

Kapitel 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Gallium, das sowohl von D. Mendelejeff als auch von L. Meyer in ihren ersten Veröffentlichungen über das Periodensystem der Elemente als Eka-Aluminium vorhergesagt wurde [1], konnte erstmals im Jahr 1875 durch Lecoq de Boisbaudran, der das neue Element zuvor spektroskopisch entdeckt hatte, elementar dargestellt werden. Seiner Entdeckung in Frankreich verdankt das Gallium auch seinen Namen [2]. In der Natur kommt Gallium nur in geringen Mengen in der Zinkblende mit zwei Isotopen (^{69}Ga : 60.20%; ^{71}Ga : 39.80%) vor, technisch wird es z. B. als Nebenprodukt der Aluminiumfabrikation gewonnen [3].

Die typischen Verbindungen des Galliums zeigen in ihrem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit denen des leichteren Homologen der 13. Gruppe, dem Aluminium. Dennoch nimmt Gallium als erstes Triel mit abgeschlossener d-Schale eine Sonderstellung ein und ähnelt in einigen Verbindungstypen mehr dem leichteren Homologen dieser Gruppe, dem Bor. Das äußert sich z. B. in ungewöhnlichen Strukturen der sechs Elementmodifikationen und in einem großen Temperaturbereich, in dem es flüssig vorliegt (29.78 °C – 2403 °C). Wegen der schlechten Verfügbarkeit und des daraus resultierenden hohen Preises wie auch seiner großen Ähnlichkeit zu Aluminium war das Interesse am Gallium und seiner Chemie sowie seine Bedeutung im industriellen Bereich lange Zeit relativ gering. Durch die Entdeckung der Halbleitereigenschaften der Verbindungen des Typs GaE (E = N, P, As, Sb) sind die dreiwertigen metallorganischen Galliumverbindungen, die als Precusoren zur Synthese von technisch wichtigen Halbleitermaterialien eingesetzt werden, gut untersucht [3, 4].

Gegenüber den dreiwertigen Verbindungen sind subvalente Galliumverbindungen thermodynamisch instabil hinsichtlich der Disproportionierung zu elementarem Gallium und Ga^{III} -Spezies. Sie waren deshalb lange Zeit unbekannt, obwohl bereits Lecoq de Boisbaudran darauf hinwies, dass Galliumhalogenide auch Verbindungen in niedrigeren Oxidationsstufen ($< +3$) bilden [4]. 1958 wurde ein klassischer Weg durch eine

Komproportionierungsreaktion von I. J. Worrall et al. vorgestellt [5]. Mit dieser Methode wurde das erste strukturell untersuchte molekulare Digallan mit einer kovalenten Ga-Ga-Bindung ($\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{Dioxan}$) im Jahre 1979 synthetisiert und charakterisiert [6]. Demgegenüber war bereits früher bekannt, dass festes GaCl_2 , das sich in aromatischen Lösungsmitteln als stabiles GaCl_2 löst, sowohl im Festkörper [7] als auch in der Schmelze [8] aus $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ -Ionen aufgebaut ist. Die Darstellung weiterer subvalenter Galliumverbindungen im präparativen Maßstab begann Anfang der neunziger Jahre und befindet sich seither in einer rasanten Entwicklung, wobei im wesentlichen die drei im folgenden beschriebenen Synthesestrategien zum Einsatz kommen.

