

**Galliumsubstituierte
Ferrocene und Dihydrophenazine**

Synthese, Struktur und Koordinationschemie

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Alexander Althoff
aus Minden

Bielefeld 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Jutzi

2. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2000 bis Juni 2004 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Jutzi, danke ich für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und für das fortwährende Interesse an meiner Arbeit. Des Weiteren bedanke ich mich für seine vorbehaltlos gewährte ideelle und finanzielle Unterstützung.

Ferner gilt mein Dank

- Herrn Prof. Dr. W.W. Schoeller und Herrn D. Eisner für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen
- Herrn Prof. Dr. J. Heck (Universität Hamburg) für die Untersuchung nichtlinearoptischer Eigenschaften
- Herrn Prof. Dr. M. Ward (University of Bristol) für die Übernahme der spektroelektrochemischen Untersuchungen
- Herrn PD. Dr. U. Pliquet für die Unterstützung bei den Leitfähigkeitsmessungen
- Frau B. Neumann, Frau A. Stammler und Herrn Dr. H.-G. Stammler für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen
- Herrn Dr. M. Letzel und Herrn E. Westermeier für die massenspektrometrischen Untersuchungen
- Herrn K.-P. Mester für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren
- Frau B. Michel für die Durchführung der Elementaranalysen
- Frau U. Stuphorn für die Aufnahme der Festkörperreflexions-UV/Vis-Spektren und die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen
- Herrn Frank Sudfeld für die Anfertigung der Auto-CAD Grafiken
- Frau H. Niermann für alle organisatorischen Angelegenheiten
- allen Mitgliedern des Arbeitskreises AC III für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit

Des weiteren gilt mein Dank dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung in Form eines zweijährigen Stipendiums.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen (allgemein)

α	Rotationswinkel (in Ferrocendiylverbindungen)
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
β	Tiltwinkel (in Ferrocendiylverbindungen)
^t Bu	<i>tertiär</i> -Butyl, C(CH ₃) ₃
Cp	Cyclopentadienyl C ₅ H ₅
Δ	Hitze
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Element
Et	Ethyl C ₂ H ₅
γ	Neigungswinkel (in Ferrocendiylverbindungen)
η	Haptizität
h	Stunden
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
Me	Methyl CH ₃
Men	Menthyl C ₁₀ H ₁₃
mL	Milliliter
Ph	Phenyl C ₆ H ₅
R	Rest
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen (analytische Methoden)

Elektrochemie

CV	Cyclovoltammetrie
ΔE_p	Peak-Separation (im CV)
E_0	Standardpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E_i	Anfangspotential (im CV)
E_λ	Umkehrpotential (im CV)
E_{pa}	anodisches Peak-Potential (im CV)
E_{pk}	kathodisches Peak-Potential (im CV)
Hz	Hertz
I_{an}	anodischer Spitzenstrom (im CV)
I_{ka}	kathodischer Spitzenstrom (im CV)
μA	Mikroampere
mV	Millivolt
$\omega_{1/2}$	Halbwertsbreite (im SW)
SW	Square-Wave-Voltammetrie
TBAPF	Tetrabutylammoniumhexa- fluorophosphat
TEAP	Tetraethylammoniumper- chlorat
v	Vorschubgeschwindigkeit

Elektronenspektroskopie (UV/Vis)

λ	Wellenlänge
nm	Nanometer

Elementaranalyse

ber.	berechnet
gef.	gefunden

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
m	Multipllett
ppm	parts per million
s	Singulett
t	Tripllett

Massenspektrometrie (MS)

EI	Elektronenstoß-Ionisation
M^+	Molekülion
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis

Zur Wahrung der Priorität sind Teile dieser Arbeit bereits auf Tagungen und in Publikationen vorgestellt worden:

Publikationen:

The First 1,1'-Digallylferrocene and a Rodlike, Polymeric Donor-Acceptor Complex: Synthesis, Properties, and Structure of $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2]_n$ and $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]_n$

A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2002**, 21, 3018.

A Digalla[1.1]ferrocenophane and Its Coordination Chemistry: Synthesis and Structure of $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{GaMe}\}_2]$ and of the Adducts $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{GaMe}(\text{D})\}_2]$ (D = Monodentate Donor) and $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{GaMe}\}_2\text{D}]$ (D = Bidentate Donor)

A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2003**, 22, 2766.

Vorträge:

Galliumverbrückte Ferrocenophane - Synthese und Koordinationschemie

A. Althoff, Stipendiatentreffen des Fonds der Chemischen Industrie, Münster, 5.6.2002.

Galliumverbrückte Ferrocenophane

A. Althoff, 2nd Workshop of the Graduate School of Chemistry and Biochemistry, Bielefeld, 4.7. 2002.

Ferrocendiyl substituierte Galliumverbindungen: Galliaferrocenophane, Koordinationspolymere und ein molekulares Karussell

A. Althoff, 4th Workshop of the Graduate School of Chemistry and Biochemistry, Bielefeld, 21.7. 2003.

Inhaltsverzeichnis

Einführung und Problemstellung	1
Kapitel 1: 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen	
1.1 Einleitung	3
1.2 Bisheriger Kenntnisstand	
1.2.1 Ferrocene mit Substituenten der Gruppe 13	4
1.2.2 Ferrocenhaltige Koordinationspolymere	7
1.3 Ergebnisse und Diskussion	
1.3.1 Reaktionsverhalten von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2]_n$ 1	8
1.3.2 Festkörperstruktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2]_n$ 1	9
1.3.3 Elektrochemie von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2\cdot\text{Pyridin})_2$ 1b	13
1.3.4 Darstellung und Struktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2\cdot\text{Phenazin}]_n$ 1c	18
1.3.5 Versuch zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{InMe}_2)_2$	21
1.3.6 Fazit	21
1.4 Experimenteller Teil	22
1.5 Literatur und Anmerkungen	27
Kapitel 2: 1,12-Dimethyldigalla[1.1]ferrocenophan	
2.1 Einleitung	30
2.2 Bisheriger Kenntnisstand	
2.2.1 Ferrocenophane	31
2.2.2 Konformation von [1.1]Ferrocenophanen	31
2.2.3 [1.1]Ferrocenophane mit Heteroelementen in verbrückender Position	32
2.2.4 Konkurrenz zwischen der Bildung von Hetero[1]ferrocenophanen und Dihetero[1.1]ferrocenophanen	35
2.3 Ergebnisse und Diskussion	
2.3.1 Darstellung von 2	36
2.3.2 Eigenschaften von 2a	36
2.3.3 Festkörperstruktur von 2b	39

2.3.4	Darstellung und Struktur von Koordinationsverbindungen des Typs [2 · 2 D] (2d,e)	40
2.3.5	Darstellung und Struktur von Koordinationsverbindungen des Typs [2 · D] (2f, g)	44
2.3.6	Reaktion von 2 mit Phenazin	47
2.3.7	Elektrochemie von 2b und Leitfähigkeitsmessungen an 2f	48
2.3.8	UV-Vis-Spektroskopie von 2 , 2b und 2d-g	52
2.3.9	Massenspektrometrische Untersuchung von 2 , 2b und 2d-g	53
2.3.10	Reversibilität der Ferrocenophansynthese	53
2.3.11	Fazit	54
2.4	Experimenteller Teil	56
2.5	Literatur und Anmerkungen	62

Kapitel 3: Das molekulare Karussell

3.1	Einleitung	64
3.2	Bisheriger Kenntnisstand	
3.2.1	Karussellverbindungen	65
3.3	Ergebnisse und Diskussion	
3.3.1	Darstellung und Struktur des molekularen Karussells (3)	68
3.3.2	Eigenschaften von 3a	70
3.3.3	Festkörperstruktur von 3b	70
3.3.4	Festkörperstruktur von 3c	71
3.3.5	Darstellung von Koordinationsverbindungen des Typs [3 · 2 D] (3d,h, i) und des Typs [3 · D] (3e-g)	72
3.3.7	Strukturmerkmale der Koordinationsverbindungen von 3	74
3.3.8	Anordnung der Enantiomere	75
3.3.9	Anordnung der Polymerstränge	77
3.3.10	Konformation der Polymerstränge in 3e , 3f und 3g	78
3.3.11	Pseudoisomorphe Modifikationen von 3f	80
3.3.12	Reaktion von 3 mit Phenazin	82
3.3.13	Elektrochemie von 3b	82
3.3.14	Optische Eigenschaften von 3 und seinen Koordinationsverbindungen	85

3.3.15	Reversibilität der Karussellsynthese	85
3.3.16	Fazit	86
3.4	Experimenteller Teil	88
3.5	Literatur und Anmerkungen	95

Kapitel 4: Aluminium- und galliumsubstituierte Dihydrophenazine

4.1	Einleitung	97
4.2	Bisheriger Kenntnisstand	
4.2.1	Das Redoxsystem Pyrazin – 1,4-Dihydropyrazin	98
4.2.2	In 5,10-Position substituierte Dihydrophenazine	100
4.2.3	Aluminium-Substituierte Dihydrophenazine	101
4.2.4	Selbstkoordination von Radikalkationen	103
4.2.5	Farbe von aluminiumorganischen Donor-Akzeptor-Komplexen	104
4.2.6	Photochemische Darstellung von Aluminiumorganylen	104
4.3	Ergebnisse und Diskussion	
4.3.1	Darstellung von 4a und 5a	106
4.3.2	¹ H-NMR-Spektrum von 4a und 5a	106
4.3.3	Struktur von 4a und 5a	107
4.3.4	Quantenchemische Rechnungen zu 4a und 5a	108
4.3.5	Optische Eigenschaften von 4a und 5a	111
4.3.6	Reaktion von 4a und 5a mit Donorsolventien	112
4.3.7	Struktur von 4d und 5d	113
4.3.8	Elektrochemie von 4b und 5b	115
4.3.9	Umsetzung von 4a und 5a mit protischen Reagentien	116
4.3.10	Umsetzung von Pyrazin und Chinoxalin mit Trimethylgallium	117
4.3.11	Fazit	118
4.4	Experimenteller Teil	119
4.5	Literatur und Anmerkungen	129

Kapitel 5: Zusammenfassung und Ausblick 131

Anhang 141

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Entdeckung des Ferrocens im Jahr 1951 war die Geburtsstunde der modernen Metallorganischen Chemie.^[1] Seit dieser Zeit ist eine enorme Zahl von Ferrocenderivaten beschrieben worden, und das Interesse an diesem Molekül ist im Laufe der Jahre stetig gewachsen. Aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften spielt es heute eine bedeutende Rolle in wichtigen Anwendungsbereichen wie der Katalyse, der organischen Synthese und der Materialwissenschaften. Ferrocen und dessen Derivate haben sich als wertvolle Bausteine in der Synthese von Substanzen mit maßgeschneiderten Eigenschaften herausgestellt. Ferrocenhaltige Materialien finden Einsatz als modifizierte Elektroden, als Redoxmaterialien in amperometrischen Biosensoren und in der nichtlinearen Optik (NLO).

Das Gruppe-13-Element Gallium ähnelt in seinen chemischen Eigenschaften seinem leichteren Homologen dem Aluminium. Dies ist auf die nahezu gleichen Atom- bzw. Ionenradien beider Elemente zurückzuführen. Die metallorganische Chemie des Galliums wird wie die des Aluminiums durch die Oxidationsstufe +III dominiert. Unterschiede in der Reaktivität beider Elemente können im allgemeinen auf die gefüllte $3d^{10}$ -Schale des Galliums zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu ist die Chemie von niedervalenten metallorganischen Gallium-Verbindungen der formalen Oxidationsstufen +II und +I lange Zeit unbekannt gewesen. Erst in den letzten Jahren ist die Synthese von Vertretern dieser Verbindungsklasse gelungen.

Gallium(III)-substituierte Ferrocene sind kaum bekannt. Vor kurzem gelang es *Jutzi* jedoch, drei Vertreter dieser Verbindungsklasse darzustellen.^[2] Eine dieser Verbindungen, ein dreikerniges Ferrocenophan, gehört einem in der metallorganischen Chemie neuen und im Hinblick auf weitere Untersuchungen und Anwendungen interessanten Strukturtyp an.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Darstellung dieser Verbindungen insbesondere unter dem Aspekt der „dynamischen kovalenten Chemie“ zu untersuchen.^[3] Die Verwendung galliumsubstituierter Ferrocene als Bausteine für die supramolekulare Chemie soll zu neuen Verbindungen führen, welche auf ihre strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht werden.

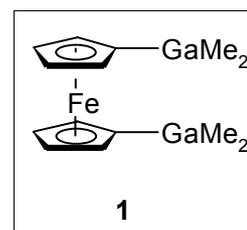
Neben den Ferrocenylverbindungen des Elements Gallium beschäftigt sich die vorliegende Dissertation mit Aluminium(III)- und Gallium(III)-substituierten Dihydrophenazinen. Es wird ein photochemischer Syntheseweg für diese Klasse von Gruppe-13-Organylen vorgestellt. Im Weiteren werden die strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungen sowie Ligandenaustauschreaktionen am Aluminium bzw. Gallium untersucht.

Literatur

- [1] (a) T.J. Kealy, P.L. Paulson, *Nature* **1951**, *168*, 1039. (b) S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [2] (a) P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1470. (b) N. Lenze *Dissertation* **2001**, Universität Bielefeld. (c) A. Althoff *Diplomarbeit* **2000**, Universität Bielefeld.
- [3] Übersicht über die dynamische kovalente Chemie: S.J. Rowan, S.J. Cantrill, G.R.L. Cousins, J.K.M. Sanders, J.F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 938.

Kapitel 1

1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen: Reaktivität, Struktur und Koordinationschemie^[1]



1.1 Einleitung

Obwohl viele Aspekte der Ferrocenchemie erforscht sind, sind nur wenige Ferrocenderivate mit alkylierten Substituenten der Gruppe-13-Elemente bekannt. Bei diesen handelt es sich um Ferrocenylborane^[2], -allane^[3] und -gallane^[4]. Es ist bisher nicht gelungen, Ferrocenderivate mit ER₂-Gruppen (E = Al, In, Tl) in 1,1'-Position darzustellen.

Ihre elektrochemischen Eigenschaften machen Ferrocenderivate zu wichtigen Bausteinen für organometallische Polymere. Solche Materialien zeigen auf Grund von Elektronendelokalisation interessante elektrische, magnetische und optische Eigenschaften.^[5] Bisher wurden vier unterschiedliche Wege zur Darstellung von Polyferrocenen entwickelt:

- Polykondensation von difunktionellen Ferrocenen^[5]
- Polymerisation von Ferrocenderivaten mit polymerisierbaren Substituenten^[5]
- thermische^[6] oder katalytische^[7] *Ring Opening Polymerisation* (ROP) von [1]- und [2]-Ferrocenophanen
- Synthese von Koordinationspolymeren^[8]

Die letztgenannte Methode basiert auf der Bildung von Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen zweizähligen Stickstoffbasen und Diborylferrocen-Einheiten.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem von *Jutzi* entdeckten Digallylferrocen $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2$ **1**^[4c, d], dessen Eigenschaften mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse, sowie mit elektrochemischen Methoden untersucht werden sollen. Hierbei soll herausgefunden werden, ob sich Verbindung **1** als Baustein für die Synthese von Koordinationspolymeren verwenden läßt. Außerdem werden Versuche zur Darstellung des zu **1** analogen Diindylferrocens $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{InMe}_2)_2$ beschrieben.

1.2 Bisheriger Kenntnisstand

1.2.1 Ferrocene mit Substituenten der Gruppe 13

Borylierte Ferrocene konnten auf den klassischen Syntheserouten für substituierte Ferrocene dargestellt werden. Sowohl die Umsetzung borylierter Cyclopentadiene mit Eisen(II)-chlorid als auch die Substitution lithiiertes Ferrocene mit Halogenboranen ist häufig mit präparativen Problemen verbunden und eignet sich nur in speziellen Fällen zur Synthese von Borylferrocenen.^[9] Die heute noch gebräuchlichste Darstellungsmethode wurde 1974 von *Siebert* eingeführt; dabei wird Dihalogenborylferrocen (X = Br, I) **Ia, b** oder 1,1'-Bis(dihalogenboryl)ferrocen (X = Br, I) **IIIa, b** in einer elektrophilen Substitution aus Ferrocen und Bortribromid oder -iodid dargestellt.^[2] Diese Verbindungen sind wertvolle Edukte zur Darstellung von Alkylborylferrocenen. So kann beispielsweise durch Reaktion mit Tetramethylzinn Bis(dimethylboryl)ferrocen **II** bzw. 1,1'-Bis(dimethylboryl)ferrocen **IV** erhalten werden (Abbildung 1.1); mit geeigneten Reagenzien sind auch andere Borylferrocene darstellbar.

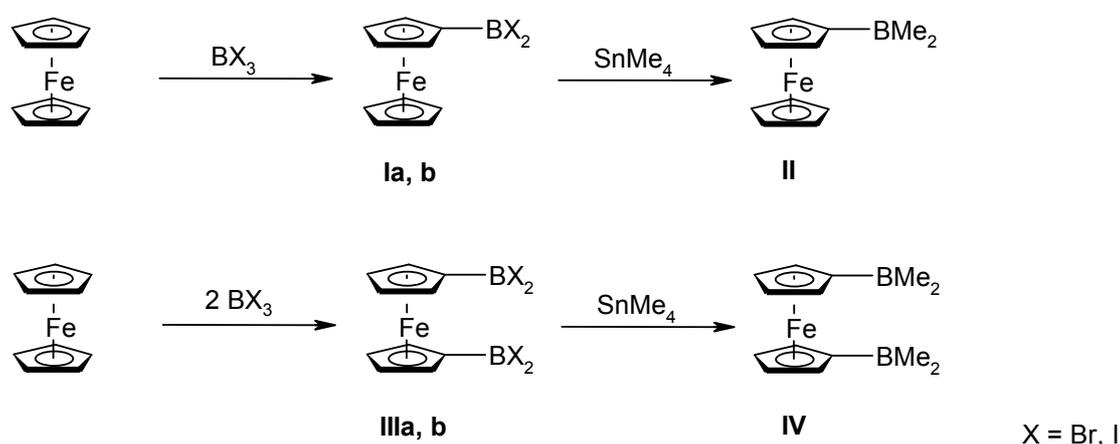


Abb. 1.1: Darstellung der borsubstituierten Ferrocene **II** und **IV**.

Aluminiumsubstituierte Ferrocene wie $CpFe(\eta^5-C_5H_4AlMe_2)$ oder $Fe(\eta^5-C_5H_4AlMe_2)_2$ konnten trotz verschiedener Bemühungen bisher nicht dargestellt werden.^[10] Die Neigung aluminiumhaltiger Ferrocene zur Ausbildung von Halogenbrücken und $Al-C_{Cp}-Al$ -Mehrzentren-Bindungen sowie die Möglichkeit der interannularen

Verschiebung von Al-Gruppen erklären die Schwierigkeiten bei Versuchen zur Darstellung derartiger Verbindungen. Stattdessen isolierte *Atwood* 1973 nach der Umsetzung von $\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{HgCl})$ **V** mit Trimethylaluminium die Koordinationsverbindung $\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{AlMe}_2 \cdot \text{Me}_2\text{AlCl})$ **Vla**, dessen Festkörperstruktur später durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte (Abbildung 1.2).^[3a] Vierzehn Jahre später wurde die analoge ethylierte Verbindung **Vlb** dargestellt.^[3b] Ein weiteres aluminiumsubstituiertes Ferrocen, $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Al}_2\text{Me}_3\text{Cl})_2]$ **VIII**, isolierte *Atwood* nach der Umsetzung von $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{HgCl})_2$ **VII** mit Trimethylaluminium. Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur dieser Verbindung aufgeklärt werden (Abbildung 1.2).^[3c]

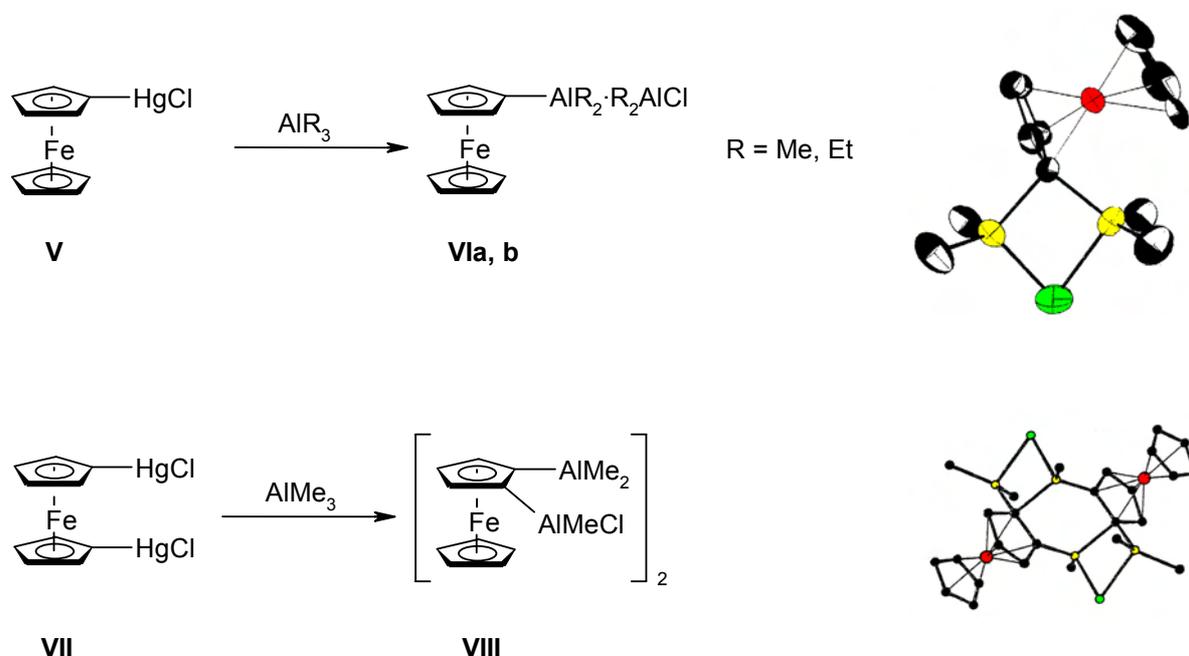


Abb. 1.2: Darstellung und Struktur der aluminiumsubstituierten Ferrocene **Vla**, **Vlb** und **VIII**.

Das erste Gallylferrocen, Dimethylgallylferrocen **IX**, wurde 1990 von *Robinson* durch Reaktion von $\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{HgCl})$ **V** mit Trimethylgallium dargestellt und mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Verbindung **IX** liegt im Festkörper als Dimer vor, wobei die GaMe_2 -Einheiten unter Ausbildung eines asymmetrischen Ga_2C_2 -Vierrings intramolekular verbrückend angeordnet sind (Abbildung 1.3).^[4a] Die Bindungssituation der galliumgebundenen C_{Cp} -Atome ist vergleichbar mit jener in den aluminiumsubstituierten Ferrocenen **Vla**, **Vlb** und **VIII**. Das zweite bekannte

Gallylferrocen, $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{GaMe}_2)(\text{CH}_2\text{NMe}_2))_2]$ **XI**, wurde im Jahr 2000 von *Hecht* publiziert (Abbildung 1.3).^[4b] Die Darstellung erfolgte durch Umsetzen des lithiierten Ferrocens $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Li}(\text{CH}_2\text{NMe}_2))]$ **X** mit Chlorodimethylgallium; Verbindung **XI** liegt im Festkörper als ein über koordinative Ga–N-Bindungen verknüpftes Dimer vor (Abbildung 1.3).

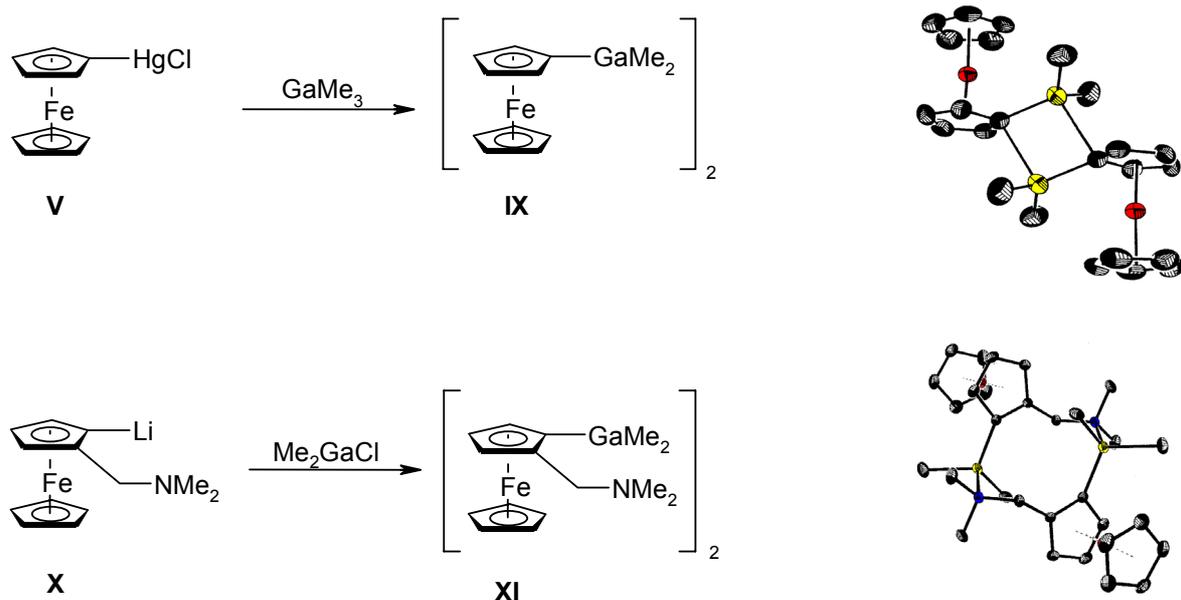


Abb. 1.3: Darstellung und Struktur der galliumsubstituierten Ferrocene **IX** und **XI**.

