstand [Å]	Ring slippage [Å]
Ga1	Zentroid	2,5142	0,136
	Ebene	2,5105(14)	



Der blaue Bereich in der Fingerprintanzeige visualisiert den Bereich der C-H-Wechselwirkungen.

Abbildung 37: Ergebnisse der Hirshfeldoberflächenanalyse mit Hilfe des Programmes CrystalExplorer<sup>[102]</sup>.

Bei dem Vergleich von **8** mit der anorganischen Verbindung  $\text{GaAlCl}_4$ <sup>[39]</sup> fällt auf, dass die Anzahl der Gallium—Chlor-Kontakte von neun auf drei reduziert wurde. Dies lässt vermuten, dass die elektronische Absättigung des  $\text{Ga}^+$ -Kations durch die Koordination eines Hexaethylbenzol Moleküls erfolgt. Als Folge dessen wird im Festkörper kein 3D-Netzwerk – wie in  $\text{GaAlCl}_4$ <sup>[39]</sup> – sondern lediglich eine Dimer-Bildung beobachtet.

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 26: Kristallographische Informationen von 8.

Formel	$C_{18}H_{30}AlCl_4Ga$
Molare Masse	484,92 g/mol
Temperatur	233(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P-1$
Elementarzellenparameter	$a = 8,1392(4)$ Å, $\beta = 76,379(4)^\circ$ $b = 11,6972(5)$ Å, $\gamma = 87,808(4)^\circ$ $c = 12,6068(6)$ Å, $\alpha = 83,363(4)^\circ$
Volumen	1158,59(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
Dichte (berechnet)	1,390 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1,686 mm <sup>-1</sup>
F(000)	500
Form, Kristallgröße	Rechteck, 0,75 x 0,28 x 0,15 mm <sup>3</sup>
Messbereich (Theta)	1,672 bis 26,500°.
Indexing-Bereich	$-9 \leq h \leq 10$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	19231
Unabhängige Reflexe	4811 [ $R(\text{int}) = 0,0558$ ]
Vollständigkeit bis Theta = 26,500°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Intensität / Restraints / Parameter	4811 / 0 / 232
Goodness-of-fit on $F^2$	1,132
R-Werte[ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0387$ , $wR_2 = 0,0905$
R-Werte(alle Datenpunkte)	$R_1 = 0,0428$ , $wR_2 = 0,0928$
Restelektronendichte	0,689 und -0,754 e.Å <sup>-3</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

Zur weiteren Charakterisierung von **8** wird die Verbindung ramanpektroskopisch, pulverdiffraktometrisch und mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht.

Tabelle 27: Ergebnisse der quantitativen CH-Analyse von Verbindung **8**.

$[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Ga}[\text{AlCl}_4]$	C [%]	H [%]
Gemessen	44,37	5,796
Berechnet	44,58	6,24

Dabei stimmen die gemessenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte gut mit den berechneten Werten überein.

Im Ramanspektrum sind den Linien bei  $123\text{ cm}^{-1}$ ,  $192\text{ cm}^{-1}$  und  $348\text{ cm}^{-1}$  und  $502$  die Schwingungen des Tetrachloridoaluminat-Tetraeders und den Linien bei  $148\text{ cm}^{-1}$ ,  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $407\text{ cm}^{-1}$ ,  $552\text{ cm}^{-1}$ ,  $571\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $914\text{ cm}^{-1}$ ,  $957\text{ cm}^{-1}$ ,  $1031\text{ cm}^{-1}$ ,  $1048\text{ cm}^{-1}$ ,  $1063\text{ cm}^{-1}$ ,  $1254\text{ cm}^{-1}$ ,  $1273\text{ cm}^{-1}$ ,  $1313\text{ cm}^{-1}$ ,  $1327\text{ cm}^{-1}$ ,  $1374\text{ cm}^{-1}$ ,  $1447\text{ cm}^{-1}$ ,  $1548\text{ cm}^{-1}$ ,  $2729\text{ cm}^{-1}$ ,  $2873\text{ cm}^{-1}$ ,  $2941\text{ cm}^{-1}$ ,  $2952\text{ cm}^{-1}$  und  $2975\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen des Hexaethylbenzol Moleküls zuzuordnen.

Raman *Shifts* (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 77 (vs), 123 (s, 122), 148 (s, 141), 192 (m, 198), 300 (m, 302), 348 (s, 352), 407 (m, 405), 508 (w,  $502^{[103]}$ ), 552 (vs, 555), 571 (w), 800 (w, 809), 914 (m, 912), 957 (m, 952), 1031 (m, 1031), 1048 (m, 1048), 1063 (s, 1064), 1254 (m, 1250), 1273 (s, 1278), 1313 (m, 1311), 1327 (s, 1327), 1374 (m, 1378), 1447 (s, 1454), 1548 (s, 1567), 2729 (w, 2721), 2873 (s, 2868), 2941 (s, 2930), 2952 (vs, 2948), 2975 (s, 2963)

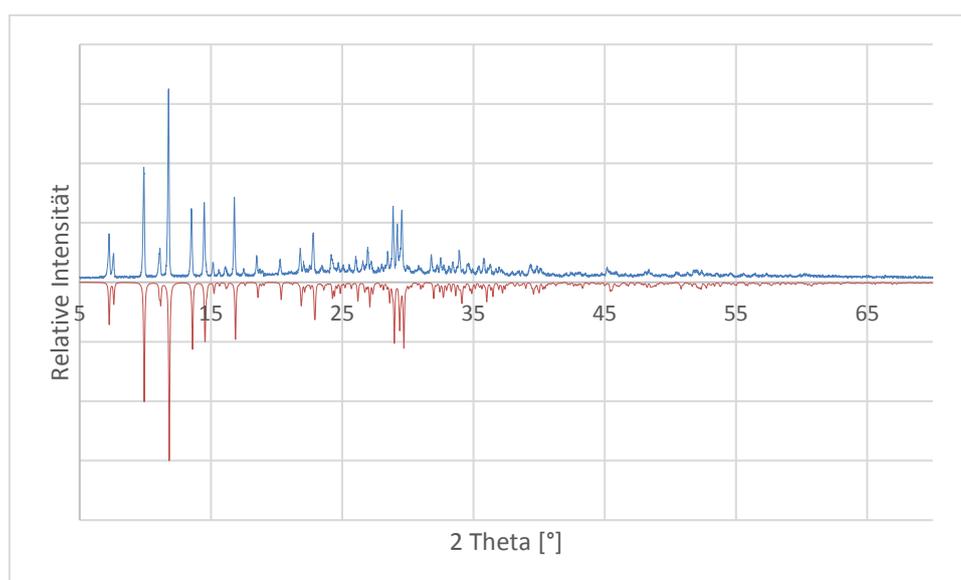


Abbildung 38: Pulverdiffraktogramm von **8** (blau) und das berechnete Diffraktogramm aus der Einkristallstrukturanalyse (rot).

### 3. Eigene Ergebnisse

Die absoluten Lagen sowie relativen Intensitäten der berechneten und gemessenen Bragg-Reflexe (siehe Abbildung 38) stimmen gut miteinander überein, sodass in Kombination mit den Ergebnissen der Elementaranalyse und den ramanspektroskopischen Untersuchungen die Charakterisierung von **8** als vollständig angesehen werden kann.

### 3.3.7. Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Ga][AlI<sub>4</sub>] (9)

Zur Synthese von **9** wird GaAlI<sub>4</sub> in einer Mischung aus Mesitylen und Toluol bei 80 °C unter Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur scheiden sich farblose, plättchenförmige Kristalle ab. **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit den Elementarzellenparametern *a* = 8,3957(3) Å, *b* = 13,8682(3) Å, *c* = 15,7494(6) Å und *β* = 100,932(3)°.

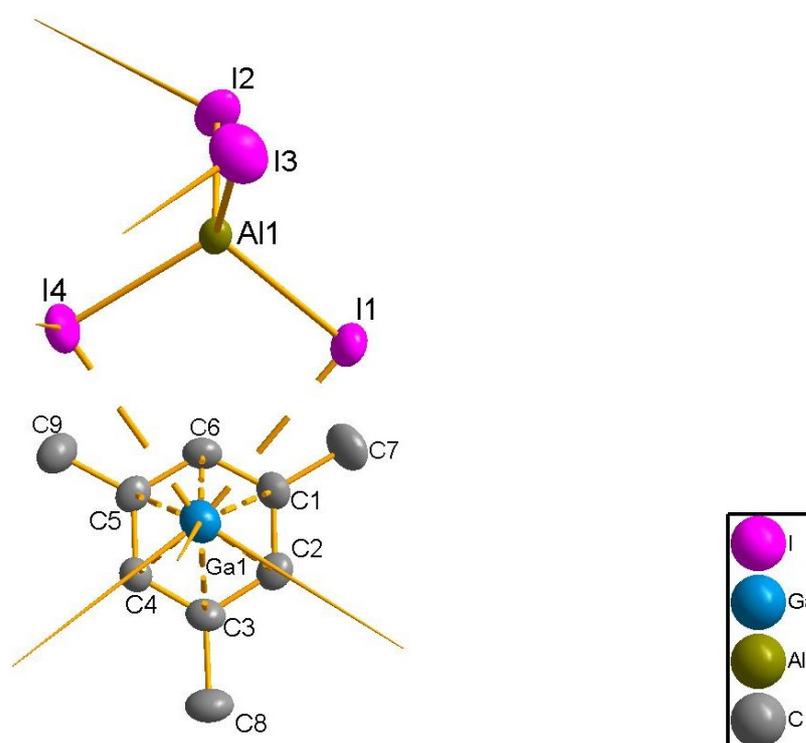
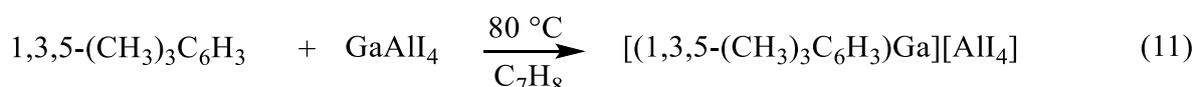


Abbildung 39: Gewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **9**. Die Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die gewählte asymmetrische Einheit beinhaltet ein [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Ga]<sup>+</sup>-Fragment sowie einen koordinierenden Tetraiodidoaluminat-Tetraeder, wobei dieses mit einem I—Al—I-Winkel zwischen 108,40(5)°-110,87(6)° leicht verzerrt vorliegt. Die Gallium—Kohlenstoff Abstände liegen zwischen 3,002(5) Å - 3,058(6) Å, wobei sich aus Gallium-Zentroid- und Gallium-best-plane-Abstand eine *ring slippage* von 0,051 Å ergibt (siehe Tabelle 29). Dies

### 3. Eigene Ergebnisse

deutet auf eine kaum wahrnehmbare Abweichung von der optimalen  $\eta^6$ -Koordination hin. Erweitert man die asymmetrische Einheit, so bildet das  $\text{Ga}^+$ -Kation insgesamt fünf Gallium—Iod Kontakte zu drei Tetraiodidoaluminat-Tetraedern aus. Die Gallium—Iod Abstände liegen dabei zwischen 3,4301(8) Å - 3,6278(8) Å (siehe Tabelle 28). Das kationische Fragment bildet mit den entsprechenden Iod-Atomen und Aren-Molekülen eine verzerrte quadratische Biypiramide aus, deren Spitzen ein Aren-Molekül und ein Iod-Atom darstellen.

Über die  $\text{Ga}^+$ -I-Kontakte bildet sich entlang der kristallographischen  $a$ -Achse ein polymerer Strang aus. Innerhalb dieses Stranges sind die einzelnen Bausteine um  $180^\circ$  rotiert angeordnet. Dadurch ist eine Trennung in anorganische innere und organische äußere Bereiche möglich. Übereinander- und nebeneinanderliegende Stränge liegen leicht zueinander verschoben vor. Dabei scheint diese Art der Anordnung auf Grund der großen Abstände zu anderen Fragmenten lediglich durch Packungseffekte und *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen zu Stande zu kommen. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass zwar keine direkte Isotypie-Beziehung zwischen **9** und Aren-Derivaten der

Form  $[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{M}^+][\text{M}^+\text{X}_4]$  ( $\text{M}^+, \text{M}^+ =$  Elemente der 13. Gruppe,  $\text{X} =$  Halogen) vorliegt,  $[[ (1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_6\text{Ti}_4][\text{GaBr}_4]_4$ <sup>[47]</sup> jedoch strukturelle Ähnlichkeiten aufweist. Entfernt man im Gedankenexperiment die terminalen Mesitylen-Moleküle der bis(-koordinierten)  $\text{Ti}^+$ -Kationen, so bilden sich Stränge aus. Diese sind – bis auf eine leichte Verzerrung – ähnlich zu der von **9** ausgebildeten 1D-Struktur.

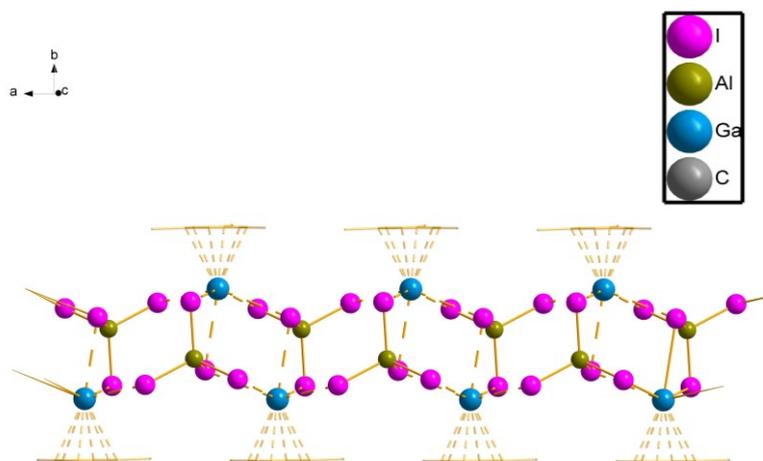


Abbildung 40: Stangbildung von **9** entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

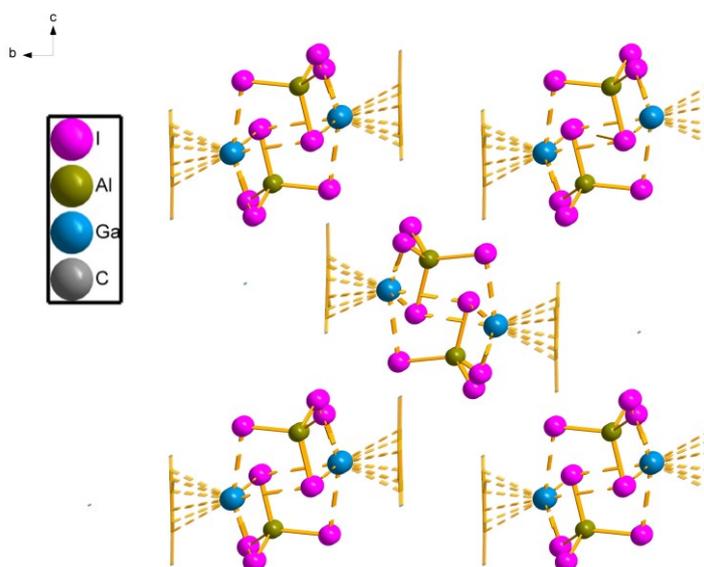


Abbildung 41: Anordnung mehrerer Stränge von **9**.

### 3. Eigene Ergebnisse

Auf Grund der unterschiedlichen Kationen und Anionen ist ein Vergleich der M<sup>I</sup>-Aren-Wechselwirkung nicht möglich.

Tabelle 28: Ausgewählte Gallium—Iod-Abstände in Ångström.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Ga1	I1	3,5510(9)
	I2	3,4301(8)
	I3 <sup>''</sup>	3,4806(9)
	I4 <sup>'</sup>	3,4552(8)
	I1 <sup>'</sup>	3,6278(8)

<sup>'</sup> = -1+x, y, z    <sup>''</sup> = 1-x, 1-y, 1-z

Tabelle 29: Gallium—Zentroid, Gallium-*best-plane* Abstände sowie die resultierende *ring slippage*.

Atom 1	Bezugspunkt	Abstand [Å]	Ring slippage [Å]
Ga1	Zentroid	2,6925	0,051
	Ebene	2,692(2)	

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 30: Kristallographische Informationen von 9.

Formel	$C_9H_{12}AlGa_4$
Molare Masse	724,49 g/mol
Temperatur	233 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzellenparameter	$a = 8,3957(3)$ Å $b = 13,8682(3)$ Å $c = 15,7494(6)$ Å, $\beta = 100,932(3)^\circ$ .
Volumen	1800,48(10) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	2,673 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	8,411 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1288
Form, Kristallgröße	Plättchen, 0,750 x 0,300 x 0,040 mm <sup>3</sup>
Messbereich (Theta)	1,973 bis 24,991°.
Indexing-Bereich	$-9 \leq h \leq 9$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-18 \leq l \leq 18$
Aufgenommene Reflexe	24708
Unabhängige Reflexe	3163 [ $R(\text{int}) = 0,0764$ ]
Vollständigkeit bis Theta = 24,991°	100,0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Intensität / Restraints / Parameter	3163 / 0 / 139
Goodness-of-fit on $F^2$	1,449
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0327$ , $wR_2 = 0,0942$
R-Werte (alle Datenpunkte)	$R_1 = 0,0341$ , $wR_2 = 0,0948$
Restelektronendichte	1,496 und -1,892 e.Å <sup>-3</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

Um **9** weiter zu charakterisieren, wurde die Verbindung ramanpektroskopisch, pulverdiffraktometrisch und mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht.

Dabei stimmen die Werte der berechneten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte gut mit den gemessenen Werten überein.

Tabelle 31: Ergebnisse der quantitativen CH-Analyse von **9**.

$[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}][\text{AlI}_4]$	C [%]	H [%]
Gemessen	14,73	1,53
Berechnet	14,92	1,67

Die detektierten Linien des Ramanspektrums stimmen gut mit den erwarteten Linienlagen überein. Dabei sind den Linien bei  $68\text{ cm}^{-1}$ ,  $83\text{ cm}^{-1}$ ,  $149\text{ cm}^{-1}$  und  $341\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen des Tetraiodidoaluminat-Tetraeders und den übrigen Linien die Schwingungen des Mesitylens<sup>[100]</sup> zuzuordnen.

Raman *Shift* (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 67 (s, 68), 83 (s, 83), 101 (m, 92), 149 (vs, 146), 241 (w, 231), 279 (w, 276), 341 (w,  $336^{[13]}$ ), 512 (w, 515), 579 (m, 578), 996 (w, 999), 1309 (w, 1301), 1379 (vw, 1379), 2916 (w, 2917), 3024 (vw, 3023)

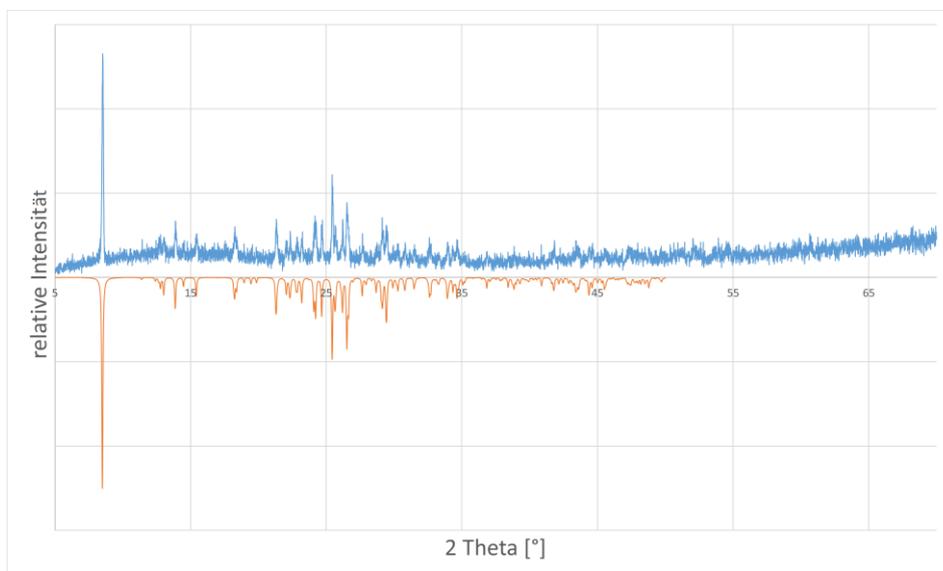


Abbildung 42: Simuliertes Pulverdiffraktogramm (rot) und gemessenes Pulverdiffraktogramm (blau) von **9**.

Die Bragg-Reflexe des gemessenen und des berechneten Pulverdiffrakogrammes stimmen in Lage und Intensität gut überein (siehe Abbildung 42). Durch die Kombination der oben genannten Analysemethoden ist von einer erfolgreichen Synthese und Strukturlösung von **9** auszugehen.

