

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Unter den Hauptgruppenelementen gehört Gallium mit Ausnahme der Edelgase und des Fluors zu den am spätesten entdeckten stabilen Elementen. Die Existenz eines schweren Homologen des Aluminiums (*Eka-Aluminium*) wurde sowohl von *D. Mendelejew* 1869^[1], als auch von *L. Meyer* 1870^[2] in ihren Abhandlungen über das periodische System der Elemente vorhergesagt. Entdeckt wurde es letztendlich von *Lecoq de Boisbaudran* 1875 bei einer spektralanalytischen Untersuchung einer Zinkblendeprobe, dem im gleichen Jahr auch die erstmalige Gewinnung des Elementes in Reinform durch Elektrolyse einer alkalischen Galliumsulfatlösung gelang^[3]. Den Namen verdankt das Element der Vaterlandsliebe seines Entdeckers, der es zu Ehren Frankreichs (lat. Gallia) „Gallium“ taufte.

Gallium besitzt trotz seiner Chalkophilie keine „eigenständigen“ Mineralien^[4] und kommt in der Natur in sehr geringen Mengen (max. 1% im Germanit), stets vergesellschaftet mit seinen Nachbarn Zink (in Zinkblende) oder Germanium (im Germanit), beziehungsweise mit seinem leichteren Homologen Aluminium (im Bauxit)^[5] vor.

Die erste industrielle Gewinnung von Gallium geht auf ein Verfahren nach *W. Feit* aus dem Jahre 1933 zurück, der Gallium aus Mansfelder Kupferschiefer isolieren konnte^[6]. Heute wird Gallium technisch als Nebenprodukt der Aluminiumdarstellung aus Bauxit gewonnen, bei der es sich in der alkalischen Lösung anreichert^[3].

Auf Grund seiner geringen Verfügbarkeit und der kostenintensiven Gewinnung stand die Forschung auf dem Gebiet der Galliumchemie, ebenso wie die industrielle Nutzung, lange Zeit im Schatten der leichteren Homologen Bor und Aluminium. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da viele Eigenschaften des Galliums große Ähnlichkeit zu denen des Aluminiums zeigen^A.

^A In vielen Lehrbüchern findet man daher auch einen Satz, wie z. B.: „Gallium zeigt in seinem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem leichten Gruppenhomologen, dem Aluminium“^[3]

Eine wichtige Sonderstellung nimmt Gallium im Periodensystem dennoch ein, da es das erste Element mit abgeschlossener d-Schale ist und somit auch charakteristische Unterschiede zum Aluminium aufweist. So ist es das Element mit dem größten Flüssigkeitsbereich (30-2403 °C)^[3] und nimmt, anders als Aluminium, mehrere Elementmodifikationen ein, von denen bis heute sieben strukturell charakterisiert sind.

Der größte Impuls zur weiteren Erforschung des Galliums und seiner Verbindungen, insbesondere der GaE -Verbindungen (E = N, P, As, Sb), ergab sich aus den Arbeiten von *Welker et al.* ab dem Jahre 1952, der die halbleitenden Eigenschaften dieser Verbindungsklasse entdeckte und sie mit denen des Siliziums und Germaniums verglich^[7]. Aus dieser Entdeckung heraus entwickelte sich eine breit gefächerte metallorganische Galliumchemie, deren primäres Ziel die Synthese flüchtiger 13/ 15 -Verbindungen als Prekursoren für MOCVD-Prozesse^B war und auch heute noch ist^[8]. Allerdings waren diese Entwicklungen stets auf Verbindungen des dreiwertigen Galliums beschränkt, obwohl bereits seit *Leqoc de Boisbaudran* vermutet wurde, dass auch niedervalente Verbindungen stabil sein sollten^[4].