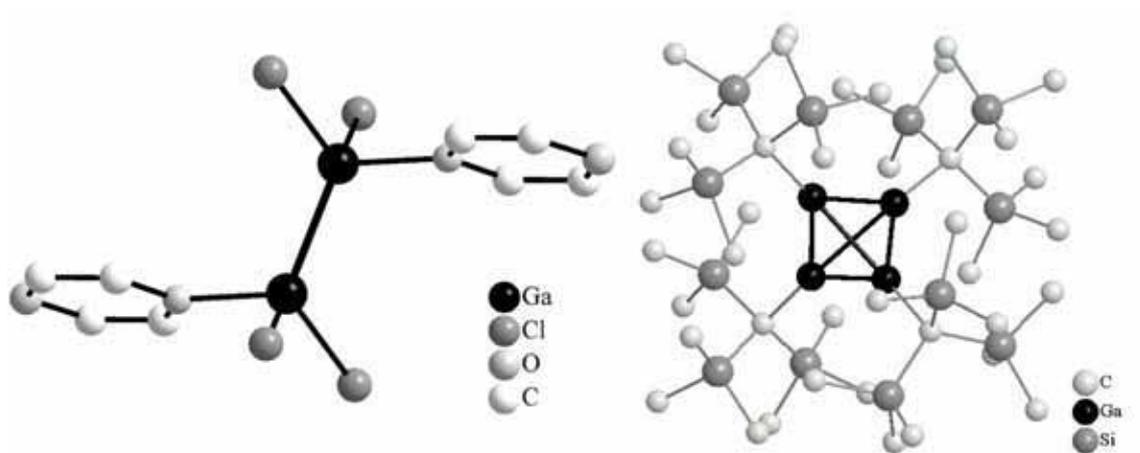
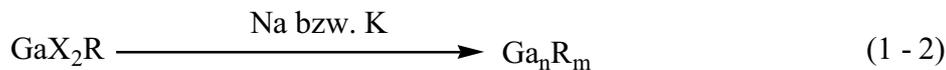
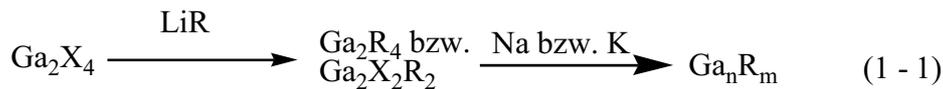


Abb. 1.1: Die ersten strukturell untersuchten molekularen Galliumverbindungen mit den Oxidationsstufen +2, $\text{Ga}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{Dioxan}$ (links) und der tetraedrisch gebaute Cluster $[\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (rechts) mit der Oxidationsstufe +1.

Die klassischen Synthesen gehen dabei von Halogeniden der Digallanverbindungen (Ga_2X_4) oder von metallorganischen Verbindungen mit Gallium in der Oxidationsstufe +3 aus (Gleichungen 1-1 und 1-2), die dann mit Alkalimetallen reduziert werden. So wurde im Jahr 1992 der erste tetraedrisch gebaute Galliumcluster, $[\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (Abb. 1.1), von W. Uhl vorgestellt [9]; in der Folgezeit konnten auf diese Weise weitere subvalente organometallische Cluster des Galliums synthetisiert werden [10]. Ein molekulares Galliumsubhalogenid mit mehreren Ga–Ga-Bindungen (z. B. zwei Ga–Ga-Bindungen) ist mit dieser Methode bisher nicht synthetisiert worden.



X = Cl, Br; R = organischer Ligand, z.B. C(SiMe₃)₃

Im Jahr 1990 wurden für eine neue Synthesestrategie metastabile subvalente Gallium/I₂-Mischungen eingesetzt, deren genaue Struktur bis heute unbekannt ist. Trotzdem werden diese Mischungen, die nach einem von M. Green et al. beschriebenen Verfahren durch Ultraschallbehandlung erhalten werden [11], als „GaI“ bezeichnet. Durch Umsetzen dieses „GaI“ mit LiSi(SiMe₃)₃ oder Li(THF)₃Ge(SiMe₃)₃ wurden die Tetragallane [R₄Ga₄I₃]⁻, ein polyedrisches Nonagallan [R₆Ga₉]⁻ (R = (SiMe₃)₃) und Ga₂₂[Ge(SiMe₃)₃]₈ von G. Linti et al. synthetisiert und strukturell charakterisiert [12]. In jüngster Zeit wurden weitere Beispiele für Galliumcluster mit dieser Methode erhalten [13]. Mit der einzigen Ausnahme von Ga₃I₅·3PEt₃ (Abb. 1.2) [14], das zwei Ga–Ga-Bindungen besitzt, konnten mit dieser Synthesestrategie bislang nur durch o. g. sperrige Substituenten organometallische Galliumcluster, nicht aber Subhalogenide dargestellt werden. Allerdings führte diese Methode bisher zu einigen partiell substituierten Subhalogeniden, sie ist aber in der Regel auf die o. g. kleineren Molekülverbindungen beschränkt. Verständlicherweise ist diese Synthesestrategie für die Synthese von „quasi-binären“ subvalenten Bromid- bzw. Chlorid-Verbindungen des Galliums nicht geeignet.