Das erste Digallylferrocen, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2]_n$ **1** wurde im Jahr 2002 von *Jutzi* dargestellt. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3)_2]$ **XII** mit Trimethylgallium.^[4c, d] Es ist in nicht donierenden Solventien schwer löslich, weshalb eine polymere Struktur im Festkörper postuliert wurde. Diese Annahme konnte nicht durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Verbindung **1** löst sich in Donor-Solventien, was auf die Bildung monomerer Addukte $[\mathbf{1} \cdot 2 \text{ D}]$ **1a**, **b** (D = THF, Pyridin) zurückgeführt wird.^[4c, d] Der Versuch, ein zweifach SiMe_3 -substituiertes Derivat von **1** in analoger Weise durch Umsetzung der Verbindung $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SnCl}_3))]$ **XIII** mit Trimethylgallium darzustellen, scheiterte. Trimethylgallium reagiert gegenüber den SnCl_3 -Gruppen von **XIII** als Methylierungsmittel, und es entsteht die Verbindung $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3))]$ **XIV** (Abbildung 1.4).^[5]

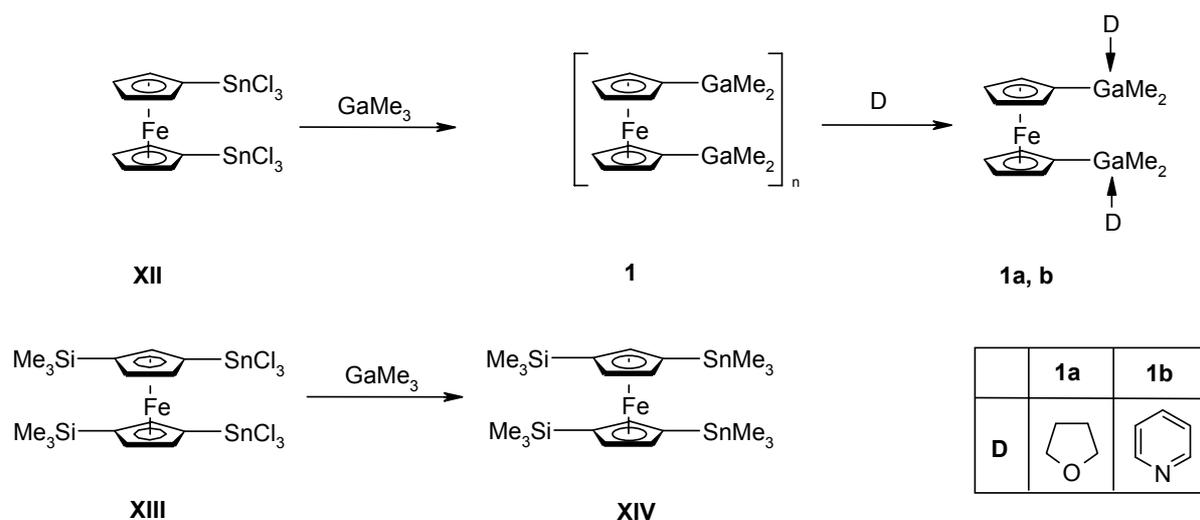


Abb. 1.4: Darstellung des Gallium-substituierten Ferrocens **1** und seine Reaktion mit Donor-solventien. Der Versuch, ein zweifach SiMe_3 -substituiertes Derivat von **1** darzustellen, resultiert in der Bildung der Verbindung **XIV**.

1.2.2 Ferrocenhaltige Koordinationspolymere

Wie in der Einleitung erwähnt, wurden bisher vier unterschiedliche Wege zur Darstellung von Polyferrocenen entwickelt. Hierbei eignet sich nur die Synthese von Koordinationspolymeren zur Polymerisation von Ferrocenderivaten mit Gruppe-13-Alkylsubstituenten.^[8] Diese basiert auf der Bildung von Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen zweizähligen Stickstoffbasen und $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BMe}_2)_2$ **IV** Einheiten und ist erstmals im Jahr 1998 von *Wagner* eingesetzt worden. Die beiden Verbindungen $[\text{IV} \cdot 4,4'\text{-Bipyridin}]_n$ **IVa** und $[\text{IV} \cdot \text{Pyrazin}]_n$ **IVb** wurden bereits strukturell charakterisiert (Abbildung 1.5).^[8b, c]

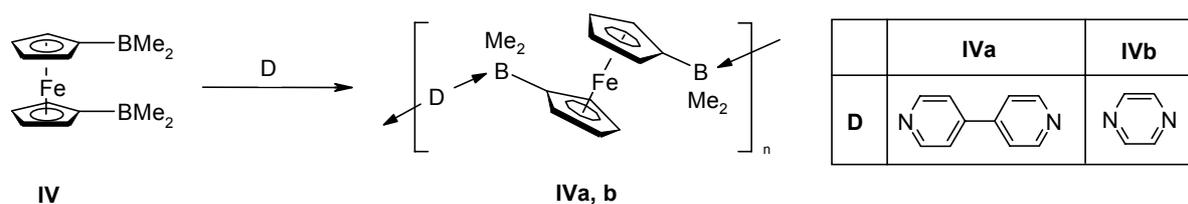


Abb. 1.5: Darstellung der Koordinationspolymere **IVa** und **IVb**.

1.3 Ergebnisse und Diskussion

1.3.1 Reaktionsverhalten von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2]_n$ **1**

Zwei mögliche Reaktionsmechanismen können für die Darstellung von **1** diskutiert werden. Für den ersten nimmt man eine schnelle Substitution der SnCl_3 -Gruppen durch GaMe_2 -Gruppen unter Eliminierung von Trichloromethylzinn an. Im folgenden Reaktionsschritt reagiert das Trichloromethylzinn mit einem Überschuß Trimethylgallium unter Bildung von Methylgalliumchloriden und Tetramethylzinn. Der zweite mögliche Reaktionsmechanismus geht von einer initialen Substitution der Chloratome am Zinn von **1** durch Methylgruppen aus (Darstellung von **XIII**), gefolgt von einer Substitution der SnMe_3 -Gruppen durch GaMe_2 -Gruppen. Es konnte allerdings gezeigt werden, daß Trimethylgallium nicht mit **XIII** reagiert.^[4d] Folglich kann der zweite Reaktionsmechanismus ausgeschlossen werden. Der erste Schritt des Reaktionsmechanismus ist somit eine elektrophile Substitutionsreaktion am *ipso* Kohlenstoffatom der Ferroceneinheit (Abbildung 1.6).

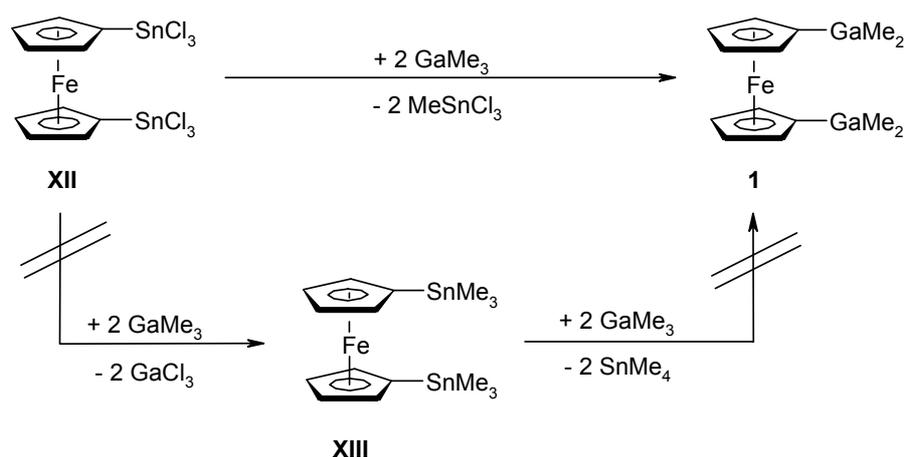


Abb. 1.6: Mögliche Reaktionsmechanismen der Darstellung von **1**.

Es konnte zudem gezeigt werden, daß in einem retrosynthetischen Ansatz **1** zu **XII** umgesetzt werden kann. Setzt man **1** mit einem Überschuß Zinn(IV)-chlorid um, so erhält man **XII** in 86% Ausbeute. Im Reaktionsgemisch können Methylzinnchloride NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Da sich keine Methylgalliumchloride nachweisen lassen, kann vermutet werden, daß als weiteres Produkt Gallium(III)-chlorid entstanden ist, welches sich nicht NMR-spektroskopisch detektieren läßt (Abbildung 1.7). Als Nebenprodukt findet man einen blauen, in unpolaren Solventien unlöslichen Feststoff. Es handelt sich hierbei vermutlich um ein nicht näher identifizierbares, oxidatives Zersetzungsprodukt von **XII**.

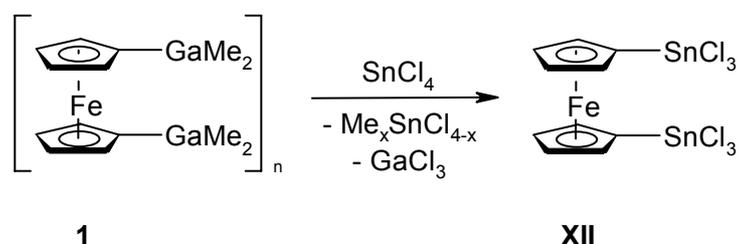


Abb. 1.7: Darstellung von **XII** aus **1**.

1.3.2 Festkörperstruktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2]_n$ **1**

Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form gelborangefarbener Kristalle. Bei **1** handelt es sich um ein Polymer, das aus Ferrocendiyleinheiten besteht, welche über GaMe_2 -Gruppen verbrückt sind. Die molekularen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2$ -Einheiten liegen in *trans*-Konformation vor. Diese Orientierung erlaubt die Ausbildung von Polymersträngen, welche parallel zur kristallographischen *a*-Achse verlaufen. Jeder Polymerstrang ist von sechs anderen Strängen umgeben. Eine Darstellung der Kristallpackung sowie zweier molekularer Einheiten findet sich in Abbildung 1.8. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 1.1 zusammengefaßt.

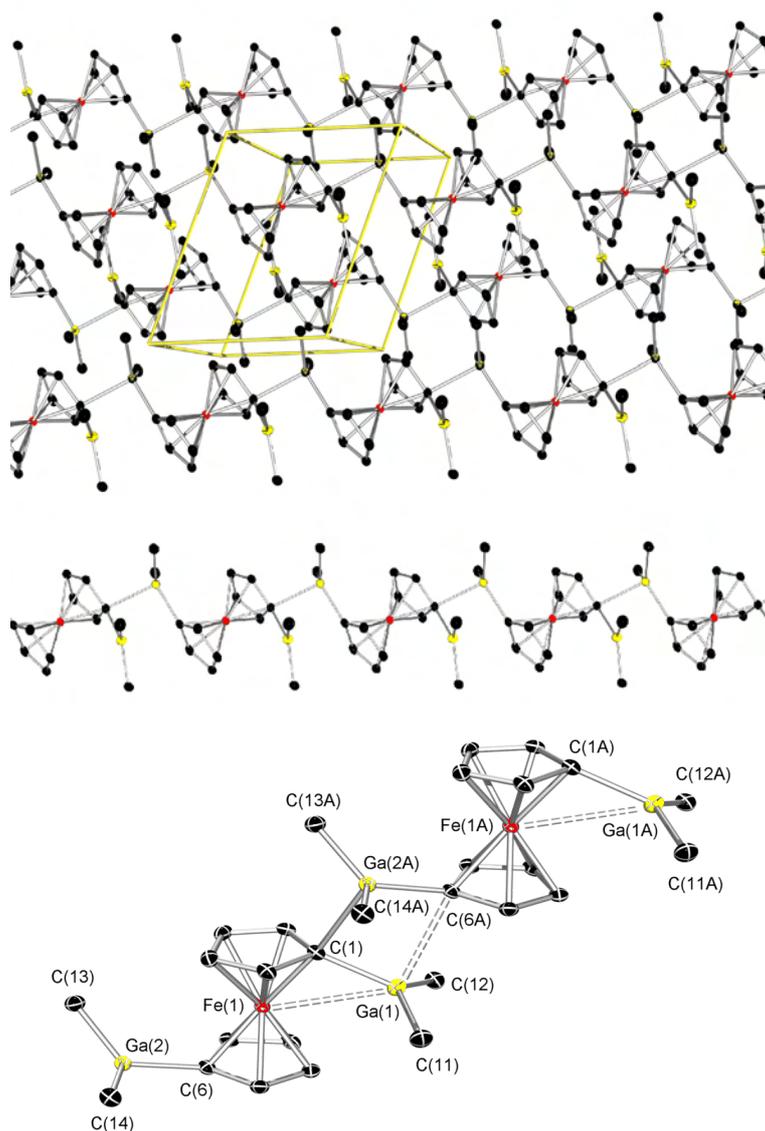


Abb. 1.8: Kristallpackung (oben); Polymerstrang (mitte); zwei molekulare Einheiten (unten) von **1**.

Für eine Diskussion der Festkörperstruktur von Ferrocenylverbindungen sind drei Strukturparameter von besonderem Interesse: Der *Rotationswinkel* α , der *Tiltwinkel* β und der *Neigungswinkel* γ (Abbildung 1.9). Der *Rotationswinkel* α gibt an, inwieweit die Cp-Ringe des Ferrocengerüsts relativ zur idealen ekliptischen Konformation ($\alpha = 0^\circ$) verdrillt sind. Der Winkel, welcher die Orientierung der beiden Cp-Ringe zueinander angibt, wird als *Tiltwinkel* β bezeichnet. Die Stellung der Substituenten bezüglich der durch den Cp-Ring aufgespannten Ebene wird durch den *Neigungswinkel* γ beschrieben. Rotations- bzw. Tiltwinkel von **1** betragen $\alpha = 7.0^\circ$ bzw. $\beta = 4.0^\circ$. Die Neigungswinkel der beiden GaMe_2 -Substituenten unterscheiden sich. Sie betragen $\gamma = -25.7^\circ$ an Ga(1) und $\gamma = -11.6^\circ$ an Ga(2) (vide infra).

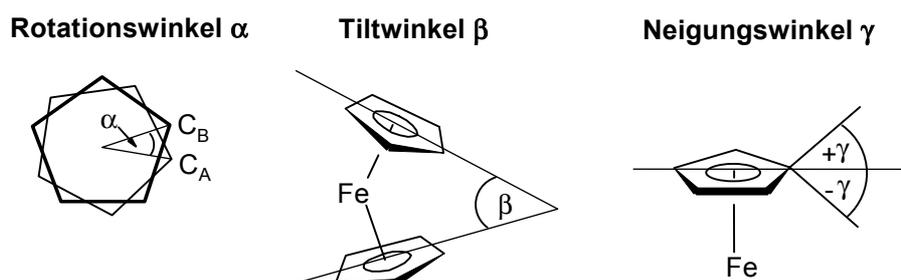


Abb. 1.9: Schematische Darstellung der Strukturparameter α , β und γ .

Tab. 1.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **1**.

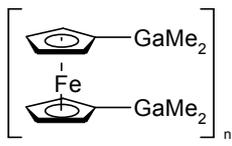
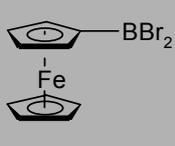
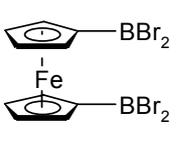
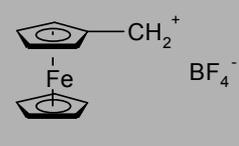
Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.978(2)	C(1)–Ga(1)–C(11)	115.47(10)
Ga(1)–C(6A)	2.775(2)	C(1)–Ga(1)–C(12)	117.61(10)
Ga(1)–C(11)	1.965(3)	C(11)–Ga(1)–C(12)	125.64(12)
Ga(1)–C(12)	1.957(2)	C(6A)–Ga(2A)–C(13A)	117.35(11)
Ga(1)–Fe(1)	3.112(3)	C(6A)–Ga(2A)–C(14A)	113.20(10)
Ga(2A)–C(1)	2.410(2)	C(13A)–Ga(2A)–C(14A)	121.65(12)
Ga(2A)–C(6A)	1.989(2)	Σ C–Ga(1)–C	359
Ga(2A)–C(13A)	1.969(2)	Σ C–Ga(2A)–C	352
Ga(2A)–C(14A)	1.974(2)	α	7.0
Ga(2A)–Fe(1A)	3.419(3)	β	4.0
Fe–C	2.052(2) - 2.077(2)	γ Ga(1)	- 25.7
Ga–Ga	3.044(3)	γ Ga(2A)	- 11.6

Es ist interessant, die verbrückenden GaMe_2 -Einheiten zu betrachten, um die Bindungssituation in der polymeren Verbindung **1** mit der im dimeren $[\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)]_2$ **IX** zu vergleichen (Abbildung 1.3). In **IX** werden zwei Ferrocenylgruppen durch zwei GaMe_2 -Einheiten über die Kohlenstoffatome der substituierten Cyclopentadienylringe verbrückt. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß es sich um ein schwach gebundenes Dimer mit zwei kurzen (1.992(5) Å) und zwei langen (2.587(5) Å) Bindungen handelt. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei **1** um ein noch schwächer gebundenes Dimer mit einer hochgradig asymmetrischen Ga_2C_2 -Einheit. Der Ga–Ga Abstand von 3.044(3) Å weist nicht auf eine merkliche Element–Element-Wechselwirkung hin.

Betrachtet man die $\text{Ga}(1)\text{Me}_2$ -Einheit, so fällt eine starke Abwinkelung der $\text{Ga}(1)\text{–C}(1)$ -Bindung aus der Cp-Ebene auf ($\gamma = -25.7^\circ$). Der $\text{Ga}(1)\text{–Fe}(1)$ -Abstand von 3.112(3) Å weist auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem elektronenreichen $\text{Fe}(1)$ -Atom und dem elektronenarmen $\text{Ga}(1)$ -Atom hin. Die Fe–Ga-Wechselwirkung kann mit

Fe–B-Wechselwirkungen in Borylferrocenen^[12] und mit Fe–C-Wechselwirkungen in Carbokationen^[13] verglichen werden (Tabelle 1.2). Die Ga(1)–C(1)-Bindung von **1** zeigt den größten Neigungswinkel. Die Ga(1)–C(1)-Bindungslänge von 1.978(2) Å und die Ga(1)–C_{Me} Bindungslängen sind typisch für Galliumorganyle.^[14] Der Ga(2)–C(6A)-Abstand von 2.775(2) Å weist auf eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen hin. Folglich beträgt die C–Ga(1)–C-Winkelsumme 359°, wie für ein sp²-hybridisiertes, trigonal planar koordiniertes Galliumatom zu erwarten ist. Man kann vermuten, daß der Elektronenmangel am Ga(1)-Atom durch Verschiebung von Elektronendichte vom Fe(1)-Zentrum in ein leeres p-Orbital des Galliums kompensiert wird. Betrachtet man die Ga(1)–C(1)-Bindungslänge und den Neigungswinkel, so ist nur eine geringer Elektronentransfer vom Cp-π-System (C(1)–C(5)) zu erwarten.

Tab. 1.2: Neigungswinkel γ substituierter Ferrocene.

Verbindung				
	1	Ia	IIIa	
γ	Ga(1) Ga(2A) - 25.7° - 11.6°	- 18.9°	- 10.2°	- 23.6°

Betrachtet man die Ga(2)Me₂-Einheit, so sollte laut Abbildung 1.7 die Umgebung des Ga(2A)-Atoms betrachtet werden. Man findet eine vergleichsweise geringere Abwinkelung der Ga(2A)–C(6)-Bindung aus der Cp-Ebene ($\gamma = - 11.6^\circ$) und einen größeren Ga(2A)–Fe(1A)-Abstand von 3.419(3) Å. Diese Beobachtung zeigt, daß die Ga(2A)–Fe(1A)-Wechselwirkung schwächer ist als die Wechselwirkung zwischen Fe(1) und Ga(1). Die Ga(2A)–C(6A)-Bindungslänge von 1.989(2) Å und die Ga(2A)–C_{Me}-Bindungslängen sind typisch für Galliumorganyle.^[14] Die Ga(2A)–C(1)-Bindung ist mit einer Länge von 2.410(2) Å eine der längsten beschriebenen Gallium–Kohlenstoff-Bindungen. Das Ga(2A)-Atom zeigt eine verzerrt tetraedrische Koordination mit einer C(6A)–Ga(2A)–C(13)/C(14)-Winkelsumme von 352° die von der idealen Winkelsumme des Tetraeders von 328.5° deutlich abweicht. Man kann vermuten, daß der

Elektronenmangel am Ga(2A)-Atom in einem geringen Maß durch Elektronentransfer vom Fe(1)-Atom kompensiert wird.

Die C(1)–Ga(2A)–C(6A)-Einheit ist hauptsächlich für den intermolekularen Kontakt zwischen den Ferrocendiyleinheiten verantwortlich. Es handelt sich hier um eine asymmetrische Elektronenmangelbindung. Die Molekülstruktur von **1** kann im Grenzfall so interpretiert werden, daß sie nur eine verbrückende GaMe₂-Einheit besitzt, wie bei der Betrachtung der Bindungslängen und -winkel der CpGaMe₂-Einheiten gezeigt wurde.

1.3.3 Elektrochemie von Fe(C₅H₄GaMe₂·Pyridin)₂ **1b**

Um nähere Informationen über das elektrochemische Verhalten von **1** zu erhalten, wird die Verbindung mit verschiedenen voltametrischen Methoden untersucht. Ein kurzer Exkurs soll die verwendeten Techniken erläutern.

Exkurs: Elektrochemische Methoden

Eine elektrochemische Meßapparatur besteht aus einer Meßzelle, in der sich drei Elektroden (Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode) befinden. Diese tauchen in eine Elektrolytlösung ein, in welcher der Analyt gelöst ist. Die Elektroden werden von einem Potentiostaten angesteuert. Dieser ist mit einem Computer verbunden, mit dem die Meßdaten aufgenommen und ausgewertet werden können.^[15] Durch ein zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode angelegtes Potential resultiert ein Elektronentransfer zwischen Arbeitselektrode und Analyt. Der dadurch fließende Strom wird nicht über die Referenzelektrode, sondern über die Gegenelektrode geleitet. So wird dafür gesorgt, daß der durch den Widerstand des Elektrolyten verursachte Ohmsche Spannungsabfall (auch *iR*-Abfall) in der Meßzelle möglichst gering bleibt.^[16] Das zwischen Arbeits- und Referenzelektrode anliegende Potential wird somit kaum durch den Widerstand des Elektrolyten beeinflusst. Zur weiteren Verringerung dieses Effekts wird der Elektrolyt zusätzlich noch mit einem Leitsalz versetzt.^[17]

Die Arbeitselektroden bestehen aus Platin, Gold oder Graphit und haben einen Durchmesser von 1 - 2 mm. Ein Platindraht oder -blech dient als Gegenelektrode. Für Messungen in organischen Elektrolytsystemen hat es sich bewährt, einen Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode (basierend auf dem Redoxpaar Ag/Ag^+) im Zusammenhang mit Ferrocen oder einem bekannten Ferrocen-Derivat (Acetylferrocen oder Decamethylferrocen) als internen Standard zum Referenzieren zu verwenden (Methode von *Gagné*).^[18]

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist die elektrochemische Meßmethode, die routinemäßig zur Charakterisierung von redoxaktiven Verbindungen herangezogen wird. Mit ihr lassen sich einfache thermodynamische Parameter wie das Redoxpotential oder auch kinetische Parameter wie Geschwindigkeitskonstanten für Elektronentransfer-Prozesse bestimmen. Zusätzlich können elektrochemisch induzierte chemische Reaktionen bzw. Reaktionsmechanismen untersucht werden.^[15]

Von besonderem Interesse für die Untersuchung von Ferrocenylverbindungen ist ihr Redoxpotential. Dieser Wert hängt von der Art der Funktionalisierung des Ferrocengrundkörpers ab, womit er zur Beurteilung von Substituenteneffekten herangezogen werden kann. Bei Multiferrocenyl-Systemen dienen die Ergebnisse cyclovoltametrischer Messungen zur Charakterisierung von Wechselwirkungen zwischen den Redoxzentren in gemischtvalenten Spezies.^[19]

In einem einfachen cyclovoltametrischen Experiment wird zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode ein zeitlich veränderbares Potential angelegt. Die Messung beginnt bei einem Anfangspotential E_i , welches sich zeitlich linear mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit v ($v = dE/dt = \text{konstant}$) verändert. Nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_λ wird die Richtung der Potentialänderung invertiert, bis der Ausgangswert wieder erreicht ist. Abbildung 1.10 zeigt den zeitlichen Potentialverlauf eines Experiments.