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.3.8 Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ga][AlBr<sub>4</sub>] (10)

Zur Synthese von **10** wird GaAlBr<sub>4</sub> in Xylol (ca. 80 % meta- und 20% para-Xylol) bei 80 °C unter Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur scheiden sich nach einiger Zeit farblose, rechteckige Kristalle ab. **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit den Elementarzellenparametern *a* = 7,6932(10) Å, *b* = 13,3994(12) Å, *c* = 14,6943(17) Å und  $\beta$  = 94,020(10)°.

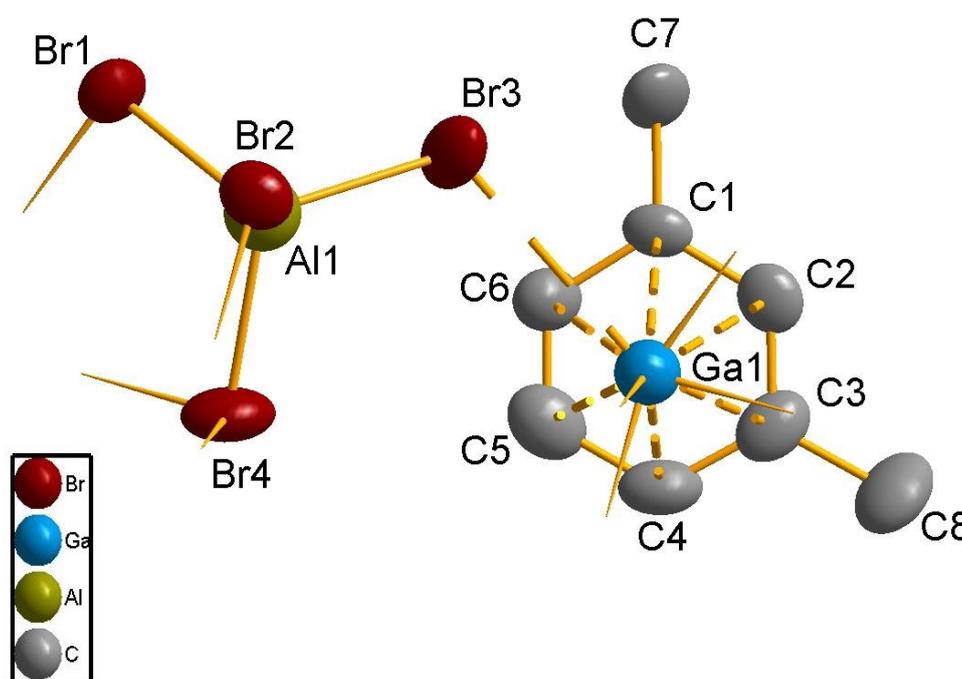


Abbildung 43: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **10**. Die Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Ga<sup>+</sup>-Kation sowie ein Tetrabromidoaluminat-Anion und ein *via*  $\eta^6$ -mode koordinierendes *m*-Xylol Molekül. Dabei liegt das Tetrabromidoaluminat-Tetraeder mit einem Br—Al—Br-Winkel zwischen 109,02(19)° - 109,8(2)° ideal tetraedisch vor. Die Gallium—Kohlenstoff- Abstände liegen zwischen 2,954(16) Å – 3,02(2) Å, wobei der

### 3. Eigene Ergebnisse

Gallium-Zentroid bzw. Gallium-*best-plane*-Abstand 2,6459 Å bzw. 2,645(7) Å beträgt (siehe Tabelle 33). Dies führt zu einer *ring slippage* von 0,069 Å, was auf eine minimale Abweichung von einer idealen  $\eta^6$ -Koordination hindeutet.

Durch die Erweiterung der asymmetrischen Einheit wird die Koordinationssphäre des  $\text{Ga}^+$ -Kations durch vier weitere Brom-Kontakte zweier Tetrabromidoaluminat-Tetraeder abgesättigt (die Gallium—Brom-Abstände liegen zwischen 3,261(3) Å - 3,519(3) Å, siehe Tabelle 32). Dadurch bilden die Brom-Atome und Aren Moleküle eine verzerrte quadratische Bipyramide aus. Dabei stellt eine Spitze das Zentrum des Aren-Ringes, und die andere Spitze ein Brom-Atom dar. Im Festkörper ordnen sich die einzelnen Bausteine zu Strängen entlang der kristallographischen *a*-Achse an, wobei die Polyeder um 180° rotiert sind (siehe Abbildung 44). Dadurch ergibt sich ein Muster aus zwei kantenverknüpften Polyedern und einer darauffolgenden „Lücke“, in welcher die Anionen angeordnet sind.

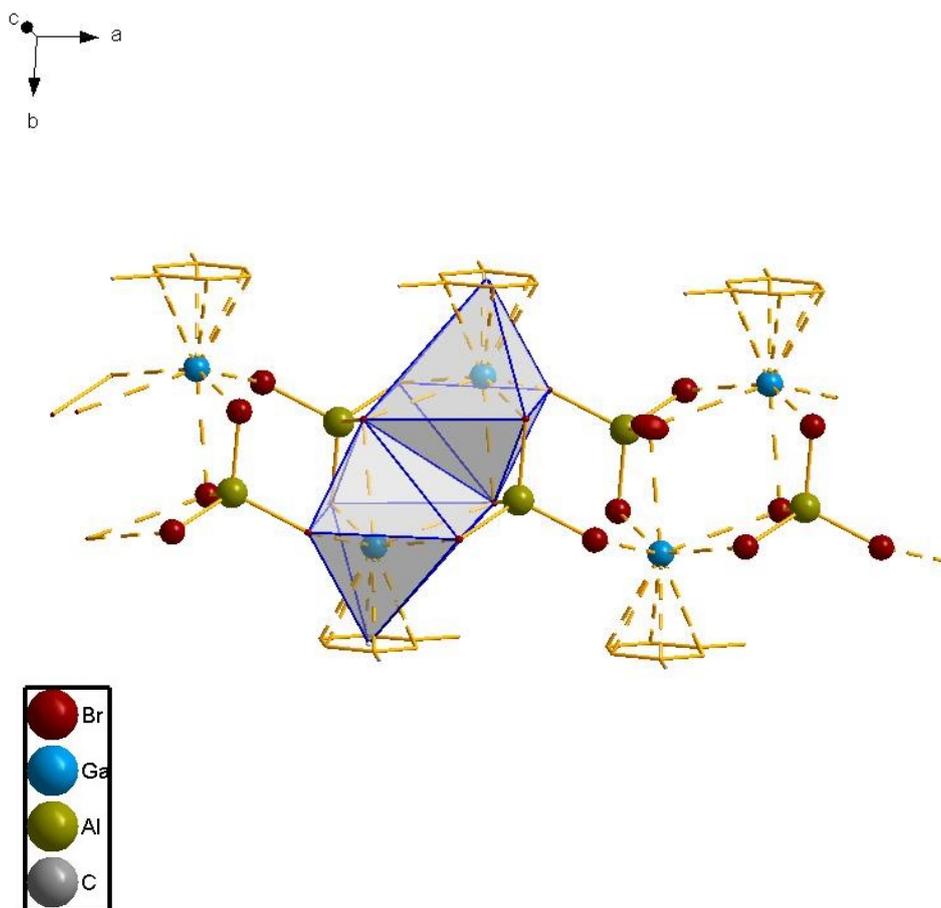


Abbildung 44: Stränge von 10.

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 32: Gallium—Brom-Abstände von 10.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Ga1	Br3	3,261(3)
	Br2'	3,276(3)
	Br1''	3,380(3)
	Br4'	3,421(3)
	Br4''	3,519(3)

$$' = 1-x, 1-y, 1-z \quad '' = 1+x, y, z$$

Tabelle 33: Gallium-Zentroid, Gallium-best-plane-Abstände und die daraus resultierende ring slippage.

Atom 1	Bezugspunkt	Abstand [Å]	ring slippage [Å]
Ga1	Zentroid	2,6459	0,069
	Beste Ebene	2,645(7)	

Weiterführend sind übereinanderliegende Stränge entlang der *b-c*-Ebene translatiert, sodass die entstehenden Kavitäten durch die koordinierten Xylol-Moleküle „aufgefüllt“ werden. Dabei liegen die Aren-Moleküle jedoch nicht parallel zueinander vor, sodass keine Ausbildung von  $\pi$ — $\pi$ -Wechselwirkungen möglich ist. Somit bilden die Stränge untereinander lediglich *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen aus.

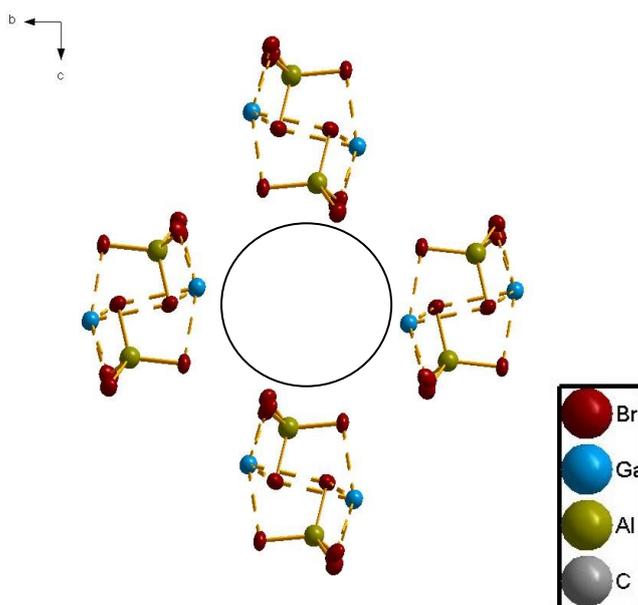


Abbildung 45: Stränge entlang der kristallographischen *a*-Achse. Der Kreis in der Mitte verdeutlicht die im Text beschriebene Kavität. Die Xylol-Moleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 34: Kristallographische Informationen von 10.

Formel	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> AlBr <sub>4</sub> Ga
Molare Masse	520,48 g/mol
Temperatur	233(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Elementarzellenparameter	<i>a</i> = 7,6932(10) Å <i>b</i> = 13,3994(12) Å <i>c</i> = 14,6943(17) Å, $\beta$ = 94,020(10)°.
Volumen	1511,0(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	2,288 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	12,422 mm <sup>-1</sup>
F(000)	960
Form, Kristallgröße	Rechteck, 0,3 x 0,15 x 0,025 mm <sup>3</sup>
Messbereich (Theta)	2,059 bis 26,499°.
Indexing-Bereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Aufgenommene Reflexe	23050
Unabhängige Reflexe	3142 [ <i>R</i> (int) = 0,2179]
Vollständigkeit bis Theta = 26,499°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Intensität / Restraints / Parameter	3142 / 0 / 136
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.304
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1193, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2194
R-Werte (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1451, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2316
Restelektronendichte	0,865 und -1.192 e.Å <sup>-3</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.3.9 Synthese und Charakterisierung der Verbindung [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Ga][AlBr<sub>4</sub>] (11)

Zur Synthese von **11** wird GaAlBr<sub>4</sub> in Mesitylen bei 80°C unter Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur scheiden sich farblose, rechteckige Kristalle ab. **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit den Elementarzellenparametern *a* = 10,5553(4) Å, *b* = 13,0047(6) Å, *c* = 17,7258(7) Å und  $\beta$  = 94,618(3)°.

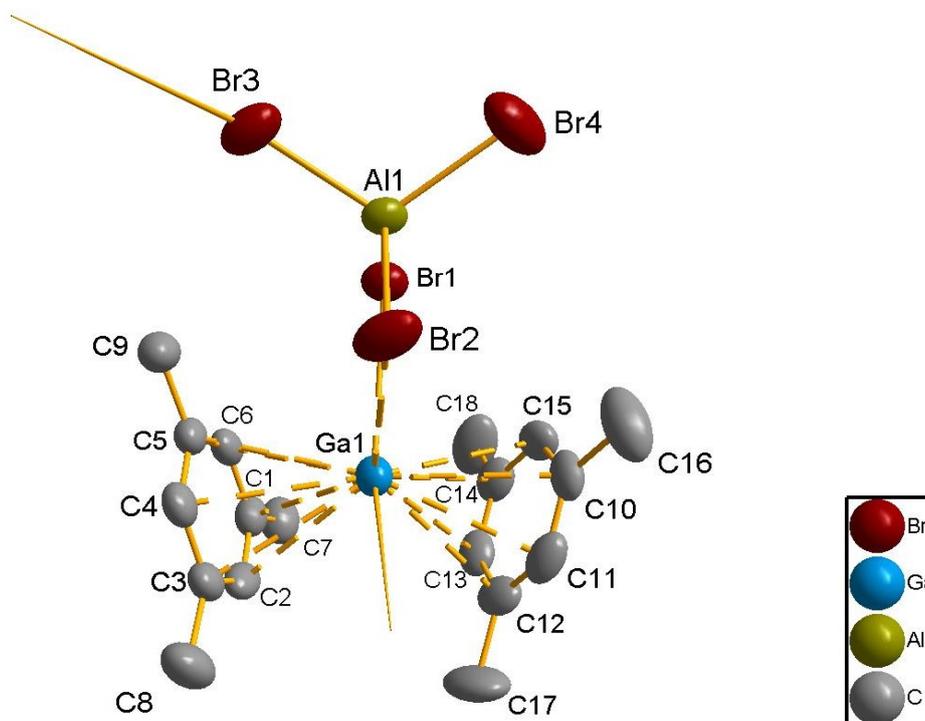


Abbildung 46: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **11**. Die Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

### 3. Eigene Ergebnisse

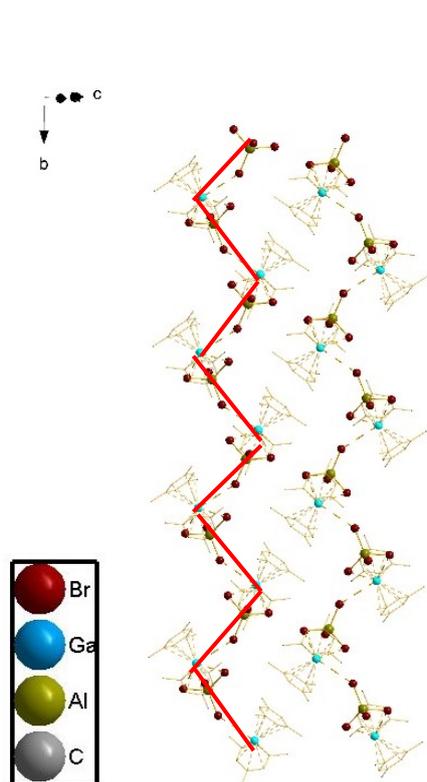


Abbildung 48: Stränge in „Zick-Zack“-Muster von 11.

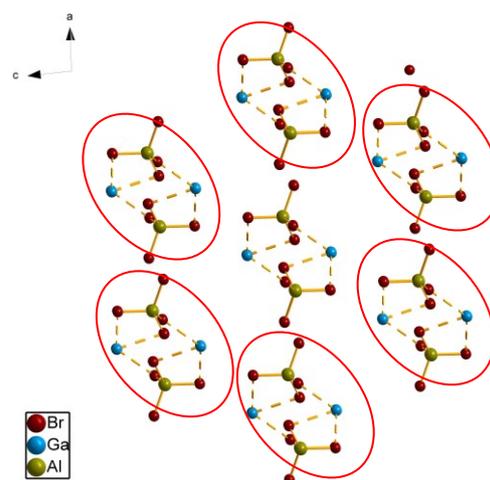


Abbildung 47: Stränge von 11 entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Mesitylen Moleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt

In einer asymmetrischen Einheit befindet sich ein  $\text{Ga}^+$ -Kation, sowie ein chelatisierend koordinierendes Tetrabromidoaluminat-Tetraeder und zwei *via*  $\eta^6$ -mode koordinierende Mesitylen-Moleküle. Die Tetrabromidoaluminat-Tetraeder liegen mit  $\text{Br—Al—Br}$ -Winkeln zwischen  $106,50(8)^\circ$  –  $110,78(9)^\circ$  verzerrt vor. Die Gallium—Aren-Abstände liegen zwischen  $2,6843 \text{ \AA}$  –  $2,7569 \text{ \AA}$  (Gallium-Zentroid-Abstand) bzw.  $2,684(3) \text{ \AA}$  –  $2,749(3) \text{ \AA}$  (Gallium-*best-plane*-Abstand). Aus diesen Werten ergibt sich eine *ring slippage* von  $0,040 \text{ \AA}$  bzw.  $0,208 \text{ \AA}$ . Dies deutet auf eine nur leichte Abweichung von einer optimalen  $\eta^6$ -Koordination hin. Die Mesitylen-Moleküle liegen mit einem Zentroid-Gallium-Zentroid-Winkel von  $133,48^\circ$  in einer *bend sandwich*-Anordnung vor. In der Festkörperstruktur werden die  $[(1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}]^+$ -Fragmente von einem weiteren Bromidliganden (insgesamt drei  $\text{Ga—Br}$ -Kontakte) eines benachbarten Tetrabromidoaluminat-Tetraeders verbrückt (die  $\text{Ga—Br}$ -Abstände liegen zwischen  $3,3655(12) \text{ \AA}$  und  $3,6999(14) \text{ \AA}$ ), sodass sich „zick-zack“-artige Stränge entlang der kristallographischen *b*-Achse ausbilden (siehe Abbildung 48). Diese liegen entlang der kristallographischen *a*-Achse leicht zueinander verschoben vor, wodurch sich eine Art hexagonale Stabpackung ausbildet (siehe Abbildung 47). Die Mesitylen-Moleküle sind parallel zueinander angeordnet (siehe Abbildung 48), wobei jedoch auf Grund der großen Distanz zwischen den einzelnen  $\pi$ -Systemen keine  $\pi$ — $\pi$ -Wechselwirkungen zu diskutieren sind. Die einzelnen Stränge werden lediglich durch *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen miteinander verknüpft.

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 35: Gallium—Brom-Abstände von **11**.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Ga1	Br1	3,3655(12)
	Br2	3,4062(13)
	Br4'	3,6999(14)

$$i' = 1.5-x, 0.5+y, 1.5-z$$

Tabelle 36: Gallium—Zentroid, Gallium—best-plane-Abstand und die daraus resultierende *ring slippage*.

Atom 1	Bezugspunkt	Abstand [Å]	Ring slippage [Å]
Ga1	Zentroid Mesitylen 1	2,6843	0,040
	Beste Ebene Mesitylen 1	2,684(3)	
	Zentroid Mesitylen 2	2,7569	0,208
	Beste Ebene Mesitylen 2	2,749(3)	

Zudem kristallisiert **11** isotyp zu (1,3,5-Trimethylbenzol)indium(I) tetrabromidoindat(III)<sup>[62]</sup>, weswegen beide Verbindungen „zick-zack-artige“ Stränge ausbilden. Auf Grund der unterschiedlichen Kationen ist es jedoch nicht möglich die M<sup>I</sup>-Aren und M<sup>I</sup>-Br-Abstände direkt miteinander zu vergleichen, weswegen Werte für  $s_{M(I)-arene}$  berechnet wurden. Im Zuge dessen wurden die  $R_0$ -Werte aus Untersuchungen in der Gasphase entnommen und die B-Werte auf 0,35 festgesetzt.<sup>[104]</sup> Ausgehend von diesen Werten wurden  $s_{M(I)-Br}$  berechnet und von dem erwarteten  $V_{M(I)}$  Wert subtrahiert, um abschließend  $s_{M(I)-arene}$  zu erhalten. Die berechneten Werte zeigen, dass die In<sup>I</sup>-Aren-Wechselwirkung im Vergleich zu der Ga<sup>I</sup>-Aren-Wechselwirkung schwächer ist ( $s_{M(I)-arene}$  in **11** = 0,8740(4)  $s_{M(I)-arene}$  in (1,3,5-Trimethylbenzol)indium(I) tetrabromidoindat(III) = 0,7996(6)).

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 37: Kristallographische Informationen von 11.

Formel	$C_{18}H_{24}AlBr_4Ga$
Molare Masse	656,71 g/mol
Temperatur	233(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzellenparameter	$a = 10,5553(4)$ Å $b = 13,0047(6)$ Å $c = 17,7258(7)$ Å, $\beta = 94,618(3)^\circ$
Volumen	$2425,29(17)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1,799 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	7,760 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1264
Form, Kristallgröße	Rechteck, 0,6 x 0,6 x 0,45 mm <sup>3</sup>
Messbereich (Theta)	1,944 bis 24,998°.
Indexing-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 20
Aufgenommene Reflexe	18219
Unabhängige Reflexe	4275 [ $R(\text{int}) = 0,0718$ ]
Vollständigkeit bis Theta = 24,998°	100,0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Intensität / Restraints / Parameter	4275 / 0 / 223
Goodness-of-fit on F2	1,198
R-Werte[ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0544$ , $wR_2 = 0,1070$
R-Werte(alle Datenpunkte)	$R_1 = 0,0659$ , $wR_2 = 0,1117$
Restelektronendichte	1,043 und -0,822 e.Å <sup>-3</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

Um **11** genauer zu charakterisieren, wurde die Verbindung pulverdiffraktometrisch, ramanspektroskopisch und mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht.