Eine dritte Synthesemethode ist die von H. Schnöckel entwickelte Kokondensationstechnik [15], die ursprünglich auf Prinzipien der Matrixisolationspektroskopie basiert und im folgenden Kapitel näher erläutert wird. Sie stellt eine wesentlich mildere Alternative zur Synthese der subvalenten Ga(I)-Verbindungen dar. Dabei werden die Hochtemperaturmoleküle GaX (X = Cl, Br, I) zusammen mit einem Lösungsmittelgemisch (z. B. Toluol/Donormolekül) kondensiert, so dass man donorstabilisierte, metastabile GaX·D-Lösungen (X = Cl, Br, I, D = Donor) erhält, die

für Metathesereaktionen unter milden Bedingungen eingesetzt werden können. Auf diese Weise konnten in den Jahren 1991 und 1992 parallel zu der o. g. strukturell charakterisierten Verbindung $[\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ mit GaCp^* und GaCp die ersten monomeren Ga(I)-organometallischen Verbindungen vorgestellt werden [16]. In der folgenden Zeit wurden zahlreiche größere Galliumcluster wie $\text{Ga}_{12}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_{10}^{2-}$ [17], $\text{Ga}_8(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_6$ [18], $\text{Ga}_{22}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_8$, $\text{Ga}_{19}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_6^-$, $\text{Ga}_{16}(\text{PtBu}_2)_{10}$ [19] und $\text{Ga}_{51}(\text{PtBu}_2)_{14}\text{Br}_6^{3-}$ [20] synthetisiert. Der bislang größte mit Beugungsmethoden untersuchte metalloide Cluster dieser Art enthält 84 Ga-Atome: $\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}^{4-}$ [21] (Abb. 1.2 rechts). Diese Clusterverbindung weist interessante physikalische Eigenschaften wie z. B. Supraleitfähigkeit auf [22]. Damit eröffnete sich ein neuer Weg in das Gebiet der metalloiden Cluster¹ und der Nanotechnologie, welche in den letzten Jahren ständig an