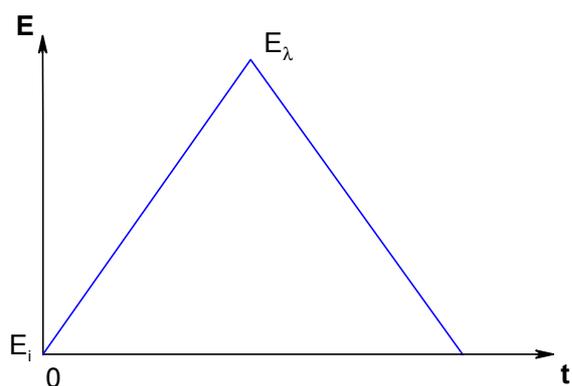


Abb. 1.10: Zeitlicher Verlauf eines cyclovoltammetrischen Experiments (E_i : Startpotential; E_λ : Umkehrpotential)

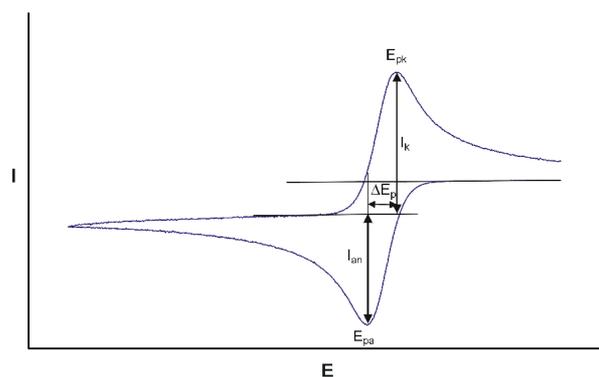


Abb. 1.11: Cyclovoltammogramm eines Oxidations-Scans (I_{an} : anodischer Spitzenstrom; I_{ka} : katodischer Spitzenstrom; E_{pa} : anodisches Peak-Potential; E_{pk} : katodisches Peak-Potential; ΔE_p : Peak-Separation).

Ein Cyclovoltammogramm wird als Strom-Spannungskurve dargestellt. Seine Form kann durch die potentialabhängige Änderung der Konzentration des Analyten an der Arbeitselektrodenoberfläche und den damit verbundenen Diffusionsprozessen erklärt werden. Es enthält im Falle eines reversiblen Elektronentransfers zwei Stromspitzen, deren Potentiale E_{pk} und E_{pa} theoretisch um 56.5 mV voneinander separiert sind. Die dazu gehörenden kathodischen und anodischen Peakströme I_{ka} und I_{an} sind ausgeglichen ($|I_{ka}| = |I_{an}|$). Ein Abweichen von diesem Verhalten kann bei Untersuchungen in organischen Elektrolytsystemen durch einen hohen Zellwiderstand erklärt werden, kann aber auch auf das Vorliegen einer Verbindung mit langsamer Elektronentransfer-Kinetik (quasireversibler oder irreversibler Elektronentransfer) hindeuten.^[20] Um dies zu beurteilen, können Cyclovoltammogramme einer Referenzverbindung, die unter identischen Bedingungen untersucht wurde, herangezogen werden.

Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ der Verbindung, welches aus den beiden Peakpotentialen ermittelt wird ($E_{1/2} = (E_{pk} + E_{pa}) \div 2$), entspricht ungefähr dem Standardpotential E_0 der Verbindung. Abbildung 1.11 zeigt ein Cyclovoltammogramm.

Square-Wave-Voltammetrie

Die Square-Wave-Voltammetrie (SWV) gehört zu den sogenannten Pulstechniken und ermöglicht wie die Cyclovoltammetrie die Ermittlung von Redoxpotentialen und die Charakterisierung des Elektronentransfers.^[21] Sie wird als Ergänzung zur Cyclovoltammetrie eingesetzt, falls sich mehrere Redoxwellen in dem zu untersuchenden System nicht mehr auflösen lassen oder eine Verbindung schlechte Löslichkeitseigenschaften besitzt, so daß die zur Auswertung benötigten Redoxpeaks im Cyclovoltammogramm durch Überlagerung mit den Hintergrundströmen (kapazitive Ströme) nicht zu erkennen sind.^[15]

Bei der Square-Wave-Voltammetrie legt der Potentiostat eine Serie von Potentialpulsen zwischen Arbeits- und Referenzelektrode an, beginnend bei einem Ausgangswert E_1 , bis ein Endpotential E_2 erreicht wird. In Abbildung 1.12 ist der zeitliche Verlauf dargestellt.

Die Geschwindigkeit der Messung wird durch die Länge der Pulse und durch die Größe der Potentialänderung nach einem solchen Puls bestimmt. Jeweils am Ende eines Pulses werden die Strompaare I_v und I_r gemessen und als Differenz ($I = I_v - I_r$) gegen das Potential aufgetragen. Durch Aufnahme der Meßpunkte am Ende des jeweiligen Pulses wird erreicht, daß lediglich der aus einem Elektronentransfer resultierende Strom (Faradayscher Strom) gemessen wird. Der Anteil des Hintergrundstroms (kapazitiver Strom) ist vernachlässigbar klein.^[21] Abbildung 1.13 zeigt die Form eines Square-Wave-Voltammogramms.

Ein Square-Wave-Voltammogramm besitzt eine horizontale Basislinie mit einem Peak, dessen Minimum im Falle eines reversiblen Elektronentransfers dem Standardpotential E_0 bzw. dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ im CV entspricht. Die Halbwertsbreite des Signals $\omega_{1/2}$ beträgt theoretisch 90.5 mV. Ein langsamer Elektronentransfer (quasireversibel oder irreversibel) führt zu einer Verbreiterung des Peaks. Für eine genaue Beurteilung der Reversibilität ist wiederum der Vergleich mit dem Square-Wave-Voltammogramm einer Referenz-Substanz heranzuziehen.

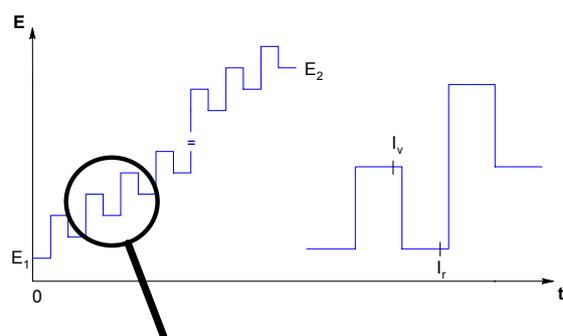


Abb. 1.12: Zeitlicher Potentialverlauf bei der Square Wave Voltammetrie (I_v und I_r : gemessene Strompaare pro Pulszyklus)

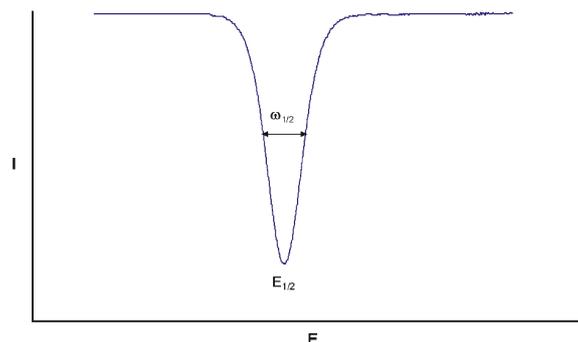


Abb. 1.13: Square-Wave-Voltammogramm ($E_{1/2}$: Halbstufenpotential; $\omega_{1/2}$: Halbwertsbreite)

Im folgenden werden die elektrochemischen Eigenschaften einer Lösung von **1** in Pyridin diskutiert (wie bereits im Kenntnisstand beschrieben, bildet **1** mit Pyridin das Pyridindiaddukt **1b**). Ein Cyclovoltammogramm und ein Square-Wave-Voltammogramm von [**1** · 2 Pyridin] **1b** wurden im Lösungsmittel Pyridin mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAPF) als Leitsalz aufgenommen (Abbildung 1.14). Das Oxidationspotential von **1b** in Pyridin beträgt $E_{1/2} = -370$ mV. Die Peak-Separation im CV beträgt $\Delta E_p = 120$ mV, und die Halbwertsbreite im Square-Wave-Voltammogramm beträgt $\omega_{1/2} = 126$ mV. Die Tatsache, daß I_{ka} und I_{an} im Cyclovoltammogramm ausgeglichen sind, wie auch der Vergleich von ΔE_p und $\omega_{1/2}$ mit Referenzsubstanzen in Pyridin weisen auf einen reversiblen Oxidationsprozeß hin.

Die analoge Borverbindung $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BMe}_2\cdot\text{Pyridin})_2$ besitzt ein geringeres Oxidationspotential von $E_{1/2} = -510$ mV in Pyridin. Dieser Effekt beruht auf der größeren Donorstärke der $\text{BMe}_2\cdot\text{Pyridin}$ -Gruppe im Vergleich zur $\text{GaMe}_2\cdot\text{Pyridin}$ -Gruppe. Während die Donorstärke der $\text{BMe}_2\cdot\text{Pyridin}$ -Gruppe ungefähr dem positiven induktiven Effekt der fünf Methylgruppen am Pentamethylcyclopentadienylliganden (Cp^*) entsprechen,^[8a] ist die $\text{GaMe}_2\cdot\text{Pyridin}$ -Gruppe ein merklich schwächerer Donor.

Das reversible Oxidationspotential der Verbindung $\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2\cdot\text{Pyridin})$ [**IX** · Pyridin] in Pyridin beträgt $E_{1/2} = -165$ mV. Diese Verbindung ist weniger leicht zu oxidieren als **1b**. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß [**IX** · Pyridin] nur über einen elektronenschiebenden $\text{GaMe}_2\cdot\text{Pyridin}$ -Substituenten verfügt, während **1b** zwei dieser Substituenten trägt.

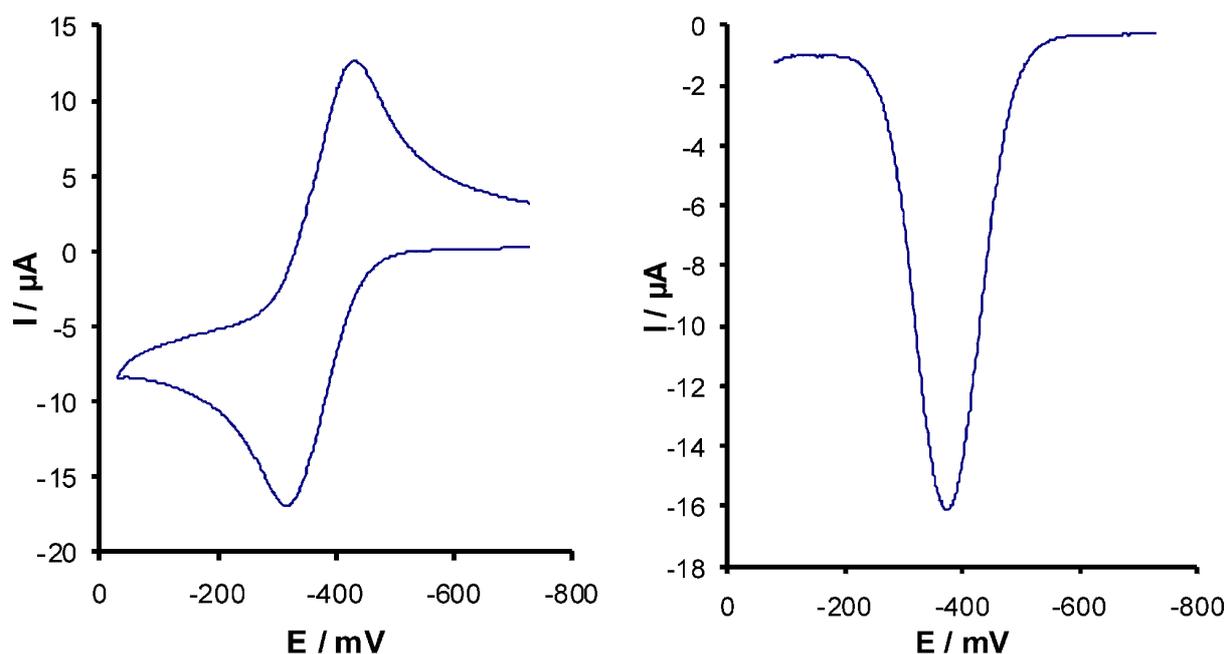


Abb. 1.14: Cyclovoltammogramm und Square-Wave-Voltammogramm von **1b**.

1.3.4 Darstellung und Struktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{GaMe}_2)_2 \cdot \text{Phenazin}]_n$ **1c**

Verbindung **1c** wird durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von **1** und Phenazin erhalten. Beim Erhitzen in Toluol bildet sich eine gelbe Lösung, welche vermutlich die monomere Verbindung $[\mathbf{1} \cdot \text{Phenazin}]$ und verschiedene oligomere Spezies enthält. Wegen der sehr geringen Löslichkeit von **1** in Toluol muß die Umsetzung in stark verdünnter Lösung durchgeführt werden. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, färbt sich die Lösung grün. Nach einigen Tagen bilden sich dunkelgrüne Kristalle (Abbildung 1.15).

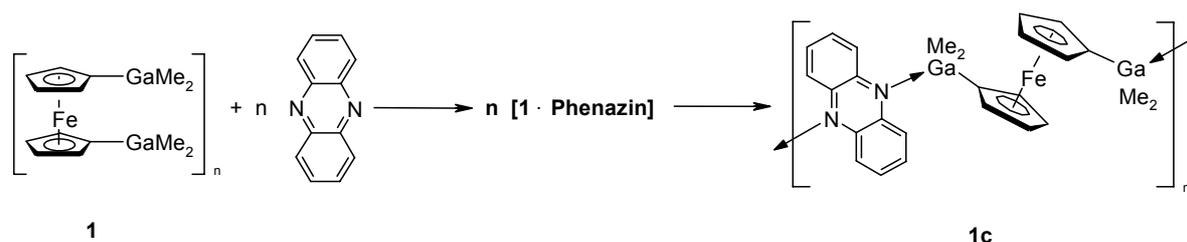


Abb. 1.15: Darstellung von **1c**

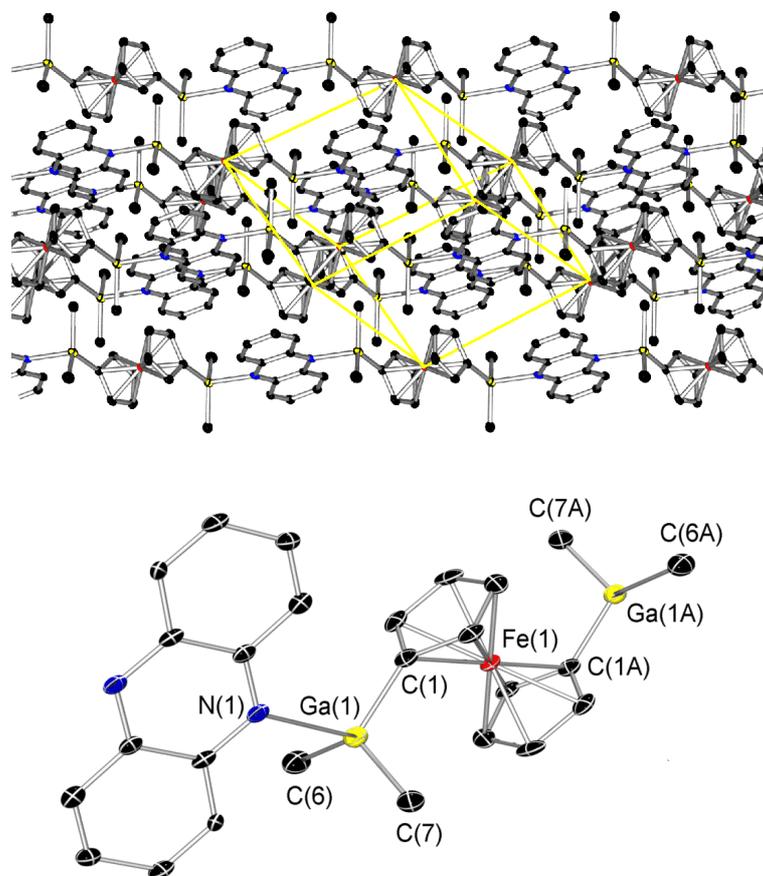


Abb. 1.16: Kristallpackung (links) und Molekülstruktur im Festkörper (rechts) von **1c**

Das Koordinationspolymer **1c** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es besteht aus Polymersträngen, welche parallel zur kristallographischen a - c -Diagonale angeordnet sind. Die Ferrocendiyleinheiten sind in *trans*-Konformation angeordnet. Jeder Polymerstrang wird von vier anderen Strängen umgeben. Die Stränge sind derart gegeneinander verschoben, daß jeder Phenazinring von Ferrocendiyleinheiten umgeben ist. π -stacking-Wechselwirkungen zwischen den Phenaziningen treten daher nicht auf. Eine Darstellung der Kristallpackung sowie einer molekularen Einheit findet sich in Abbildung 1.16. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 1.3 zusammengefaßt.

Tabelle 1.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **1c**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.971(4)	C(1)–Ga(1)–C(6)	112.51(19)
Ga(1)–C(6)	1.980(4)	C(1)–Ga(1)–C(7)	115.48(17)
Ga(1)–C(7)	1.975(4)	C(6)–Ga(1)–C(7)	120.69(19)
Ga(1)–N(1)	2.408(3)	N(1)–Ga(1)–C(1)	106.95(14)
Ga(1)–Fe(1)	3.455(4)	N(1)–Ga(1)–C(6)	98.56(16)
Fe–C	2.047(4) - 2.070(4)	N(1)–Ga(1)–C(7)	98.81(15)
		Σ C–Ga(1)–C	349
		α	35.4
		β	0.0
		γ	- 9.5

Der Rotationswinkel von $\alpha = 35.4^\circ$ gibt eine nahezu ideal gestaffelte Konformation der Cp-Ringe an (Rotationswinkel der ideal gestaffelten Konformation: $\alpha = 36^\circ$). Man beobachtet eine parallele Anordnung der Cp-Liganden ($\beta = 0^\circ$). Die Ga–C_{Me}-Bindungslängen in **1c** gleichen denen in **1**. Die Ga–N-Bindungslänge von 2.408(3) Å ist länger, als es für Donor-Akzeptor-Verbindungen üblich ist, die aus einem sp²-Stickstoff-Donor und einem dreifach koordiniertem Gallium-Akzeptor bestehen. Diese Beobachtung lässt sich auf die geringe Basizität des Phenazins zurückführen ($pK_a = 1.39$; in Wasser bei 15°C).^[20] Aus der Winkelsumme von 349° in den GaC₃ Einheiten folgt nur eine geringe Pyramidalisierung an den Galliumatomen (Winkelsumme des idealen Tetraeders = 328.5°). Diese Beobachtung deutet ebenfalls auf eine schwache Ga–N-Wechselwirkung hin. Der Neigungswinkel $\gamma = -9.5^\circ$ weist auf anziehende Ga–Fe Wechselwirkungen hin. Die gegenseitige Kompensierung der Ga–Fe- und der Ga–N-Wechselwirkungen mag ein weiterer Grund für die geringe Pyramidalisierung an den Galliumatomen sein.

Verbindung **1c** (grün) unterscheidet sich in der Farbe stark von **1** (orange). Dieser Effekt könnte durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den Ferrocendiyl-einheiten und den Phenazineinheiten verursacht werden. Ein ähnliches Phänomen beobachtet man bei Fe(η^5 -C₅H₄BMe₂)₂ **IV** (rotbraun) und den Polymeren [IV · 4,4'-Bipyridin]_n **IVa** (violett) und [IV · Pyrazin]_n **IVb** (grün) (Abbildung 1.5).

1.3.5 Versuch zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{InMe}_2)_2$

Zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{InMe}_2)_2$ **XV** wurde eine analoge Synthese wie von **XII** zu **1** erprobt. Hierzu wurde Verbindung **XII** mit einem Überschuß Trimethylindium umgesetzt. Anstatt der erwarteten Verbindung **XV** bildet sich jedoch $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)_2$ **XVI** als rotes Öl (Abbildung 1.17). Diese Verbindung ist in der Literatur bekannt und wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert.^[4d] Trimethylindium reagiert offenbar als Methylierungsmittel für die SnCl_3 -Gruppen. Diese Reaktion kann mit der Umsetzung von **XIII** zu **XIV** verglichen werden (Abbildung 1.4). Auch bei jener Reaktion fungiert eine Verbindung des Typs EMe_3 ($\text{E} = \text{Ga}$) gegenüber SnCl_3 -Substituenten am Ferrocen als Methylierungsmittel.

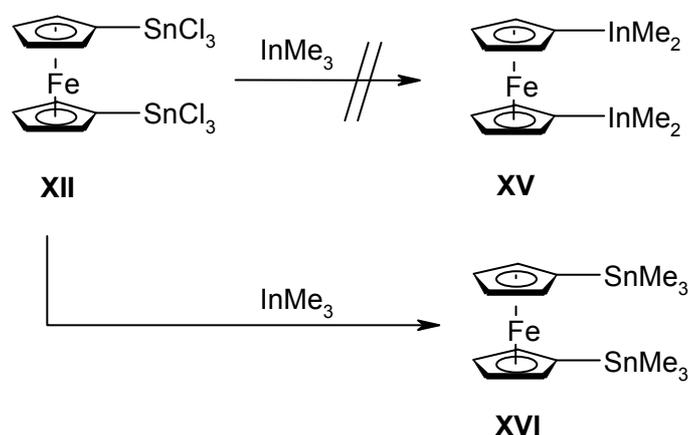


Abb. 1.17: Umsetzung von **XII** mit Trimethylindium

1.3.6 Fazit

Verbindung **1** kann durch Umsetzung von **XII** mit einem Überschuß Trimethylgallium dargestellt werden. **XII** reagiert mit einem Überschuß Zinn(IV)-chlorid zurück zu **1**. Es konnte gezeigt werden, daß **1** im Festkörper als Polymer vorliegt, in dem die Ferrocendiyleinheiten und Dimethylgallylgruppen über Elektronenmangelbindungen miteinander verbrückt sind. Die Darstellung des Koordinationspolymers **1c** aus **1** und Phenazin zeigt, daß **1** als Baustein in der supramolekularen Chemie eingesetzt werden kann. Vermutlich ähnelt das Koordinationsverhalten von **1** dem des analogen Borylferrocens **IV**. Es gelang nicht, ein zu **1** analoges Indylferrocen darzustellen. Hieraus läßt sich schließen, daß der Syntheseweg zur Darstellung von **1** aus **XII** und Trimethylgallium nicht unmittelbar auf andere Elementorganyle der Gruppe 13 übertragbar ist.

1.4 Experimentaltteil

Allgemein

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt; die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet. Die Ausgangsverbindung $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SnCl}_3)_2$ wurde nach Vorschrift hergestellt,^[23] die übrigen Chemikalien waren im Arbeitskreis vorhanden.

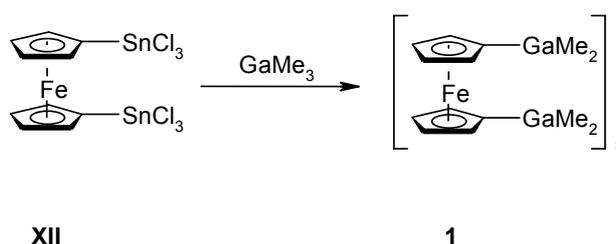
Instrumentelle Analytik

Kernresonanzspektren: Bruker Avance DRX 500. ^1H -NMR: (500.1 MHz); C_6D_6 : $\delta = 7.15$; Pyridin- d_5 : $\delta = 7.19, 7.56, 8.71$; Referenzierung auf partiell undeuterierte Solvens-Anteile. ^{13}C -NMR: (125.8 MHz); C_6D_6 : $\delta = 128.0$; Pyridin- d_5 : $\delta = 123.6, 135.6, 150.0$; Referenzierung auf undeuterierte Solvensanteile. ^{119}Sn -NMR: (186.5 MHz); SnMe_4 als externer Standard. Konnten die Kopplungen zu den Zinn-Isotopen ^{119}Sn und ^{117}Sn nicht aufgelöst werden, so bezieht sich die Angabe der Kopplungskonstanten auf den beobachteten Mittelwert (bezeichnet als J_{HSn} bzw. J_{CSn}). Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Die Meßtemperatur beträgt 300 K. Heterokernspektren sind protonenbreitband-entkoppelt gemessen.

Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elementaranalysator, Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld; bzw. Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Röntgenstrukturanalysen: siehe *Anhang*.

Elektrochemie: Die elektrochemischen Experimente wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat (PAR Model 273A) und der entsprechenden Software (Model 270) durchgeführt. Eine Drei-Elektroden-Anordnung wurde verwendet, wobei die Arbeitselektrode aus einer Platin-Scheibe (2 mm Durchmesser), die Gegenelektrode aus einem Platin-Draht und die Pseudo-Referenzelektrode aus einem Silber-Draht bestand. Bei jeweils einer weiteren Messung der ansonsten identischen Probe wurde Ferrocen als interner Standard zugegeben. Als Solvens wurde eine 0.1 M TBAPF (Leitsalz)/Pyridin-Lösung verwendet. Alle angegebenen Potentiale wurden sowohl durch Cyclovoltammetrie (Scan-Rate: 100 mV/s) als auch durch Square-Wave-Voltammetrie (Frequenz: 5 Hz) bestimmt.

Darstellung von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen (1)^[24]

In einem Schlenkkolben (25 mL) wird eine Suspension von 2.30 g (3.63 mmol) **XII** in 5 mL Toluol vorgelegt. Dann werden 4.17 g (36.3 mmol) Trimethylgallium (pyrophor!) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird im verschlossenen Kolben auf 60°C erhitzt, bis sich eine rote Lösung bildet. Bei Abkühlen auf RT bildet sich **1** als orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff. Die Lösung wird abdekantiert, der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.20 g (3.13 mmol; 86 %). **1** ist extrem luftempfindlich. Einzelne Kristalle erhält man durch Umkristallisieren von **1** aus einem 1:15 Gemisch Trimethylgallium/ Toluol.