Tabelle 38: Ergebnisse der quantitativen CH-Analyse von **11**.

$[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}][\text{AlBr}_4]$	C [%]	H [%]
Gemessen	32,40	3,48
Berechnet	32,92	3,68

Dabei stimmen die gemessenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte gut mit den berechneten überein. Des Weiteren stimmen die detektierten Linien des Ramanspektrums gut mit den erwarteten Bandenlagen überein. Dabei sind den Linien bei  $86\text{ cm}^{-1}$ ,  $115\text{ cm}^{-1}$ ,  $210\text{ cm}^{-1}$  und  $410\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen der Tetrabromidoaluminat-Tetraeder und den restlichen Linien die Schwingungen der Mesitylen-Moleküle<sup>[100]</sup> zuzuordnen.

Raman *Shift* (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 78 (s), 86 (s, 88), 115 (m, 115), 210 (vs, 210), 243 (w, 231), 278 (w, 276), 410 (w, 404), 509 (w, 515), 518 (w, 515), 579 (m, 578), 996 (m, 999), 1029 (vw, 1038), 1166 (vw, 1168), 1303 (w, 1301), 1386 (w, 1379), 1601 (vw, 1607), 2864 (vw, 2867), 2920 (m, 2917), 3024 (w, 3023).

Die Bragg-Reflexe des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes stimmen in Lage und Intensität gut überein. Dabei ist jedoch ersichtlich, dass neben **11** eine Minoritätsphase ausgebildet wurde. Nichtsdestotrotz ist durch die Kombination der oben genannten Analyseverfahren von einer erfolgreichen Synthese der Verbindung auszugehen.

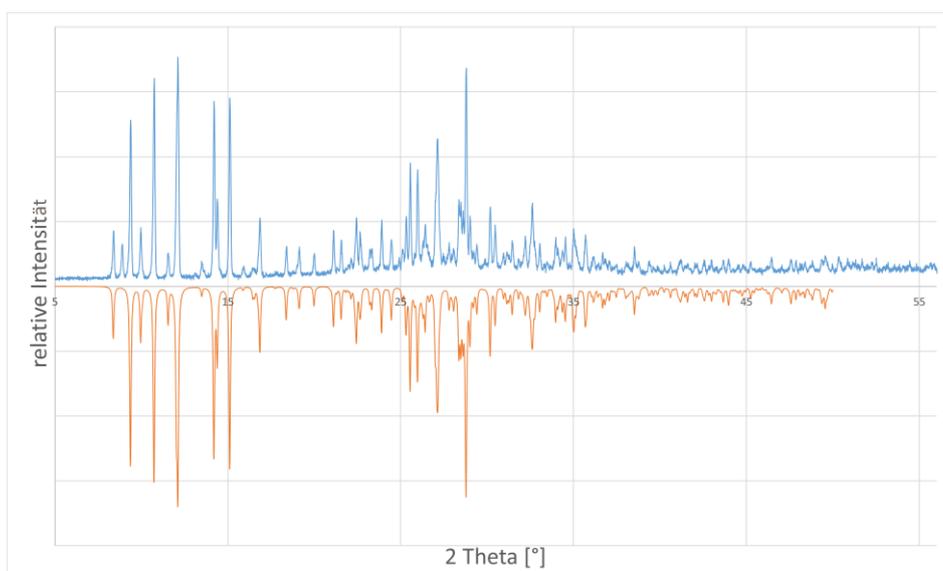


Abbildung 49: Simuliertes Pulverdiffraktogramm (rot) und gemessenes Pulverdiffraktogramm (blau) von **11**.

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.3.10. Synthese und Charakterisierung der Verbindung $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga}][\text{AlI}_4]$ (**12**)

Zur Synthese von **12** werden  $\text{GaAlI}_4$  und Hexamethylbenzol in Toluol bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich farblose, plättchenförmige Kristalle. **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Elementarzellenparametern  $a = 11,1121(3)\text{ \AA}$ ,  $b = 14,5026(4)\text{ \AA}$ ,  $c = 13,1112(3)\text{ \AA}$  und  $\beta = 104,005(2)^\circ$ .

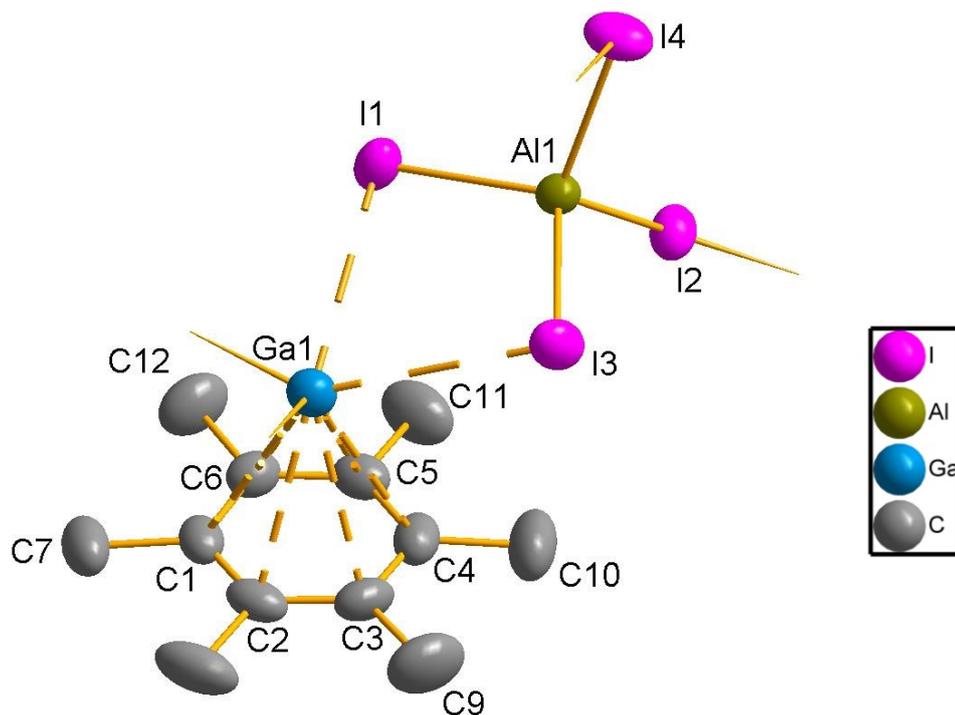
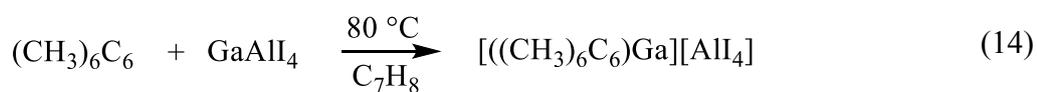


Abbildung 50: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **12**. Die Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

### 3. Eigene Ergebnisse

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 50) besteht aus einem  $\text{Ga}^+$ -Ion, einem koordinierenden Tetraiodidoaluminat-Anion sowie einem *via*  $\eta^6$ -mode koordinierenden Hexamethylbenzol-Molekül. Dabei liegt das Tetraiodidoaluminat-Tetraeder mit einem I—Al—I-Winkel zwischen  $107,71(6)^\circ$  -  $111,34(7)^\circ$  verzerrt vor, wobei sich die Al—I-Abstände nicht

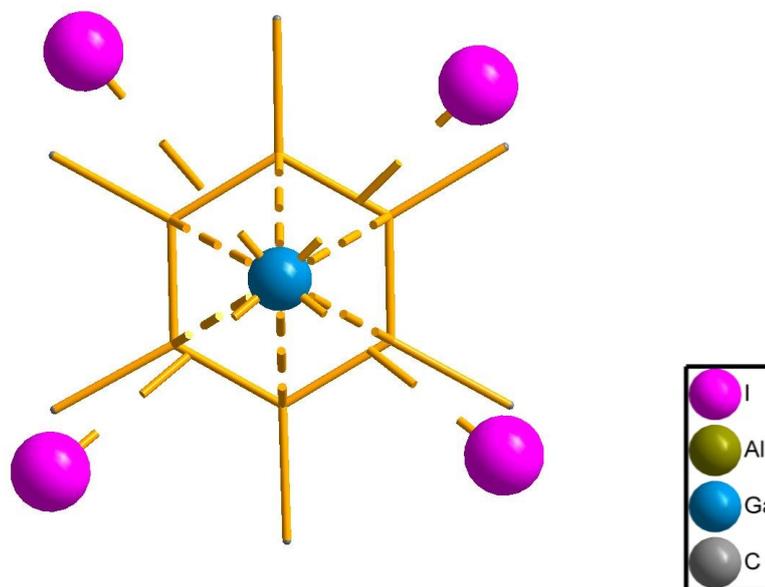


Abbildung 51: Koordinationssphäre des  $\text{Ga}^+$ -Kations von 12 im Festkörper.

signifikant unterscheiden. Die Gallium—Kohlenstoff Abstände betragen  $2,5592 \text{ \AA}$  (Gallium-Zentroid-Abstand) bzw.  $2,560(3) \text{ \AA}$  (Gallium-*best-plane*-Abstand), was zu einer *ring slippage* von  $0,064 \text{ \AA}$  führt, d.h. es liegt eine kaum wahrnehmbare Abweichung zur optimalen  $\eta^6$ -Koordination des Aren Moleküls vor.

In der Festkörperstruktur wird die Koordinationssphäre des  $\text{Ga}^+$ -Kations durch zwei weitere Iod-Kontakte zweier Tetraiodidoaluminat-Tetraeder abgesättigt. Der Gallium-Iod-Abstand liegt zwischen  $3,3729(9) \text{ \AA}$  -  $3,5739(9) \text{ \AA}$  (siehe Tabelle 39). Dabei bilden die Iod-Atome eine verzerrt quadratische Anordnung aus. Durch die Vervollständigung der Koordinationssphäre des Galliums wird das Koordinationspolyeder zu einer quadratischen Pyramide vervollständigt (angenommen die Spitze des Polyeders wird durch den Zentroiden des Arens gebildet).

Tabelle 39: Gallium-Iod-Abstände von Verbindung 12.

Atom 1	Atom 2	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
Ga1	I1	3,3729(9)
	I3	3,4514(9)
	I2'	3,5284(9)
	I4''	3,5739(9)

' =  $1-x, 0.5+y, 0.5-z$     '' =  $1-x, 1-y, 1-z$

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 40: Gallium-Zentroid und Gallium-*best-plane*-Abstand sowie die daraus resultierende *ring slippage*.

Atom 1	Bezugspunkt	Abstand [Å]	Ring slippage [Å]
Ga1	Zentroid	2,5592	0,064
	Beste Ebene	2,560(3)	

Durch einen (der im Gesamten zwei) sekundären Iod-Kontakte bildet **12** zunächst Doppelstränge entlang der kristallographischen *b*-Achse aus, wobei durch den vierten Iod-Kontakt die Stränge zu wabenartigen Ebenen innerhalb der *b*-*c*-Ebene erweitert werden (siehe Abbildung 52).

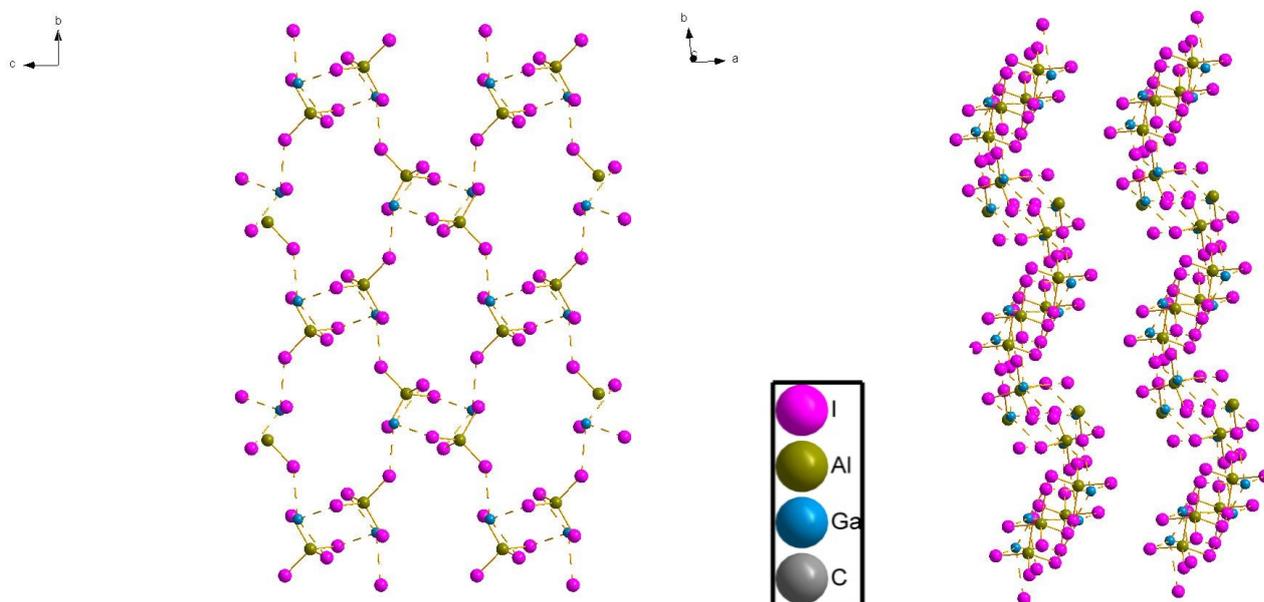


Abbildung 52: Ebenenbildung von **12** in der *b*-*c*-Ebene (links Aufsicht auf einen Ebenenausschnitt, rechts : Anordnung der Ebenen untereinander. Die Aren Moleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Ebenen bilden – wie die großen Aren-Aren-Abstände zeigen und in Abbildung 53 ersichtlich wird – lediglich *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen aus.

### 3. Eigene Ergebnisse

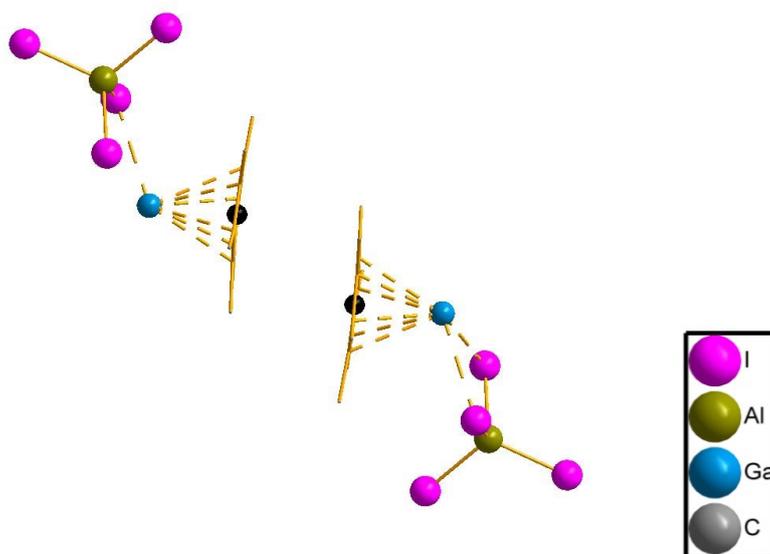


Abbildung 53 : Visualisierung des Aren-Aren-Abstandes (4,3305 Å) von 12 zwischen den einzelnen Ebenen, bezogen auf die Zentroiden (schwarz). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Ausschnitt gewählt.

### 3. Eigene Ergebnisse

Tabelle 41: Kristallographische Informationen von 12.

Formel	$C_{12}H_{18}AlGa_4$
Molare Masse	766,56 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzellenparameter	$a = 11,1121(3)$ Å $b = 14,5026(4)$ Å $c = 13,1112(3)$ Å, $\beta = 104,005(2)^\circ$
Volumen	2050,12(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	2,484 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	7,394 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1384
Form, Kristallgröße	Plättchen, 0,55 x 0,45 x 0,1 mm <sup>3</sup>
Messbereich (Theta)	2,130 bis 26,498°.
Indexing-Bereich	-13<=h<=13, -18<=k<=18, -16<=l<=16
Aufgenommene Reflexe	32855
Unabhängige Reflexe	4239 [R(int) = 0.0871]
Vollständigkeit bis Theta = 26,498°	99,9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Intensität/ Restraints / Parameter	4239 / 0 / 178
Goodness-of-fit on F2	1,336
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0424$ , $wR_2 = 0,1042$
R-Werte (all data)	$R_1 = 0,0439$ , $wR_2 = 0,1050$
Restelektronendichte	0,971 und -1.831 e.Å <sup>-3</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

Um **12** weiter zu charakterisieren wurde die Verbindung raman-spektroskopisch und mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht.

Tabelle 42: Ergebnisse der quantitativen CH-Analyse von **12**.

$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga}][\text{Al}_4]$	C [%]	H [%]
Gemessen	17,66	1,97
Berechnet	18,8	2,37

Dabei weichen die gemessenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte von den berechneten Werten nach unten ab. Dies ist auf eine partielle Zersetzung des Produktes während des Trocknungsprozesses zurückzuführen.

Die raman-spektroskopischen Untersuchungen untermauern die erfolgreiche Synthese von **12**, da den Banden bei  $83\text{ cm}^{-1}$ ,  $147\text{ cm}^{-1}$  und  $342\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen der Tetraiodidoaluminat-Tetraeder und den Linien bei  $376\text{ cm}^{-1}$ ,  $450\text{ cm}^{-1}$ ,  $555\text{ cm}^{-1}$ ,  $1293\text{ cm}^{-1}$ ,  $1369\text{ cm}^{-1}$ ,  $1389\text{ cm}^{-1}$  und  $2912\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen der Hexamethylbenzol Moleküle zugeordnet werden können.

Raman *Shifts* ( $\text{cm}^{-1}$ ): 83 (s, 83), 147 (vs, 146), 230 (vw), 342 (w,  $336^{[13]}$ ), 376 (vw, 365), 450 (w, 454), 555 (m, 559), 1293 (w, 1299), 1369 (w, 1367), 1389 (w, 1395), 2912 (w, 2911)

## 4. Vergleichende Betrachtungen

### 4.1. Vergleichende Betrachtungen zu Verbindungen des Typs [(Aren)<sub>n</sub>Ga][AlCl<sub>4</sub>]

Für den Vergleich von Verbindungen des Typs [(Aren)<sub>n</sub>Ga][AlCl<sub>4</sub>] mit Arenen unterschiedlich hoher Methylierungsgrade, bietet es sich an, zunächst die mittleren Ga<sup>+</sup>—Kohlenstoff-, Ga<sup>+</sup>-*best-plane*- und Ga<sup>+</sup>-Zentroid-Abstände zu betrachten. Im Allgemeinen sollten bei höher substituierten Arenen auf Grund ihrer höheren Basizität niedrigere Ga<sup>+</sup>—C- Abstände zu beobachten sein. Im Speziellen bietet es sich zur quantitativen Einschätzung der Ga<sup>+</sup>—Aren-Wechselwirkung an, die Gesamtvalenz des Ga<sup>+</sup>-Ions zu berechnen. Die daraus resultierenden Werte lassen indirekt Rückschlüsse auf die Stärke der Ga<sup>+</sup>—Aren-Wechselwirkung zu. Um die Gesamtvalenz des Ga<sup>+</sup>-Ions zu berechnen wird Formel 1 verwendet <sup>[105]</sup>:

$$s = \sum e^{(R_0 - R)/B} \quad (1)$$

R<sub>0</sub> = Standard Einfachbindungs­länge

R = Bindungs­länge der betrachteten Bindung

B = empirische Konstante

s = Gesamtvalenz

Die Parameter R<sub>0</sub> und B können dabei üblicherweise der Literatur entnommen werden, wobei für die betrachtete Verbindungsklasse die Parameter der Ga<sup>+</sup>—Cl-Atomkombination verwendet werden sollten. Da jedoch zu der genannte Kombination zum einen keine B-Werte tabelliert sind und zum anderen die in der Literatur hinterlegten R<sub>0</sub>-Werte bei Beispielerbindungen (wie Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) zu keinen zufriedenstellenden s-Werten führen <sup>[106,104]</sup>, muss R<sub>0</sub> zunächst näherungsweise bestimmt werden. Dazu wurde die Konstante B = 0,37 verwendet, da diese sowohl für Ga(I)—Se und Ga(III)—Cl in der Literatur tabelliert wurde.<sup>[107]</sup> In Folge dessen wurde R<sub>0</sub> für die Verbindungen GaAlCl<sub>4</sub>, α-Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und Ga<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub> iterativ angepasst, bis die Gesamtvalenz des Ga<sup>+</sup>-Ions in Summe eins entspricht. Die daraus resultierenden R<sub>0</sub>-Werte wurden gemittelt und im folgenden R<sub>0</sub> = 2,469 verwendet. *v*<sub>Aren</sub> wird abschließend nach Formel 2 berechnet. <sup>[105,108]</sup>

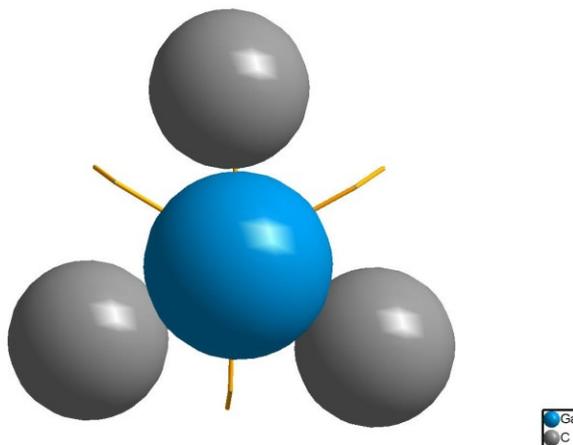
$$v(\text{Aren}) = 1 - \sum_{v(\text{Ga-Cl})} e^{(2.469 - R)/0.37} \quad (2)$$

#### 4. Vergleichende Betrachtungen

Es ist jedoch anzumerken, dass die berechneten Werte zum einen auf Grund der zuvor beschriebenen Berechnungsmethode lediglich zum Vergleich innerhalb der hier aufgeführten Verbindungen zu verwenden sind, da Literaturwerte anderer Verbindungen üblicherweise auf experimentell bestimmten Parametern  $R_0$  und  $B$  beruhen. Zum anderen liegen in allen Verbindungen unterschiedliche  $\text{Ga}^+$ -Koordinationsumgebungen vor, was die Vergleichbarkeit der Verbindungen untereinander ebenso einschränkt.