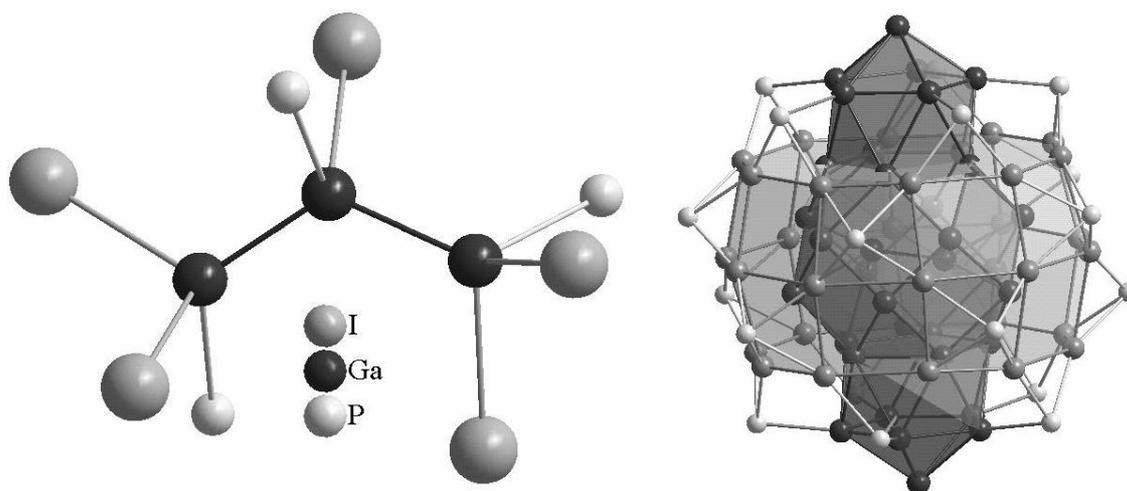


Abb. 1.2: $\text{Ga}_3\text{I}_5 \cdot 3\text{PEt}_3$, als „quasi-binäres“ Galliumsubhalogenid, hergestellt nach der sonochemischen Methode (links, von den Donoren sind nur die direkt an die Ga-Atome gebundenen P- bzw. N-Atome abgebildet), und der bisher größte metalloide Gallium-Cluster $\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}^{4-}$ (rechts, nur Ga-Atome dargestellt) aus GaX-Lösung.

¹ Metalloide Cluster (Cluster mit ähnlicher Topologie der Atome wie im elementaren Metall), in denen die Zahl der direkten Metall-Metall-Kontakte die der Metall-Ligand-Bindungen übersteigt, wobei es Metallatome gibt, die ausschließlich Metall-Metall-Wechselwirkungen eingehen. In Erweiterung dieses Begriffs sind elementoide Cluster Verbindungen, deren Element-Atomgerüst eine ähnliche Struktur bzw. Topologie wie das entsprechende Element zeigt.

Bedeutung gewonnen hat. Heute arbeiten interdisziplinär Theoretiker, Physiker und Chemiker zusammen, um neue Erkenntnisse über den Aufbau fester Materie sowie langfristig Wege zu neuen Werkstoffen mit maßgeschneiderten physikalischen Eigenschaften zu erlangen [23].

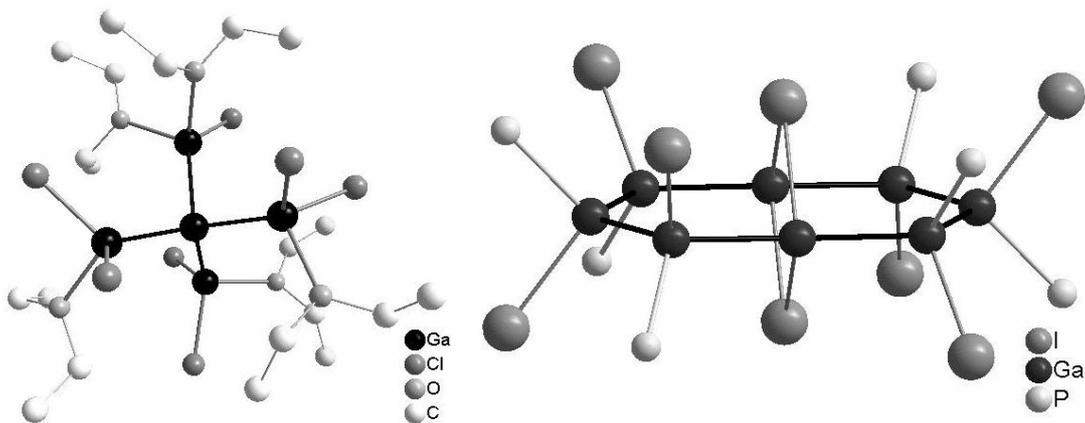


Abb. 1.3: Molekülstrukturen von $\text{Ga}_5\text{Cl}_7 \cdot 5\text{Et}_2\text{O}$ (links) und Cyclooctagallan $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot 6\text{PEt}_3$ (rechts, die C- und H-Atome sind nicht abgebildet).

Da die Synthesestrategie der Kokondensation erstmalig den experimentellen Zugang zu donorstabilisierten GaX -Lösungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ermöglicht, eröffnet sich damit auch eine Alternative, die besonders empfindlichen subvalenten Gallium-Halogenid-Komplexe in niedrigen Oxidationsstufen zu synthetisieren, die mit anderen Methoden (den sonochemisch hergestellten „GaI“-Mischungen oder der klassischen Synthese ausgehend von Digallan-Verbindungen) nicht erhältlich sind. Aus Primärlösungen, die nach der Kokondensationstechnik hergestellt wurden und bezüglich einer Disproportionierung metastabil sind, wurden bisher außer einigen Digallanen nur zwei weitere Subhalogenide isoliert: a) Im Jahr 1993 konnte ein tetraedisches gemischtvalentes $\text{Ga}_5\text{Cl}_7 \cdot 5\text{Et}_2\text{O}$ [24] als erster Vertreter für Galliumsubhalogenide strukturell charakterisiert werden (Abb. 1.3); b) Im Jahr 1997 wurde das Cyclooctagallan $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot 6\text{PEt}_3$ dargestellt [25] (Abb. 1.5). Die Strukturvielfalt bei den Subhalogeniden mit