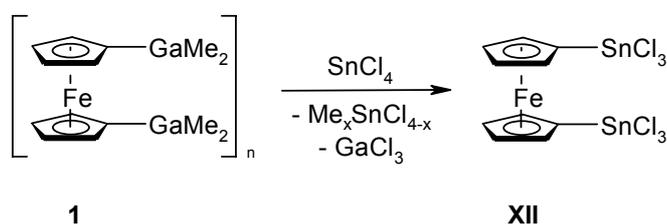
¹H-NMR (Pyridin-*d*₅): δ = 0.19 (12 H; CH₃), 4.38 (4 H; Ring-C2/5-H oder Ring-C3/4-H), 4.58 (4 H; Ring-C2/5-H oder Ring-C3/4-H).

¹³C-NMR (Pyridin-*d*₅): δ = 6.6 (CH₃), 70.8 (Ring-C2/5 oder Ring-C3/4), 75.3 (Ring-C2/5 oder Ring-C3/4), 76.2 (C1-GaMe₂).

C₁₄H₂₀FeGa₂: 383.59 g mol⁻¹
ber.: 43.84 C, 5.26 H.
gef.: 42.47 C, 4.77 H.

Elektrochemie: E_{1/2} = - 370 mV; ΔE_p = 120 mV; ω_{1/2} = 126 mV.

Umsetzung von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen (1) mit Zinn(IV)-chlorid



In einem Schlenkcolben (100 mL) wird eine Suspension von 500 mg **1** in 50 mL Hexan vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 10 ml Zinn(IV)-chlorid zugegeben. Nach Erwärmen auf RT wird das Reaktionsgemisch 8 h gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung werden das Lösungsmittel, überschüssiges SnCl₄ und die als Nebenprodukt gebildeten Verbindungen Me₃SnCl, Me₂SnCl₂ und MeSnCl₃ im Vakuum entfernt. Den blauen Rückstand extrahiert man mit siedendem *n*-Hexan. Die Extraktionslösung wird bei - 20°C der Kristallisation überlassen. Es fällt ein gelborangefarbener Feststoff aus. Ausbeute: 670 mg (82 %).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.81 (4 H; ⁴J_{H_{Sn}} = 14.4 Hz; Ring-C3/4-H), 4.13 (4 H; ⁴J_{H_{Sn}} = 20.8 Hz; Ring-C2/5-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 72.7 (C1-SnCl₃), 74.0 (³J_{C_{Sn}} = 108 Hz; Ring-C3/4), 74.1 (²J_{C_{Sn}} = 128 Hz; Ring-C2/5).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆): δ = - 18.0.

C₁₀H₈Cl₆FeSn₂: 634.26 g mol⁻¹

Elektrochemische Untersuchung von 1,1'-Bis(dimethylboryl)ferrocen (IV)

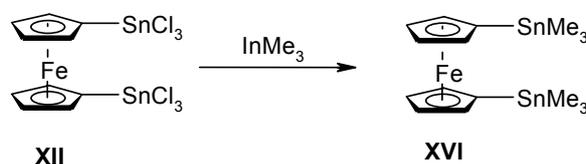
Die Verbindung **IV** wurde nach einer Literaturvorschrift dargestellt.^[2b] Wenige Milligramm der Substanz wurden in Pyridin gelöst und mit Hilfe der Cyclovoltammetrie und der Square-Wave-Voltammetrie untersucht.

Elektrochemie: E_{1/2} = - 510 mV; ΔE_p = 92 mV; ω_{1/2} = 112 mV.

Elektrochemische Untersuchung von Dimethylgallylferrocen (IX)

Die Verbindung **IX** wurde nach einer Literaturvorschrift dargestellt.^[4a] Wenige Milligramm der Substanz wurden in Pyridin gelöst und mit Hilfe der Cyclovoltammetrie und der Square-Wave-Voltammetrie untersucht.

Elektrochemie: $E_{1/2} = -165 \text{ mV}$; $\Delta E_p = 170 \text{ mV}$; $\omega_{1/2} = 210 \text{ mV}$.

Umsetzung von 1,1'-Bis(trichlorostannyl)ferrocen (XII) mit Trimethylindium

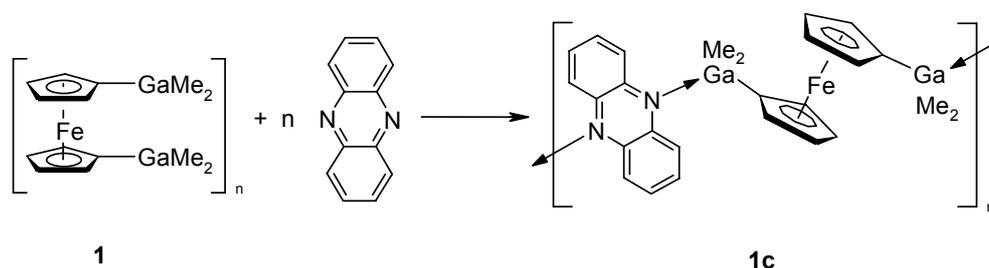
In einem Schlenkcolben (25 mL) werden 500 mg **XII** und 1.2 g Trimethylindium vorgelegt. Man gibt 4 mL Toluol zu und erhitzt das Reaktionsgemisch 5 min zum Sieden. Hierbei bildet sich eine rote Lösung. Beim Abkühlen auf RT fällt ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird NMR-spektroskopisch als Gemisch aus Trimethylindium und Methylindiumchloriden identifiziert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ein rotes Öl zurück.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.26$ (18 H; $^2J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 54.6 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 53.2 \text{ Hz}$; CH_3), 4.02 (4 H; $^3J_{\text{H}\text{Sn}} = 10.3 \text{ Hz}$; Ring-C2/5-H), 4.25 (4 H; Ring-C3/4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8.8$ ($^1J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 358 \text{ Hz}$; $^1J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 342 \text{ Hz}$; CH_3), 68.8 (C1-SnMe₃), 70.6 ($^3J_{\text{C}\text{Sn}} = 39 \text{ Hz}$; Ring-C3/4), 74.2 ($^2J_{\text{C}\text{Sn}} = 50 \text{ Hz}$; Ring-C2/5).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -6.0$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{FeSn}_2$: 511.71 g mol⁻¹

Darstellung von $[1 \cdot \text{Phenazin}]_n$ (**1c**)

In einem Schlenkkolben (25 mL) werden 47 mg Phenazin (0.26 mmol) und 100 mg **1** (0.26 mmol) vorgelegt. Man gibt 10 mL Toluol zu, und erhitzt die Suspension auf 100°C bis sich eine gelbe Lösung bildet. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch 6 Tage der Kristallisation überlassen. Die Lösung färbt sich grün und **1c** wird in Form grüner Kristalle erhalten. Diese werden mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 31 mg (0.05 mmol; 21 %).

C₂₆H₂₈N₂FeGa₂:

563.81 g mol⁻¹

ber.: 55.39 % C, 5.01 % H, 4.97 % N.

gef.: 55.42 % C, 5.13 % H, 4.89 % N.

1.5 Literatur und Anmerkungen

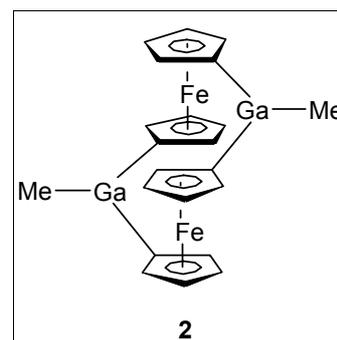
- [1] Gemäß der IUPAC-Nomenklatur ist es nicht mehr zulässig, Organogalliumverbindungen als Gallane oder Gallylverbindungen zu bezeichnen. Zur leichteren Verständlichkeit wird diese Nomenklatur in der vorliegenden Arbeit dennoch verwandt. Weiterführende Informationen zur Nomenklatur: International Union of Pure and Applied Chemistry (Hrsg.) *Nomenklatur der Anorganischen Chemie* **1994**.
- [2] (a) T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1. (b) W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31 b*, 1028.
- [3] (a) J.L. Atwood, B.L. Bailey, B.L. Kindberg, W.J. Cook, *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 2297. (b) R. Rogers, W.J. Cook, J.L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 279. (c) J.L. Atwood, A.L. Shoemaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 536.
- [4] (a) B. Lee, W.T. Pennington, J.A. Laske, G.H. Robinson, *Organometallics* **1990**, *9*, 2864. (b) E. Hecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 759. (c) P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, H.-G. Stämmler *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1470. (d) N. Lenze, *Dissertation* **2001**, Universität Bielefeld.
- [5] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712.
- [6] (a) D.A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246. (b) I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131.
- [7] J.B. Sheridan, K. Temple, A.J. Lough, I. Manners *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 711.
- [8] (a) M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1453. (b) M. Grosche, E. Herdtweck F. Peters, M. Wagner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4669. (c) R.E. Dinnebier, M. Wagner, F. Peters, K. Shankland, W.I.F. David, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1400.
- [9] (a) G.E. Herberich, A. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 58. (b) A. Appel, *Dissertation* **1996**, Ludwigs-Maximilian-Universität München.
- [10] (a) R. Rogers, W.J. Cook, J.L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 279. (b) G.H. Robinson, S.G. Bott, J.L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1987**, *16*, 219.
- [11] H. Sielemann, *Diplomarbeit* **2002**, Universität Bielefeld.

- [12] (a) B. Wrackmeyer, U. Dörfler, W. Milius, M. Herberhold, *Polyhedron* **1995**, *11*, 1425. (b) A. Appel, F. Jäkle, T. Priemeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188.
- [13] A.Z. Kreidlin, F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, Z.A. Kerzina, P.V. Petrovskii, M.I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *616*, 106.
- [14] Cambridge Crystallographic Structure Database.
- [15] (a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823. (b) B. Speiser, *Chem. i. u. Z.* **1981**, *15*, 62.
- [16] Die angelegte Zellspannung E_z ist im Falle schlecht leitender Elektrolyte und hoher Meßströme nicht mit der Sollspannung E zwischen Arbeits- und Referenzelektrode identisch. Sie unterscheidet sich um den Betrag iR :
 $E = E_z - iR$.
- [17] Als Leitsalze werden für aprotische Lösungsmittel Tetra-*n*-alkylammoniumsalze wie Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF) oder Tetraethylammoniumperchlorat (TEAP) in einer Konzentration von 0.1 mol l^{-1} eingesetzt.
- [18] R.R. Gagné, C.A. Koval, G.C. Lisensky, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2855.
- [19] (a) T.-Y. Dong, S.-H. Lee, T.-Y. Lee, *Organometallics* **1996**, *15*, 2354. (b) R. Winter, D. T. Pierce, W. E. Geiger, T. L. Lynch, *Chem. Commun.* **1994**, 1949. (c) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [20] Die Standardgeschwindigkeitskonstante k_0 für den Elektronentransfer zwischen Molekül und Elektrode ist im reversiblen Fall $k_0 > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$, im quasireversiblen Fall $10^{-1} \text{ cm s}^{-1} > k_0 > 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ und im irreversiblen Fall $k_0 < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$.
- [21] (a) J. G. Osteryoung, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 101A. (b) J. Osteryoung, *J. Chem. Edu.* **1983**, *60*, 296. (c) L. Ramaley, M. S. Krause, Jr., *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1362.
- [22] H.-H. Perkampus, T. Rössel, *Z. Elektrochem.* **1958**, *62*, 94.
- [23] M. Herberhold, W. Milius, U. Steffl, K. Vitzithum, B. Wrackmeyer, R.H. Herber, M. Fontani, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 145.

[24] Wegen ihrer zentralen Bedeutung für dieses Kapitel wird hier die Darstellung und Charakterisierung von **1** vollständig beschrieben. Die Verbindung wurde erstmals von *Jutzi* dargestellt und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und einer Elementaranalyse charakterisiert.^[4c, d] Die hier vorgestellten kristallographischen und elektrochemischen Untersuchungen fanden im Zuge dieser Dissertation statt.

Kapitel 2

1,12-Dimethyldigalla[1.1]ferrocenophan: Reaktivität, Struktur und Koordinationschemie



2.1 Einleitung

Eines der vielen Gebiete der Ferrocenchemie behandelt die Ferrocenophane. Von besonderem Interesse sind solche Ferrocenophane, in denen die Ferroceneinheiten in nahezu koplanarer Weise fixiert sind. Dieses Kriterium wird am besten von den zweikernigen $[m.m]$ Ferrocenophanen $[0.0]$ Ferrocenophan $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_2$ **I** und $[2.2]$ Ferrocenophan-1,13-diin $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2(\text{C}/\text{C})_2]$ **II**, sowie bedingt von der Gruppe der $[1.1]$ Ferrocenophane $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2(\text{CR}_2)_2]$ erfüllt (Abbildung 2.1).^[1,2] Bisher sind nur wenige heteroatomverbrückte $[1.1]$ Ferrocenophane bekannt. Diese enthalten Atome der Gruppe 13,^[3] 14^[4] oder 15^[5] in verbrückender Position. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt, wird das Ferrocenmolekül bereits mit Hilfe unterschiedlicher Methoden als Baustein für metallorganische Polymere verwendet. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, $[m.m]$ Ferrocenophane zu Polymeren zu verknüpfen. Ziel dieses Kapitels ist der Einsatz des Digalla[1.1]ferrocenophans $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{GaMe}\}_2]$ **2** als Baustein für die Synthese von Koordinationspolymeren. Hierzu muß zunächst eine Synthesemethode entwickelt werden, um **2** in hinreichender Menge darstellen zu können. Sowohl **2** als auch die Koordinationspolymere sollen auf ihre optischen und elektrischen Eigenschaften untersucht werden.

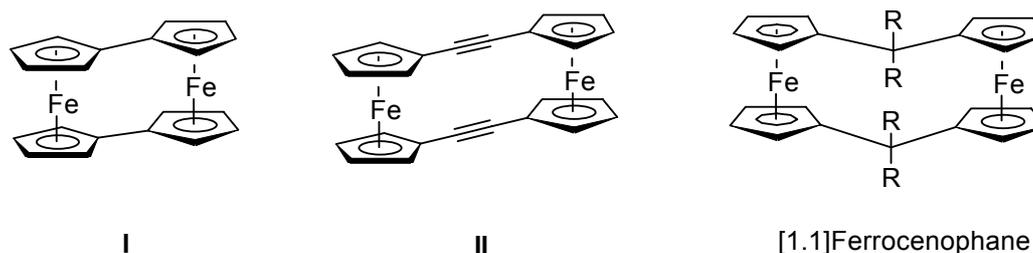


Abb. 2.1: Einige Ferrocenophane.

2.2 Bisheriger Kenntnisstand

2.2.1 Ferrocenophane

Ferrocenophane sind Ferrocene in denen die Cp-Liganden intramolekular durch organische oder metallorganische Gruppen verbrückt sind. Man unterscheidet hauptsächlich [m]Ferrocenophane, in denen die Liganden *eines* Ferrocens durch eine oder mehrere Brücken verbunden sind und [m.m]Ferrocenophane in denen *zwei* Ferrocene durch Verbrückung ihrer Cp-Liganden zu einem Molekül vereinigt sind. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die Länge der jeweiligen Brücke an; Heteroatome in verbrückender Position werden durch eine entsprechende Vorsilbe angegeben. Neben diesen klassischen Vertretern sind auch Verbindungen beschrieben worden, die beide Verbrückungsmöglichkeiten kombinieren ([m][m.m]Ferrocenophane). Schließlich kennt man oligomere Systeme mit mehr als zwei durch Brücken verbundenen Ferroceneinheiten. Diese bezeichnet man als [mⁿ]Ferrocenophane (n gibt die Zahl der Ferroceneinheiten an).^[2] Die unterschiedlichen Typen ein- und mehrkerniger Ferrocenophane werden in Abbildung 2.2 aufgelistet.

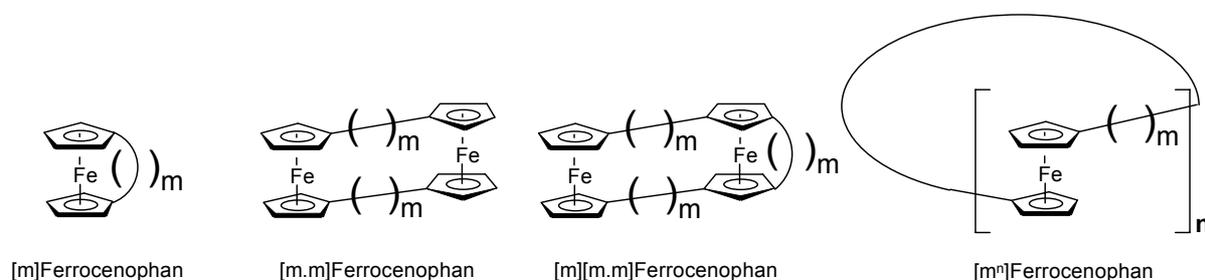


Abb. 2.2: Typen ein- und mehrkerniger Ferrocenophane.

2.2.2 Konformation von [1.1]Ferrocenophanen

[1.1]Ferrocenophane können in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegen: *syn* und *anti* (Abbildung 2.3). Die meisten [1.1]Ferrocenophane, welche über organische Gruppen verbrückt sind, liegen im Festkörper in der *syn*-Konformation vor. Einige von ihnen zeigen in Lösung einen *syn-syn*-Austausch, welcher über eine Pseudorotation

abläuft. Dieser kann durch die Einführung von Substituenten an den Cp-Ringen oder am verbrückenden Kohlenstoffatom unterdrückt werden.^[2] Es gibt ein Beispiel für ein [1.1]Ferrocenophan, welches im Festkörper in *anti*-Konformation vorliegt: *exo,exo,anti*-1,12-Dimethyl[1.1]ferrocenophan **III** (Abbildung 2.4). Dieses zeigt in Lösung einen *syn-anti*-Austausch.^[6]

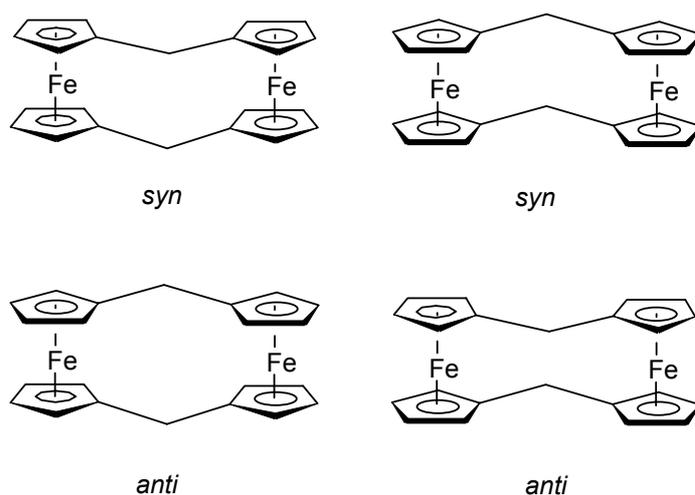


Abb. 2.3: Mögliche Konformationen von [1.1]Ferrocenophanen.

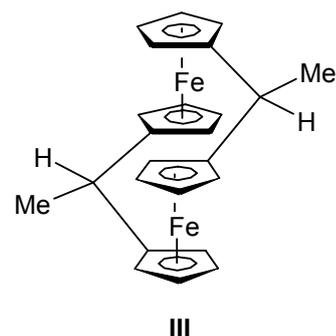


Abb. 2.4: Verbindung **III** - ein *anti*-[1.1]Ferrocenophan.

2.2.3 [1.1]Ferrocenophane mit Heteroelementen in verbrückender Position

Wie bereits in der Einleitung erwähnt kennt man unter den heteroelementverbrückten [1.1]Ferrocenophanen (im Folgenden kurz „Dihetero[1.1]ferrocenophane“ genannt) nur solche mit brückenständigen Gruppe 13-, 14- oder 15-Elementen. Eine gemeinsame Eigenschaft dieser Ferrocenophane ist, daß sie alle im Festkörper in *anti*-Konformation vorliegen. Alle NMR-spektroskopisch untersuchten Dihetero[1.1]-ferrocenophane zeigen in Lösung einen schnellen *syn-anti*-Austausch.^[3, 4, 5]

Am längsten sind Dihetero[1.1]ferrocenophane der Gruppe 14 bekannt. Das erste Dihetero[1.1]ferrocenophan, $[\{Fe(C_5H_4)_2\}_2\{SnBu_2\}_2]$ **V** wurde 1983 von *Clearfield* und *Simmons* entdeckt.^[4a] Im Jahr 1990 folgte das von *Schwarzhan*s dargestellte $[\{Fe(C_5H_4)_2\}_2\{PbPh_2\}_2]$ **VI**.^[4b] Beide verwendeten $[\{Fe(C_5H_4)_2\}_2Li_2 \cdot TMEDA]$ **IV** als Edukt, welches sie mit dem entsprechenden Diorganoelementdichlorid (Bu_2SnCl_2 bzw. Ph_2PbCl_2) umsetzten (Abbildung 2.5). Diese Methode wurde in der Folgezeit zur

Synthese mehrerer Dihetero[1.1]ferrocenophane verwendet. *Manners* wendete hingegen 1995 eine alternative Synthesestrategie an, um das Dihetero[1.1]-ferrocenophan $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{SiMe}_2\}_2]$ **VIII** zu erhalten.^[4c] Er stellte dieses aus $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cp})_2$ **VII** durch Dilithiierung und anschließende Umsetzung mit Eisen(II)-chlorid dar (Abbildung 2.6). Weshalb eine von **IV** ausgehende Sytheseroute zu **VIII** keinen Erfolg verspricht wird im folgenden Abschnitt „Konkurrenz zwischen der Bildung von Hetero[1]ferrocenophanen und Dihetero[1.1]ferrocenophanen“ besprochen.

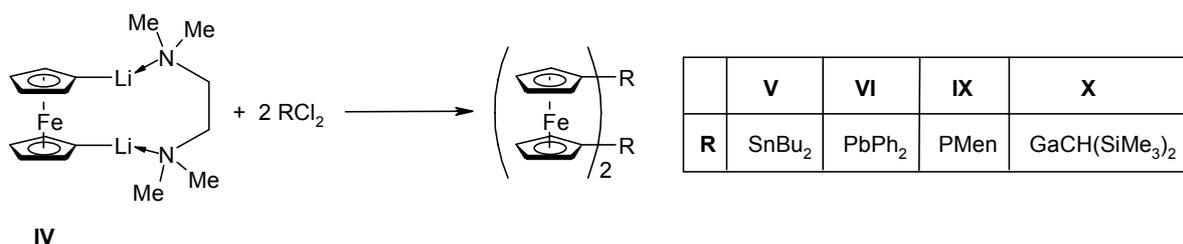


Abb. 2.5: Synthese von **V**, **VI**, **IX** und **X** nach der Methode von *Clearfield* und *Simmons*.

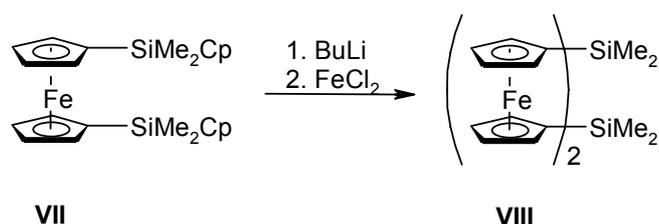


Abb. 2.6: Darstellung von **VIII**.

Das einzige Dihetero[1.1]ferrocenophan der Gruppe 15, $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{PMen}\}_2]$ **IX** (Men = Menthyl), wurde im Jahre 2000 von *Brunner* dargestellt.^[5] Die Darstellung erfolgte nach der Methode von *Clearfield* und *Simmons* aus **IV** und MenPCl₂ in *n*-Hexan (Abbildung 2.5).

Uhl verwendete 2001 ebenfalls diese Methode zur Darstellung des Digalla[1.1]ferrocenophans $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{GaCH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **X** (Abbildung 2.5).^[3a] Im selben Jahr synthetisierte *Jutzi* $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{GaMe}\}_2]$ **2**.^[3b] Diese Verbindung stellte er in einer Kondensationsreaktion aus dem Digallylferrocen **1** dar. Hierbei wurde Trimethylgallium abgespalten (Abbildung 2.7). Die kristalline Verbindung **2** konnte nur in geringer Ausbeute isoliert werden. Donor-Addukte vom Typ $[\mathbf{2} \cdot 2 \text{ D}]$ (D = Donor) mit Diäthylether (**2a**) und Pyridin (**2b**) sind bekannt. Während **2b** vollständig charakterisiert werden konnte, gelang es nicht, **2a** mit Hilfe einer anderen Methode als der Einkristall-

Röntgenstrukturanalyse zu identifizieren.

Donoren können durch Zugabe eines Überschusses eines anderen Donors verdrängt werden. Hierdurch wurde das DMSO-Addukt **2c** dargestellt, welches jedoch nicht isoliert werden konnte (Abbildung 2.7).