Bei dem Vergleich der berechneten Werte ist jedoch zu erkennen, dass – wie von *Frank*<sup>[89]</sup> gezeigt wurde –  $v_{\text{Aren}}$  im Allgemeinen mit abnehmendem Ionisationspotential und zunehmender Basizität ansteigt (siehe Abbildung 55). Unerwarteter Weise ist zum einen  $v_{\text{Aren}}$  des Mesitylen- und DuroI-Adduktes höher als erwartet. Die erhöhten Werte des Bis(mesitylen)-Adduktes sind jedoch nur eingeschränkt mit denen der ansonsten vorliegenden Mono(Aren)-Addukte zu vergleichen, da die berechnete freie Valenz in diesem Falle dem Wert für zwei Aren-Moleküle entspricht.

Da für Hexaethylbenzol keine Ionisationspotentiale ausfindig gemacht werden konnten, wurde  $v_{\text{Hexaethylbenzol}}$  in der obenstehenden Diskussion nicht berücksichtigt.



**Abbildung 54:** Graphische Darstellung der *Van-der-Waals*-Radien ausgewählter Kohlenstoffe und Galliumatome in 8.

Unabhängig davon, ist es dem  $\text{Ga}^+$ -Ion auf Grund der Konfiguration des Hexaethylbenzol-Moleküls nicht möglich, sich dem aromatischen System des Aren-Moleküls weiter anzunähern. Dies soll im Folgenden erläutert werden. Wie in Abbildung 54 ersichtlich ist, liegen die Ethylgruppen des Hexaethylbenzol-Moleküls alternierend nach oben und nach unten (in Richtung des  $\text{Ga}^+$ -Ions) angeordnet vor. Somit könnte das  $\text{Ga}^+$ -Ion durch die nach unten gerichteten Ethylgruppen sterisch daran gehindert werden, näher an das Aren-Molekül zu koordinieren.

#### 4. Vergleichende Betrachtungen

Unerklärlich bleiben jedoch die zu hohen  $v_{\text{Aren}}$ -Werte des Durol-Adduktes. Diese sollten nach dem oben geschilderten Trend zwar höhere Werte als das Mesitylen-Addukt, aber niedrigere Werte als das Pentamethylbenzol- und Hexamethylbenzol-Addukt annehmen.

Tabelle 43: Ausgewählte Vergleichswerte der Verbindungen 3-8.

Verbindung		Ga— Zentroid- Abstand [Å]	Ga— <i>best- plane-</i> Abstand [Å]	$v_{\text{Aren}}$
[(1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Ga(1,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	Ga1	2,645	2,642(4)	0,386(5)
	Ga2	2,629	2,623(3)	0,390(5)
[(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ga][AlCl <sub>4</sub> ]		2,668	2,662(4)	0,783(2)
		2,666	2,664(4)	
[(1,2,4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ]	Ga1	2,492	2,4919(15)	0,6203(10)
	Ga2	2,503	2,504(4)	0,5650(10)
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H)Ga][AlCl <sub>4</sub> ]	Ga1	2,564	2,564(4)	0,490(4)
	Ga2	2,559	2,552(4)	0,467(5)
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ]	Ga1	2,521	2,525(4)	0,439(4)
	Ga2	2,417	2,422(6)	0,660(3)
(((CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][AlCl <sub>4</sub> ]	Ga1	2,514	2,5105(14)	0,5903(1)

#### 4. Vergleichende Betrachtungen

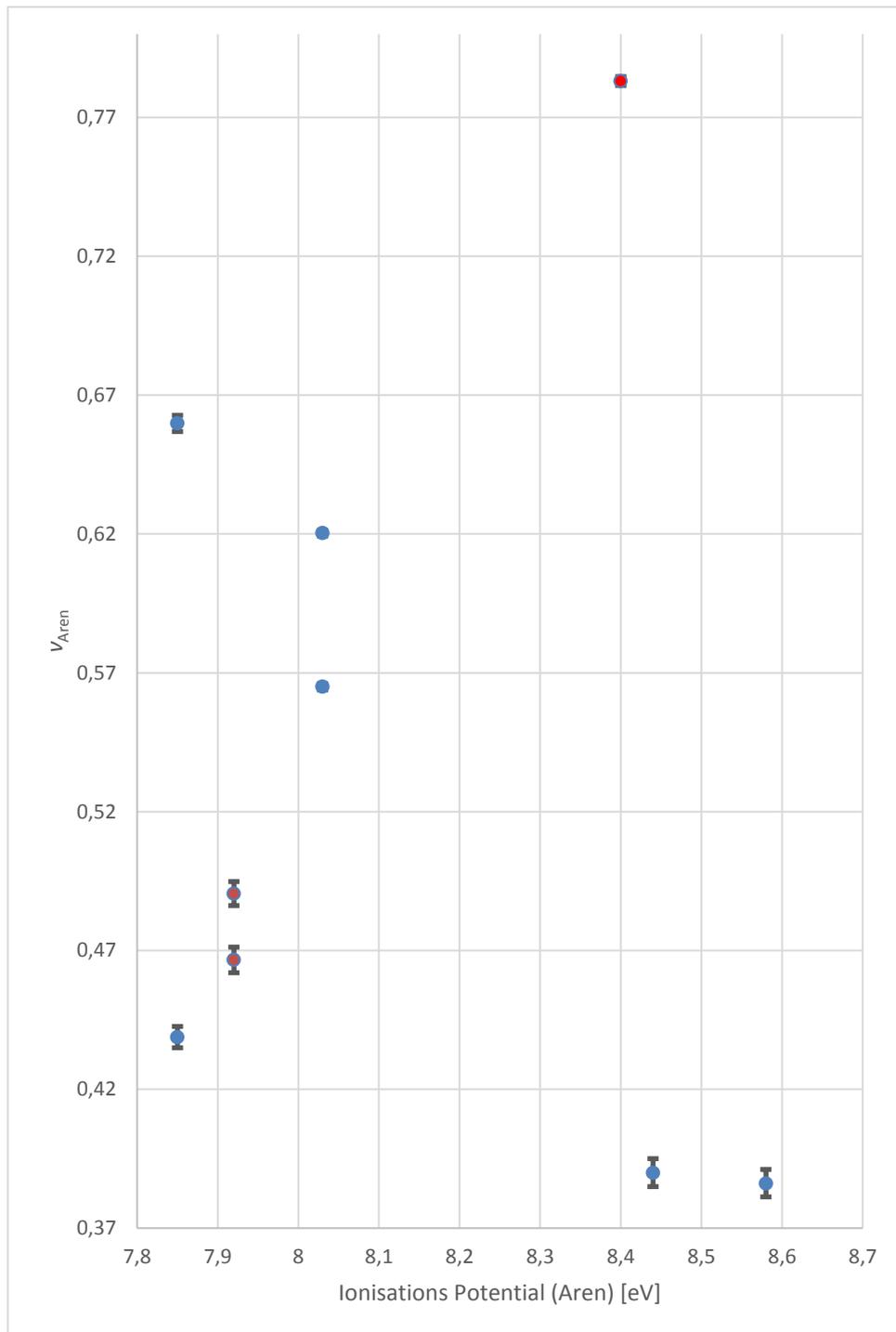


Abbildung 55: Diagramm von  $v_{Aren}$  in Abhängigkeit vom Ionisationspotential<sup>[109]</sup> des verwendeten Arens. **Von links nach rechts: Hexamethylbenzol, Pentamethylbenzol, Durol, Mesitylen (rot), p-Xylol, m-Xylol**

#### 4. Vergleichende Betrachtungen

### 4.2. Vergleichende Betrachtungen zwischen Verbindungen des Typs [(Aren)Ga][AlI<sub>4</sub>]

Vergleicht man die Bindungsverhältnisse der Verbindungen [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Ga][AlI<sub>4</sub>] und [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Ga][AlI<sub>4</sub>], sind vor allen Dingen zwei Faktoren auffällig.

Den Erwartungen entsprechend ist festzustellen, dass sich bei dem Austausch des Mesitylen-Moleküls mit einem Hexamethylbenzol-Molekül die Ga<sup>+</sup>-Zentroid und Ga<sup>+</sup>-*best-plane*-Abstände signifikant verringern. Dies ist mit der zunehmenden Basizität des gewählten Arens zu erklären, wodurch die Ga<sup>+</sup>—Aren-Wechselwirkung stärker und folglich der Ga<sup>+</sup>—Aren-Abstand verkürzt wird.

Zudem ist auffällig, dass sich sowohl die Anzahl der Ga<sup>+</sup>—Iod-Kontakte verringern als auch deren mittleren Abstände verkürzen. Dies war auf Grund des denkbaren kohärenten Charakters dieser beiden Variablen zu erwarten .

Die beschriebenen Sachverhalte lassen sich auf zwei Arten und Weisen deuten:

- i) Zum einen ist es denkbar, dass bei einer abnehmenden Anzahl von Ga<sup>+</sup>—Iod-Kontakten eine stärkere Ga<sup>+</sup>—Aren-Wechselwirkung ausgebildet werden muss, um das Ga<sup>+</sup>-Ion elektronisch abzusättigen.
- ii) Alternativ wäre es ebenso denkbar, dass durch die Erhöhung der Aren-Basizität und der damit einhergehenden Stärkung der Ga<sup>+</sup>—Aren-Wechselwirkung eine Verringerung der Ga<sup>+</sup>—Iod-Kontakt-Anzahl beobachtet wird.

Dabei ist es wahrscheinlicher, dass durch die Stärkung der Ga<sup>+</sup>—Aren-Wechselwirkung die Anzahl der Ga<sup>+</sup>-Iod-Kontakte verringert wird.

Verbindung	Anzahl der Ga—I-Kontakte	$\bar{d}(\text{Ga—I})$ [Å]	Ga-Zentroid-Abstand [Å]	Ga- <i>best plane</i> -Abstand [Å]
[(1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )Ga][AlI <sub>4</sub> ]	5	3,5089	2,6925	2,692(2)
[((CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )Ga][AlI <sub>4</sub> ]	4	3,4819	2,5592	2,560(3)



#### 4. Vergleichende Betrachtungen

Halogen Kontakte beobachten. So ist beim Austausch von  $\text{AlCl}_4^-$  durch  $\text{AlBr}_4^-$  eine Elongation der  $\text{Ga}^+$ -Zentroid Abstände zu beobachten. Des Weiteren nimmt die Anzahl der  $\text{Ga}^+$ -Halogenido-Ligand Kontakte zu. Berechnet man  $v_{\text{Aren}}$  – wie im vorigen Abschnitt beschrieben, wobei hier auf Grund der unzureichenden Datenlage  $R_0$  der Literatur<sup>[104]</sup> entnommen wurde – stellt man fest, dass  $v_{\text{Aren}}$  des  $\text{AlBr}_4^-$ -Derivates einen leicht niedrigeren Wert als das entsprechende  $\text{AlCl}_4^-$ -Derivat liefert [ **4** = 0,9070(7), **11** = 0,8740(4)]. Die Verlängerung der  $\text{Ga}^+$ -C-Abstände und die damit einhergehende Verringerung von  $v_{\text{Aren}}$  lassen sich durch die niedrigere Lewis-Acidität des Tetrabromidoaluminat-Anions erklären.

Weiterhin lassen sich im System Hexamethylbenzol- $\text{GaAlX}_4$  die Verbindung **7** und **12** vergleichen. Im Gegensatz zu den zuvor verglichenen Verbindungen im System Mesitylen- $\text{GaAlX}_4$  bilden **7** und **12** im Festkörper nicht das gleiche Strukturmuster aus. Im Folgenden sollen diese Verbindungen hinsichtlich der  $\text{Ga}^+$ —Aren-Wechselwirkung verglichen werden. Dabei ist auffällig, dass die  $\text{Ga}^+$ -Zentroid- und  $\text{Ga}^+$ -*best-plane*-Abstände vom  $\text{AlCl}_4^-$  zum  $\text{AlI}_4^-$ -Derivat leicht zunehmen [**7** :  $\text{Ga}^+$ -Zentroid-Abstand = 2,521 Å bzw. 2,417 Å, Gallium(I)-*best-plane*-Abstand = 2,525(4) Å bzw. 2,422(6) Å, **12** :  $\text{Ga}^+$ -Zentroid-Abstand = 2,559 Å,  $\text{Ga}^+$ -*best-plane*-Abstand = 2,560(3) Å]. Dadurch lässt sich die Hypothese aufstellen, dass die Stärke der  $\text{Ga}^+$ -Aren-Wechselwirkung auf Grund des schwächeren Lewis-Säure-Charakters von  $\text{AlI}_4^-$  abnimmt. Um dies zu bestätigen wurden  $v_{\text{Aren}}$  berechnet. Dazu wurde  $B = 0,37$  verwendet. Die Standardbindungsängen wurden in beiden Fällen der Literatur<sup>[104]</sup> entnommen und  $v_{\text{Aren}}$  wie in Abschnitt 4.1. erläutert kalkuliert. Wie durch Tabelle 44 ersichtlich wird, bestätigen die berechneten  $v_{\text{Aren}}$ -Werte den zuvor vermuteten Trend, da  $v_{\text{Aren}}$  im Tetraiodidoaluminat-Derivat signifikant niedrigere Werte annimmt als im Tetrachloridoaluminat-Derivat.

Tabelle 44:  $v_{\text{Aren}}$  von **7** und **12**.

Verbindung	$v_{\text{Aren}}$
<b>7</b>	0,7161(19)
	0,8279(15)
<b>12</b>	0,6480(8)

## 5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Hauptteile:

Im ersten Teil wird im System Ga-Br die Phasenbeziehung zwischen  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  näher untersucht, da die Effekte der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung von  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und der Peritektikalen von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  sehr nahe beieinanderliegen. Diesbezüglich wurden in der Vergangenheit bereits einige Untersuchungen durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit konnte bestätigt werden, dass *in situ* erzeugtes  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  neben  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  vorliegen kann. Dies lässt den Rückschluss zu, dass zunächst die Modifikationsumwandlung von  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  durchlaufen wird und anschließend in einem inkongruenten Schmelzprozess  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  zersetzt wird. Daher bestätigen die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse abschließend die bisherigen Annahmen.

Der zweite Teil dieser Arbeit umfasst weitere Versuche zur strukturellen Aufklärung der oben genannten Verbindung  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ . Dabei schien es die zielorientierteste Variante zu sein, eine isotyp zu  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  kristallisierende Verbindung als Prototyp-Struktur für die Rietveld-Verfeinerung zu nutzen. Da in der Literatur jedoch keine isotype Verbindung hinterlegt ist, wurde mit  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  eine bisher noch nicht strukturell aufgeklärte Verbindung synthetisiert, welche potentiell isotyp zu  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  kristallisieren könnte. Da in den Systemen Ga-GaBr<sub>3</sub> und KBr-GaBr<sub>3</sub> starke Isotypie-Beziehungen zwischen den entsprechenden  $\text{Ga}^+$ -Verbindungen und den Kalium-Analoga herrschen, erschien es logisch, die noch nicht strukturell aufgeklärte Verbindung  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  zu synthetisieren und strukturell zu untersuchen. Im Zuge der Untersuchungen zeigte sich allerdings, dass diese isotyp zu den Verbindungen  $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{Br}_7$  und  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$ , jedoch nicht zu  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  kristallisiert.

Im dritten Teil wurden Phasenuntersuchungen an der Verbindung  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  durchgeführt. Literaturbekannte Phasendiagramme und Untersuchung deuten auf einen Dimorphismus von  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  hin. In thermoanalytischen Untersuchungen dieser Arbeit wurde ein exothermer Effekt bei ca. 50 °C detektiert, welcher der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung von  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  zugeordnet wurde. Um diesen exothermen Effekt einer strukturellen Änderung zuweisen zu können, wurde ein Pulverdiffraktometer so modifiziert, dass im relevanten Temperatur-Bereich Beugungsexperimente durchgeführt werden konnten. Durch eine pulverdiffraktometrische Untersuchung bei 80 °C konnte eine deutliche Änderung des Reflexmusters (im Vergleich zu  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ ) verzeichnet werden. Durch die Methoden des Simulated Annealings und der Rietveld-Analyse konnte die Struktur der vermessenen Verbindung der „Hochtemperatur“-Modifikation der Verbindung  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  -  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  - zugeordnet werden. Im Vergleich zu  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  liegen die einzelnen Fragmente gegeneinander verschoben vor, sodass einer der

## 5. Zusammenfassung

90°-Winkel der orthorhombischen Zelle zum schiefen Winkel einer monoklinen Zelle symmetrierniedrigt wird.

Der vierte und letzte Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese und Charakterisierung von Verbindungen des Typs  $[(\text{Aren})_n\text{Ga}][\text{AlX}_4]$  ( $n = 1, 2$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und der damit einhergehenden Analyse des Anionen-Einflusses auf die  $\text{Ga}^+$ —Aren-Wechselwirkung. Im Zuge dieser Untersuchungen gelang es, sechs neue Verbindungen des Typs  $[(\text{Aren})_n\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$ , zwei des Typs  $[(\text{Aren})_n\text{Ga}][\text{AlBr}_4]$  und weitere zwei des Typs  $[(\text{Aren})_n\text{Ga}][\text{AlI}_4]$  zu synthetisieren. In Bezugnahme auf Verbindungen des Typs  $[(\text{Aren})_n\text{Ga}][\text{AlI}_4]$  ist zu erwähnen, dass diese – neben  $[(\text{C}_6\text{D}_6)\text{In}][((\text{CH}_3)_3\text{Si})_3\text{CInI}_3]$  – die einzigen bekannten Verbindungen darstellen, welche einen Iodometallat-Tetraeder als Gegenion beinhalten. Innerhalb des Systems Aren-GaAlCl<sub>4</sub> ließ sich der Trend feststellen, dass mit steigendem Methylsubstitutionsgrad des Aren-Moleküls der  $\text{Ga}^+$ —Aren-Abstand verkürzt wird. Dies lässt auf eine Stärkung der Gallium-Aren-Bindung schließen. Es ist jedoch zu erwähnen, dass mehrere Abweichungen von diesem Trend erkennbar sind, welche sich jedoch -exklusive Verbindung **5**- erklären lassen. Durch die strukturchemischen Untersuchungen von Verbindungen mit Anionen der Form  $\text{AlBr}_4^-$  bzw.  $\text{AlI}_4^-$  ließ sich des Weiteren der Einfluss des Anions auf die  $\text{Ga}^+$ —Aren-Wechselwirkung näher untersuchen. Durch den Vergleich der Verbindungen  $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}][\text{AlX}_4]$  ( $n = 1, 2$   $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) wird klar, dass mit abnehmender Lewis-Acidität des Anions, ebenso die  $\text{Ga}^+$ —Aren-Abstände größer und folglich auch schwächer werden. Zusätzlich besitzen die berechneten  $v_{\text{Aren}}$ -Werte einen kohärenten Charakter, da diese bei der Wahl eines schwächer Lewis-sauren Anions abnehmen. Vergleichende Betrachtungen mit der Verbindung  $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}][\text{AlI}_4]$  sind nicht möglich, da es sich bei dieser Verbindung lediglich um einen Mono(Aren)-Komplex handelt.