mehreren Ga-Atomen beschränkte sich also auf zwei Verbindungstypen, d. h. sie war gegenüber derjenigen der Folgeprodukte aus Metathesereaktionen sehr gering.

Von den meisten übrigen Trielen sind Subhalogenide bereits seit längerer Zeit bekannt. Vom Bor kennt man die Dihalogenide B_2X_4 , aus denen durch Disproportionierung zahlreiche polyedrische Monohalogenide B_nX_n ($n = 4, 8-12$ für $X = Cl$ und $n = 7-10$ für $X = Br$, $n = 8, 9$ für I) zugänglich sind [26]. Ihren Strukturen liegen geschlossene, durch Dreiecke begrenzte Polyeder zugrunde wie z. B. für das tetraedrische B_4Cl_4 [27] und das dodekaedrische B_8Cl_8 [28]. Von den Borsubhalogeniden gibt es einige mono- und dianionische Derivate, außerdem $B_2X_6^{2-}$ und gemischtvalente Fluoride [3]. Die große Strukturvielfalt der molekularen Borsubhalogenide hängt im Wesentlichen mit der Tendenz zur Ausbildung von Mehrzentrenbindungen zusammen. Der bislang einzige Weg, die besonders empfindlichen subvalenten Halogenide des Aluminiums zu synthetisieren, führt nur über die aus der Kokondensation erhältlichen donorstabilisierten $Al^I X$ -Lösungen ($X = Cl, Br, I$). Durch die Kokondensationstechnik konnte so neben den $Al_2X_4 \cdot 2D$ -Verbindungen [29] ebenfalls ein gemischtvalentes Aluminiumsubhalogenid