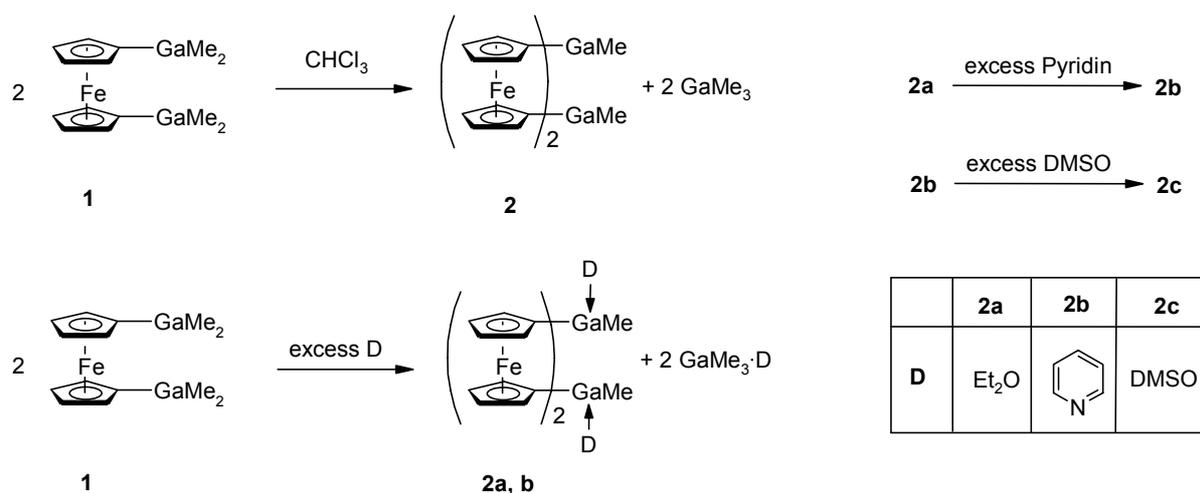


Abb. 2.7: Darstellung von **2** und seinen Donor-Addukten **2a-c**.

Der neueste Vertreter der Dihetero[1.1]ferrocenophane wurde 2003 von *Wagner* synthetisiert. Durch Reaktion von **IV** mit $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BMe}_2)_2$ **XI** erhielt er das anionische Ferrocenophan $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{BMe}_2\}_2]\text{Li}_2$ **XII** (Abbildung 2.8).^[3c]

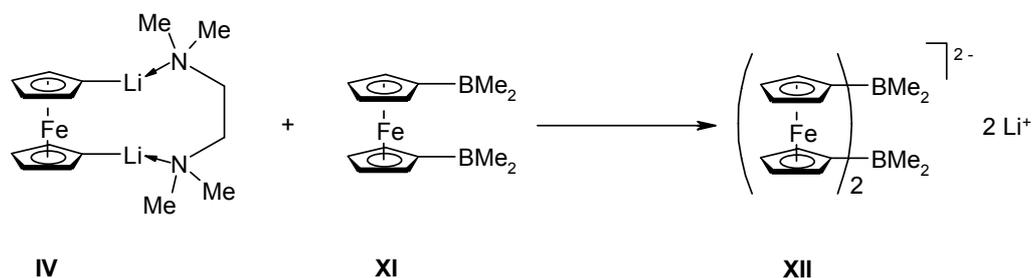
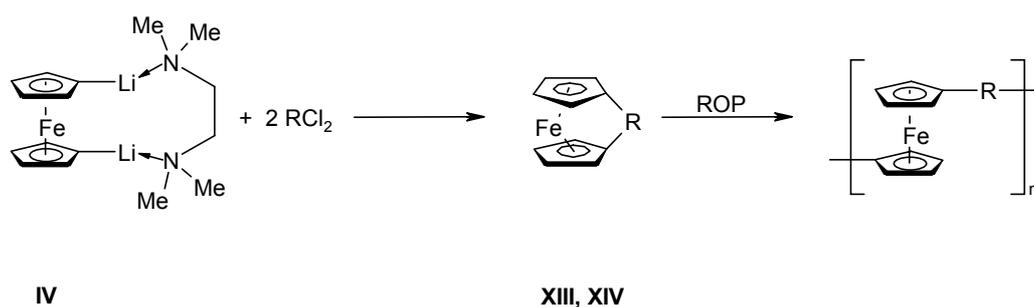


Abb. 2.8: Darstellung des anionischen Dibora[1.1]ferrocenophans **XII**.

2.2.4 Konkurrenz zwischen der Bildung von Hetero[1]ferrocenophanen und Dihetero[1.1]ferrocenophanen

Die oben beschriebene Methode von *Clearfield* und *Simmons* zur Darstellung von Dihetero[1.1]ferrocenophanen aus **IV** und Organoelementdichloriden ist nicht allgemein anwendbar. Wie schon erwähnt, gelang es nicht, das siliziumverbrückte [1.1]Ferrocenophan **IV** mit Hilfe dieser Methode zu synthetisieren. Statt dessen bildete sich das Hetero[1]ferrocenophan $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{SiMe}_2\}]$ **XIII**.^[4c] Die Umsetzung von **IV** mit MenPCl_2 , welche in *n*-Hexan zur Bildung von **VIII** führte, lieferte in DME das Produkt $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{PMen}\}]$ **XIV**.^[5] Diese beiden heteroatomverbrückten [1]Ferrocenophane können durch *Ring Opening Polymerisation* (ROP) zu Polyferrocenen des Typs $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2\text{R}]$ (R = SiMe_2 , PMen) weiterreagieren.



	XIII	XIV
R	SiMe_2	PMen

Abb. 2.9: Darstellung der Hetero[1]ferrocenophane **XIII** und **XIV**, sowie ihre Polymerisation mit Hilfe der *Ring Opening Polymerisation*

2.3 Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Darstellung von **2**

Das donorfreie Ferrocenophan **2** wurde von *Jutzi* auf einem Weg dargestellt, auf dem nur wenige Kristalle dieser Substanz erhalten wurden. Hier wird eine Methode vorgestellt, mit der es gelingt, **2** in größeren Mengen darzustellen. Die Synthese erfolgt über das Diethylether-Addukt **2a** als Zwischenstufe. Dies wird, nach der von *Jutzi* beschriebenen Methode, bei Raumtemperatur aus **1** in Toluol und Diethylether dargestellt, wobei auch das Ether-Addukt von Trimethylgallium gebildet wird. Im Vakuum werden die Ether-Donoren von **2a** so entfernt. Dabei zerfällt **2a** zu **2** in Form eines orangefarbenen Feststoffs (Abbildung 2.10). Die Ausbeute von **2** bezogen auf **1** beträgt 46%.

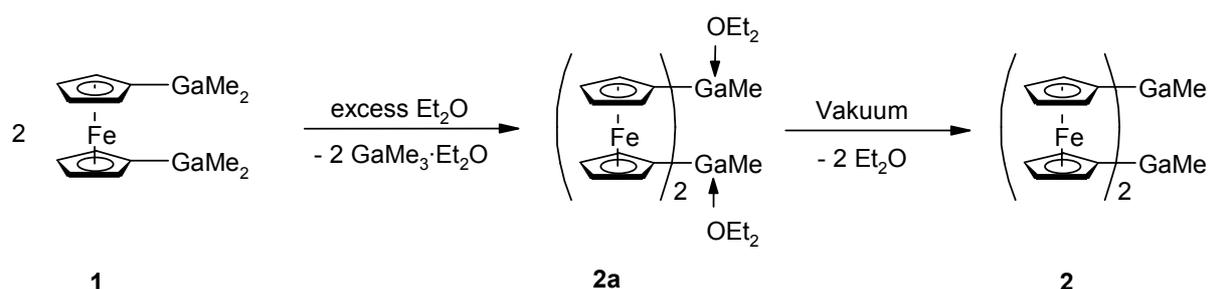


Abb. 2.10: Darstellung von **2**.

2.3.2 Eigenschaften von **2a**

Verbindung **2a** ist sehr thermolabil. Sie zersetzt sich bereits bei Normaldruck und Raumtemperatur langsam zu **2** und Diethylether. Dieser Befund erklärt, weshalb **2a** bisher nicht mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und einer Elementaranalyse charakterisiert werden konnte. Wird **2a** unmittelbar nach der Darstellung unter Kühlung in $\text{DMSO-}d_6$ aufgelöst, so ist es jedoch möglich, eine NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung durchzuführen. Löst man **2** in Diethylether, so erhält man wiederum **2a**.

Bevor im folgenden die Festkörperstrukturen verschiedener Koordinationsverbindungen von **2** diskutiert werden, soll zunächst in einem kurzen Exkurs ein Überblick über die zwischenmolekularen Wechselwirkungen gegeben werden, welche man in derartigen Verbindungen erwarten kann.

Exkurs: Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Im Gegensatz zu kovalenten Bindungen ($145 - 565 \text{ kJ mol}^{-1}$) haben nichtkovalente Wechselwirkungen ($8 - 80 \text{ kJ mol}^{-1}$) nur eine geringe Energie.^[7] Von besonderem Interesse für die vorliegende Dissertation sind zwischenmolekulare Wechselwirkungen unter Beteiligung aromatischer Ringe. Diese sind Schlüsselvorgänge sowohl in chemischen als auch biologischen Erkennungsprozessen. Sie können mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse detektiert werden. Man unterscheidet zwischen Edge-to-Face („Kante-Fläche“) und π -stacking („ π - π -Stapel“) Anordnungen, bei welchen es sich um Wechselwirkungen zweier Aromaten handelt. Des weiteren gibt es C–H/ π -Wechselwirkungen, π -Wasserstoffbrücken sowie Kation/ π -Wechselwirkungen.^[8] Diese nichtkovalenten Wechselwirkungen werden in Abbildung 2.11 zusammengefaßt.

Die freie Enthalpie der Edge-to-Face-Wechselwirkung beträgt im Durchschnitt $- 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sie hängt stark von der Art der Substituenten (X, Y) an den aromatischen Ringen ab, was zu einer energetisch ungünstigen ($\Delta G^\circ = + 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für X = NO₂ und Y = NO₂) bis zu einer günstigen Situation ($\Delta G^\circ = - 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für X = NO₂ und Y = NH₂) führen kann.^[9] Die stärkste Edge-to-Face-Wechselwirkung wird folglich dann beobachtet, wenn ein elektronenziehender Substituent das wechselwirkende H-Atom acidifiziert (größere positive Partialladung) und ein elektronenschiebender Substituent zugleich die Basizität (π -Elektronendichte) des mit dem H-Atom wechselwirkenden aromatischen Rings erhöht.

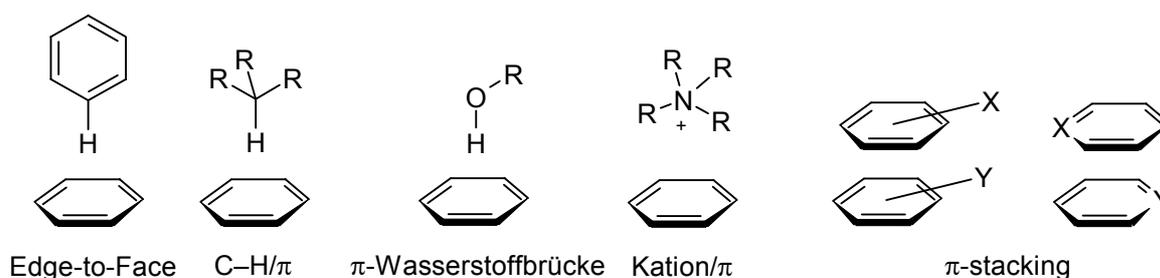


Abb. 2.11: Nichtkovalente Wechselwirkungen unter Beteiligung aromatischer Ringe.

C–H/ π -Wechselwirkungen verhalten sich analog zu Edge-to-Face-Wechselwirkungen, mit der Ausnahme, daß hier C–H-Gruppen aliphatischer Verbindungen den Part des „Edge-Aromaten“ einnehmen. Sie sind weitaus schwächer als klassische Wasserstoffbrückenbindungen ($\Delta G^\circ = -2,1$ bis $-6,3$ kJ mol⁻¹).^[7, 8]

Die energetisch günstigsten Kontakte zwischen H-Brücken-Donoren und aromatischen Ringen werden als π -Wasserstoffbrücken bezeichnet; sie sind um einige kJ mol⁻¹ schwächer als klassische H-Brücken. Im Gegensatz zu der bei klassischen Wasserstoffbrücken beobachteten Verlängerung der E–H-Bindung (E = N, P, O, S) beobachtet man in solchen Anordnungen oft eine Kontraktion der E–H-Bindung.^[8, 10]

Kation/ π -Wechselwirkungen beruhen auf einer Wechselwirkung zwischen der positiven Ladung eines Kations und der π -Elektronendichte eines Aromaten. Sie spielen in der Wirt-Gast-Chemie eine wichtige Rolle.^[8]

Die parallele Anordnung ist neben der Edge-to-Face-Anordnung die zweite wichtige Wechselwirkungsgeometrie aromatischer Ringe. Es ist schon lange bekannt, daß zwei aromatische Partner (der eine mit stark elektronenschiebenden, der andere mit stark elektronenziehenden Gruppen) im Festkörper häufig parallele Stapelkomplexe bilden. Die resultierende Struktur wird zu einem großen Anteil durch Molekülorbitalwechselwirkungen bestimmt (Charge-Transfer-Komplex).^[8] Die Tatsache, daß elektronenarme Ringe Stapelwechselwirkungen mit elektronenreichen bevorzugen, ist im Einklang mit dem elektrostatischen Modell von Hunter und Sanders.^[11] Um die Bedeutung des elektrostatischen Terms für die π -Stapelung hervorzuheben und den polaren Charakter der aromatischen Ringe zu betonen, wird auch von polar/ π -Wechselwirkungen gesprochen.

Die Einführung von Heteroatomen in aromatische Ringe führt zu einer signifikanten Änderung der π – π -Wechselwirkungen. Elektrostatische Anziehung zwischen Atomen mit positiver oder negativer Partialladung und die Positionierung der molekularen Dipole werden zu wichtigen Kriterien, um die Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren heterocyclischen π -Systemen zu verstehen. Da anziehende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Atomen mit entgegengesetzten Partialladungen häufig die Abstoßung zwischen gefüllten π -Elektronenschalen aufheben, treten π – π -Stapelwechselwirkungen vermehrt bei heterocyclischen π -Systemen auf.^[8] π -stacking unter Beteiligung von Heteroaromaten wird ein im Folgenden immer wieder auftretendes Strukturmotiv sein.

2.3.3 Festkörperstruktur von **2b**

Die Festkörperstruktur des Pyridinaddukts **2b** wurde in der Dissertation von *N. Lenze* diskutiert.^[3b] Die Strukturdiskussion beschränkte sich jedoch auf die molekulare Einheit dieses Moleküls. Betrachtet man die gesamte Struktur, so erkennt man, daß es sich bei **2b** um eine polymere Verbindung handelt, die aus $[2 \cdot 2$ (Pyridin)]-Einheiten aufgebaut ist (Abbildung 2.12). Jeder Polymerstrang wird von sechs anderen Strängen umgeben und ist parallel zur kristallographischen *a-c*-Diagonale ausgerichtet. Die molekularen Einheiten werden über π -stacking-Wechselwirkungen zwischen den Pyridinmolekülen miteinander verknüpft. Der Abstand zwischen den aromatischen Ringen beträgt 3.52 Å. Dies ist typisch für schwache Wechselwirkungen. Die Festkörperstruktur von unkoordiniertem Pyridin zeigt keine π -stacking-Wechselwirkungen.^[12]

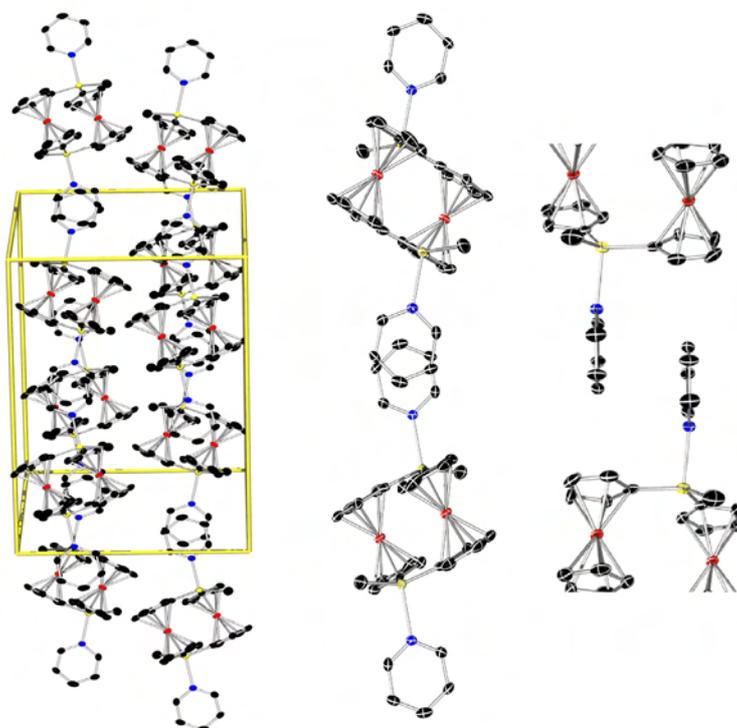


Abb. 2.12: Festkörperstruktur von **2b**. Auf der rechten Seite sind zwei Ansichten der π -stacking-Wechselwirkungen dargestellt.

2.3.4 Darstellung und Struktur von Koordinationsverbindungen des Typs $[2 \cdot 2 D]$ (**2d,e**)

Im Folgenden werden die Koordinationsverbindungen $[2 \cdot 2 D]$ ($D = \text{Pyrimidin, Chinoxalin}$) **2d, e** beschrieben. Diese können mit zwei unterschiedlichen Methoden dargestellt werden. Die erste geht von Verbindung **2a** aus. Nach Zugabe eines aromatischen Stickstoff-Donors erfolgt eine Substitution der Ether-Donoren an **2a** (Abbildung 2.13). Die luftempfindlichen Verbindungen **2d** und **2e** kristallisieren als Feststoffe aus. Es gelingt auf diesem Weg jedoch nicht, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Umkristallisieren von **2d** und **2e** erweist sich als unmöglich, da diese Verbindungen thermolabil sind. Erhitzt man sie auf 80°C , so führt dies zur Bildung des Donor-stabilisierten, dreikernigen Ferrocenophans $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_3\{\text{Ga}(\text{D})\}_2]$ und des Donor-Addukts von Trimethylgallium. Nach der zweiten Synthesemethode werden **1** und die Donormoleküle mit Toluol versetzt und dann auf 40°C erhitzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Nachdem man diese einige Tage bei Raumtemperatur der Kristallisation überlassen hat, bilden sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Die Kristalle sind in nichtdonierenden Lösungsmitteln unlöslich, ebenso in Diethylether, Pyridin und Pyrimidin. Gegenüber der erstgenannten Methode führt diese zu einer geringeren Ausbeute (Abbildung 2.13).

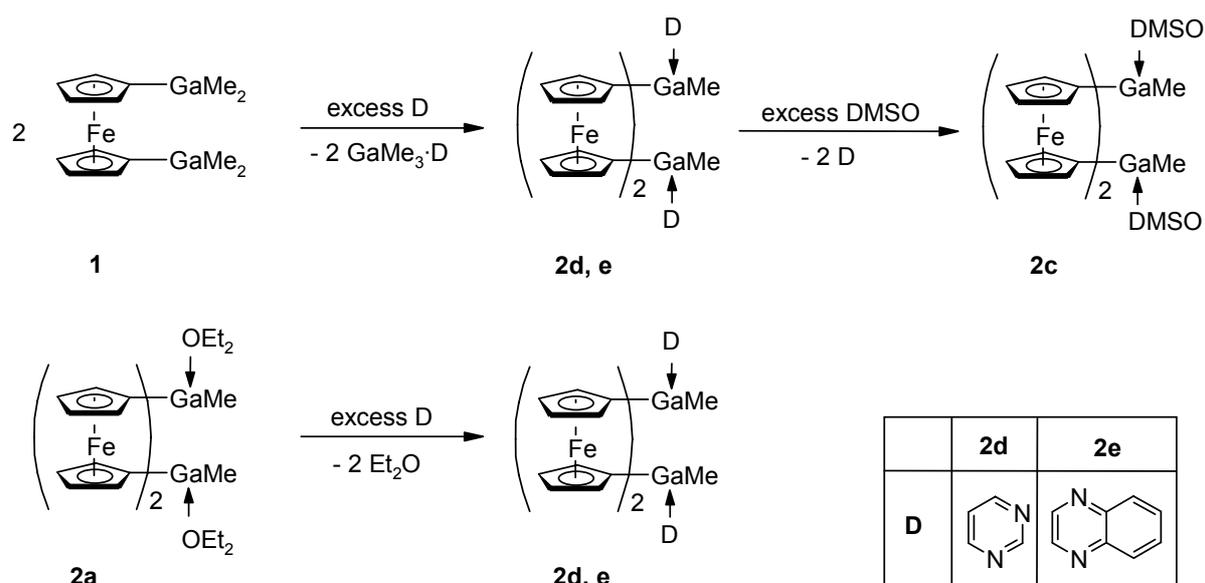


Abb. 2.13: Darstellung von **2d** und **2e**, sowie ihre Reaktion mit DMSO zu **2c**.

Die Verbindungen **2d** und **2e** wurden mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse,

der NMR-Spektroskopie und der Elementaranalyse charakterisiert. Die Löslichkeit von **2c** und **2d** in DMSO beruht auf der Bildung des monomeren DMSO-Addukts **2c** (Abbildung 2.13). Die NMR-Spektren wurden in DMSO- d_6 aufgenommen; folglich zeigen die Spektren Daten für **2c** und die freien Donormoleküle.

Der Pyrimidin-Komplex **2d** kristallisiert als [**2d** · Toluol] in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form gelborangefarbener Kristalle (Abbildung 2.14). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Ein fehlgeordnetes Toluolmolekül ist auf dem Inversionszentrum plaziert. Zwei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten werden über zwei GaMe-Gruppen verbrückt und bilden so ein [1.1]Ferroceno-

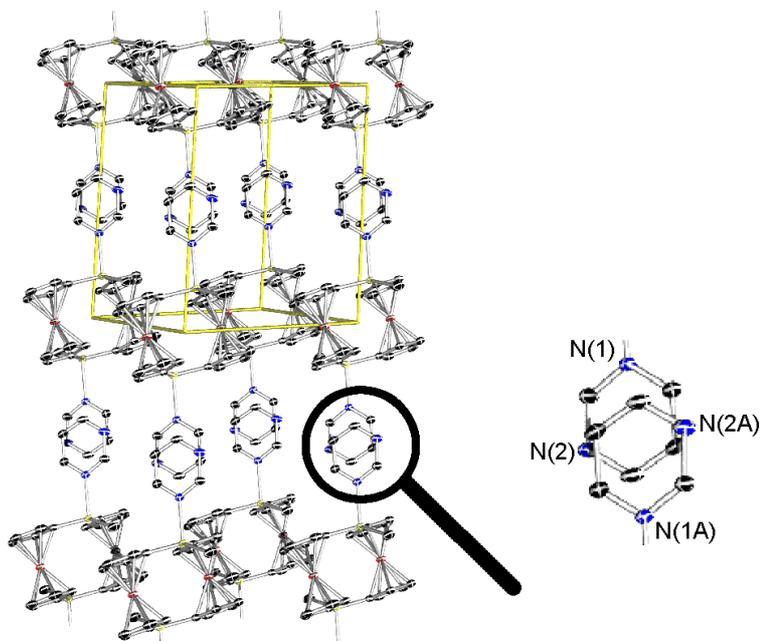


Abb. 2.14: Festkörperstruktur von [**2d** · Toluol] (die fehlgeordneten Toluolmoleküle sind nicht abgebildet).

phan, welches in *anti*-Konformation vorliegt. Die wichtigsten Strukturparameter von Ferrocenophanen werden durch den Rotations- (α), Tilt- (β), Neigungs- (γ) und Brückenwinkel (δ) angegeben. Die Definition der ersten drei Winkel findet sich in Kapitel 1 dieser Arbeit. Beim Brückenwinkel δ handelt es sich um den Winkel zwischen den beiden Ga–C_{Cp}-Bindungen. In Verbindung **2d** betragen diese Winkel $\alpha = 9^\circ$, $\beta = 3^\circ$, $\gamma = -2^\circ$ und $\delta = 115.92(9)^\circ$. Der nichtbindende Ga–Ga-Abstand beträgt 4.63 Å und der nichtbindende Fe–Fe-Abstand 5.46 Å. Die Galliumatome besitzen eine schwach verzerrte, trigonal pyramidale Koordinationsgeometrie (C–Ga–C-Winkelsumme = 353°). Angesichts der geringen Abweichung von der Planarität sind die Methylgruppen nur geringfügig aus der Ebene der GaCp₂-Einheit heraus zu den Eisenatomen abgewinkelt. Der Neigungswinkel von $\gamma = -2^\circ$ weist auf sehr schwache Fe–Ga-Wechselwirkungen hin (mehr über Fe–Ga-Wechselwirkungen findet sich in Kapitel 1 dieser Arbeit). Die Ga–C_{Me}-Bindungslänge (1.976(2) Å) ist typisch für

Galliumorganyle und die Ga–N-Bindungslänge (2.1508(16) Å) ist typisch für Donor–Akzeptor-Addukte, die aus einem sp²-Stickstoff-Donor und einem dreifach koordiniertem Galliumakzeptor bestehen.^[13] Alle strukturellen Parameter der molekularen [2d · Toluol]-Einheit ähneln denen der Verbindungen 2a und 2b. Die molekularen Einheiten von [2d · Toluol] bilden in ähnlicher Weise wie 2b Polymerstränge über π -stacking-Wechselwirkungen. Diese sind parallel zur kristallographischen c-Achse angeordnet. Man beobachtet einen Abstand von 3.53 Å zwischen den Pyrimidinebenen. Bezüglich der Position der Stickstoffatome fällt auf, daß sie mit dem größtmöglichen Abstand angeordnet sind. In der Festkörperstruktur von unkoordiniertem Pyrimidin sind die Stickstoffatome übereinandergestapelt. Der Abstand zwischen den Pyrimidinebenen beträgt hier 3.81 Å.^[14] Folglich sind die π -stacking-Wechselwirkungen in der polymeren Koordinationsverbindung [2d · Toluol] stärker als jene in unkoordiniertem Pyrimidin. Man könnte erwarten, daß 2 mit Pyrimidin unter Bildung eines Koordinationspolymers [2 · Pyrimidin] reagiert, in dem beide Stickstoffatome als Donoren fungieren. Statt dessen wird jedoch die Bildung von [2d · Toluol] beobachtet. Selbst eine Reaktion in einer 1:1 Stöchiometrie führt nicht zur Bildung von [2 · Pyrimidin].

