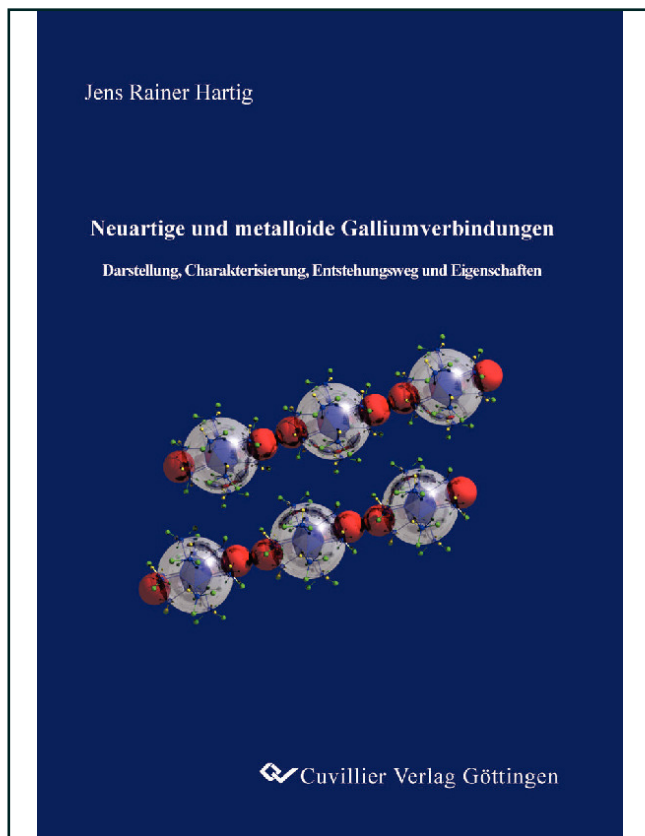




Jens Hartig (Autor)

Neuartige und metalloide Galliumverbindungen

Darstellung, Charakterisierung, Entstehungsweg und
Eigenschaften



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1844>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

INHALTSVERZEICHNIS

A.	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
I.	Allgemeine Einleitung.....	1
II.	Aufgabenstellung.....	3
III.	Gallium und seine Bedeutung in der Chemie.....	4
IV.	Zugang zu Subhalogeniden des Galliums mittels Hochtemperatursynthese.....	7
1.	Grundlagen.....	7
2.	Apparatives.....	10
V.	Synthesepotential der donorstabilisierten Galliummonohalogenidlösungen.....	12
VI.	Metalloide Clusterverbindungen.....	14
1.	Einführung und Definition.....	14
2.	Stand der Forschung.....	15
VII.	Exkurs: Möglichkeiten zur Erweiterung der Hochtemperatursynthese auf weitere Systeme M_mY_y?.....	17
1.	Austausch der elektronegativeren Komponente Y: Umsetzungen von $H_3N_{(g)}$, $H_2S_{(g)}$ und $H_2O_{(g)}$ mit Galliummetall.....	17
2.	Austausch des Metalls: Versuche mit Scandium und Halogenwasserstoffgas.....	19
B.	Ergebnisse und Diskussion.....	21
I.	Übersicht.....	21
II.	Zur Entstehung von Ga–Ga-Bindungen anhand eines kleinen metalloiden Systems.....	22
1.	Einleitung.....	22
2.	Ergebnisse.....	24
3.	Diskussion.....	28
4.	Zusammenfassung des II. Abschnitts und Ausblick.....	40
III.	Der Einfluss der elektronischen Situation auf die Entstehung von größeren metalloiden Clustern: eine neuartige $Ga_{23}R_{11}$- Spezies.....	41
1.	Einleitung.....	41
2.	Ergebnisse.....	43
3.	Diskussion.....	45
4.	Zusammenfassung des III. Abschnitts und Ausblick.....	49