Der Zugang zu diesen subvalenten Trielverbindungen ist heute in der präparativen Chemie auf mehreren Wegen möglich: unter anderem durch reduktive Dehalogenierung dreiwertiger Trielhalogenidverbindungen, oder auch durch die von *Schnöckel et al.* entwickelte Co-Kondensationstechnik. Auf diesem Weg gelang im Jahre 1992 die Synthese der monomeren Verbindung GaCp*, in der Gallium formal die Oxidationsstufe 2I einnimmt^[9]. In den folgenden Jahren konnte, ausgehend von den Hochtemperaturmolekülen GaX und AlX (X = Halogen), eine Vielzahl an subvalenten Trielclustern synthetisiert werden, die oft aufgrund ihrer Topologie des Galliumgerüsts an Ausschnitte aus den Elementmodifikationen des Galliums erinnern^[10].

Auf diese Weise gelang unter Verwendung sperriger Amidliganden die Darstellung der größten bisher strukturell charakterisierten Hauptgruppenelementcluster, wie z. B. des $[Al_{77}(N(SiMe_3)_2)_{20}]^{24}$ - und des $[Ga_{84}(N(SiMe_3)_2)_{20}]^{44}$ -Clusters^[11, 12] ~~5~~

^B MOCVD: **M**etal-**O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition (Metallorganische Gasphasenabscheidung).

Auf dem Gebiet der niedermolekularen Ga^{I} -Verbindungen konnte 1999 in einer Zusammenarbeit mit *F. Mathey* mit der Darstellung des 5 -Phospholyl-Galliums die erste monomere „poly-hapto“ Verbindung zwischen einem Hauptgruppenmetall und einem Heterozyklus synthetisiert werden^[13]. Die Analogie zu dem bereits bekannten GaCp^* warf daraufhin die Frage auf, ob es nicht möglich sei, die organischen Ligandfragmente des Cp^* -Liganden sukzessive durch Heteroatome wie z. B. Phosphor zu ersetzen, was letztendlich zu einem isolobalen GaP_5 -Molekül führen sollte.

Aus diesen Überlegungen zu der hypothetischen GaP_5 -Spezies heraus formulierte sich auch die erste Aufgabenstellung, deren Ergebnisse an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden sollen. In einer Zusammenarbeit mit *M. Francis* und *J. Nixon* konnte durch Umsetzung von $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Br}$ -Lösungen mit $\text{Li}[\text{P}_3(\text{C}'\text{Bu})_2]$ eine weitere monomere „poly-hapto“ Verbindung synthetisiert werden, in der drei Kohlenstoffatome eines Cp -Derivates durch das Heteroatom Phosphor substituiert sind. Das gebildete $\text{Ga-}^5[\text{P}_3(\text{C}'\text{Bu})_2]$ ist somit das zweite röntgenographisch charakterisierte Gallium-Phosphol auf dem Weg zum GaP_5 ^[14].



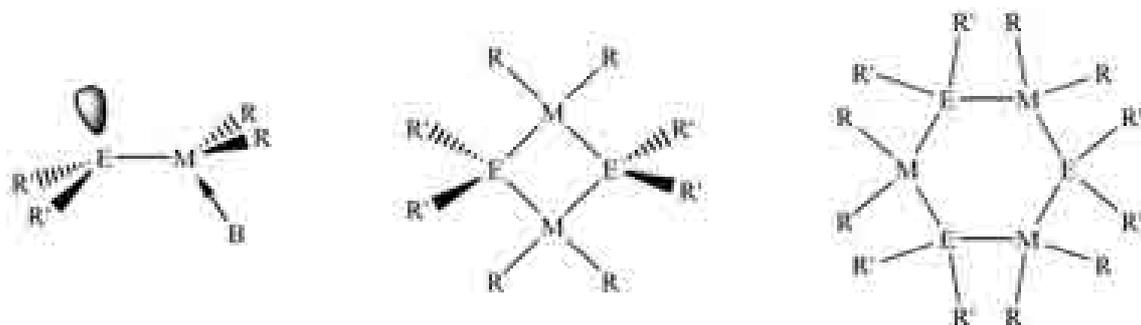
Schema 1: Bisher dargestellte und erwartete „poly-hapto“ Verbindungen des Galliums als Variationen des Cp -Grundkörpers auf dem Weg zum GaP_5 .