Tab. 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [2d · Toluol].

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.970(2)	C(1)–Ga(1)–C(6A) (δ)	115.92(9)
Ga(1)–C(6A)	1.961(2)	C(1)–Ga(1)–C(11)	119.42(11)
Ga(1)–C(11)	1.976(2)	C(6A)–Ga(1)–C(11)	117.69(11)
Ga(1)–N	2.1508(16)	N–Ga(1)–C(1)	97.10(7)
Ga(1)–Fe(1)	3.57	N–Ga(1)–C(6A)	97.88(7)
Ga(1)–Fe(1A)	3.61	N–Ga(1)–C(11)	101.49(8)
Ga–Ga	4.63	Σ C–Ga–C	353
Fe–Fe	5.48	α	9
D–D	3.53	β	1
		γ	2

Der Chinoxalin-Komplex **2e** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form dunkelroter Kristalle (Abbildung 2.15). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Die strukturellen Parameter seiner molekularen Einheit ähneln denen der molekularen [**2** · 2 Pyrimidin]-Einheit. An der Orientierung der Chinoxalinliganden kann man erkennen, daß der annelierte Benzolring des Chinoxalinmoleküls vom Ferrocenophangerüst weggerichtet ist. Die Struktur von **2e** besteht aus Polymersträngen, welchen denen in den Verbindungen **2b** und [**2d** · Toluol] ähneln. Sie sind parallel zur kristallographischen *b-c*-Diagonale angeordnet.

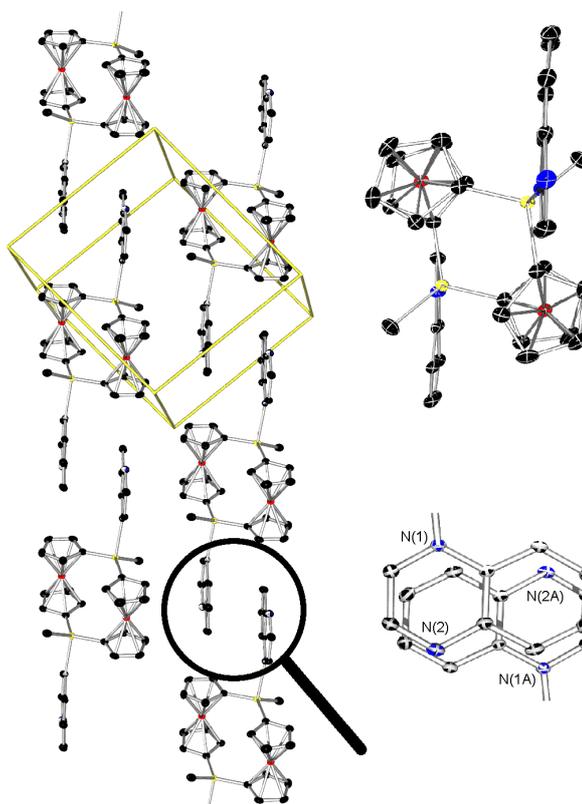


Abb. 2.15: Festkörperstruktur von **2e**. In der rechten oberen Ecke ist die Ansicht einer molekularen Einheit entlang der *b-c*-Diagonale dargestellt.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **2e**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.9630(19)	C(1)–Ga(1)–C(6A) (δ)	116.96(8)
Ga(1)–C(6A)	1.965(2)	C(1)–Ga(1)–C(11)	115.39(9)
Ga(1)–C(11)	1.978(2)	C(6A)–Ga(1)–C(11)	120.44(9)
Ga(1)–N	2.2192(16)	N–Ga(1)–C(1)	95.49(7)
Ga(1)–Fe(1)	3.63	N–Ga(1)–C(6A)	97.20(7)
Ga(1)–Fe(1A)	3.59	N–Ga(1)–C(11)	104.17(8)
Ga–Ga	4.73	α	10
Fe–Fe	5.45	β	2
D–D	3.46	γ	0
		Σ C–Ga–C	353

Der Abstand zwischen den aromatischen Ringsystemen beträgt 3.46 Å und ist damit kürzer als in den Verbindungen **2b** und [**2d** · Toluol]. In der Festkörperstruktur von unkoordiniertem Chinoxalin findet man π -stacking-Wechselwirkungen, wobei die stickstoffenthaltenden Ringe übereinander angeordnet sind, wohingegen die Ringe in

2e um 180° gegeneinander verdreht sind. Dies führt dazu, daß die Ferrocenophan-einheiten im Vergleich zur Anordnung in Verbindung [**2d** · Toluol] gegeneinander versetzt sind. Der Abstand zwischen den aromatischen Ringsystemen in unkoordiniertem Chinoxalin beträgt 3.90° \AA , was auf schwächere Wechselwirkungen als in **2e** hinweist.^[15] Genauso wie bei der Verwendung von Pyrimidin als Donor könnte man vermuten, daß beide Stickstoffatome des Chinoxalins als Donoren reagieren, was zur Bildung des Koordinationspolymers [**2** · Chinoxalin] führen würde. Stattdessen erhält man **2e**, selbst wenn die Umsetzung in einer 1:1 Stöchiometrie erfolgt.

2.3.5 Darstellung und Struktur von Koordinationsverbindungen des Typs [**2** · D] (**2f, g**)

Koordinationsverbindungen des Typs [**2** · D] können mittels der beiden Methoden dargestellt werden, die für die Synthese von **2d** und **2e** beschrieben wurden (Abbildung 2.16). Die Addukte von **2** mit Pyrazin (**2f**) und Dioxan (**2g**) sind bei Raumtemperatur in nichtdonierenden Solventien unlöslich. Sie wurden mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und einer Elementaranalyse charakterisiert. NMR-Spektren in Lösung konnten nicht aufgenommen werden, da diese Verbindungen bei Raumtemperatur selbst in Donorsolventien nicht löslich sind. Erhitzt man sie, so führt dies zur Bildung des entsprechenden Donor-stabilisierten dreikernigen Ferrocenophans $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_3\{\text{Ga}(\text{D})\}_2]$ und des Donoraddukts von Trimethylgallium.

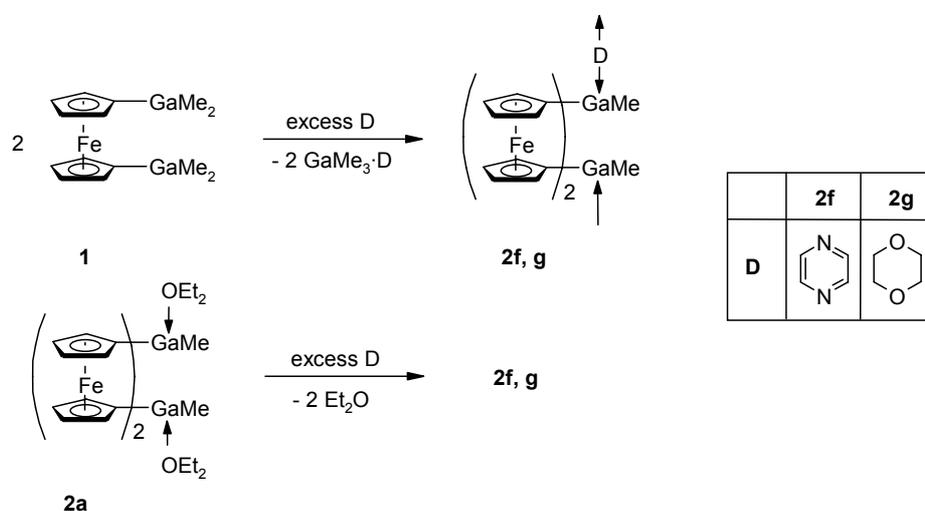


Abb. 2.16: Darstellung von **2f** und **2g**.

Der Pyrazinkomplex **2f** kristallisiert als $[\mathbf{2f} \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 1.5 \text{ Toluol}]$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form dunkelroter Kristalle (Abbildung 2.17). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für $[\mathbf{2f} \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 1.5 \text{ Toluol}]$ sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Im Einkristall finden sich fehlgeordnete Pyrazin- und Toluolmoleküle. Diese Verbindung besteht aus Polymersträngen, welche parallel zur kristallographischen *a-b-c*-Diagonalen angeordnet sind. Die Ferrocenophanmoleküle bilden Schichten, in denen alle Einheiten von **2** parallel zu den entsprechenden Einheiten der benachbarten Stränge plaziert sind. Der kürzeste intramolekulare Fe–Fe-Abstand beträgt 5.45 Å und der kürzeste intermolekulare Fe–Fe-Abstand beträgt 5.61 Å. Diese Schichten wechseln sich mit Schichten der Pyrazin-Donoren ab, welche Toluol- und unkoordinierte Pyrazinmoleküle enthalten. Die Pyrazinringe sind nicht koplanar angeordnet, so daß keine π -stacking-Wechselwirkungen zwischen diesen auftreten können.

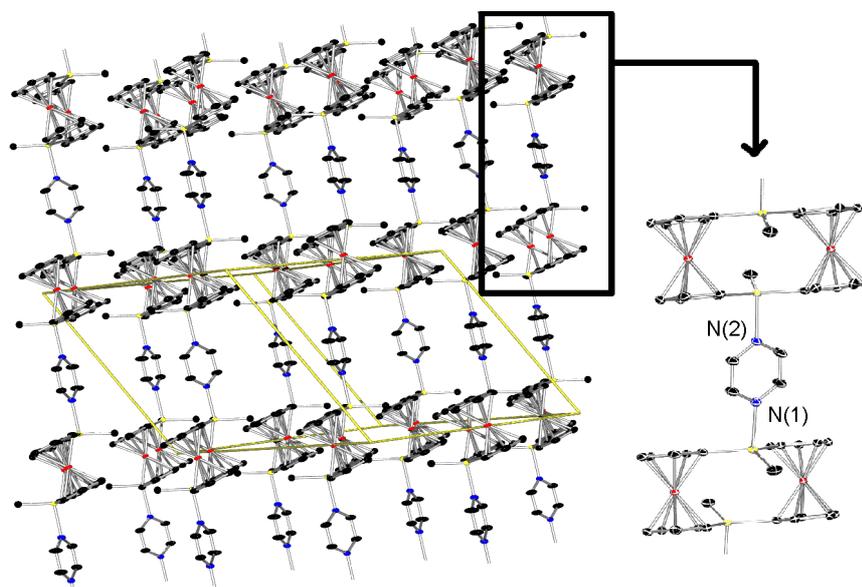
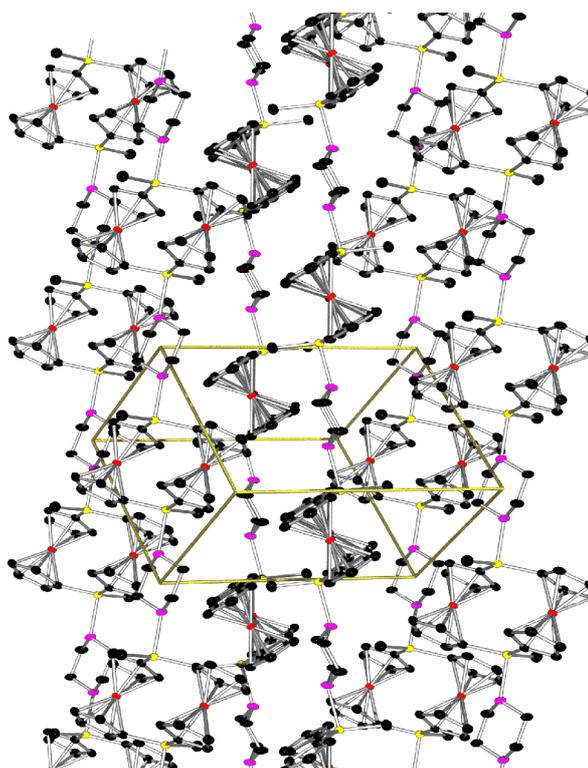


Abb. 2.17: Festkörperstruktur von $[\mathbf{2f} \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 1.5 \text{ Toluol}]$ (die fehlgeordneten Pyrazin- und Toluolmoleküle sind nicht abgebildet).

Tab. 2.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [2f · 1.5 Pyrazin · 1.5 Toluol].

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.9605(17)	C(1)–Ga(1)–C(6A) (δ)	116.10(7)
Ga(1)–C(6A)	1.9656(17)	C(1)–Ga(1)–C(11)	116.69(8)
Ga(1)–C(11)	1.9775(19)	C(6A)–Ga(1)–C(11)	121.03(8)
Ga(1)–N	2.1854(14)	N–Ga(1)–C(1)	98.80(6)
Ga(1)–Fe(1)	3.61	N–Ga(1)–C(6A)	96.54(6)
Ga(1)–Fe(1A)	3.54	N–Ga(1)–C(11)	99.62(7)
Ga–Ga	4.64	Σ C–Ga–C	354
Fe–Fe	5.45	α	9
		β	1
		γ	- 3

Der Dioxan-Komplex **2g** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 2.18). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **2g** sind in Tabelle 2.4 aufgelistet. Die Ga–O-Bindungslänge (2.2000(17) Å) ist geringfügig länger als jene in Verbindung **2a** (2.153(2) Å). Die Dioxan-Donoren sind in Sesselkonformation fixiert. Betrachtet man den Neigungswinkel ($\gamma = -5^\circ$), so fällt auf, daß dieser dem Neigungswinkel im donorfreien Ferrocenophan **2** entspricht. Die Verbindung **2g** besteht ebenso wie [2f · 1.5 Pyrazin · 1.5 Toluol] aus Polymersträngen. Diese sind parallel zur kristallographischen *a*-*c*-Diagonale angeordnet.

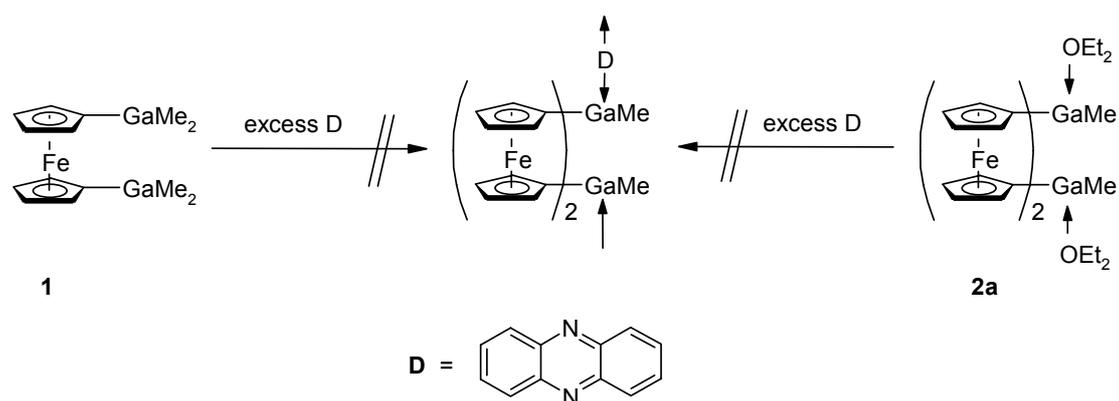
**Abb. 2.18:** Festkörperstruktur von **2g**.

Tab. 2.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **2g**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.955(2)	C(1)–Ga(1)–C(6A) (δ)	117.81(11)
Ga(1)–C(6A)	1.961(3)	C(1)–Ga(1)–C(11)	117.31(11)
Ga(1)–C(11)	1.986(3)	C(6A)–Ga(1)–C(11)	120.73(11)
Ga(1)–O	2.2000(17)	O–Ga(1)–C(1)	97.31(8)
Ga(1)–Fe(1)	3.46	O–Ga(1)–C(6A)	96.31(8)
Ga(1)–Fe(1A)	3.60	O–Ga(1)–C(11)	96.78(10)
Ga–Ga	4.48	Σ C–Ga–C	356
Fe–Fe	5.45	α	11
		β	3
		γ	- 5

2.3.6 Reaktion von **2** mit Phenazin

Die Reaktion von **1** mit Phenazin führt selbst nach längerem Erhitzen nicht zur Bildung von [**2** · 2 Phenazin]. Statt dessen bildet sich das Koordinationspolymer [**1** · Phenazin] **1c** in Form grüner Kristalle (siehe Kapitel 1). Angesichts dieser Beobachtung überrascht es nicht, daß **2a** ebenfalls nicht mit Phenazin reagiert (Abbildung 2.19).

**Abb. 2.19:** Versuche zur Darstellung von [**2** · 2 Phenazin].

2.3.7 Elektrochemie von **2b** und Leitfähigkeitsmessungen an **2f**

Ein Cyclovoltammogramm und ein Square-Wave-Voltammogramm von **2b** wurden im Lösungsmittel Pyridin mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAPF) als Leitsalz aufgenommen (Abbildung 2.20).^[16] Die Oxidationspotentiale von **2b** in Pyridin betragen $E_{1/2}(1) = -314$ mV und $E_{1/2}(2) = -114$ mV. Die Peak-Separation im Cyclovoltammogramm beträgt $\Delta E_p = 90$ mV, und die Halbwertsbreite im Square-Wave-Voltammogramm beträgt $\omega_{1/2} = 128$ mV. Die Tatsache, daß I_{ka} und I_{an} im Cyclovoltammogramm ausgeglichen sind, wie auch der Vergleich von ΔE_p und $\omega_{1/2}$ mit Referenzsubstanzen in Pyridin weisen auf einen reversiblen Oxidationsprozeß hin. Der Unterschied in den Oxidationspotentialen ($\Delta E_{1/2} = 200$ mV) weist auf eine geringe Elektronendelokalisation in den kationischen Spezies hin. Es handelt sich gemäß der Robin-Day-Klassifikation vermutlich um Klasse II-Komplexe. In Abbildung 2.21 werden die ersten Oxidationspotentiale von Ferrocen und Decamethylferrocen mit denen verschiedener Bor- und Galliumsubstituierter Ferrocene verglichen. Das geringste Oxidationspotential beobachtet man bei Decamethylferrocen.

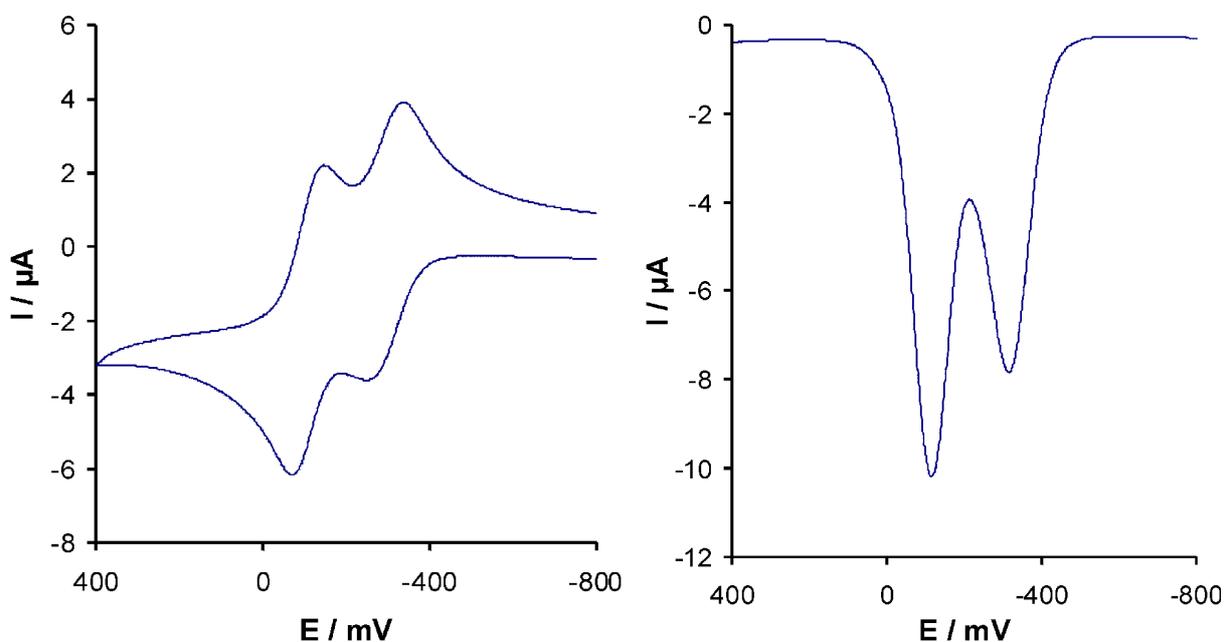


Abb. 2.20: Cyclovoltammogramm und Square-Wave-Voltammogramm von **2b**.

Verbindung					
		1·Py		2b	
Substituenten	10 Me	2 BMe ₂ ·Py	2 GaMe ₂ ·Py	[GaMe(Py)H ₄ C ₅] ₂ Fe	
E _{1/2}	- 524 mV	< - 510 mV	< - 370 mV	< - 314 mV	< 0 mV

Abb. 2.21: Oxidationspotentiale einiger substituierter Ferrocene.

Einkristalle der Komplexe **2b** und **2c-g** sind spröde, weshalb eine Kontaktierung mit Elektroden nicht gelingt. Die Durchführung von Festkörper-Cyclovoltammetrie oder Festkörper-Square-Wave-Voltammetrie, um den Einfluß von Wechselwirkungen der molekularen Einheiten auf das Oxidationspotential zu untersuchen, ist deshalb nicht möglich. Weiterhin gelingt eine Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit entlang der Polymerstränge dieser Verbindungen mit klassischen Methoden (beispielsweise Vierelektrodenmessung) nicht. Spezielle Leitfähigkeitsexperimente wurden exemplarisch an Einkristallen von [**2f** · 1.5 Pyrazin · 1.5 Toluol] durchgeführt. Versuche, diese Verbindung in unterschiedliche



Abb. 2.22: Ein Einkristall von [**2f** · 1.5 Pyrazin · 1.5 Toluol] zwischen zwei Platinelektroden

leitfähige Matrizen einkristallisieren zu lassen, scheiterten. Es ist jedoch möglich, [**2f** · 1.5 Pyrazin · 1.5 Toluol] im elektrischen Feld ($U = 300 \text{ V}$) zwischen zwei Platinelektroden zu kristallisieren (Abbildung 2.22). Eine Leitfähigkeitsmessung zeigt, daß der Einkristall die Eigenschaften eines elektrischen Isolators besitzt. Um sicherzustellen, daß dieser Befund nicht auf Oberflächeneffekten oder einer falschen Orientierung des Kristalls beruht, wurde eine kontaktfreie Leitfähigkeitsmessung durchgeführt. Die verwendete Methode soll zunächst in einem kurzen Exkurs beschrieben werden.

Exkurs: Kontaktfreie Leitfähigkeitsbestimmung

Bestimmt man die Spannung zwischen einer statischen und einer beweglichen Elektrode (Meßelektrode), welche in ein schwach leitendes Medium (z.B. Acetonitril) eintauchen, so erwartet man einen linearen Zusammenhang zwischen der Strecke s , um die sich die bewegliche Elektrode fortbewegt, und der gemessenen Spannung U , welche zwischen der Meßelektrode und einer Referenzelektrode abfällt.

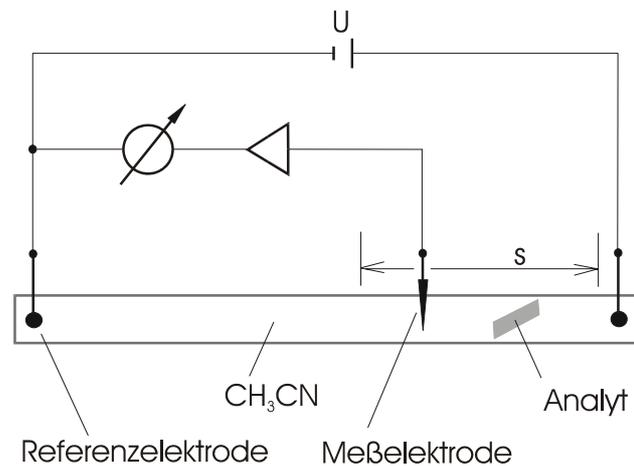


Abb. 2.23: Apparativer Aufbau einer kontaktfreien Leitfähigkeitsmessung

Eine kontaktfreie Leitfähigkeitsbestimmung an einem Einkristall ist möglich, indem dieser in das schwach leitende Medium eingebracht wird (Abbildung 2.23). Handelt es sich beim Analyten um einen besseren Leiter als das umgebende Medium, so beobachtet man, wenn die Elektrode den Kristall passiert, eine geringere Steigung der s - U -Kurve. Im Fall eines idealen Leiters (Supraleiter) ist ein waagerechter Verlauf der s - U -Kurve zu erwarten. Besitzt der Analyt jedoch eine geringere spezifische Leitfähigkeit als das umgebende Medium, so führt dies zu einer größeren Steigung der s - U -Kurve. In Abbildung 2.24 sind die Ergebnisse einer qualitativen Leitfähigkeitsmessung an Kupfer (Leiter) und SiO_2 (Isolator) dargestellt. Es wurde jeweils ein ganzer Meßzyklus (Strecke s hin und zurück) aufgenommen.