IV.	Physikalische Untersuchungen der Supraleitung am größten bekannten metalloiden Cluster Eine Myonen-Spin-Resonanz-Studie	50
1.	Überblick über Myonen und deren Einsatz in der Spektroskopie.....	50
2.	Myonen in der Untersuchung von Supraleitern	53
3.	Motivation für Myonen-Spin-Resonanzmessungen an einer Ga ₈₄ -Probe.....	55
4.	Eigenschaften der Ga ₈₄ -Probe und experimentelle Durchführung.....	56
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	58
6.	Zusammenfassung des IV. Abschnitts	61
V.	Untersuchungen zu unerwarteten Eigenschaften der metalloiden Clusterspezies [Ga₈₄(N(SiMe₃)₂)₂₀][Li₆Br₂(THF)₂₀]·2Toluol.....	62
1.	Einleitung	62
2.	Ergebnisse	66
3.	Zusammenfassung des V. Abschnitts und Ausblick	87
VI.	Ein überraschender Oxidationszustand - Charakterisierung und Untersuchung einer Ga(II)-Spezies.....	90
1.	Einleitung	90
2.	Ergebnisse und Diskussion: [(Ga(thf) ₆) ²⁺ (Ga ₂ Br ₆) ²⁻] (17)	92
3.	Zusammenfassung des VI. Abschnitts	105
VII.	Ein funktionalisierter metalloider Galliumcluster – Auf dem Weg zu eindimensionaler Leitung durch geordnete Metallcluster?	106
1.	Einleitung	106
2.	Synthese von Ga ₂₄ Se ₂ Br ₁₈ ·12THF (20).....	107
3.	Strukturaufklärung	108
4.	Diskussion	111
5.	Zusammenfassung des VII. Abschnitts.....	117
VIII.	Momentaufnahmen in der Metallbildung – Wie ist die Entstehung bestimmter metalloider Cluster zu verstehen?	118
1.	Einleitung	118
2.	Thermodynamik und Kinetik	119
3.	Geometrische und elektronische Einflüsse	120
4.	Einflüsse der Substituenten	121
5.	Auswahl durch Kristallisation und Effekte im Festkörper.....	122
C.	Zusammenfassung und Ausblick	124
D.	Experimenteller Teil.....	126
I.	Allgemeine Arbeitstechniken	126
II.	Lösungsmittel.....	126
III.	Spektroskopische Untersuchungen.....	127

IV.	Darstellung der Ausgangsverbindungen:	128
1.	Darstellung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$	128
2.	Darstellung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	128
3.	Darstellung von LiSPh	129
4.	Darstellung von $\text{Se}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	130
5.	Darstellung von NaTeMes	130
6.	Darstellung von $\text{S}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	131
7.	Darstellung von $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$	132
8.	Darstellung von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$	133
9.	Darstellung von $\text{Se}(\text{}^i\text{Pr})\text{SiMe}_3$	133
10.	Darstellung von $\text{Te}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$	134
V.	Darstellung der beschriebenen Galliumverbindungen	135
1.	$\text{Ga}_8[\text{P}(\text{}^i\text{Pr})_2]_8\text{Cl}_2$ (5)	135
2.	$\text{Ga}_8[\text{P}(\text{}^t\text{Bu})_2]_8\text{Cl}_2$ (6)	135
3.	$\text{Ga}_8[(\text{R})_2(\text{R}')_4(\text{R}'')_2\text{OLi}][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_4]$ (7).....	136
4.	$[\text{GaRR}'_2\text{Br}][\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ ($\text{R} = \text{NDippSiMe}_3$; $\text{R}' = \text{NHDipp}$) (8)	136
5.	$\text{Ga}_{23}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{11}$ (9).....	136
6.	$[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}] 2[\text{Li}(\text{thf})_4] [\text{Li}_2\text{Br}(\text{thf})_6] \cdot \text{Toluol}$ (14).....	137
7.	$[(\text{Ga}(\text{thf})_6)^{2+}(\text{Ga}_2\text{Br}_6)^{2-}]$ (17).....	137
8.	$\text{Ga}_{24}\text{Se}_2\text{Br}_{18} \cdot 12 \text{ thf}$ (20).....	138
VI.	Charakterisierte Nebenprodukte	140
E.	Quantenchemische Methoden	145
I.	Allgemeines	145
II.	Hartree-Fock	145
III.	Dichtefunktionaltheorie	145
IV.	Geometrieoptimierung und Schwingungsfrequenzen	146
V.	Elektrostatische Betrachtungen für den Kristall von Ga_{84}	146
VI.	Verwendete Programmpakete	146
1.	DFT-Rechnungen an Clustern und Modellsystemen	146
2.	Berechnung der Volumina von Clusterfragmenten und Ausschnitten aus den Ga-Modifikationen	146
F.	Kristallstrukturbestimmungen	147
I.	Allgemeines	147
II.	Kristallstrukturdaten der beschriebenen Verbindungen	149
G.	Abkürzungsverzeichnis	162
H.	Literaturangaben	164

I.	Anhang	171
I.	Rasterelektronenmikroskopische und EDX-Untersuchung von Kristallen der Clusterverbindung $\text{Ga}_{24}\text{Se}_2\text{Br}_{18}\cdot 12\text{THF}$ (20)	171
II.	EDX-Untersuchung von Kristallen der Verbindung 17	173
III.	Massenspektrometrische Untersuchungen an der Reaktionslösung von $\text{Ga}_{23}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{11}$ (9).....	174
IV.	Elementmodifikationen des Galliums.....	177
1.	Allgemeines.....	177
2.	Normaldruckmodifikationen	179
3.	Hochdruckmodifikationen.....	184
J.	Publikationsliste.....	187
K.	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	188
	Danksagung.....	189
	Lebenslauf.....	191