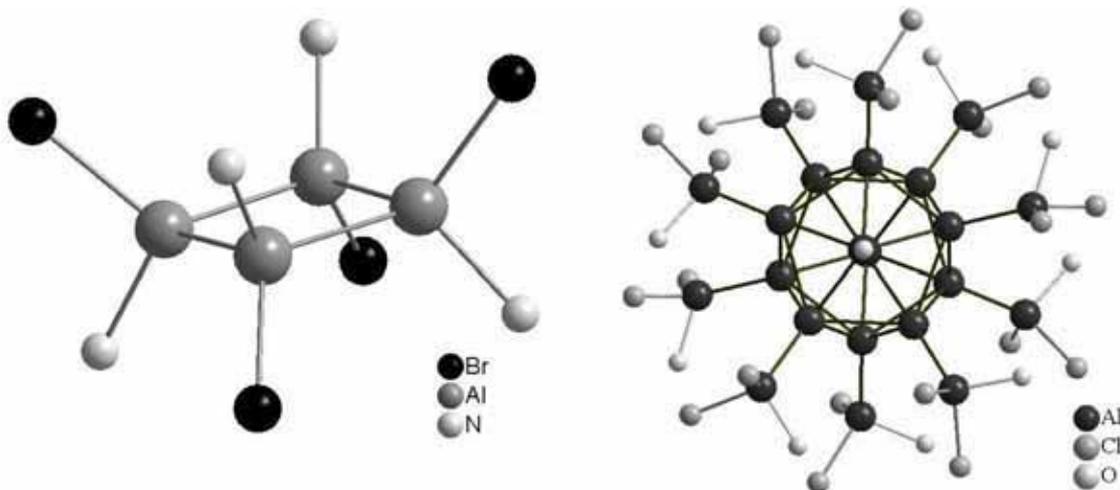


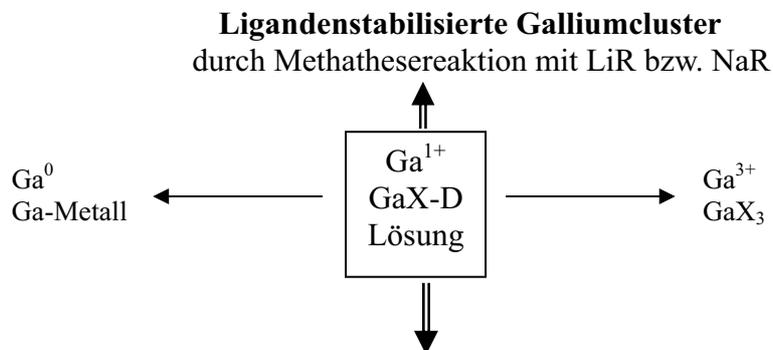
Abb. 1.4: Das tetramere Aluminiumsubhalogenid $Al_4Br_4 \cdot 4NEt_3$ (links) und das ikosaedrische Aluminiumsubhalogenid $Al_{22}Cl_{20} \cdot 12THF$ (rechts). Von den Donoren sind nur die direkt an die Al-Atome gebundenen Atome N bzw. O abgebildet.

$[\text{Al}_5\text{Br}_6 \cdot 6\text{THF}]^+ [\text{Al}_5\text{Br}_8 \cdot 4\text{THF}]^-$ [30] dargestellt werden. Diese Technik ermöglichte auch den Zugang zu den ringförmigen Verbindungen $\text{Al}_4\text{X}_4 \cdot 4\text{D}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{D} = \text{NEt}_3, \text{PEt}_3$) [31] mit einem planaren Al_4 -Gerüst und zu den polyedrischen Aluminiumsubhalogeniden $\text{Al}_{22}\text{X}_{20} \cdot 12\text{D}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{D} = \text{THF}, \text{THP}$) [32] mit ikosaedrischen Al_{12} -Kernen, die auf eine neue nicht-metallische Modifikation - β -Aluminium - hinweisen könnten.

Beim Indium sind Monohalogenide (mit Ausnahme der Fluoride) aus den Elementen bei 350 °C als Feststoffe darstellbar. Indiumdihalogenide sind wie die Galliumhalogenide durch Komproportionierung von Mono- und Trihalogeniden experimentell erhältlich [3]. Die salzartigen Thallium(I)-Halogenide sind bereits seit langem bekannt [3,4] und in wässrigen Lösungen stabil. Sie verhalten sich ähnlich wie die Silberhalogenide und können aus wässrigen Tl^+ -Lösungen durch Fällung mit Halogenid erhalten werden. Sie zeigen keine Tendenz zur Disproportionierung wegen der mit steigender Ordnungszahl zunehmenden Stabilität der Oxidationsstufe +1 der Halogenverbindungen der Triele. Die Thalliumdihalogenide kommen nur in „disproportionierter Form“ als Salze der Zusammensetzung $\text{Tl}^I[\text{Tl}^{\text{III}}\text{X}_4]$ vor [3, 4].

Die Vielzahl der Halogenide der übrigen Triele, besonders der des Aluminiums, sowie die vielfältige Gallium-Clusterchemie, die durch Metathesereaktionen zugänglich ist, verdeutlichen, wie wenig Beispiele für Subhalogenide des Galliums bisher bekannt waren. Der Grund für die kleine Zahl bisher dargestellter Subhalogenide des Galliums liegt in deren – z. B. gegenüber den analogen Aluminiumverbindungen – kinetischer Labilität. So können z. B. die Verbindungen $\text{Al}_5\text{Br}_6 \cdot 6\text{THF}$ und $\text{Al}_{22}\text{X}_{20} \cdot 12\text{D}$ bereits bei Raumtemperatur erhalten werden, während die bisher bekannten Galliumsubhalogenide ($\text{Ga}_5\text{Cl}_7 \cdot 5\text{Et}_2\text{O}$ und $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot 6\text{PEt}_3$) nur bei tiefer Temperatur (–25 °C bzw. –78 °C) isoliert werden konnten. In Abb. 1.5 wird eine Auswahl der bisher charakterisierten Galliumverbindungen, die mittels Disproportionierung von $\text{GaX} \cdot \text{D}$ synthetisiert wurden, wiedergegeben. Man sieht deutlich, dass bisher zahlreichen Organo-Gallium-Clusterverbindungen nur eine sehr kleine Zahl bisher bekannter Galliumsubhalogenide gegenüberstand.