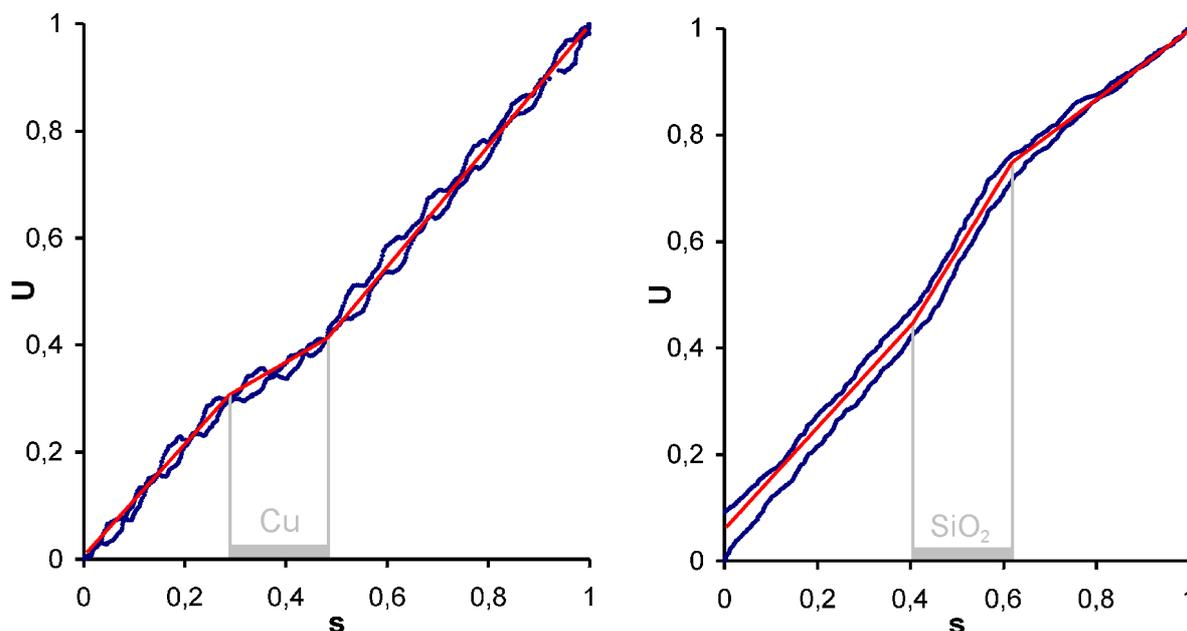


Abb. 2.24: s-U-Diagramm der kontaktfreien Leitfähigkeitsbestimmung von Kupfer (links) und SiO_2 (rechts) in Acetonitril (s und U sind auf 1 normiert).

Die kontaktfreie Leitfähigkeitsmessung an $[\mathbf{2f} \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 1.5 \text{ Toluol}]$ wurde mit Hilfe der oben beschriebenen Methode in Acetonitril durchgeführt. In einem separaten Experiment wurde sichergestellt, daß $[\mathbf{2f} \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 1.5 \text{ Toluol}]$ bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehreren Stunden nicht mit Acetonitril unter Donoraustausch reagiert (die Leitfähigkeitsmessung dauert ca. 10 sec). Um Meßfehler durch Verdunstung des Acetonitrils zu vermeiden, wurden alle Messungen bei einer Umgebungstemperatur von 4°C durchgeführt. Jeder Einkristall wurde in mehreren Orientierungen auf seine Leitfähigkeit untersucht. Unabhängig von der Ausrichtung des Kristalls beobachtet man

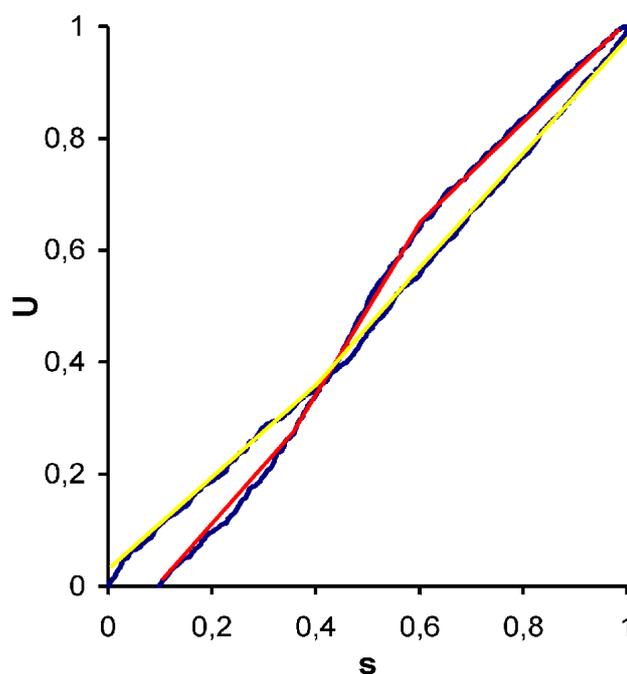


Abb. 2.25: s-U-Kurve einer kontaktfreien Leitfähigkeitsmessung an einem Einkristall von $[\mathbf{2f} \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 1.5 \text{ Toluol}]$

stets die in Abbildung 2.25 dargestellte s-U-Kurve. Aus dem Kurvenverlauf läßt sich schließen, daß $[2f \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 1.5 \text{ Toluol}]$ in allen Ausrichtungen (und damit auch entlang der Polymerstränge) ein schlechterer Leiter als Acetonitril ist. Es handelt sich bei dieser Verbindung somit um einen elektrischen Isolator. Die s-U-Kurve zeigt eine Hysterese. Diese weist darauf hin, daß $[2f \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 1.5 \text{ Toluol}]$ in der Lage ist, elektrische Ladungen zu speichern. Die Verbindung wird beim ersten Passieren der Elektrode aufgeladen und beim zweiten Passieren entladen. Diese Beobachtung entspricht der Erwartung, da bereits die elektrochemische Untersuchung von **2b** gezeigt hat, daß Donor-Addukte von **2** reversibel oxidiert werden können.

2.3.8 UV-Vis-Spektroskopie von **2**, **2b** und **2d-g**

Die UV/Vis-spektroskopischen Daten der Verbindungen **2**, **2b** und **2d-g** im Festkörper sind in Tabelle 2.5 zusammengefaßt. Die vier Verbindungen **2**, **2b**, **2d** und **2g** sind alle gelborangefarben ($\lambda_{\text{max}} = 464 - 482 \text{ nm}$); nur geringe Unterschiede können in den Spektren beobachtet werden. Die Verbindungen **2e** ($\lambda_{\text{max}} = 549 \text{ nm}$) und **2f** ($\lambda_{\text{max}} = 518 \text{ nm}$) zeigen eine intensive, dunkelrote Farbe, und Einkristalle dieser Verbindungen sind nahezu schwarz. Die beobachteten Absorptionen können weitgehend auf Übergänge innerhalb der molekularen Einheiten zurückgeführt werden.

Man kann vermuten, daß in den Verbindungen **2e** und **2f** eine Elektronendelokalisation entlang der Polymerstränge stattfindet, aber diese Annahme wird durch Bandstrukturrechnungen widerlegt. In Abbildung 2.26 ist exemplarisch das Bandstrukturdiagramm von **2f** wiedergegeben. Keiner der möglichen Energieübergänge kann auf einen Elektronentransfer zwischen unterschiedlichen

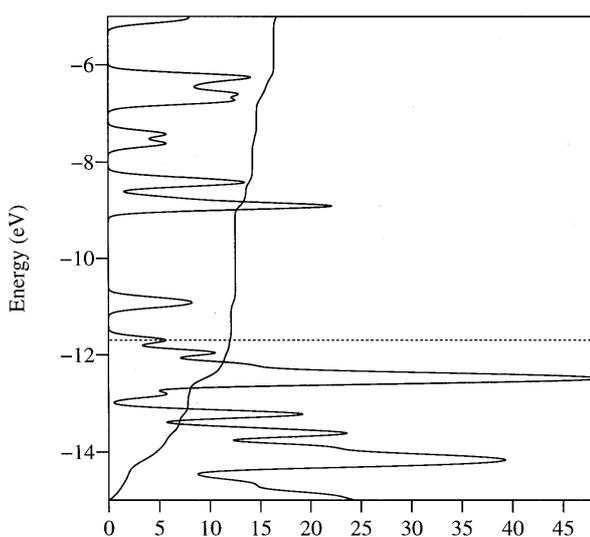


Abb. 2.26: Bandstrukturdiagramm von **2f** (DOS-E-Diagramm).

Ferrocenophanmolekülen innerhalb eines Polymerstrangs zurückgeführt werden. Die Energiebandlücke von 0.4 eV zwischen Fermi-Niveau (Valenzband) und Leitungsband erklärt den oben beschriebenen Befund, daß Einkristalle von $[2f \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 1.5 \text{ Toluol}]$ Isolatoreigenschaften besitzen.

Tab. 2.5: UV/Vis-spektroskopische Daten von **2**, **2b** und **2d-g**.

Verbindung	2	2b	2d	2e	2f	2g	Ferrocen
Donor		Pyridin	Pyrimidin	Chinoxalin	Pyrazin	Dioxan	
λ_{max} [nm]	466	482	464	549	518	469	469

2.3.9 Massenspektrometrische Untersuchung von **2**, **2b** und **2d-g**

Im Massenspektrum von **2** kann der Peak für das Molekülion 2^+ nicht beobachtet werden. Interessanterweise findet man stattdessen das Molekülion des Kondensationsproduktes $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_3\text{Ga}_2]^+$ 3^+ . In gleicher Weise beobachtet man in den Massenspektren der Verbindungen **2b** und **2d-g** keine Peaks für die Molekülionen $[2 \cdot 2 \text{ D}]^+$, $[2 \cdot \text{D}]^+$ oder 2^+ . Erneut findet man das Molekülion des Kondensationsproduktes 3^+ . Demnach laufen Kondensationsreaktionen unter massenspektrometrischen Bedingungen offenbar sehr leicht ab. Ein vergleichbares Verhalten wird für Verbindung **1** beobachtet: Man findet im Massenspektrum dieser Verbindung den 3^+ -Peak, nicht aber den 1^+ -Peak.

2.3.10 Reversibilität der Ferrocenophansynthese

Das Ferrocenophan **2** kann quantitativ durch Eliminierung von Trimethylgallium aus Verbindung **1** dargestellt werden. In analoger Weise können die Addukte von **2** aus **1** und dem entsprechenden Donor dargestellt werden. In separaten Experimenten kann gezeigt werden, daß auch die Rückreaktion möglich ist. Dabei reagiert **2** mit einem Überschuß Trimethylgallium bei 100°C in einem verschlossenen Gefäß unter quantitativer Bildung von **1**. In gleicher Weise reagieren die Verbindungen **2a**, **b**, **d-g**

mit einem Überschuß Trimethylgallium zu **1** und dem entsprechenden Donor-Addukt von Trimethylgallium. Die Reversibilität der Darstellung von **2** ist in Abbildung 2.27 dargestellt.

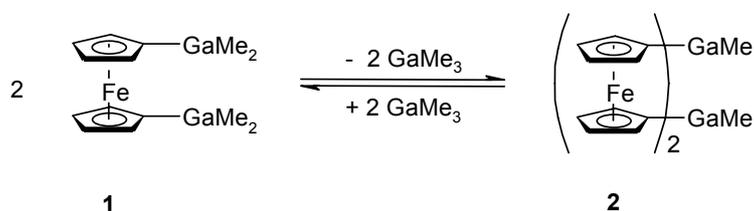


Abb. 2.27: Reversibilität der Ferrocenophansynthese.

2.3.11 Fazit

Es wurde ein neuer Weg entdeckt, das galliumverbrückte Ferrocenophan **2** darzustellen. Die Synthesestrategie beruht auf schwachen Ferrocenyl–Gallium- und Methyl–Gallium-Bindungen, so daß Substituentenaustauschreaktionen leicht stattfinden können. Vorsichtiges Erwärmen von **1** führt zur Bildung von **2**. Donor-Addukte von **2** können unter vergleichbaren Bedingungen dargestellt werden. Interessanterweise kann **2** in Gegenwart von Trimethylgallium zurück in **1** überführt werden. Das in Abbildung 2.27 beschriebene Gleichgewicht zeichnet sich durch geringe Enthalpiedifferenzen aus; die Anzahl der Ga–C-Bindungen ist auf beiden Seiten identisch, und Gallium–Ferrocenyl- und Gallium–Methyl-Bindungen haben eine vergleichbare Stärke.

Die Labilität der Ga–C-Bindungen in Edukten und Produkten beruht auf der leichten Ausbildung eines dimeren Übergangszustandes. Die koordinative Ungesättigkeit der Galliumatome erlaubt die Bildung von Elektronenmangelbindungen in dimeren Einheiten. In der Struktur des Grundzustandes von **1** findet man schwach gebundene Dimere mit GaMe₂-Gruppen in verbrückender Position (siehe Kapitel 1). In der Struktur des Übergangszustandes, welche für die Austauschreaktionen notwendig ist, müssen auch Ferrocenylgruppen in verbrückender Position vorliegen.

Für die Umwandlung von **1** in **2** sind hochgradig stereo- und regioselektive Reaktionen notwendig. Die in Abbildung 2.27 beschriebene Reversibilität erlaubt die Korrektur von Fehlern, welche die Spezifität der Austauschreaktionen betreffen. Generell ist

Reversibilität eine Voraussetzung für Reaktionen, die unter dem Konzept der „Dynamischen Kovalenten Chemie“ ablaufen.^[17]

Es können mehrere stabartige Polymere dargestellt werden, welche das Digalla[1.1]ferrocenophan **2** als molekularen Baustein beinhalten. Diese Polymere werden unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktanden gebildet. Es werden zwei Bindungssituationen für die verwendeten zweizähligen Ligandeneinheiten beobachtet:

- Bifunktionelle Donoren wie Pyrazin und Dioxan fungieren wie erwartet als zweizählige Liganden (Bildung von **2f** und **2g**).
- Zweizählige Ligandenpaare werden aus einzähligen (Pyridin) oder zweizähligen (Pyrimidin, Chinoxalin) Donoren mit Hilfe von π -stacking-Wechselwirkungen gebildet (Bildung von **2b**, **2d** und **2e**).

Das Koordinationsverhalten der Donoren in den Verbindungen **2b** und **2d-g** wird in Abbildung 2.28 aufgezeigt. Sterische Gründe könnten verhindern, daß Pyrimidin als zweizähliger Ligand fungiert. Weshalb dies bei Chinoxalin nicht geschieht, ist nicht ersichtlich.

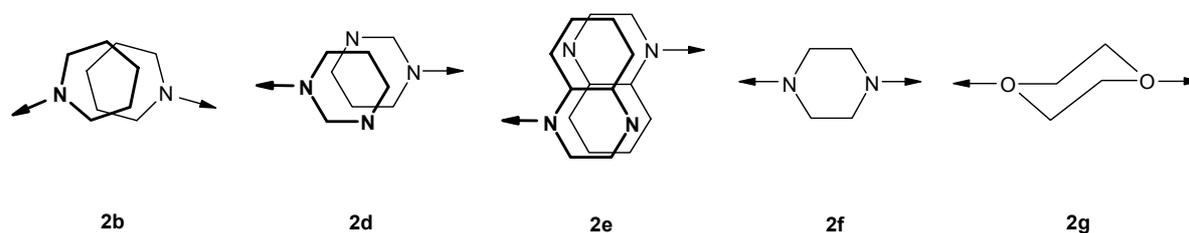


Abb. 2.28: Koordinationsverhalten der Donormoleküle in **2b** und **2d-g**

Es ist interessant, das Koordinationsverhalten von Pyrazin und seinen benzannelierten Derivaten Chinoxalin und Phenazin näher zu betrachten. Es gibt keine sterische Hinderung zwischen Pyrazin und dem Ferrocenophangerüst, welche die freie Rotation um die Ga–N-Bindung und damit die möglichen Konformationen des Komplexes **2f** einschränken würde. Die Chinoxalinmoleküle in Komplex **2e** zeigen hingegen eine spezielle Konformation, in der die benzannelierten Ringe der Liganden von den Cp-Ringen des Ferrocenophangerüsts weggerichtet sind. Diese Beobachtung weist auf sterische Abstoßung als einen strukturbestimmenden Faktor hin. Diese Schlußfolgerung wird durch das Koordinationsverhalten des zweizähligen Donors Phenazin unterstützt. Phenazin reagiert aus sterischen Gründen (*peri*-Wechselwirkungen) nicht mit dem Ferrocenophan **2**. Wie erwartet koordiniert es jedoch an das Gallylferrocen **1**.

2.4 Experimentaltteil

Allgemein

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt; die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet.

Instrumentelle Analytik

UV/Vis-Spektren: Shimadzu UV-3101PC Spektrometer (250 - 800 nm). Die Proben wurden als Bariumsulfatverreibung in Reflexion vermessen.

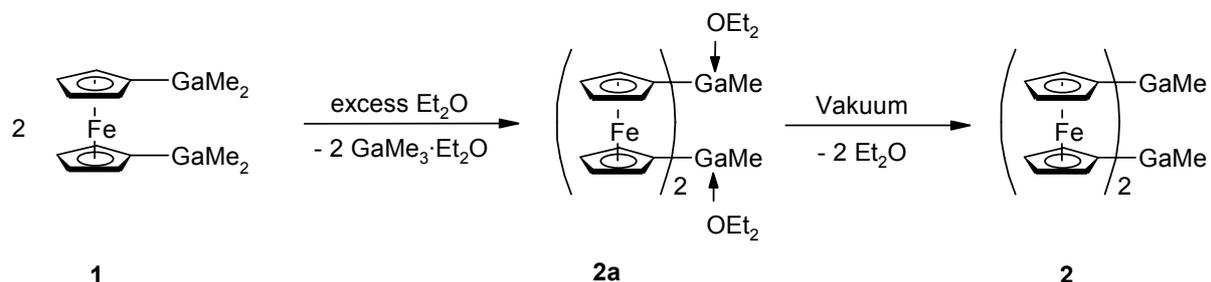
Kernresonanzspektren: Bruker Avance DRX 500. $^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz); DMSO- d_6 : $\delta = 2.49$; Referenzierung auf partiell undeuterierte Solvens-Anteile. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Die Meßtemperatur beträgt 300 K. Heterokernspektren sind protonenbreitband-entkoppelt gemessen.

Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elementaranalysator, Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Röntgenstrukturanalysen: siehe *Anhang*.

Elektrochemie: Die elektrochemischen Experimente wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat (PAR Model 273A) und der entsprechenden Software (Model 270) durchgeführt. Eine Drei-Elektroden-Anordnung wurde verwendet, wobei die Arbeitselektrode aus einer Platin-Scheibe (2 mm Durchmesser), die Gegenelektrode aus einem Platin-Draht und die Pseudo-Referenzelektrode aus einem Silber-Draht bestand. Bei jeweils einer weiteren Messung der ansonsten identischen Probe wurde Ferrocen als interner Standard zugegeben. Als Solvens wurde eine 0.1 M TBAPF (Leitsalz)/Pyridin-Lösung verwendet. Alle angegebenen Potentiale wurden sowohl durch Cyclovoltammetrie (Scan-Rate: 100 mV/s) als auch durch Square-Wave-Voltammetrie (Frequenz: 5 Hz) bestimmt.

Darstellung von 1,12-Dimethyl[1.1]digallaferrocenophan (2)

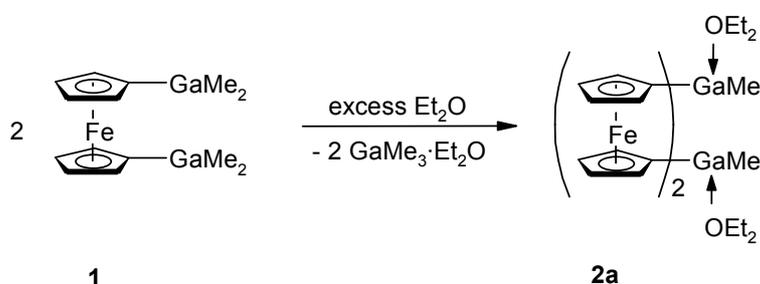


In einem Schlenkkolben (25 mL) werden 300 mg (0.78 mmol) **1** in 1 ml Diethylether und 3 ml Toluol bei Raumtemperatur gelöst. Dann wird das Reaktionsgemisch bei +6°C der Kristallisation überlassen. Nach einem Tag bildet sich ein orangefarbener, kristalliner Feststoff. Die Lösung wird abdekantiert, der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dabei zerfällt er zu einem orangefarbenem Pulver. Ausbeute: 98 mg (0.18 mmol; 46 %). **2** ist extrem luftempfindlich.

UV-Vis: λ [nm] = 258, 466.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = - 0.17 (s, 6 H, CH₃), 4.05 (s, 4 H, Ring C2/5-H oder -C3/4-H), 4.18 (s, 4 H, Ring C2/5-H oder C3/4-H).

C₂₂H₂₂Fe₂Ga₂: 537.54 g mol⁻¹
 ber.: 49.16 C, 4.13 H.
 gef.: 49.04 C, 4.05 H.

Darstellung von 2a^[18]

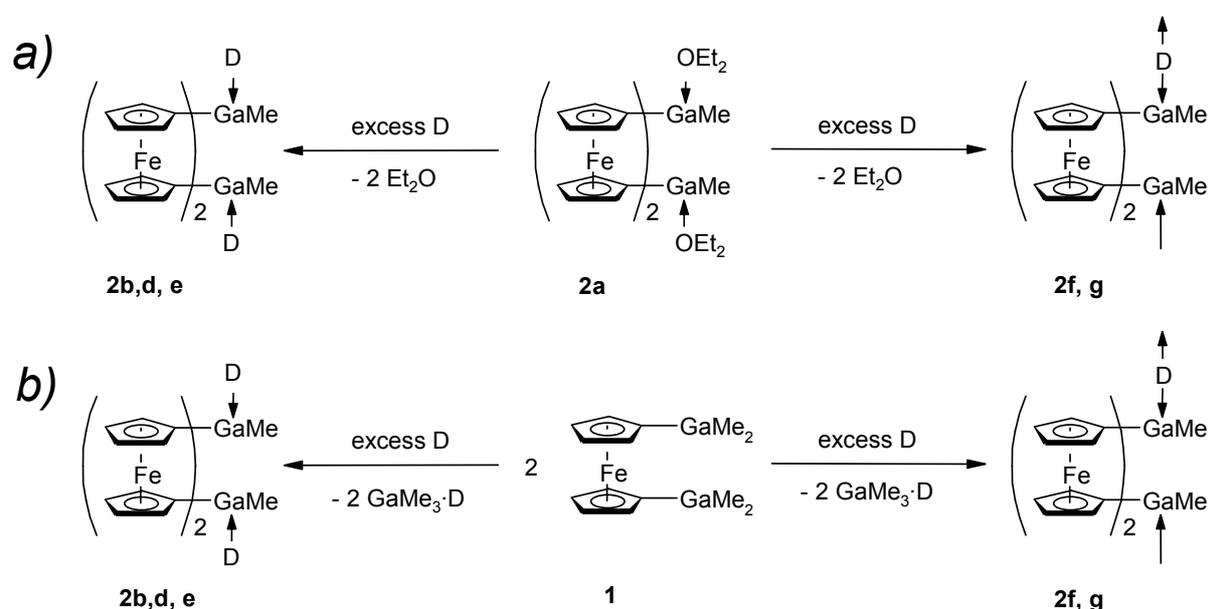
In einem NMR-Rohr werden 35 mg (0.09 mmol) **1** in 0.2 ml Diethylether und 0.7 ml Toluol bei Raumtemperatur gelöst. Dann wird das Reaktionsgemisch bei +6°C der Kristallisation überlassen. Nach einem Tag bildet sich **2a** in Form von orangefarbenen,

für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Kristallen. Diese sind thermolabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur.

$^1\text{H NMR (DMSO-}d_6\text{)}$: $\delta = -0.18$ (s, 6 H, CH_3), 1.08 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 12 H, $\text{Et}_2\text{O CH}_3$), 3.37 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 8 H, $\text{Et}_2\text{O CH}_2$), 4.03 (s, 8 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.17 (s, 8 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2$: 685.80 g mol $^{-1}$

Darstellung von 2b und 2d-g



	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g
D	Et_2O		DMSO				

(a) In einem Schlenkkolben (25 mL) werden 300 mg (0.78 mmol) **1** in 1 ml Diethylether und 3 ml Toluol bei Raumtemperatur gelöst. Es wird eine Lösung des Donors (2 mmol) in 0.5 ml Toluol zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein mikrokristalliner Feststoff. Dieser wird mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Alle Ausbeuten beziehen sich auf diese Methode.

(b) In einem NMR-Rohr werden 35 mg (0.09 mmol) **1** und der Donor (0.05 mmol) unter mildem Erwärmen (maximal 40°C) in 0.7 mL Toluol gelöst. Nach einem Tag bilden sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

2b: Ausbeute: 170 mg (0.24 mmol, 61%).

UV-Vis: λ [nm] = 260, 482.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = - 0.17 (s, 6 H, CH₃), 4.05 (s, 8 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.18 (s, 8 H, ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 7.38 (s, 4 H, Pyridin), 7.78 (s, 2 H, Pyridin), 8.55 (s, 4 H, Pyridin).

Elektrochemie: $E_{1/2(1)}$ = - 314 mV, $E_{1/2(2)}$ = - 114 mV; ΔE_p = 90 mV;
 $\omega_{1/2}$ = 128 mV.^[19]

C₃₂H₃₂Fe₂Ga₂N₂: 695.76 g mol⁻¹
ber.: 55.24 C, 4.64 H, 4.03 N.
gef.: 55.58 C, 4.70 H, 4.09 N.

2d: Aubeute: 176 mg (0.25 mmol, 64%).