Verglichen mit anderen Mesitylen-Addukten von Elementen der dritten Hauptgruppe stellt es sich als ungewöhnlich heraus, dass  $[(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}][\text{AlI}_4]$  lediglich einen Mono(Aren)-Komplex ausbildet. Dies kann jedoch mit dem größeren Radius der Iod-Atome begründet werden. So füllen die – im Verhältnis zu Chlor und Brom – deutlich größeren Iod-Atome nahezu die komplette Koordinationsumgebung des  $(1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}^+$ -Kations, wodurch die Annäherung eines weiteren Aren Moleküles sterisch gehindert wird.

Zukünftig wäre es von Interesse weitere Versuche zur Aufklärung der Kristallstruktur von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  zu unternehmen. Des Weiteren könnte die Reihe von Verbindungen in den Systemen der Typen Aren-GaAlBr<sub>4</sub> und Aren-GaAlI<sub>4</sub> vervollständigt werden, um etwaige Trends

## 5. Zusammenfassung

innerhalb jedes Systems und innerhalb der drei Systeme Aren-GaAlCl<sub>4</sub>, Aren-GaAlBr<sub>4</sub> und Aren-GaAlI<sub>4</sub> validieren zu können.

## 6. Summary

Like shown in section 2, this work gets divided into four main parts.

Firstly, the phase relationship between  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  and  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  was studied, because of the low temperature differences of the peritectical reaction of  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  and the isothermal  $\alpha$ - $\beta$ -conversion of  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$ . In this working field some investigations have been published by Küppers earlier. In this work it could be figured out, that *in situ* produced  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  is stable besides to  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ . This confirms the previous works of Frank and Küppers, which have shown, that firstly the phase-conversion of  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  and secondly the peritectical reaction takes place.

The second part of this work is based on the structural research of the compound  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ . In this case it seemed to be – in relation to the previous work of *Frank and Küppers* – the best method to use the method of the “isomorphic exchange”. Consequently a compound which is isotopic to  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  is needed. After a database survey, no isotopic structures have been found. Because of strong isotopic-relationships between  $\text{Ga}^+$ -compounds of the systems Ga- $\text{GaBr}_3$  and analogous potassium-compounds, it seemed to be logical, to synthesize and characterize the not structural known compound  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$ . Surprisingly **2** does not crystallizes isotopic to  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  but to  $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{Br}_7$  and  $\text{Ga}_3\text{Cl}_7$ , which rules out **2** as a prototype-structure for the Rietveld-refinement.

The third part of this work is based on investigations of the phase-conversion of  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ . Considering to this, literature-known phase diagrams have figured out a conversion from  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  to  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ . Thermoanalytical investigations of this work confirm a reversible phase-transition at 50 °C. Consequently a X-ray-powder-diffractometer has been modified, to assign the exothermic effect of the DSC-measurement to structural changes. After the diffraction experiment at 80 °C a significantly different diffraction-pattern considering to the diffraction-experiment at room temperature has been figured out. By Simulated Annealing and Rietveld-refinement, the crystal structure of the Diffraction-pattern could be assigned to  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ . In comparison to  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$ , the fragments of the compound are translated, to reduce the symmetry of the orthorhombic cell to a monoclinic cell.

The fourth part of this work is based on the synthesis and characterisation of compounds with the general formula  $[\text{Arene}_n\text{Ga}][\text{AlX}_4]$  ( $n = 1, 2$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Furthermore, the influence of the anion on the  $\text{Ga}^+$ —Arene-Interaction should be investigated. Considering to this it was

## 6. Summary

possible to characterise six novel compounds of the type  $[\text{Arene}_n\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$ , two of the type  $[\text{Arene}_n\text{Ga}][\text{AlBr}_4]$  and two of the type  $[\text{Arene}_n\text{Ga}][\text{AlI}_4]$ .

By taking a closer look at the system arene-GaAlCl<sub>4</sub>, it can be shown, that by increasing the number of methylgroups, a decrease of the Ga<sup>+</sup>-Aren-distances occurs. It is to mention, that this trend has several deviations, which can be all explained, except [(1,2,4,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)Ga][AlCl<sub>4</sub>]. Compounds of the types  $[\text{Arene}_n\text{Ga}][\text{AlBr}_4]$  and  $[\text{Arene}_n\text{Ga}][\text{AlI}_4]$  were synthesized to compare the influence of the counter-ions on the Ga<sup>+</sup>-arene-interaction. In this case the Ga<sup>+</sup>-arene-distances should decrease compared to AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-derivates, because of the lower Lewis-acidities of the bromide- and iodide-compounds. By comparing the Ga<sup>+</sup>-aren-distances of the Mesitylene-AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-compound with the ones of the Mesitylene-AlBr<sub>4</sub><sup>-</sup>-derivate, it can be shown, that the Ga<sup>+</sup>-arene-distances decreases because of the lower Lewis-Acidity of the tetrahalogenidoaluminate-anions. This effect gets verified by the calculated  $V_{\text{Aren}}$  values.

In general it is unusual that [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Ga][AlI<sub>4</sub>] is just building out a mono(arene) complex. This could be explained by the bigger radius of the iodide-atoms, compared to the bromide- and chloride-atoms.

In the future, it is interesting to finally investigate the crystal structure of Ga<sub>3</sub>Br<sub>7</sub>. Also the trend line in the systems arene-GaAlBr<sub>4</sub> and arene-GaAlI<sub>4</sub> should be completed, to get a clearer trend on the influence of the anion on the Ga<sup>+</sup>-arene-interaction.

## **7. Experimenteller Teil**

### 7.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor der Verwendung sorgfältig im Trockenschrank ausgeheizt. Alle Versuche wurden mit Hilfe der Schlenktechnik (Teflonquetschhähne, Drehschiebervakuumpumpe, Enddruck :  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar, Argon 99,999%) durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 45 aufgeführt. Die Handhabung von Feststoffen erfolgte ausschließlich in einer Handschubbox (MBraun Labstar, Argon 99,999%). Die Wärmebehandlung von abgeschmolzenen Glasampullen (Duranglas, Länge : 15 cm, Breite 1 cm) erfolgte in einem Muffelofen mit Sekundärthermoelement. Die Wärmebehandlung von Lösungen erfolgte in einem Silikonölbad mit Thermoelement.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.2. Liste der verwendeten Chemikalien

Tabelle 45: Liste der verwendeten Chemikalien mit Angaben zum Hersteller, Reinheit und Anmerkungen zur Reinigung der Substanzen.

<b>Chemikalie</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Reinheit [%]</b>	<b>Reinigung</b>
Gallium	ChemPur	99,999	-
Aluminium	Ventron	99,5	-
Galliumtrichlorid	Ventron	99,999	-
Galliumtriiodid	Arbeitskreisbestand	-	Sublimation
Galliumtribromid	Alfa Aesar	99,999	-
Xylol	VWR	98,7 %	Destillation (ca. 80 % <i>m</i> -Xylol)
Mesitylen	Merck	98	Desensibilisierung, Destillation
Chlorbenzol	Sigma Aldrich	99	Destillation
Durol	Riedel de Haen	98	Sublimation
Pentamethylbenzol	Arbeitskreisbestand	97	Sublimation
Hexamethylbenzol	Alfa Aesar	99+	Sublimation
Hexaethylbenzol	Arbeitskreisbestand	-	Sublimation
KBr	Arbeitskreisbestand	-	Trocknung im Vakuum
GaAlCl <sub>4</sub> *	-	-	-
GaAlBr <sub>4</sub> *	-	-	-
GaAlI <sub>4</sub> *	-	-	-

\* Die Synthese erfolgte in Anlehnung an der von McMullan und Corbett<sup>[110]</sup> beschriebenen Methode. Das entstehende Gallium wurde in einer Handschuhbox abgetrennt.

### 7.3. Ramanspektroskopische Untersuchungen

Die Proben zur ramanspektroskopischen Untersuchung wurden in einer Handschuhbox in Markröhrchen überführt. Diese wurden anschließend mit Hämatokrit-Versiegelungskitt (Hersteller: Brand) verschlossen. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Bruker-MultiRAM-FT-Raman-Spektrometers bei einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  (ND:YAG-Laser,  $\lambda = 1064\text{ nm}$ ). Zur Beschreibung der Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark. Sofern nicht anders angegeben erfolgte der Vergleich der gemessenen Spektren der Produkte mit bisher im Arbeitskreis gemessenen Spektren der organischen Edukte als auch im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren der anorganischen Edukte.

### 7.4. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die Proben wurden in der Handschuhbox im Achat-Mörser verrieben, in Glaskapillaren (0,3 bzw. 0,4 mm Durchmesser) überführt, abgeschmolzen und mit Nagellack versiegelt. Die Messung erfolgte mit einem STOE Stadi-P Pulverdiffraktometer (Cu-Strahlung:  $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ , Ge(111)-Monochromator). Die Datensammlung erfolgte mittels des Softwarepakets STOE WinXPow<sup>[111]</sup>. Die Rietveld-Verfeinerungen wurden mit Hilfe des Programmes TOPAS<sup>[94]</sup> und die Indizierungen mit Hilfe des Programmes Ntreor<sup>[92]</sup> in der Programmsuite EXPO2014<sup>[93]</sup> durchgeführt. Ausgewählte Pulverdiffraktogramme wurden mit Hilfe des Programmes Jana2006<sup>[112]</sup> zur Temperaturanpassung ohne Einbeziehung der Strukturparameter verfeinert. Zur Hochtemperaturmessung wurde das Pulverdiffraktometer mit einem Kryostaten der Firma Oxford modifiziert, der auch einen Wärmegasstrom zur Verfügung stellen kann.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.5. Einkristalldiffraktometrische Untersuchungen.

Zur Einkristallstrukturanalyse wurden die Programme ShelXL<sup>[113]</sup> und ShelXT<sup>[114]</sup>, zur graphischen Darstellung wurde das Programm Diamond 4.0<sup>[115]</sup> verwendet.

### 7.6. Differenzthermoanalyse

Ungefähr 5 bis 10 mg einer Probe wurden in einer Handschuhbox in Al-Tiegel ( $V = 45 \mu\text{l}$ ) überführt, die anschließend mit einem Deckel kaltverschweißt wurden. Die Tiegel wurden mit 5 K/min bis zur Endtemperatur aufgeheizt bzw. abgekühlt. Die Messung erfolgte mit einer Thermoanalyseapparatur der Marke Mettler Toledo (DSC 1, Spülgas :  $\text{N}_2$ ).

### 7.7. CH-Analyse

Ungefähr 3 bis 8 mg einer Probe wurden in einer Handschuhbox in Zinntiegel überführt, die anschließend versiegelt wurden. Dabei wurde der Probe zum Teil ein Verbrennungskatalysator in Form von Wolframoxid zugesetzt.

### 7.8. Synthesevorschriften

#### 7.8.1. Gallium(I)-tetrachloridogallat(III), $\beta\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$ (1)

*Synthese:*

Zur Darstellung von  $\beta\text{-Ga}_2\text{Cl}_4$  wird Ga mit  $\text{GaCl}_3$  in der Schmelze bei 200 °C umgesetzt. Dazu werden 0,0329 g ( $4,72 \cdot 10^{-4}$  mol) Gallium und 0,169 g ( $9,60 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{GaCl}_3$  entsprechend einem Molverhältnis von  $\text{Ga}:\text{GaCl}_3 = 1:2,03$  in eine Galsampulle überführt und im Vakuum unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Zur Durchführung der Reaktion wird die Ampulle stehend in einem Kammerofen 7 h auf 200 °C erhitzt, wobei eine durchsichtige Schmelze entsteht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur liegt ein farbloser Feststoff vor.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.8.2. Synthesen zu Abschnitt 3.2.1.

#### i) Gallium(I)-tetrabromidogallat(III), $\text{Ga}_2\text{Br}_4$

##### *Synthese:*

Zur Darstellung von  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  wird Ga mit  $\text{GaBr}_3$  in der Schmelze bei 250 °C umgesetzt. Dazu werden 0,0247 g ( $3,54 \cdot 10^{-4}$  mol) Gallium und 0,222 g ( $7,17 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{GaBr}_3$  entsprechend einem Molverhältnis von  $\text{Ga}:\text{GaBr}_3 = 1:2,02$  in eine Galsampulle überführt und im Vakuum unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Zur Durchführung der Reaktion wird die Ampulle stehend in einem Kammerofen für 2 h auf 250 °C erhitzt, wobei eine durchsichtige Schmelze entsteht. Nach dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur liegt ein farbloser Feststoff vor.

#### ii) Gallium(I)- $\mu$ -bromido-hexabromidodigallat(III), $\text{Ga}_3\text{Br}_7$

##### *Synthese:*

Zur Darstellung von  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  wird Ga mit  $\text{GaBr}_3$  zunächst in der Schmelze zur Reaktion gebracht und anschließend bei niedrigeren Temperaturen getempert. Daher werden 0,0482 g ( $6,91 \cdot 10^{-4}$  mol) Gallium und 0,748 g ( $2,41 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{GaBr}_3$  entsprechend dem Molverhältnis von  $\text{Ga}:\text{GaBr}_3 = 1:3,49$  in eine Glasampulle überführt und im Vakuum unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Die Probe wird für 1 h bei 160 °C und für 2 h stehend in einem Kammerofen auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur liegt ein farbloser Feststoff vor. Dieser wird in einer Handschuhbox intensiv verrieben und das resultierende Pulver wie oben beschrieben in eine Glasampulle eingeschmolzen. Daraufhin wird der Feststoff für 20,5 h bei 59 °C und anschließend 68 h bei 65 °C wärmebehandelt.

#### iii) Gemenge von Gallium(I)-tetrabromidogallat(III), $\text{Ga}_2\text{Br}_4$ und Gallium(I)- $\mu$ -bromido-hexabromidogallat, $\text{Ga}_3\text{Br}_7$ .

##### *Synthese:*

0,168 g ( $3,66 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{Ga}_2\text{Br}_4$  und 0,127 g ( $1,65 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{Ga}_3\text{Br}_7$  werden in einer Handschuhbox im Achat-Mörser verrieben, in eine Glaskapillare überführt und in Temperaturschritten von einem Grad in einem Kammerofen erhitzt, bis eine Veränderung des Reflexmusters im Pulverdiffraktogramm beobachtet werden kann. Letztendlich können nach dem Temperieren über 3,5 h bei 72,5 °C signifikante Unterschiede beobachtet werden.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.8.3. Kalium- $\mu$ -bromido-hexabromidodigallat(III), $\text{KGa}_2\text{Br}_7$ (2)

#### *Synthese:*

Zur Darstellung von  $\text{KGa}_2\text{Br}_7$  werden  $\text{KBr}$  und  $\text{GaBr}_3$  in der Schmelze zur Reaktion gebracht und anschließend bei niedrigeren Temperaturen getempert. Daher werden 0,342 g ( $1,10 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{GaBr}_3$  und 0,066 g ( $5,55 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{KBr}$  entsprechend einem Molverhältnis von  $\text{KBr}:\text{GaBr}_3 = 1:1,98$  in einer Handschuhbox in eine Glasampulle überführt, die evakuiert unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen wird. Das Gemenge wird folgender Wärmebehandlung unterzogen: i) 0,5 h bei 200 °C ii) 2 h bei 180 °C iii) 11,75 h bei 60 °C.

### 7.8.4. *m*-xylogallium(I)-*p*-xylogallium(I)-bis(tetrachloridoaluminat(III)), [(1,3-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_4$ )Ga(1,4-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_4$ )Ga][ $\text{AlCl}_4$ ]<sub>2</sub> (3)

#### *Synthese:*

Zur Synthese von **3** wird ein Xylol-Isomerengemisch mit  $\text{GaAlCl}_4$  bei 80 °C zur Reaktion gebracht.

Dazu werden 0,109 g ( $4,56 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{GaAlCl}_4$  in einer Handschuhbox eingewogen. 0,344 g ( $3,24 \cdot 10^{-3}$  mol) Xylol werden an einer Inertgaslinie im Gegenstrom hinzugegeben, wobei die flüssige Phase farblos ist. Das Gemisch wird für 25 min bei 80 °C gerührt und anschließend auf 1/3 seines Volumens im Vakuum bei Raumtemperatur eingeengt. Die resultierende viskose Flüssigkeit wird mit Eis gekühlt, wobei kein Effekt zu beobachten ist. Es bildet sich beim Einengen mikrokristalliner Niederschlag, der im Verlauf mehrerer Wochen durch Rekristallisation größere Kristalle ausbildet. Zur Durchführung von bestimmten Analyseverfahren wird die Mutterlauge mit der Spritze entfernt und der Feststoff vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 39 %

## 7. Experimenteller Teil

### 7.8.5. Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrachloridoaluminat(III), $[(1,3,5\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$ (4)

#### *Synthese:*

0,1317 g ( $5,52 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{GaAlCl}_4$  werden in einer Handschuhbox eingewogen. 5,8 g (0,04 mol) Mesitylen werden an einer Inertgaslinie im Gegenstrom hinzugegeben, wobei eine schwach gelbliche Lösung entsteht. Nach Rühren bei 80 °C entsteht eine farblose Lösung. Diese wird im Ölbad abkühlen gelassen, woraufhin sich farblose Kristalle abscheiden. Zur Durchführung von bestimmten Analyseverfahren wird die Mutterlauge mit der Spritze entfernt und der Feststoff vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 23 %

### 7.8.6. Durolgallium(I)-tetrachloridoaluminat(III), $[(1,2,4,5\text{-}(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$ (5)

#### *Synthese:*

0,060 g ( $2,51 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{GaAlCl}_4$  und 0,068 g ( $5,07 \cdot 10^{-4}$  mol) Durol werden in einer Handschuhbox eingewogen. 0,6 ml Chlorbenzol werden an einer Inertgaslinie im Gegenstrom hinzugegeben, wobei eine leicht gelbliche Lösung resultiert. Das Gemisch wird bis zur vollständigen Lösung des Feststoffes bei 80°C gerührt, wobei die Lösung farblos ist. Nach etwa 24 h kann die Bildung von etwas Feststoff beobachtet werden. Daraufhin wird die Lösung weiter eingeengt, wobei sich wenig Feststoff abscheidet. Daraufhin wird die Lösung bis zur vollständigen Kristallisation weiter eingeengt. Zur Durchführung von bestimmten Analyseverfahren wird die Mutterlauge mit der Spritze entfernt und der Feststoff vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 66 %

## 7. Experimenteller Teil

### 7.8.7. Pentamethylbenzolgallium(I)-tetrachloridoaluminat(III), $[(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}]\text{Ga}[\text{AlCl}_4]$ (6)

#### *Synthese:*

0,077 g ( $3,23 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{GaAlCl}_4$  und 0,048 g ( $3,24 \cdot 10^{-4}$  mol) Pentamethylbenzol werden in einer Handschuhbox eingewogen. 1,3 ml Chlorbenzol werden an einer Inertgaslinie im Gegenstrom hinzugegeben, wobei die resultierende Lösung gelblich ist. Das Gemisch wird bei  $80^\circ\text{C}$  für 30 min gerührt, wobei die Lösung nach dem Abkühlen farblos ist. Am folgenden Tag wird die Lösung leicht eingeeengt, wobei polykristallines Material und kleine stäbchenförmige Kristalle ausfallen, welche sich jedoch beim leichten Schwenken lösen. Die Lösung wird weiter eingeeengt und der entstandene Feststoff bei  $80^\circ\text{C}$  gelöst. Nach langsamen Abkühlen ist die Lösung farblos und wird für kurze Zeit mit flüssigem Stickstoff gekühlt, wobei stäbchenförmige Kristalle ausfallen. Nach wenigen Tagen lösen sich auch diese Kristalle teilweise auf. Es werden weitere 0,5 ml Chlorbenzol hinzugegeben und bis zur vollständigen Lösung bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Die resultierende Lösung ist farblos und wird bis zur Kristallisation eingeeengt. Zur Durchführung von bestimmten Analyseverfahren wird die Mutterlauge mit der Spritze entfernt und der Feststoff vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 12 %

## 7. Experimenteller Teil

### 7.8.8. Hexamethylbenzolgallium(I)-tetrachloridoaluminat(III), $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$ (7)

#### *Synthese:*

0,037 g ( $1,55 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{GaAlCl}_4$  und 0,027 g ( $1,66 \cdot 10^{-4}$  mol) Hexamethylbenzol werden in einer Handschuhbox eingewogen. 1,8 ml Chlorbenzol werden an einer Inertgaslinie im Gegenstrom hinzugegeben, wobei eine leicht gelbliche Lösung resultiert. Das Gemisch wird für 1h bei 80 °C bis zur vollständigen Lösung des Feststoffes gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Am folgenden Tag ist ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag zu beobachten. Zu der Lösung werden weitere 0,8 ml Chlorbenzol hinzugegeben und für 30 min bei 80 °C gerührt. Nach einigen Tagen fallen farblose würfelförmige Kristalle und pulverförmiger Feststoff aus. Zur Durchführung von bestimmten Analyseverfahren wird die Mutterlauge mit der Spritze entfernt und der Feststoff vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 82 %

### 7.8.9. Hexaethylbenzolgallium(I)-tetrachloridoaluminat(III), $[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Ga}][\text{AlCl}_4]$ (8)

#### *Synthese:*

0,139 g ( $5,83 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{GaAlCl}_4$  und 0,147 g ( $5,96 \cdot 10^{-4}$  mol) Hexaethylbenzol werden in einer Handschuhbox eingewogen. 1,5 ml Chlorbenzol werden an einer Inertgaslinie im Gegenstrom hinzugegeben, wobei die resultierende Lösung gelblich ist. Die Lösung wird für 1h 15 min bei 80 °C gerührt. Schon nach 15 min ist der Feststoff vollständig gelöst. Nach dem Abkühlen im Ölbad resultiert eine gelbliche Flüssigkeit aus welcher nach Kühlung rasch nadelförmige Kristalle ausfallen. Das Lösungsmittel wird durch 0,5 ml Chlorbenzol ausgetauscht. Zur Durchführung von bestimmten Analyseverfahren, wird die Mutterlauge mit der Spritze entfernt und der Feststoff vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 46 %

## 7. Experimenteller Teil

### 7.8.10. *m*-Xylolgallium(I)-tetrabromidoaluminat(III), [(1,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ga][AlBr<sub>4</sub>] (9)

#### *Synthese:*

0,176 g ( $4,23 \cdot 10^{-4}$  mol) GaAlBr<sub>4</sub> werden in einer Handschuhbox eingewogen. 0,344 g ( $3,24 \cdot 10^{-3}$  mol) Xylol werden an einer Inertgaslinie im Gegenstrom hinzugegeben. Nach kurzem Rühren löst sich der Feststoff vollständig. Die Lösung wird für 20 Minuten bei 80 °C gerührt. Die Lösung wird auf die Hälfte des Volumens eingeengt und gekühlt. Nach weiterem Einengen fällt farbloser polykristalliner Feststoff aus, welcher wieder bei 78 °C gelöst wird. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist kein Niederschlag zu beobachten. Nach weiterem Einengen fallen farblose Kristalle aus.