$\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}^{4+}$	Ga_{22}R_8	$\text{Ga}_{51}\text{R}_{14}\text{Br}_6^{3-}$	GaCp	$\text{Ga}_8\text{R}_8\text{X}_2$	Ga_3R_5	$\text{Ga}_2\text{X}_2\text{R}_2$	GaR_3
+0.286	+0.363	+0.451	+1.00	+1.25	+1.67	+2	+3
(mittlere Oxidationszahl der Ga-Atome)							
mehr als 20 metalloide Ga_nR_m -Cluster ($n > m$) sind bisher bekannt				mehr als 10 Ga_nR_m -Organoverbindungen ($n < m$) sind bisher bekannt			



Isolierung binärer Subhalogenide vor und während der Disproportionierung

Vor Beginn dieser Arbeit waren bekannt:		
$\text{Ga}_8\text{I}_8(\text{PEt}_3)_6$	$\text{Ga}_5\text{Cl}_7(\text{Et}_2\text{O})_5$	$\text{Ga}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{D}$
einige Beispiele (Sieh Kapitel 3.1.1)		

Abb. 1.5: Ga-Subhalogenid-Cluster und Ga_nR_m -Cluster mit $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, P^tBu_2 , Si^tBu_3 , geordnet nach der mittleren Oxidationsstufe der Ga-Atome.

Thermodynamisch sollten die metastabilen GaX-Lösungen letztendlich zu Gallium-Metall und GaX_3 disproportionieren, d. h. es müssten Galliumsubhalogenide (als Zwischenstufen) mit Oxidationsstufen der Ga-Atome zwischen 0 und +3 existieren. Da elementares Gallium mindestens sechs verschiedene Festkörpermodifikationen besitzt, ist es auch plausibel, dass es für die Disproportionierung von GaX·D-Lösung zu elementarem Gallium und GaX_3 verschiedene Reaktionswege geben könnte. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass durch Metathesereaktionen von GaX·D-Lösung zahlreiche metalloide Galliumcluster erhalten werden können, die als Elementmodifikationen in molekularen Dimensionen aufgefasst werden können; z. B. enthält $\text{Ga}_{12}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_{10}^{2-}$ [17] wie δ -Gallium eine ikosaedrische Ga_{12} -Einheit und $\text{Ga}_{18}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)_8$ wie β -Ga eine leiterförmige Ga_{18} -Einheit [33]. Somit liegt die Frage nahe, ob auch derartige metastabile Subhalogenide schon in den disproportionierten

GaX-Lösungen existieren. Die umgekehrte Frage lautet: Könnte man auch die wenigen bisher bekannten kleinen Ga₂-, Ga₅- und Ga₈-Galliumsubhalogenide als Zwischenstufen auf dem Weg zur Volumenphase des Gallium-Metalls betrachten? Und wie könnten von diesen ausgehend größere Ga_n-Einheiten gebildet werden?

Aus diesen Betrachtungen heraus ergab sich als Aufgabenstellung für die hier vorliegende Arbeit die Synthese von neuen Galliumsubhalogeniden, die bekannte Modifikationen des Galliums oder sogar neue Modifikationen widerspiegeln könnten, wie etwa das ikosaedrische Subhalogenid Al₂₂X₂₀·12D die Existenz einer neuen β-Aluminium-Modifikation nahe legt. So sollten ausgehend von GaX·D-Lösungen neue Oligomere synthetisiert werden, die als donorstabilisierte „quasi-binäre“ Verbindungen zunächst einmal von fundamentalem Interesse sind und außerdem als primäre Zwischenstufen auf dem Weg zu der verschiedenen Modifikationen des Galliums aufgefasst werden können.