Da eine Direktsynthese des GaP_5 ausgehend von LiP_5 ^[15] und $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Br}$ aufgrund der hohen Redoxlabilität des $\text{Ga}^{\text{I}}\text{X}/\text{P}_5$ -Systems scheiterte, wurden Transportversuche und quantenchemische Berechnungen durchgeführt, die die Existenz des GaP_5 -Moleküls, neben GaP_3 , in der Gasphase als transportrelevante Spezies belegen^[16].

Die Tatsache, dass in der präparativen Synthesechemie alle bisher dargestellten Clusterverbindungen aus der Gruppe von *H. Schnöckel* durch Liganden stabilisiert werden, die

rein terminale Bindungen zu den koordinierenden Metallen ausbilden, legte den Schluss nahe, den Einfluss von Liganden auf die Clusterstruktur zu untersuchen, die zusätzlich auch verbrückende Wechselwirkungen eingehen können. Da sich im Bereich der niedermolekularen Galliumverbindungen Phosphorheterozyklen zur Stabilisierung von Gallium in der Oxidationsstufe 2I bewährt haben, fiel die Wahl zur Abschirmung und Stabilisierung metalloider Clusterverbindungen auf phosphor-koordinierende Liganden.#

Gerade im Bereich der 13/ 15 -Verbindungen sind zahlreiche Beispiele bekannt, in denen Phosphorliganden verbrückende Positionen einnehmen und somit zu niedermolekularen Verbindungen führen, die sich als potentielle Prekursoren für MOCVD-Anwendungen eignen. Bei vielen dieser Verbindungen handelt es sich um monomere oder heterozyklische Verbindungen der formalen Zusammensetzung $[R_2M_4ER'_2]_x$ ($x = 1-3$; $M = Al, Ga, In$; $E = N, P, As, Sb$)^[17-21]. Einige der realisierten Strukturmodelle aus dieser Verbindungsklasse sind in Schema 2 dargestellt:



Schema 2: Beispiele für basenstabilisierte monomere, dimere und trimere Säure-Base-Addukte von 13/ 15 -Verbindungen.

Ziel dieser Arbeit war es daher, das Synthesekonzept der metalloiden Galliumcluster auf Liganden auszuweiten, die über ein Phosphoratom an den Clusterkern koordinieren und somit in der Lage sind, auch Brückenpositionen einzunehmen, um den Galliumkern abzuschirmen. Als Endziel dieser Bemühungen sollte es damit möglich sein, mit „Galliumphosphid“ ummantelte, metalloide Galliumcluster zu erhalten.

2 Zugang zu subvalenten Ga^I-Halogeniden

2.1 Grundlagen und Darstellung

Bereits 1948 wurde von *W. Klemm*^[22] über die Synthese der Hochtemperaturspezies „AlCl“ aus Aluminium und Chlor bei hohen Temperaturen und niederen Drücken in der Gasphase berichtet.

Allgemein bieten sich für die Synthese gasförmiger Monohalogenide mehrere Methoden an, wie z. B. die Komproportionierung aus dem Metall und dem entsprechenden Trihalogenid (Gleichung 1) bei hohen Temperaturen (>1300 K) und niedrigen Drücken (<10⁴² mbar), oder auch aus den Elementen (Gleichung 2) unter ähnlich drastischen Bedingungen.



Die von *Schnöckel et al.* entwickelte Technik der Co-Kondensation zur Synthese metastabiler Monohalogenid-Lösungen im präparativen Maßstab^[23] basiert auf Reaktionen von elementaren Metallen mit Halogenwasserstoffen bei hohen Temperaturen (Gleichung 3), die bereits in der Matrixisolationsspektroskopie eingehend untersucht wurden^[24].



Mit dieser Methode kann eine nahezu vollständige Umsetzung zum Monohalogenid erreicht werden, da das Gleichgewicht der endothermen Reaktion (Gleichung 4) durch die steigende Entropie bei hohen Temperaturen und niederen Drücken auf der Seite der subvalenten Spezies liegt.