Ausbeute: Konnte auf Grund der geringen Produktmenge nicht bestimmt werden.

### 7.8.11. Bis(mesitylen)gallium(I)-tetrabromidoaluminat(III), [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Ga][AlBr<sub>4</sub>] (10)

#### *Synthese:*

0,115 g ( $2,76 \cdot 10^{-4}$  mol) GaAlBr<sub>4</sub> werden in einer Handschuhbox eingewogen. 1,426 g (0,01 mol) Mesitylen werden im Gegenstrom an einer Inertgaslinie hinzugegeben. Die Suspension wird für 25 Minuten bei 80 °C bis zur vollständigen Lösung gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein polykristalliner, farbloser Niederschlag aus. Daher wird der Feststoff erneut bei 80 °C unter Rühren gelöst. Nach langsamen Abkühlen bilden sich farblose Kristalle. Zur Durchführung von bestimmten Analyseverfahren wird die Mutterlauge mit der Spritze entfernt und der Feststoff vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 26 %

## 7. Experimenteller Teil

### 7.8.12. Mesitylengallium(I)-tetraiodidoaluminat(III), [(1,3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Ga][AlI<sub>4</sub>] (11)

#### *Synthese:*

0,153 g ( $2,53 \cdot 10^{-4}$  mol) GaAlI<sub>4</sub> werden in einer Handschuhbox eingewogen. 1,728 g (0,01 mol) Mesitylen werden an einer Inertgaslinie im Gegenstrom hinzugegeben und die Suspension bei 80 °C gerührt, wobei sich nicht der gesamte Feststoff löst. Anschließend werden 1,05 ml Toluol hinzugegeben und die Mischung bei 80 °C bis zur vollständigen Lösung des Feststoffes gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fällt farbloser Feststoff aus. Der Feststoff wird bei 80 °C gelöst und im Ölbad langsam abgekühlt. Nach dem Erkalten der Lösung haben sich farblose Kristalle gebildet. Zur Durchführung von bestimmten Analyseverfahren wird die Mutterlauge mit der Spritze entfernt und der Feststoff vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 55 %

### 7.8.13. Hexamethylbenzolgallium(I)-tetraiodidoaluminat(III), [((CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Ga][AlI<sub>4</sub>] (12)

#### *Synthese:*

0,139 g ( $2,30 \cdot 10^{-4}$  mol) GaAlI<sub>4</sub> und 0,073 g ( $4,50 \cdot 10^{-4}$  mol) Hexamethylbenzol werden in einer Handschuhbox eingewogen. Es werden 2 ml Toluol an einer Inertgaslinie im Gegenstrom hinzugegeben und die Suspension bei 80 °C gerührt. Da der Feststoff sich nicht vollständig löst, werden weitere 3 ml Toluol im Gegenstrom hinzugegeben und das Gemisch bei 80 °C gerührt. Die Lösung wird langsam im Ölbad abkühlen gelassen, wobei sich farblose Kristalle abscheiden. Zur Durchführung von bestimmten Analyseverfahren wird die Mutterlauge mit der Spritze entfernt und der Feststoff vorsichtig im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 75%

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] P. E. Lecoq de Boisbaudran, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1881**, 294.
- [2] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, 4, 84.
- [3] A. P. Palkin, N. Ostriкова, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1964**, 1104.
- [4] Y. Dumas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 2634.
- [5] G. Meyer, T. Staffel, M. Irmeler, *Thermochim. Acta* **1990**, 160, 63.
- [6] W. Frank, W. Hönle, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1.
- [7] T. Timofte, A. V. Mudrig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 624.
- [8] D. Mascherpa-Corral, P. Vitse, A. Potier, J. Darriet, *Acta Crystallogr. B* **1976**, 32, 247.
- [9] S. I. Troyanov, T. Krahl, E. Kemnitz, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2004**, 219, 1946.
- [10] A. Potier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1912.
- [11] W. Frank, *Private Mitteilung*, **2016**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [12] A. P. A. Grodzicki, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 61.
- [13] K. Nakamoto, *Infrared an Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York - Chichester - Brisbane - Toronto - Singapore, **1986**.
- [14] W. Hönle, G. Gerlach, W. Weppner, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1986**, 61, 171.
- [15] W. Hönle, A. Simon, G. Gerlach, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 546.
- [16] H. Schmidbaur, R. Nowak, W. Bublak, P. Burkert, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 553.
- [17] D. Mascherpa-Corral, A. Potier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 1519.
- [18] J. Corbett, R. K. McMullan, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4217.
- [19] J. Chadwick, A. W. Atkinson, B. G. Huckstepp, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 1021.
- [20] G. Gerlach, W. Hönle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 486, 7.

## 8. Literaturverzeichnis

- [21] L. G. Waterworth, I. J. Worrall, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 1535.
- [22] A. Schnepf, C. Doriat, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, 2111.
- [23] R. J. Clark, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4764.
- [24] B. H. Freeland, D. G. Tuck, *Inorg. Chemistry* **1976**, 15, 475.
- [25] P. H. L. Walter, J. Kleinberg, E. Griswold, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 19, 223.
- [26] H. P. Beck, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 251.
- [27] R. W. Berg, K. Csoban, J. Pursiainen, J. Huuskonen, K. Rissanen, W. Shi, S. Styring, C. Tommos, K. Warncke, B. R. Wood, *Acta Chem. Scand.* **1997**, 51, 455.
- [28] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, *Acta Crystallogr. B* **1979**, 35, 1573.
- [29] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 436, 87.
- [30] R. C. Gearhart, J. D. Beck, R. H. Wood, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2413.
- [31] M. Gorlov, A. Fischer, L. Kloo, *Acta Crystallogr. E* **2003**, 59, i70-i71.
- [32] E. Perenthaler, H. Schulz, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 259.
- [33] B. Krebs, H. Greiwing, C. Brendel, F. Taulelle, M. Gaune-Escard, R. W. Berg, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 981.
- [34] R. Burnus, A. Zajonc, G. Meyer, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1995**, 210, 61.
- [35] W. Höhle, B. Hettich, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 248.
- [36] W. Höhle, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 1391.
- [37] R. Burnus, D. J. Hinz, G. Meyer, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **1994**, 209, 38.
- [38] J.-X. Mi, H. Zhang, J.-F. Deng, S.-Y. Mao, J.-T. Zhao, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 479.
- [39] G. Meyer, T. Staffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 108.
- [40] G. Meyer, T. Staffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 585, 38.
- [41] G. Meyer, E. Schwan, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 117.
- [42] T. Timofte, A.-V. Mudring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 840.
- [43] R. Burnus, D. J. Hinz, G. Meyer, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **1994**, 209, 553.

## 8. Literaturverzeichnis

- [44] H. W. Rotter, G. Thiele, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 995.
- [45] J. Beck, S. Benz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 928.
- [46] G. Meyer, P. Ax, A. Cromm, H. Linzmeier, *J. Less-Common Met.* **1984**, 98, 323.
- [47] E. Rytter, B. E. D. Rytter, H. A. Øye, J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr. B* **1973**, 29, 1541.
- [48] E. Rytter, B. E. D. Rytter, H. A. Øye, J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr. B* **1975**, 31, 2177.
- [49] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893.
- [50] P. F. Rodesiler, E. L. Amma, T. Auel, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7405.
- [51] M. U. Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 346.
- [52] H. Schmidbaur, W. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3381.
- [53] U. Thewalt, T. Zafiropoulos, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 1642.
- [54] H. Schmidbaur, U. T. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 60.
- [55] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1742.
- [56] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 147.
- [57] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2008**, 27, 2361.
- [58] H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 354.
- [59] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 1447.
- [60] H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Polyhedron* **1990**, 9, 283.
- [61] J. G. Oliver, I. J. Worrall, *Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 3, 575.
- [62] J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 386.
- [63] W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 293.
- [64] W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 765.
- [65] H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 414.

## 8. Literaturverzeichnis

- [66] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 265.
- [67] Z. Cerny, J. Machacek, J. Fusek, B. Casensky, O. Kriz, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1439.
- [68] T. Viefhaus, W. Schwarz, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 333.
- [69] A. Higelin, U. Sachs, S. Keller, I. Krossing, *Chemistry* **2012**, *18*, 10029.
- [70] K. M. Osman, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9195.
- [71] M. R. Lichtenthaler, F. Stahl, D. Kratzert, B. Benkmil, H. A. Wegner, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4335.
- [72] J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3297.
- [73] M. R. Lichtenthaler, A. Higelin, A. Kraft, S. Hughes, A. Steffani, D. A. Plattner, J. M. Slattery, I. Krossing, *Organometallics* **2013**, *32*, 6725.
- [74] M. R. Lichtenthaler, S. Maurer, R. J. Mangan, F. Stahl, F. Mönkemeyer, J. Hamann, I. Krossing, *Chemistry* **2015**, *21*, 157.
- [75] R. Hulme, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 753.
- [76] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1910**, 381.
- [77] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1910**, 379.
- [78] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1910**, 378.
- [79] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1911**, 751.
- [80] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1912**, 408.
- [81] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1912**, 1436.
- [82] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1912**, 1437.
- [83] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1912**, 409.
- [84] B. Menshutkin, *Chem. Zentralbl.* **1912**, 807.
- [85] H. Lueth, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7515.
- [86] T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1397.

## 8. Literaturverzeichnis

- [87] J. Merkelbach, *Masterarbeit*, **2016**.
- [88] H. Kraft, *Masterarbeit*, **2016**.
- [89] W. Frank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *585*, 121.
- [90] H. Schmidbaur, T. Probst, O. Steigelmann, G. Müller, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 161.
- [91] S. Bialek, *Masterarbeit*, **2015**.
- [92] A. Altomare, C. Giacobazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, P.-E. Werner, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 1180.
- [93] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero and A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 1231.
- [94] A. A. Coelho, *TOPAS-Academic V5*, Brisbane, **2012**.
- [95] J. D. Corbett, A. Hershaft, *J. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1530.
- [96] Luca Küppers, *Masterarbeit*, **2016**.
- [97] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 1040.
- [98] J. K. Wilmshurst, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **1957**, *35*, 911.
- [99] R. Lindenmaier, N. K. Scharko, R. G. Tonkyn, K. T. Nguyen, S. D. Williams, T. J. Johnson, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1149*, 332.
- [100] B. V. Lokshin, V. T. Aleksanyan, M. G. Ezernitskaya, *Russ. Chem. Bull.* **1982**, *31*, 1995.
- [101] J. W. Murray, D. H. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 406.
- [102] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer17*, **2017**, University of Western Australia.
- [103] P. Reich, D. Müller, M. Feist, G. Blumenthal, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 344.
- [104] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [105] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B* **1985**, *41*, 244.
- [106] A. J. Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Springer, **1993**.
- [107] I. D. Brown, *Private Mitteilung* **2019**.

## 8. Literaturverzeichnis

[108] I. D. Brown, *Chemical reviews* **2009**, 109, 6858.

[109] R. C. Weast, M. J. Astle, *Handbook of Chemistry and Physics*, 62. Aufl., CRC Press, Florida, **1981 - 1982**.

[110] R. K. McMullan, J. D. Corbett, *J. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4761.

[111] *STOE WinXPOW*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2009**.

[112] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345.

[113] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, 3.

[114] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, 3.

[115] Dr. H. Putz, Dr. K. Brandenburg GbR, "Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization".

## 9. Anhang

### 9.1. Kristallographische Informationen von **3**.

**Tabelle 46: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **3**.**

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ga1	0,13348(8)	0,42318(5)	0,89119(13)	0,0674(3)
Ga2	0,36180(8)	0,58646(6)	0,68005(15)	0,0784(4)
Cl1	0,00368(19)	0,65347(13)	0,8868(4)	0,0878(8)
Cl2	0,09793(19)	0,54266(11)	1,1151(3)	0,0755(7)
Cl3	0,13319(17)	0,54620(10)	0,7089(3)	0,0676(6)
Cl4	0,24581(17)	0,64500(12)	0,9500(3)	0,0754(7)
Cl5	0,5751(2)	0,53482(17)	0,6652(5)	0,1183(13)
Cl6	0,49691(18)	0,62584(14)	0,9512(3)	0,0844(8)
Cl7	0,6574(2)	0,51850(17)	1,0591(6)	0,1403(18)
Cl8	0,72716(19)	0,63375(14)	0,8437(4)	0,0896(9)
Al1	0,11975(17)	0,59752(11)	0,9172(3)	0,0517(6)
Al2	0,61404(18)	0,57729(12)	0,8806(3)	0,0592(7)
C1	0,1466(13)	0,3057(5)	0,7516(12)	0,098(4)
C2	0,0607(11)	0,3264(6)	0,6898(15)	0,102(4)
C3	0,0559(12)	0,3722(7)	0,5871(15)	0,111(4)
C4	0,1381(11)	0,3971(6)	0,5439(13)	0,093(4)
C5	0,2251(11)	0,3818(7)	0,5994(16)	0,111(4)
C6	0,2330(13)	0,3320(7)	0,7114(16)	0,123(5)
C7	0,1557(17)	0,2571(7)	0,8609(18)	0,160(8)
C8	0,1347(16)	0,4451(10)	0,420(2)	0,170(8)
C9	0,2676(10)	0,6437(6)	0,3962(15)	0,099(4)
C10	0,2690(8)	0,6851(5)	0,5107(14)	0,083(3)
C11	0,3550(10)	0,7079(6)	0,5750(16)	0,108(5)
C12	0,4391(11)	0,6877(7)	0,5161(18)	0,104(4)
C13	0,4368(11)	0,6447(9)	0,4019(19)	0,124(6)
C14	0,3497(12)	0,6211(8)	0,3393(15)	0,120(5)
C15	0,1770(11)	0,7124(7)	0,573(2)	0,124(5)
C16	0,5321(12)	0,7123(8)	0,573(2)	0,160(8)

## 9. Anhang

**Tabelle 47: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von 3.**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ga1	0,0706(7)	0,0651(7)	0,0668(7)	0,0015(5)	0,0067(5)	-0,0039(5)
Ga2	0,0680(7)	0,0872(8)	0,0793(8)	-0,0063(6)	-0,0083(6)	0,0253(6)
Cl1	0,0763(16)	0,0868(19)	0,101(2)	0,0241(14)	0,0132(14)	0,0129(15)
Cl2	0,0849(16)	0,0766(16)	0,0652(14)	-0,0073(13)	0,0063(12)	0,0109(12)
Cl3	0,0767(15)	0,0660(14)	0,0597(13)	0,0015(11)	-0,0043(11)	-0,0064(11)
Cl4	0,0728(15)	0,0792(16)	0,0739(15)	-0,0202(12)	-0,0040(12)	-0,0052(12)
Cl5	0,096(2)	0,124(3)	0,134(3)	0,0072(19)	-0,021(2)	-0,057(2)
Cl6	0,0690(15)	0,103(2)	0,0807(17)	0,0023(14)	-0,0002(13)	-0,0119(15)
Cl7	0,093(2)	0,123(3)	0,201(4)	-0,030(2)	-0,050(2)	0,105(3)
Cl8	0,0732(16)	0,106(2)	0,0891(18)	-0,0277(15)	-0,0062(13)	0,0294(16)
Al1	0,0513(13)	0,0521(14)	0,0516(14)	-0,0036(11)	0,0012(10)	0,0007(11)
Al2	0,0506(13)	0,0559(15)	0,0704(17)	-0,0048(12)	-0,0107(12)	0,0100(13)
C1	0,185(14)	0,064(7)	0,047(6)	0,027(8)	0,009(7)	-0,016(5)
C2	0,162(13)	0,071(8)	0,073(7)	-0,006(8)	-0,015(8)	-0,013(6)
C3	0,152(13)	0,113(11)	0,066(7)	-0,012(10)	-0,002(8)	-0,028(7)
C4	0,136(12)	0,084(8)	0,058(6)	0,004(8)	0,007(7)	-0,014(6)
C5	0,125(11)	0,134(12)	0,075(8)	0,033(10)	0,019(8)	-0,010(8)
C6	0,175(15)	0,118(12)	0,079(9)	0,026(11)	0,047(9)	-0,027(8)
C7	0,31(3)	0,079(9)	0,097(10)	0,027(13)	0,037(13)	0,003(8)
C8	0,24(2)	0,170(18)	0,101(12)	0,021(16)	-0,015(13)	0,005(12)
C9	0,107(10)	0,121(11)	0,067(7)	-0,001(8)	-0,024(7)	0,020(7)
C10	0,085(7)	0,088(8)	0,076(7)	-0,010(6)	-0,017(6)	0,035(6)
C11	0,104(10)	0,112(10)	0,106(10)	-0,004(8)	-0,004(8)	0,077(8)
C12	0,106(10)	0,112(11)	0,093(9)	-0,021(9)	-0,020(8)	0,050(8)
C13	0,116(12)	0,167(16)	0,091(10)	0,024(11)	0,022(9)	0,068(11)
C14	0,127(12)	0,171(15)	0,062(7)	0,016(11)	-0,007(8)	0,026(8)
C15	0,114(11)	0,111(11)	0,147(14)	0,008(9)	-0,005(10)	0,041(10)
C16	0,119(12)	0,162(16)	0,195(18)	-0,059(11)	-0,052(12)	0,086(14)

## 9. Anhang

### 9.2. Kristallographische Informationen von **4**

**Tabelle 48: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **4**.**

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ga1	0,50431(6)	0,33171(10)	0,57811(6)	0,0574(3)
Cl1	0,50153(19)	0,5661(2)	0,3176(2)	0,0651(7)
Cl2	0,34233(18)	0,7247(4)	0,3573(3)	0,0841(10)
Cl3	0,5248(3)	0,8675(3)	0,4032(5)	0,1195(16)
Cl4	0,5048(3)	0,6327(3)	0,5792(3)	0,0872(9)
Al1	0,46923(17)	0,6998(2)	0,4159(2)	0,0445(6)
C1	0,3750(5)	0,2558(8)	0,3660(7)	0,0445(19)
C2	0,3443(5)	0,3563(8)	0,4069(7)	0,043(2)
C3	0,3259(5)	0,3445(9)	0,5021(8)	0,048(2)
C4	0,3428(5)	0,2331(10)	0,5607(8)	0,053(2)
C5	0,3738(6)	0,1373(10)	0,5227(8)	0,051(2)
C6	0,3912(5)	0,1467(8)	0,4257(8)	0,050(2)
C7	0,3887(6)	0,2655(10)	0,2575(8)	0,059(2)
C8	0,2922(7)	0,4552(12)	0,5457(10)	0,076(3)
C9	0,3890(8)	0,0140(11)	0,5869(11)	0,082(4)
C10	0,6407(5)	0,2624(9)	0,4990(8)	0,050(2)
C11	0,6649(5)	0,3714(9)	0,5584(10)	0,057(3)
C12	0,6798(5)	0,3736(10)	0,6696(10)	0,060(3)
C13	0,6697(5)	0,2672(11)	0,7237(8)	0,058(3)
C14	0,6461(6)	0,1558(10)	0,6661(9)	0,056(3)
C15	0,6312(5)	0,1557(8)	0,5527(8)	0,047(2)
C16	0,6253(7)	0,2602(12)	0,3738(9)	0,070(3)
C17	0,7070(8)	0,4910(13)	0,7382(13)	0,097(5)
C18	0,6372(8)	0,0375(13)	0,7225(11)	0,082(4)

## 9. Anhang

**Tabelle 49: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von 4.**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ga1	0,0311(4)	0,0701(7)	0,0628(7)	0,0057(5)	0,0059(4)	-0,0204(6)
Cl1	0,0833(17)	0,0571(14)	0,0626(15)	0,0079(13)	0,0350(13)	-0,0137(12)
Cl2	0,0567(16)	0,113(3)	0,083(2)	0,0269(16)	0,0236(15)	0,0184(18)
Cl3	0,140(4)	0,0525(18)	0,197(5)	-0,027(2)	0,098(4)	-0,018(2)
Cl4	0,0974(19)	0,118(2)	0,0434(12)	0,030(3)	0,0205(12)	0,0098(19)
Al1	0,0543(16)	0,0396(13)	0,0438(14)	0,0036(11)	0,0224(12)	-0,0004(11)
C1	0,032(4)	0,051(5)	0,044(5)	-0,004(4)	0,007(4)	-0,010(4)
C2	0,025(4)	0,050(5)	0,047(5)	-0,001(3)	0,003(4)	-0,010(4)
C3	0,025(4)	0,061(6)	0,055(6)	0,004(4)	0,009(4)	-0,014(4)
C4	0,036(4)	0,071(6)	0,051(5)	-0,010(4)	0,014(4)	-0,012(5)
C5	0,045(6)	0,057(6)	0,051(6)	-0,006(4)	0,016(5)	-0,003(4)
C6	0,040(5)	0,052(5)	0,054(5)	-0,012(4)	0,013(4)	-0,010(4)
C7	0,064(6)	0,066(6)	0,052(6)	-0,007(5)	0,029(5)	-0,009(5)
C8	0,065(7)	0,083(8)	0,080(8)	0,025(6)	0,026(6)	-0,021(6)
C9	0,092(9)	0,066(7)	0,083(8)	0,009(6)	0,025(7)	0,018(6)
C10	0,034(4)	0,053(5)	0,066(6)	0,012(4)	0,022(4)	0,001(4)
C11	0,032(5)	0,056(6)	0,081(7)	0,006(4)	0,019(5)	-0,004(5)
C12	0,023(5)	0,058(6)	0,086(8)	0,012(4)	0,002(5)	-0,018(6)
C13	0,026(4)	0,087(8)	0,056(6)	0,015(5)	0,006(4)	-0,001(5)
C14	0,031(5)	0,069(7)	0,066(6)	0,007(4)	0,014(5)	0,012(5)
C15	0,031(4)	0,051(5)	0,060(6)	0,010(4)	0,017(4)	0,001(4)
C16	0,072(7)	0,090(8)	0,057(6)	0,014(6)	0,033(6)	0,008(6)
C17	0,057(7)	0,079(9)	0,122(11)	0,009(6)	-0,013(7)	-0,044(8)
C18	0,068(8)	0,091(9)	0,084(9)	0,004(6)	0,022(7)	0,038(7)

## 9. Anhang

### 9.3. Kristallographische Informationen von **5**.

**Tabelle 50: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **5**.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ga1	0,41449(5)	0,500000	0,09386(3)	0,0630(3)
Ga2	0,65247(5)	0,000000	0,05968(3)	0,0583(2)
Cl1	0,63912(12)	0,500000	0,16653(7)	0,0690(5)
Cl2	0,66401(11)	0,34131(11)	0,02994(5)	0,0692(4)
Cl3	0,86908(11)	0,500000	0,10170(8)	0,0614(4)
Cl4	0,45429(8)	0,15780(10)	0,08857(5)	0,0570(3)
Cl5	0,22490(12)	0,000000	0,07429(9)	0,0777(6)
Cl6	0,36619(12)	0,000000	0,21374(7)	0,0563(4)
Al1	0,71152(11)	0,500000	0,08246(7)	0,0350(3)
Al2	0,37285(10)	0,000000	0,11799(7)	0,0334(3)
C1	0,7169(3)	0,0650(4)	0,18282(15)	0,0382(8)
C2	0,7838(3)	0,1276(4)	0,14699(17)	0,0410(8)
C3	0,8509(3)	0,0647(4)	0,11085(17)	0,0401(8)
C4	0,9213(3)	0,1386(5)	0,0727(2)	0,0597(12)
C5	0,6481(3)	0,1375(4)	0,22153(19)	0,0521(10)
C6	0,2227(3)	0,4351(4)	0,13458(19)	0,0459(9)
C7	0,2919(3)	0,3729(4)	0,17434(19)	0,0461(9)
C8	0,3599(3)	0,4351(4)	0,21537(17)	0,0441(9)
C9	0,1476(3)	0,3620(5)	0,0941(3)	0,0707(14)
C10	0,4286(4)	0,3618(5)	0,2600(2)	0,0656(13)

## 9. Anhang

**Tabelle 51: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von 5.**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ga1	0,0362(3)	0,1112(7)	0,0424(4)	0,000	0,0076(3)	0,000
Ga2	0,0379(3)	0,0993(6)	0,0372(4)	0,000	-0,0006(3)	0,000
Cl1	0,0470(8)	0,1188(15)	0,0416(8)	0,000	0,0061(6)	0,000
Cl2	0,0941(9)	0,0582(7)	0,0526(6)	-0,0260(6)	-0,0153(6)	-0,0011(5)
Cl3	0,0326(7)	0,0684(10)	0,0825(11)	0,000	-0,0007(7)	0,000
Cl4	0,0527(6)	0,0523(6)	0,0678(7)	0,0024(5)	0,0172(5)	0,0207(5)
Cl5	0,0370(8)	0,1101(16)	0,0840(12)	0,000	-0,0102(8)	0,000
Cl6	0,0668(9)	0,0645(9)	0,0402(7)	0,000	0,0225(7)	0,000
Al1	0,0290(7)	0,0432(9)	0,0321(7)	0,000	-0,0021(6)	0,000
Al2	0,0277(7)	0,0404(8)	0,0326(7)	0,000	0,0061(6)	0,000
C1	0,0360(18)	0,044(2)	0,0332(17)	0,0018(16)	-0,0068(14)	-0,0036(16)
C2	0,0382(18)	0,039(2)	0,044(2)	-0,0010(16)	-0,0057(16)	-0,0022(17)
C3	0,0328(18)	0,044(2)	0,043(2)	-0,0054(16)	-0,0031(15)	0,0012(17)
C4	0,048(2)	0,061(3)	0,071(3)	-0,016(2)	0,015(2)	0,007(2)
C5	0,050(2)	0,058(3)	0,048(2)	0,007(2)	0,0045(18)	-0,014(2)
C6	0,0315(18)	0,051(2)	0,056(2)	-0,0045(17)	0,0146(16)	-0,0059(19)
C7	0,043(2)	0,043(2)	0,054(2)	0,0024(18)	0,0181(18)	-0,0009(18)
C8	0,042(2)	0,049(2)	0,043(2)	0,0042(17)	0,0170(16)	0,0043(17)
C9	0,048(2)	0,076(3)	0,088(4)	-0,014(2)	0,000(2)	-0,016(3)
C10	0,066(3)	0,074(3)	0,056(3)	0,012(3)	0,002(2)	0,020(2)

## 9. Anhang

### 9.4. Kristallographische Informationen von **6**.

**Tabelle 52: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **6**.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ga1	0,57435(12)	0,34204(5)	0,63514(7)	0,0498(3)
Ga2	0,90455(13)	0,15855(5)	0,36424(7)	0,0523(3)
Cl1	0,6720(4)	0,38317(13)	0,2667(2)	0,0685(8)
Cl2	0,7849(3)	0,39478(13)	0,4871(2)	0,0655(8)
Cl3	0,5674(4)	0,28476(16)	0,4233(2)	0,0750(10)
Cl4	0,9331(3)	0,29411(12)	0,34896(18)	0,0593(7)
Cl5	0,8759(4)	0,22400(16)	0,5727(3)	0,0809(10)
Cl6	0,5233(3)	0,20790(11)	0,65888(17)	0,0538(6)
Cl7	0,7867(4)	0,10937(16)	0,7028(2)	0,0817(10)
Cl8	0,6465(3)	0,12204(12)	0,4889(2)	0,0642(7)
Al1	0,7097(3)	0,16686(12)	0,60465(17)	0,0402(6)
Al2	0,7382(3)	0,33840(11)	0,38186(19)	0,0403(6)
C1	1,1351(12)	0,0824(5)	0,3009(7)	0,056(3)
C2	1,2101(11)	0,1276(5)	0,3425(8)	0,056(3)
C3	1,1867(12)	0,1368(5)	0,4339(9)	0,062(3)
C4	1,0980(15)	0,1014(5)	0,4808(8)	0,065(3)
C5	1,0286(13)	0,0575(5)	0,4438(9)	0,064(3)
C6	1,0433(12)	0,0472(5)	0,3514(8)	0,056(3)
C7	1,1566(18)	0,0707(7)	0,2025(8)	0,091(5)
C8	1,3150(16)	0,1649(7)	0,2916(12)	0,097(5)
C9	1,2564(18)	0,1859(7)	0,4812(13)	0,105(6)
C10	0,933(2)	0,0180(6)	0,4993(14)	0,125(8)
C11	0,9645(17)	-0,0016(6)	0,3101(13)	0,105(6)
C12	0,3732(10)	0,4238(4)	0,5594(6)	0,042(2)
C13	0,4464(10)	0,4532(4)	0,6265(7)	0,042(2)
C14	0,4241(13)	0,4361(4)	0,7171(7)	0,052(3)
C15	0,3346(13)	0,3912(4)	0,7344(7)	0,051(3)
C16	0,2658(12)	0,3616(4)	0,6691(8)	0,051(3)
C17	0,2833(10)	0,3785(4)	0,5796(7)	0,046(2)
C18	0,3875(16)	0,4423(6)	0,4631(7)	0,070(3)
C19	0,5414(13)	0,5029(5)	0,6074(9)	0,075(4)
C20	0,4908(18)	0,4677(5)	0,7936(8)	0,083(5)
C21	0,1719(16)	0,3117(6)	0,6916(12)	0,091(5)
C22	0,1998(14)	0,3471(6)	0,5075(9)	0,076(4)

## 9. Anhang

**Tabelle 53: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von 6.**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ga1	0,0503(6)	0,0471(6)	0,0519(7)	0,0023(5)	0,0002(5)	-0,0009(6)
Ga2	0,0517(6)	0,0535(7)	0,0518(7)	0,0021(5)	-0,0010(5)	0,0052(6)
Cl1	0,0718(19)	0,0720(19)	0,0616(17)	0,0043(15)	0,0008(14)	0,0137(15)
Cl2	0,0656(17)	0,0681(18)	0,0629(16)	-0,0131(15)	0,0135(14)	-0,0224(15)
Cl3	0,067(2)	0,080(2)	0,077(2)	-0,0321(16)	-0,0012(16)	0,0070(17)
Cl4	0,0699(18)	0,0541(15)	0,0538(15)	0,0080(13)	0,0130(13)	-0,0017(12)
Cl5	0,0672(19)	0,091(2)	0,085(2)	-0,0352(17)	-0,0026(17)	0,0084(19)
Cl6	0,0617(15)	0,0525(14)	0,0473(13)	0,0034(12)	0,0069(11)	-0,0056(12)
Cl7	0,084(2)	0,089(2)	0,0720(19)	0,0308(19)	0,0056(17)	0,0235(17)
Cl8	0,0657(16)	0,0631(17)	0,0638(16)	-0,0086(14)	0,0085(14)	-0,0192(14)
Al1	0,0418(14)	0,0403(15)	0,0385(14)	-0,0032(11)	0,0026(11)	0,0023(11)
Al2	0,0462(14)	0,0387(13)	0,0361(13)	-0,0084(13)	0,0037(11)	-0,0020(12)
C1	0,052(6)	0,061(7)	0,055(6)	0,022(5)	-0,005(5)	-0,012(5)
C2	0,033(5)	0,060(7)	0,074(7)	0,004(5)	0,004(5)	0,010(6)
C3	0,054(7)	0,057(7)	0,076(8)	0,014(5)	-0,024(6)	-0,016(6)
C4	0,084(8)	0,059(7)	0,053(6)	0,023(7)	-0,016(6)	-0,001(6)
C5	0,062(7)	0,044(6)	0,086(8)	0,018(5)	0,017(6)	0,021(6)
C6	0,051(6)	0,043(6)	0,075(8)	0,011(5)	-0,001(5)	-0,008(5)
C7	0,118(12)	0,105(11)	0,052(7)	0,044(10)	0,000(8)	-0,019(7)
C8	0,068(9)	0,096(11)	0,128(13)	-0,011(8)	0,025(9)	0,042(10)
C9	0,083(10)	0,079(10)	0,153(15)	-0,004(8)	-0,050(11)	-0,043(11)
C10	0,128(14)	0,066(9)	0,181(18)	0,037(9)	0,096(14)	0,061(10)
C11	0,083(10)	0,056(8)	0,176(17)	-0,007(7)	-0,019(11)	-0,044(10)
C12	0,044(5)	0,047(5)	0,034(4)	0,011(4)	0,000(4)	0,008(4)
C13	0,041(5)	0,030(4)	0,057(5)	0,007(4)	-0,005(4)	0,003(4)
C14	0,068(7)	0,045(6)	0,044(6)	0,021(5)	-0,007(5)	-0,010(4)
C15	0,069(7)	0,045(6)	0,039(5)	0,018(5)	0,013(5)	0,007(4)
C16	0,048(6)	0,047(6)	0,059(6)	0,009(5)	0,012(5)	0,001(5)
C17	0,038(5)	0,042(5)	0,058(6)	0,008(4)	-0,008(4)	-0,017(5)
C18	0,087(9)	0,077(8)	0,045(6)	0,010(7)	0,000(6)	0,016(6)
C19	0,068(7)	0,042(6)	0,114(11)	-0,018(5)	0,004(7)	0,005(7)
C20	0,124(12)	0,064(8)	0,062(7)	0,028(8)	-0,040(8)	-0,030(6)
C21	0,081(9)	0,071(9)	0,122(12)	-0,011(7)	0,037(9)	0,015(8)
C22	0,067(8)	0,084(9)	0,077(8)	-0,001(7)	-0,025(7)	-0,037(7)

## 9. Anhang

### 9.5 Kristallographische Informationen von 7.

**Tabelle 54: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von 7.**

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ga1	0,55938(6)	0,77969(7)	0,42233(4)	0,0571(3)
Ga2	0,333333	0,666667	0,59180(7)	0,0557(4)
Cl1	0,46431(13)	0,73215(15)	0,29212(10)	0,0562(5)
Cl2	0,333333	0,666667	0,42591(14)	0,0510(7)
Cl3	0,4567(2)	0,5430(2)	0,40996(11)	0,0779(8)
Cl4	0,33486(18)	0,4720(2)	0,54705(13)	0,0764(7)
Cl5	0,5302(2)	0,4698(2)	0,53549(13)	0,0822(9)
Cl6	0,5279(2)	0,66513(18)	0,54705(13)	0,0762(7)
Al1	0,333333	0,666667	0,32506(16)	0,0359(7)
Al2	0,46409(19)	0,53580(19)	0,50874(12)	0,0515(6)
C1	0,7143(7)	0,9257(6)	0,3690(5)	0,061(2)
C2	0,7274(7)	0,9325(7)	0,4336(5)	0,065(2)
C3	0,7349(6)	0,8674(8)	0,4663(5)	0,070(3)
C4	0,7277(7)	0,7948(8)	0,4336(5)	0,065(2)
C5	0,7140(7)	0,7883(6)	0,3688(5)	0,061(2)
C6	0,7093(6)	0,8550(6)	0,3366(4)	0,0530(17)
C7	0,7032(9)	0,8514(10)	0,2645(5)	0,082(3)
C8	0,7020(16)	0,9951(13)	0,3339(10)	0,133(8)
C9	0,7373(13)	1,0122(10)	0,4682(10)	0,137(8)
C10	0,7522(10)	0,8767(13)	0,5359(6)	0,113(6)
C11	0,7373(14)	0,7245(15)	0,4677(10)	0,138(8)
C12	0,7024(15)	0,7072(11)	0,3336(10)	0,127(7)
C13	0,2878(6)	0,7120(6)	0,7044(4)	0,053(2)
C14	0,2427(5)	0,6215(6)	0,7053(4)	0,054(2)
C15	0,2385(9)	0,7620(9)	0,7037(5)	0,077(3)
C16	0,1430(7)	0,5715(10)	0,7086(6)	0,086(4)

## 9. Anhang

**Tabelle 55: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von 7.**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ga1	0,0560(5)	0,0655(6)	0,0469(5)	0,0281(5)	-0,0068(4)	-0,0034(4)
Ga2	0,0606(6)	0,0606(6)	0,0458(8)	0,0303(3)	0,000	0,000
Cl1	0,0443(10)	0,0659(12)	0,0509(10)	0,0218(9)	0,0034(8)	0,0018(9)
Cl2	0,0583(11)	0,0583(11)	0,0365(15)	0,0292(6)	0,000	0,000
Cl3	0,112(2)	0,113(2)	0,0467(12)	0,085(2)	-0,0003(11)	0,0011(11)
Cl4	0,0616(13)	0,0889(18)	0,0708(15)	0,0318(13)	0,0027(11)	-0,0030(12)
Cl5	0,112(2)	0,111(2)	0,0626(14)	0,084(2)	-0,0049(14)	0,0051(13)
Cl6	0,0891(18)	0,0605(13)	0,0710(15)	0,0315(13)	0,0033(12)	-0,0033(11)
Al1	0,0369(10)	0,0369(10)	0,0340(16)	0,0185(5)	0,000	0,000
Al2	0,0620(15)	0,0621(15)	0,0418(11)	0,0395(13)	0,0002(10)	-0,0004(10)
C1	0,075(6)	0,048(4)	0,066(5)	0,034(4)	0,017(4)	0,017(4)
C2	0,059(5)	0,051(5)	0,060(5)	0,009(4)	0,001(4)	-0,012(4)
C3	0,044(4)	0,094(8)	0,054(5)	0,022(5)	-0,014(4)	-0,006(5)
C4	0,063(5)	0,091(7)	0,058(5)	0,051(5)	-0,005(4)	0,009(5)
C5	0,072(6)	0,052(5)	0,069(6)	0,038(4)	0,015(4)	-0,001(4)
C6	0,048(4)	0,063(5)	0,045(4)	0,026(4)	-0,003(3)	-0,001(3)
C7	0,088(8)	0,107(9)	0,042(5)	0,042(7)	-0,011(5)	-0,004(5)
C8	0,180(18)	0,105(12)	0,153(15)	0,101(13)	0,062(14)	0,076(12)
C9	0,135(14)	0,071(8)	0,163(17)	0,021(9)	0,041(13)	-0,055(10)
C10	0,080(8)	0,180(18)	0,052(6)	0,045(10)	-0,025(6)	-0,007(8)
C11	0,144(15)	0,173(18)	0,156(16)	0,124(15)	0,045(13)	0,096(15)
C12	0,170(17)	0,085(9)	0,140(14)	0,075(11)	0,064(13)	-0,012(9)
C13	0,069(5)	0,065(5)	0,039(4)	0,044(4)	0,006(3)	-0,008(3)
C14	0,045(4)	0,066(5)	0,044(4)	0,024(4)	0,013(3)	0,008(3)
C15	0,097(8)	0,098(8)	0,069(6)	0,073(8)	0,007(6)	-0,006(6)
C16	0,051(5)	0,102(9)	0,083(8)	0,022(6)	0,019(5)	0,008(7)

## 9. Anhang

### 9.6. Kristallographische Informationen von **8**.

**Tabelle 56: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **8**.**

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ga1	0,83412(6)	0,81045(4)	0,68845(4)	0,04231(16)
Cl1	0,9668(3)	0,81548(14)	0,19100(12)	0,0892(6)
Cl2	1,28724(16)	0,92710(12)	0,29083(13)	0,0698(4)
Cl3	1,01259(16)	0,72533(9)	0,45589(8)	0,0500(3)
Cl4	0,87031(13)	1,00399(9)	0,39184(10)	0,0490(3)
Al1	1,03226(16)	0,86675(10)	0,33026(9)	0,0372(3)
C1	0,6427(4)	0,6058(3)	0,7085(3)	0,0257(6)
C2	0,7372(4)	0,5776(3)	0,7879(3)	0,0256(6)
C3	0,7122(4)	0,6404(3)	0,8803(3)	0,0264(7)
C4	0,5922(4)	0,7308(3)	0,8920(3)	0,0288(7)
C5	0,5009(4)	0,7611(3)	0,8110(3)	0,0275(7)
C6	0,5248(4)	0,6973(3)	0,7191(3)	0,0258(6)
C7	0,4222(4)	0,7283(3)	0,6329(3)	0,0321(7)
C8	0,5118(6)	0,8130(4)	0,5376(3)	0,0440(9)
C9	0,6635(5)	0,5333(3)	0,6134(3)	0,0320(7)
C10	0,5471(5)	0,4281(4)	0,6453(4)	0,0445(10)
C11	0,8655(4)	0,4790(3)	0,7754(3)	0,0305(7)
C12	1,0415(5)	0,5184(4)	0,7088(3)	0,0392(8)
C13	0,8081(5)	0,6052(3)	0,9693(3)	0,0341(8)
C14	0,7122(6)	0,5115(4)	1,0543(3)	0,0486(10)
C15	0,6858(7)	0,8928(4)	0,9831(4)	0,0557(12)
C16	0,5607(5)	0,7936(4)	0,9946(3)	0,0411(9)
C17	0,3763(5)	0,8620(3)	0,8213(3)	0,0339(8)
C18	0,1961(5)	0,8261(4)	0,8826(4)	0,0500(10)

## 9. Anhang

**Tabelle 57: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von 8.**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ga1	0,0379(3)	0,0378(3)	0,0491(3)	-0,00489(18)	-0,00432(19)	-0,00715(19)
C11	0,1562(17)	0,0706(9)	0,0572(8)	0,0215(10)	-0,0559(10)	-0,0176(7)
C12	0,0453(6)	0,0670(8)	0,0813(9)	0,0038(6)	0,0052(6)	0,0147(7)
C13	0,0698(7)	0,0350(5)	0,0370(5)	0,0082(5)	-0,0020(5)	0,0054(4)
C14	0,0426(5)	0,0352(5)	0,0682(7)	0,0077(4)	-0,0115(5)	-0,0073(4)
Al1	0,0481(7)	0,0303(6)	0,0302(6)	0,0061(5)	-0,0066(5)	0,0012(4)
C1	0,0267(15)	0,0247(15)	0,0252(15)	-0,0008(12)	-0,0041(12)	-0,0041(12)
C2	0,0248(15)	0,0225(15)	0,0281(16)	-0,0005(12)	-0,0030(13)	-0,0027(12)
C3	0,0272(16)	0,0292(16)	0,0228(15)	-0,0028(13)	-0,0064(13)	-0,0014(12)
C4	0,0285(16)	0,0301(17)	0,0268(16)	0,0002(13)	-0,0030(13)	-0,0064(13)
C5	0,0268(16)	0,0243(15)	0,0301(17)	0,0018(12)	-0,0038(13)	-0,0040(13)
C6	0,0262(15)	0,0251(15)	0,0255(16)	-0,0004(12)	-0,0056(13)	-0,0012(12)
C7	0,0303(17)	0,0369(18)	0,0314(18)	0,0061(14)	-0,0125(14)	-0,0042(14)
C8	0,050(2)	0,045(2)	0,036(2)	0,0039(18)	-0,0133(18)	0,0062(17)
C9	0,0358(18)	0,0324(17)	0,0305(17)	0,0036(14)	-0,0101(14)	-0,0117(14)
C10	0,045(2)	0,040(2)	0,055(3)	-0,0029(17)	-0,0159(19)	-0,0202(18)
C11	0,0292(17)	0,0259(16)	0,0354(18)	0,0062(13)	-0,0065(14)	-0,0034(13)
C12	0,0271(17)	0,046(2)	0,043(2)	0,0051(15)	-0,0046(16)	-0,0055(17)
C13	0,0329(18)	0,044(2)	0,0281(17)	0,0027(15)	-0,0128(15)	-0,0031(15)
C14	0,046(2)	0,063(3)	0,035(2)	0,002(2)	-0,0130(18)	0,0125(19)
C15	0,065(3)	0,051(3)	0,063(3)	0,003(2)	-0,026(2)	-0,031(2)
C16	0,045(2)	0,048(2)	0,0340(19)	0,0124(18)	-0,0107(17)	-0,0196(17)
C17	0,0311(18)	0,0313(18)	0,0384(19)	0,0074(14)	-0,0054(15)	-0,0091(14)
C18	0,031(2)	0,058(3)	0,056(3)	0,0102(18)	0,0001(18)	-0,010(2)

## 9. Anhang

### 9.7 Kristallographische Informationen von **9**.

**Tabelle 58: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **9**.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0,96096(5)	0,62185(4)	0,30936(3)	0,04580(16)
I2	0,46519(5)	0,60174(4)	0,26679(3)	0,04341(15)
I3	0,73845(6)	0,36064(3)	0,34321(3)	0,04453(15)
I4	0,72682(6)	0,58386(3)	0,51661(3)	0,04191(15)
Ga1	0,32580(10)	0,67183(6)	0,44840(5)	0,0418(2)
Al2	0,72554(19)	0,54140(12)	0,35944(10)	0,0243(3)
C1	0,3214(8)	0,8640(5)	0,3529(4)	0,0366(14)
C2	0,1740(8)	0,8640(4)	0,3800(5)	0,0380(14)
C3	0,1656(8)	0,8649(4)	0,4687(5)	0,0368(14)
C4	0,3083(8)	0,8686(4)	0,5283(4)	0,0341(13)
C5	0,4584(8)	0,8683(4)	0,5035(4)	0,0357(14)
C6	0,4645(8)	0,8650(4)	0,4154(5)	0,0378(14)
C7	0,3262(12)	0,8654(6)	0,2572(5)	0,058(2)
C8	0,0003(9)	0,8616(6)	0,4958(6)	0,0534(19)
C9	0,6131(10)	0,8702(6)	0,5709(6)	0,0529(19)

## 9. Anhang

**Tabelle 59: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $A^2$ ) von 9.**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
I1	0,0369(3)	0,0470(3)	0,0534(3)	- 0,00828(18)	0,0083(2)	0,0132(2)
I2	0,0374(3)	0,0543(3)	0,0345(2)	0,00886(19)	- 0,00347(18)	- 0,00043(19)
I3	0,0617(3)	0,0267(2)	0,0470(3)	- 0,00194(18)	0,0151(2)	- 0,00108(17)
I4	0,0538(3)	0,0430(3)	0,0265(2)	0,00188(19)	0,00140(19)	- 0,00365(17)
Ga1	0,0477(4)	0,0390(4)	0,0391(4)	0,0015(3)	0,0096(3)	0,0017(3)
Al2	0,0259(8)	0,0225(8)	0,0235(8)	-0,0013(6)	0,0026(6)	0,0015(6)
C1	0,046(4)	0,030(3)	0,034(3)	0,000(3)	0,009(3)	0,006(3)
C2	0,041(4)	0,025(3)	0,047(4)	0,000(3)	0,006(3)	0,004(3)
C3	0,040(3)	0,028(3)	0,046(4)	0,002(3)	0,016(3)	0,000(3)
C4	0,037(3)	0,029(3)	0,037(3)	-0,002(2)	0,007(3)	0,000(2)
C5	0,037(3)	0,024(3)	0,044(4)	-0,003(2)	0,002(3)	-0,001(3)
C6	0,041(3)	0,027(3)	0,048(4)	-0,004(3)	0,015(3)	0,002(3)
C7	0,094(7)	0,045(4)	0,037(4)	0,008(4)	0,019(4)	0,013(3)
C8	0,037(4)	0,055(4)	0,074(5)	0,002(3)	0,026(4)	0,001(4)
C9	0,043(4)	0,052(4)	0,059(5)	0,002(3)	-0,003(4)	-0,009(4)

## 9. Anhang

### 9.8. Kristallographische Informationen von **10**.

**Tabelle 60: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **10**.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Br1	0,0146(3)	0,39259(15)	0,26421(13)	0,0543(5)
Br2	0,2533(3)	0,62820(13)	0,33225(14)	0,0524(5)
Br3	0,5019(3)	0,39218(17)	0,29561(15)	0,0644(6)
Br4	0,2362(3)	0,41843(16)	0,49948(13)	0,0664(7)
Ga1	0,8066(3)	0,33344(16)	0,45203(15)	0,0551(6)
Al1	0,2515(6)	0,4580(3)	0,3478(3)	0,0317(10)
C1	0,781(2)	0,1408(11)	0,3490(11)	0,042(4)
C2	0,951(3)	0,1407(12)	0,3939(13)	0,049(4)
C3	0,975(3)	0,1365(14)	0,4895(15)	0,057(5)
C4	0,829(3)	0,1316(14)	0,5409(13)	0,058(5)
C5	0,657(3)	0,1324(16)	0,4967(15)	0,067(6)
C6	0,635(3)	0,1367(15)	0,4050(13)	0,055(5)
C7	0,754(3)	0,1453(16)	0,2476(14)	0,060(5)
C8	1,159(3)	0,1360(18)	0,5348(18)	0,079(7)

## 9. Anhang

**Tabelle 61: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von 10.**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Br1	0,0536(11)	0,0535(11)	0,0544(11)	-0,0091(9)	-0,0058(8)	-0,0050(9)
Br2	0,0696(12)	0,0289(8)	0,0599(11)	0,0001(8)	0,0125(9)	0,0003(8)
Br3	0,0549(12)	0,0659(14)	0,0708(13)	0,0225(10)	-0,0069(10)	-0,0198(11)
Br4	0,1080(18)	0,0507(11)	0,0392(10)	-0,0131(11)	-0,0040(10)	0,0070(9)
Gal	0,0751(15)	0,0401(11)	0,0498(12)	-0,0001(10)	0,0017(10)	-0,0062(9)
Al1	0,039(2)	0,024(2)	0,031(2)	0,0030(19)	-0,0034(19)	-0,0013(17)
C1	0,068(11)	0,024(8)	0,036(8)	0,001(7)	0,007(8)	-0,003(6)
C2	0,060(11)	0,025(8)	0,062(12)	0,005(7)	0,000(9)	-0,009(8)
C3	0,064(12)	0,035(10)	0,072(13)	-0,005(9)	-0,015(11)	0,006(9)
C4	0,084(15)	0,041(10)	0,049(11)	-0,007(10)	0,003(10)	0,002(9)
C5	0,085(16)	0,048(12)	0,069(14)	-0,012(11)	0,014(12)	-0,002(10)
C6	0,064(12)	0,049(11)	0,052(11)	-0,018(10)	0,007(9)	-0,003(9)
C7	0,066(12)	0,060(13)	0,052(11)	-0,012(10)	-0,007(9)	-0,022(9)
C8	0,074(15)	0,065(15)	0,094(18)	0,004(12)	-0,027(13)	0,025(13)

## 9. Anhang

### 9.9. Kristallographische Informationen von **11**.

**Tabelle 62: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **11**.**

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Br1	0,49311(7)	0,55882(6)	0,60066(4)	0,0505(2)
Br2	0,66492(9)	0,66763(6)	0,77199(4)	0,0652(3)
Br3	0,32180(10)	0,58907(10)	0,77584(6)	0,0932(4)
Br4	0,57473(9)	0,38726(6)	0,76782(4)	0,0650(2)
Ga1	0,73010(7)	0,73062(6)	0,59265(4)	0,0481(2)
Al1	0,51218(18)	0,54958(15)	0,73101(10)	0,0389(4)
C1	0,6419(7)	0,9506(6)	0,5942(4)	0,0550(18)
C2	0,5296(7)	0,8970(6)	0,6024(4)	0,0554(19)
C3	0,4785(7)	0,8365(6)	0,5444(4)	0,0548(18)
C4	0,5378(7)	0,8280(6)	0,4766(4)	0,0544(18)
C5	0,6495(7)	0,8801(6)	0,4691(4)	0,0525(18)
C6	0,7028(7)	0,9421(6)	0,5279(4)	0,0547(18)
C7	0,4766(10)	0,7641(8)	0,4115(6)	0,094(3)
C8	0,8269(9)	1,0004(9)	0,5198(7)	0,094(3)
C9	0,4607(10)	0,9059(10)	0,6757(5)	0,095(4)
C10	1,0154(6)	0,6777(6)	0,5683(5)	0,0523(17)
C11	0,9709(6)	0,5977(6)	0,6116(4)	0,0524(18)
C12	0,8762(6)	0,5316(5)	0,5813(4)	0,0481(16)
C13	0,8236(6)	0,5477(5)	0,5072(4)	0,0484(16)
C14	0,8659(7)	0,6278(6)	0,4637(4)	0,0500(17)
C15	0,9612(7)	0,6931(6)	0,4951(5)	0,0543(19)
C16	1,1253(8)	0,7447(8)	0,6002(6)	0,079(3)
C17	0,8322(8)	0,4431(7)	0,6279(5)	0,066(2)
C18	0,8116(9)	0,6412(8)	0,3814(4)	0,070(2)

## 9. Anhang

**Tabelle 63: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von 11**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Br1	0,0524(4)	0,0604(4)	0,0380(3)	-0,0069(3)	-0,0007(3)	0,0022(3)
Br2	0,0820(6)	0,0519(5)	0,0579(4)	-0,0233(4)	-0,0177(4)	0,0022(4)
Br3	0,0792(6)	0,1118(9)	0,0950(7)	-0,0040(6)	0,0469(5)	-0,0268(6)
Br4	0,0921(6)	0,0463(4)	0,0546(4)	-0,0095(4)	-0,0062(4)	0,0087(3)
Ga1	0,0442(4)	0,0461(4)	0,0543(4)	0,0075(3)	0,0056(3)	0,0083(4)
Al1	0,0455(10)	0,0384(10)	0,0334(9)	-0,0083(9)	0,0064(7)	-0,0022(8)
C1	0,065(5)	0,041(4)	0,056(4)	0,012(4)	-0,014(4)	-0,001(3)
C2	0,052(4)	0,060(5)	0,055(4)	0,029(4)	0,009(3)	0,006(4)
C3	0,041(4)	0,054(4)	0,068(5)	0,008(3)	-0,006(3)	0,001(4)
C4	0,059(4)	0,048(4)	0,052(4)	0,011(4)	-0,022(3)	-0,001(3)
C5	0,060(4)	0,050(4)	0,046(4)	0,016(4)	0,000(3)	0,012(3)
C6	0,052(4)	0,045(4)	0,065(5)	0,001(3)	-0,008(3)	0,019(4)
C7	0,098(7)	0,085(7)	0,089(7)	0,013(6)	-0,043(6)	-0,041(6)
C8	0,074(6)	0,090(8)	0,120(8)	-0,039(6)	0,009(6)	0,029(6)
C9	0,091(7)	0,131(10)	0,066(6)	0,044(7)	0,031(5)	0,007(6)
C10	0,034(3)	0,047(4)	0,076(5)	0,003(3)	0,010(3)	-0,002(4)
C11	0,036(3)	0,051(4)	0,071(5)	0,012(3)	0,012(3)	-0,001(4)
C12	0,037(3)	0,044(4)	0,064(4)	0,008(3)	0,015(3)	0,008(3)
C13	0,039(3)	0,045(4)	0,063(4)	0,011(3)	0,013(3)	0,000(3)
C14	0,048(4)	0,051(4)	0,052(4)	0,015(3)	0,011(3)	0,002(3)
C15	0,048(4)	0,047(4)	0,071(5)	0,010(3)	0,025(4)	0,002(4)
C16	0,043(4)	0,078(7)	0,115(8)	-0,015(4)	0,006(5)	-0,015(6)
C17	0,058(5)	0,057(5)	0,085(6)	0,004(4)	0,021(4)	0,026(4)
C18	0,076(6)	0,084(6)	0,050(4)	0,018(5)	0,003(4)	0,009(4)

## 9. Anhang

### 9.10. Kristallographische Informationen von **12**.

**Tabelle 64: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **12**.**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0,60093(4)	0,54585(3)	0,26432(4)	0,04766(14)
I2	0,66526(4)	0,27167(3)	0,22844(3)	0,04670(14)
I3	0,47031(4)	0,35431(3)	0,44611(4)	0,05083(14)
I4	0,84428(4)	0,40754(4)	0,50389(4)	0,05938(16)
Ga1	0,30924(7)	0,53059(5)	0,29591(6)	0,04399(18)
Al1	0,64643(16)	0,39363(12)	0,36120(13)	0,0336(3)
C1	0,1017(6)	0,5580(4)	0,1124(5)	0,0447(14)
C2	0,0557(6)	0,4982(6)	0,1753(5)	0,0484(16)
C3	0,1062(7)	0,4099(5)	0,1968(6)	0,0510(16)
C4	0,2023(7)	0,3810(5)	0,1509(6)	0,0503(16)
C5	0,2506(6)	0,4418(5)	0,0893(5)	0,0466(15)
C6	0,2031(6)	0,5316(5)	0,0720(5)	0,0437(14)
C7	0,0418(8)	0,6518(5)	0,0854(8)	0,070(2)
C8	-0,0522(8)	0,5313(9)	0,2198(7)	0,081(3)
C9	0,0579(11)	0,3444(8)	0,2682(9)	0,089(3)
C10	0,2499(11)	0,2820(6)	0,1635(9)	0,083(3)
C11	0,3532(8)	0,4103(8)	0,0390(7)	0,076(3)
C12	0,2593(10)	0,5992(7)	0,0067(7)	0,073(3)

## 9. Anhang

**Tabelle 65: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von 12.**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
I1	0,0543(3)	0,0371(2)	0,0587(3)	-0,00134(17)	0,0276(2)	0,00450(17)
I2	0,0584(3)	0,0386(2)	0,0402(2)	0,00296(17)	0,00619(18)	-0,00575(16)
I3	0,0472(3)	0,0581(3)	0,0506(3)	-0,00179(19)	0,01840(19)	0,01606(19)
I4	0,0430(3)	0,0860(4)	0,0455(2)	-0,0055(2)	0,00359(19)	-0,0193(2)
Ga1	0,0412(4)	0,0476(4)	0,0431(4)	0,0015(3)	0,0102(3)	0,0001(3)
Al1	0,0337(8)	0,0352(8)	0,0324(8)	-0,0024(7)	0,0088(6)	-0,0028(6)
C1	0,043(3)	0,038(3)	0,044(3)	0,005(3)	-0,007(3)	-0,007(3)
C2	0,029(3)	0,071(5)	0,041(3)	-0,001(3)	0,003(2)	-0,015(3)
C3	0,048(4)	0,055(4)	0,047(4)	-0,018(3)	0,005(3)	0,006(3)
C4	0,055(4)	0,037(3)	0,049(4)	-0,001(3)	-0,006(3)	-0,004(3)
C5	0,040(3)	0,061(4)	0,038(3)	-0,003(3)	0,007(3)	-0,012(3)
C6	0,048(3)	0,049(3)	0,033(3)	-0,009(3)	0,007(2)	0,002(2)
C7	0,065(5)	0,044(4)	0,086(6)	0,013(4)	-0,009(4)	-0,009(4)
C8	0,037(4)	0,142(10)	0,066(5)	0,001(5)	0,016(4)	-0,027(6)
C9	0,092(7)	0,094(8)	0,083(7)	-0,035(6)	0,027(6)	0,023(6)
C10	0,099(7)	0,040(4)	0,094(7)	0,012(4)	-0,007(6)	-0,003(4)
C11	0,063(5)	0,104(7)	0,063(5)	0,015(5)	0,020(4)	-0,028(5)
C12	0,095(7)	0,071(6)	0,055(4)	-0,027(5)	0,024(4)	0,009(4)

## **10. Danksagung**

Hiermit bedanke ich mich bei Herrn Prof. Frank, zum einen für die interessante und vielseitige Themenstellung und zum anderen für die Möglichkeit meine Dissertation im Institut für Struktur- und Materialforschung anfertigen zu können. Weiterführend möchte ich mich für die sehr gute fachliche Betreuung bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank Frau Dr. Julia Volk, Herrn Dr. Sascha Schloots, Herrn Dr. Guido Kreiner und Herrn Dr. Lukas Belter, welche mir während meines Werdeganges mit fachlichen und persönlichen Diskussionen zur Seite standen.

Meinen Bürokollegen Frau Siemes und Herrn Mecke möchte ich für viele Diskussionen fachlicher und privater Natur danken.

Frau E. Hammes und Herrn P. Roloff möchte ich für die technische Unterstützung sowie für die Durchführung von zahlreichen Messungen danken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Poll, welcher mich stets zu motivieren wusste und mit fachlichen und persönlichen Gesprächen den Arbeitsalltag bereicherte.

Abschließend möchte ich meinen Eltern und meiner Lebensgefährtin danken, ohne deren Unterstützung und deren Rückhalt die Anfertigung der Dissertation nicht möglich gewesen wäre.

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Düsseldorf, den 21.08.2019

Luca Küppers