UV-Vis: λ [nm] = 259, 464.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = - 0.17 (s, 6 H, CH₃), 4.05 (s, 8 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.18 (s, 8 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 7.54 (s, 2 H, Pyrimidin), 8.82 (s, 4 H, Pyrimidin), 9.20 (s, 2 H, Pyrimidin).

C₃₀H₃₀Fe₂Ga₂N₄: 697.73 g mol⁻¹
ber.: 51.64 C, 4.33 H, 8.03 N.
gef.: 51.45 C, 4.46 H, 8.06 N.^[20]

2e: Ausbeute: 207 mg (0.26 mmol, 67%).

UV-Vis: λ [nm] = 256, 549.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = - 0.18 (s, 6 H, CH₃), 4.04 (s, 8 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.17 (s, 8 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 7.87 (dd, ⁴J = 3.1 Hz, ³J = 6.1 Hz, 4 H, Chinoxalin), 8.11 (dd, ⁴J = 3.1 Hz, ³J = 6.1 Hz, 4 H, Chinoxalin), 8.96 (s, 4 H, Chinoxalin).

$C_{38}H_{34}Fe_2Ga_2N_4$	$M = 797.86 \text{ g mol}^{-1}$		
	ber.: 57.21 C;	4.30 H;	7.02 N.
	gef.: 57.05 C;	4.31 H;	6.81 N.

2f: Aubeute: 179 mg (0.29 mmol; 74%).

UV-Vis: λ [nm] = 261, 519.

$C_{26}H_{26}N_2Fe_2Ga_2$	$M = 617.65 \text{ g mol}^{-1}$		
	ber.: 50.56 C,	4.24 H,	4.54 N.
	gef.: 50.36 C,	4.26 H,	4.30 N. ^[21]

2g: Ausbeute: 168 mg (0.27 mmol; 69%).

UV-Vis: λ [nm] = 256, 469.

$C_{26}H_{30}Fe_2Ga_2O_2$	$M = 625.66 \text{ g mol}^{-1}$		
	ber.: 49.91 C,	4.83 H.	
	gef.: 49.69 C,	4.68 H.	

Umsetzung von 2a mit Phenazin

In einem Schlenkkolben (25 mL) werden 300 mg (0.78 mmol) **1** in 1 ml Diethylether und 3 ml Toluol bei Raumtemperatur gelöst. Es wird eine Lösung von 360 mg (2 mmol) Phenazin in 0.5 ml Toluol zugegeben. Nach einigen Tagen bildet sich ein orangefarbener Feststoff. Dieser wird NMR-Spektroskopisch als **2a** identifiziert.

Kontaktfreie Leitfähigkeitsmessung an [2f · 1.5 Pyrazin · 1.5 Toluol]

Die kontaktfreie Leitfähigkeitsmessung an [2f · 1.5 Pyrazin · 1.5 Toluol] wird mit Hilfe einer Meßapparatur durchgeführt, die dem Schaltbild in Abbildung 2.23 entspricht. Sie wurde im Rahmen dieser Dissertation angefertigt. Um Meßfehler durch Verdunstung des Acetonitrils zu vermeiden wird der gesamte Meßvorgang bei einer Umgebungstemperatur von 4°C durchgeführt. Eine Fotografie der Meßapparatur ist in Abbildung 2.29 zu sehen.

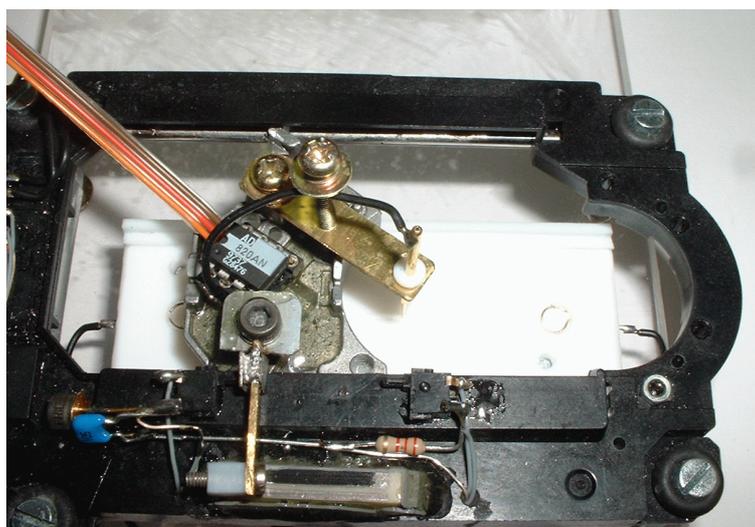
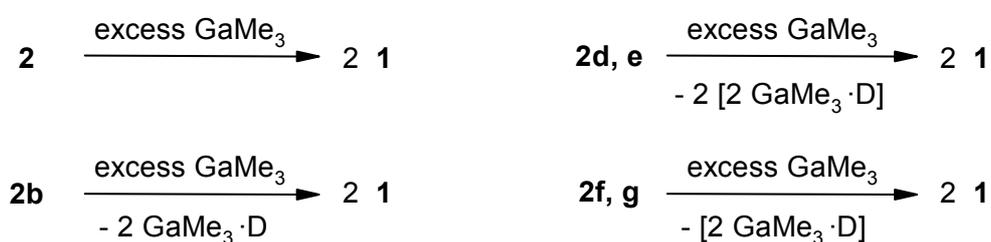


Abb. 2.29: Apparatur zur kontaktfreien Leitfähigkeitsmessung.

Reaktion von **2**, **2b** und **2d-g** mit Trimethylgallium



In einem NMR-Rohr werden zu einer Suspension von **2** (40 mg, 0.07 mmol) in 0.5 mL Toluol- d_8 0.10 mg Trimethylgallium ((pyrophor!) 0.9 mmol) gegeben. Die Suspension wird im fest verschlossenen NMR-Rohr auf 100°C erhitzt bis sich der gesamte Feststoff aufgelöst hat. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt **1** als gelborangefarbener Feststoff aus. Die überstehende Reaktionslösung wird abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Im Reaktionsgemisch kann nur Trimethylgallium nachgewiesen werden.

Die Koordinationsverbindungen **2b** und **2d-g** reagieren mit Trimethylgallium in gleicher Weise. Im Reaktionsgemisch kann man das Donor-Addukt von Trimethylgallium, sowie unkoordiniertes Trimethylgallium nachweisen.

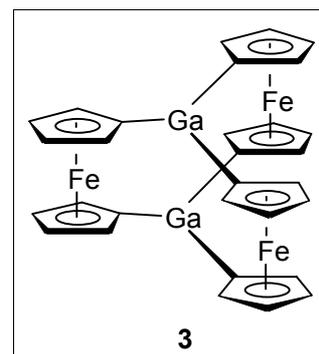
2.5 Literatur

- [1] Zu Metall–Metall-Wechselwirkungen in verknüpften Metallocenen siehe: S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637.
- [2] Übersicht zu [m.m]Ferrocenophanen: U.T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700.
- [3] (a) W. Uhl, I. Hahn, A. Jantschak, T. Spies, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 300. (b) N. Lenze, *Dissertation 2001*, Universität Bielefeld. (c) M. Scheibitz, R.F. Winter, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 954.
- [4] (a) A. Clearfield, C.J. Simmons, H.P. Withers, D. Seyferth, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *75*, 139. (b) G. Utri, K.-E. Schwarzahns, G.M. Allmaier, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 755. (c) D.L. Zechel, D.A. Foucher, J.K. Pudelski, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, I. Manners, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1893.
- [5] H. Brunner, J. Klankermayer, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 211.
- [11] (a) J.-M. Löwendahl, Ö. Davidsson, P. Ahlberg, M. Håkansson, *Organometallics* **1993**, *12*, 2417. (b) J.-M. Löwendahl, M. Håkansson, *Organometallics* **1995**, *14*, 4736.
- [7] L.J. Prins, D.N. Reinholdt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446.
- [8] F. Diederich, R.K. Castellano, E.A. Meyer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244.
- [9] F.J. Carver, C.A. Hunter, D.J. Livingstone, J.F. McCabe, E.M. Seward, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2848.
- [10] (a) P. Hobza, Z. Halvas, *Chem. Rev.* **200**, *100*, 4253. (b) K. Hermansson, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 4695.
- [11] C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- [12] D. Mootz, H.-G. Wussow, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1517.
- [13] Cambridge Crystallographic Structural Database.
- [14] P.J. Wheatley, *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 80.
- [15] A. Anthony, G.R. Desiraju, R.K.R. Jetti, S.S. Kuduva, N.N.L. Madhavi, A. Nangia, R. Thaimattam, V.R. Thalladi, *Crystal Engineering* **1998**, *1*, 1.

- [16] Eine Lösung von **2b** in Pyridin wird hergestellt, indem man **2** in Pyridin löst. Verbindung **2b** ist in Pyridin bei Raumtemperatur unlöslich. Erhitzen führt zur Bildung von $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_3\{\text{Ga}(\text{Pyridin})\}_2]$ **3b** und dem Pyridinaddukt von Trimethylgallium.
- [17] Übersicht über die dynamische kovalente Chemie: S.J. Rowan, S.J. Cantrill, G.R.L. Cousins, J.K.M. Sanders, J.F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 938.
- [18] Wegen ihrer Bedeutung für dieses Kapitel wird hier die Darstellung und Charakterisierung von **2a** beschrieben. Die Verbindung wurde erstmals von *Jutzi* dargestellt und mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse am Einkristall charakterisiert.^[3b] Die hier vorgestellte NMR-spektroskopische Untersuchung fand im Zuge dieser Dissertation statt.
- [19] Die Halbwertsbreite $\omega_{1/2}$ konnte nur für den zweiten Oxidationsschritt bestimmt werden.
- [20] Mit Hilfe von Methode B erhält man Einkristalle der Verbindung [**2d** · Toluol]. Wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, so zerfallen die Kristalle zu einem gelben Pulver (**2d**).
- [21] Mit Hilfe von Methode B erhält man Einkristalle der Verbindung [**2f** · 1.5 Pyrazin · 1.5 Toluol]. Wenn Pyrazin und Toluol im Vakuum entfernt werden, dann zerfallen die Kristalle zu einem dunkelroten Pulver (**2f**).

Kapitel 3

Das molekulare Karussell: Reaktivität, Struktur und Koordinationschemie



3.1 Einleitung

Während $[m]$ Ferrocenophane sowie $[m.m]$ und $[m^n]$ Ferrocenophane in großer Zahl bekannt sind, war die Verbrückung von *drei* Ferrocendiyl-Einheiten durch zwei Brücken bis vor kurzem unbekannt. *Westerhoff* postulierte bereits 1986 die Existenz einer sogenannten „Karussellverbindung“ $[Fc_3C_2]$ (Fc = Ferrocen-1,1'-diyl), doch gelang es nicht, eine solche Verbindung zu isolieren.^[1] Erst zu Anfang des neuen Jahrhunderts gelang es *Jutzi* sowohl eine Verbindung mit Karussellstruktur (**3**) als auch zwei Donor-Addukte dieser Verbindung darzustellen.^[2] Ziel dieses Kapitels soll es sein, **3** als Baustein für Koordinationspolymere zu verwenden und die strukturellen Besonderheiten dieser Verbindungen zu untersuchen.

Bisheriger Kenntnisstand

3.2.1 Karussellverbindungen

Bisher wurden nur wenige Versuche unternommen, Verbindungen mit einer „Karussellstruktur“ darzustellen. *Westerhoff* schlug die Darstellung der Karussellverbindung **II** aus 1,12-Difulven[1.1]ferrocenophan **I** vor.^[1] Eine erfolgreiche Synthesestrategie wurde jedoch nicht veröffentlicht (Abbildung 3.1).

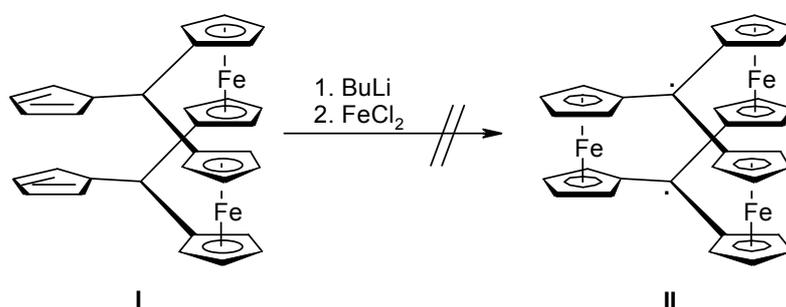


Abb. 3.1: Postulierte Darstellung der Karussellverbindung **II**.

Spuren des dreikernigen Sandwichkomplexes $[\text{Td}_2\text{Fe}_3]$ **IV**, der aus dem Trilithiumsalz des Tridentrianions (Td) **III** synthetisiert wurde, konnten im Massenspektrometer als Teil eines Produktgemischs nachgewiesen werden. Es gelang jedoch nicht, **IV** zu isolieren.^[3]

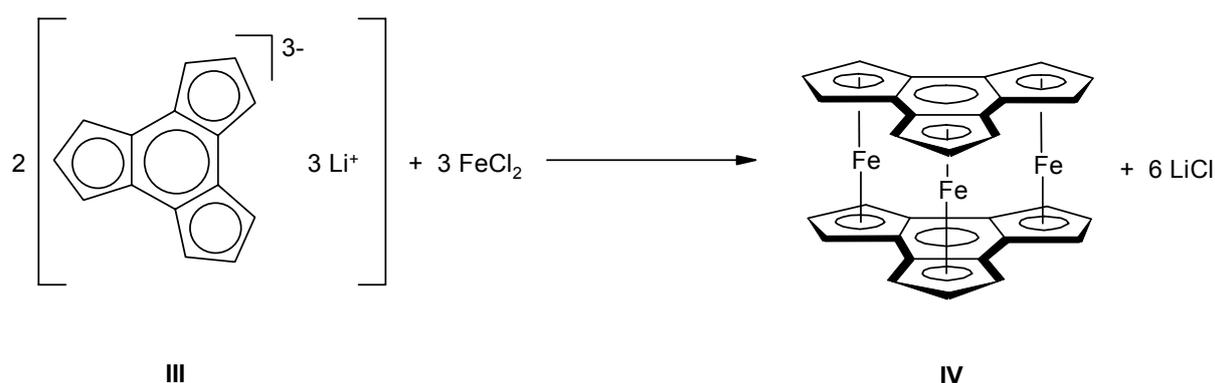


Abb. 3.2: Darstellung von **IV**.

Der Durchbruch bei der Suche nach einer Karussellverbindung gelang *Jutzi* mit der Synthese von $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_3]_2\{\text{Ga}(\text{Et}_2\text{O})_2\}$ **3a** und $\{[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_3]_2\{\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}$ **3b**. Während **3b** vollständig charakterisiert werden konnte, gelang es nicht, **3a** mit Hilfe einer

anderen Methode als der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu identifizieren.

Donoren an den Galliumatomen können durch Zugabe eines Überschusses eines anderen Donors verdrängt werden. Auf diese Weise wurde das DMSO-Addukt **3c** dargestellt, welches jedoch nicht isoliert werden konnte.^[2] Später konnte gezeigt werden, daß auch die Darstellung der donorfreen Karussellverbindung **3** möglich ist (Abbildung 3.3).^[4]

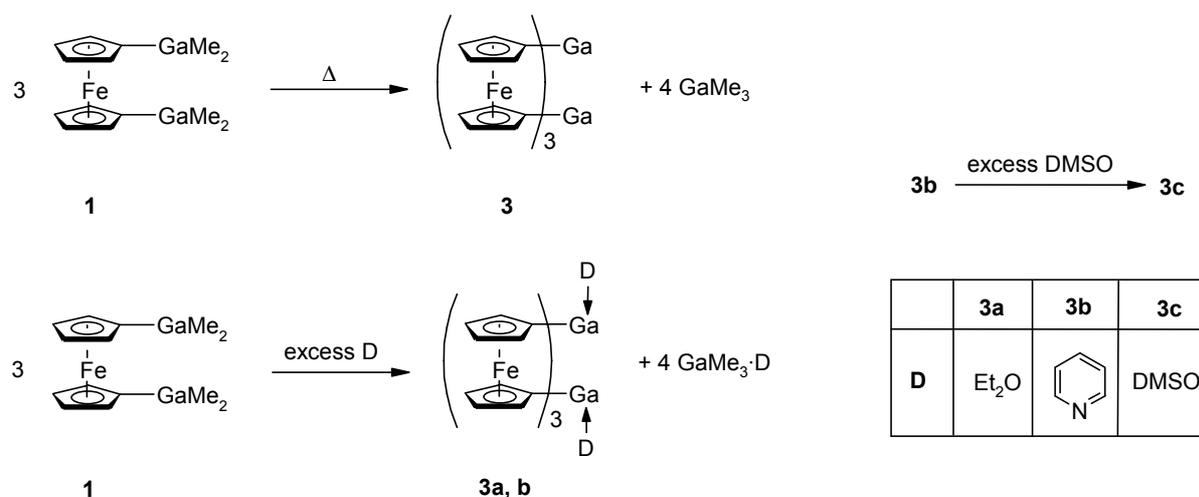


Abb. 3.3: Darstellung von **3** und seinen Donor-Addukten **3a-c**.

Jutzi konnte zudem zeigen, daß es möglich ist, **2b** unter Erhitzen in Pyridin zu **3b** umzusetzen (Abbildung 3.4).^[2]

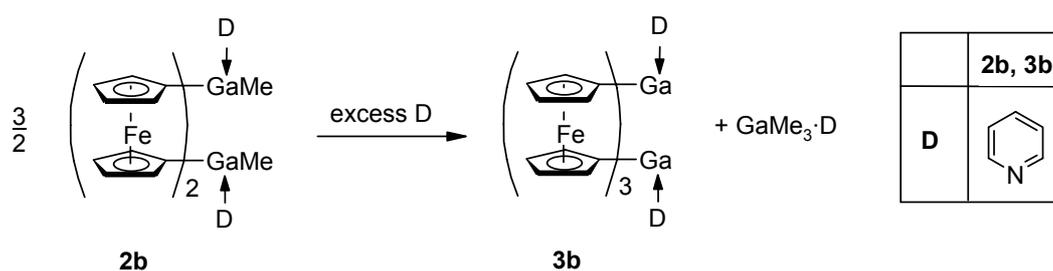


Abb. 3.4: Darstellung von **3b** aus **2b**.

In der Festkörperstruktur der Verbindungen **3a** und **3b** finden sich zwei Enantiomere des molekularen Karussells. Diese bilden eine AB-Schichtstruktur aus. Die Festkörperstrukturen von **3a** und **3b** sind in Abbildung 3.5 dargestellt.^[2]

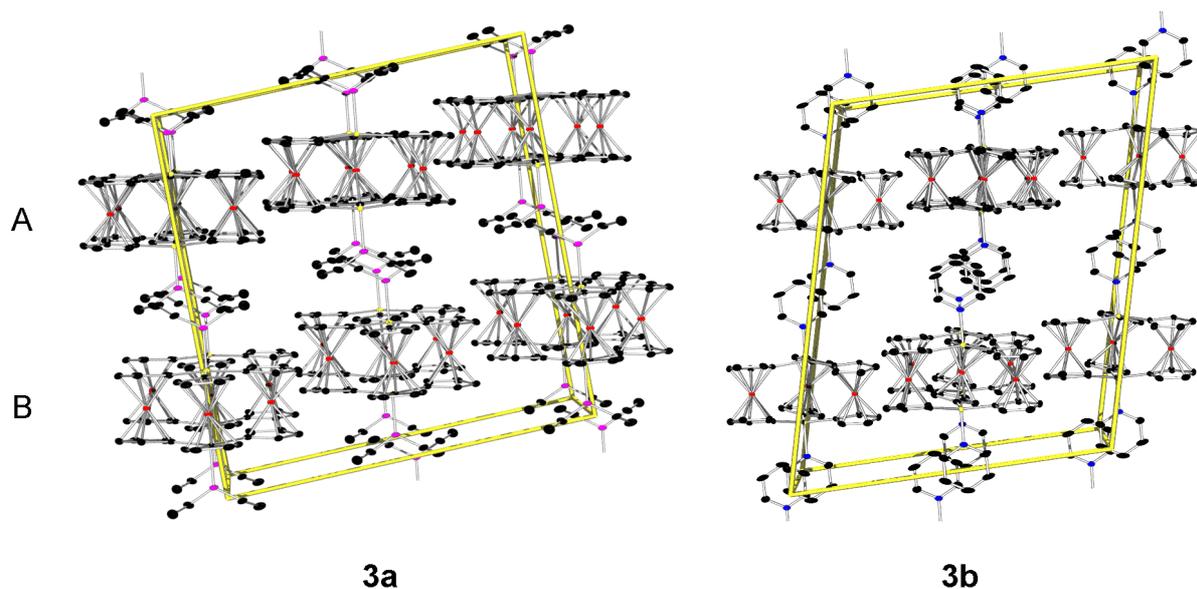


Abb. 3.5: Festkörperstrukturen von **3a** und **3b**.

Die Bildung unterschiedlicher Enantiomere von **3a** und **3b** kann auf eine Pyramidalisierung an den Galliumatomen zurückgeführt werden.^[2] Eine planare Geometrie an den Galliumatomen in Verbindung **3** wurde postuliert, konnte jedoch noch nicht mit Hilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt werden (Abbildung 3.6).^[4]

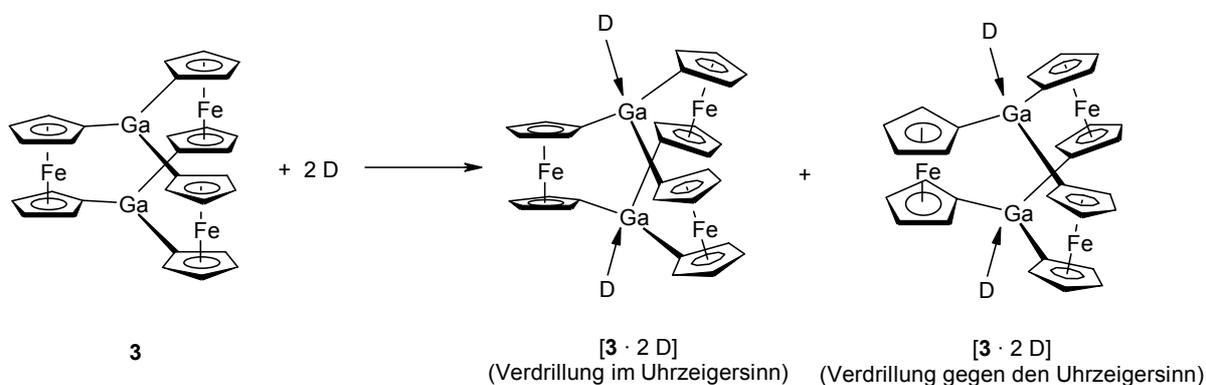


Abb. 3.6: Bildung von zwei Enantiomen in Donor-Addukten von **3**.

Es konnte zudem mit Hilfe elektrochemischer Methoden gezeigt werden, daß **3c** in DMSO dreifach reversibel oxidierbar ist.^[3]

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Darstellung und Struktur des molekularen Karussells (**3**)

Das donorfreie molekulare Karussell **3** kann mit Hilfe verschiedener Methoden dargestellt werden. Neben der bekannten Synthese aus **1** in einer Suspension in *p*-Xylol kann **3** auch auf analoge Weise aus **2** dargestellt werden (Abbildung 3.7). In der Reaktionslösung kann NMR-spektroskopisch Trimethylgallium nachgewiesen werden. Es ist ebenfalls möglich, **3** in einer Festkörperreaktion aus **1** oder **2** darzustellen. Hierzu wird die Ausgangsverbindung im Vakuum auf 200°C erhitzt. Der Feststoff geht während der Reaktion nicht in eine Schmelze über. Wird eine Kühlfalle zwischen dem Reaktionsgefäß und der Vakuumquelle installiert, so kann das Eliminierungsprodukt Trimethylgallium nachgewiesen werden. Bei der Festkörpersynthese entsteht in geringem Umfang Ferrocen, was auf thermische Zersetzungsreaktionen zurückgeführt werden kann. Die Reaktion von **1** oder **2** zu **3** kann auch im Massenspektrometer beobachtet werden. In Massenspektren dieser Substanzen findet man keinen 1^+ bzw. 2^+ Peak. Es kann jedoch ein 3^+ Peak detektiert werden. Die Synthese von **3** ist in Abbildung 3.7 wiedergegeben. Das molekulare Karussell ist in nichtdonierenden Solventien unlöslich. Verbindung **3** wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aufgrund der geringen Löslichkeit nicht erhalten werden. Das NMR-Spektrum wurde in DMSO- d_6 aufgenommen; es zeigt daher Daten für das DMSO-Addukt von **3**.

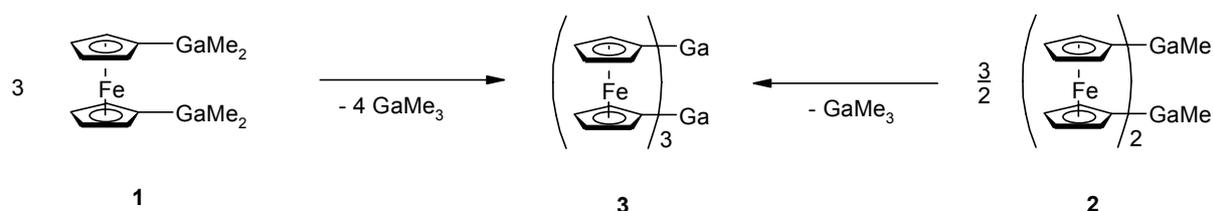


Abb. 3.7: Darstellung von **3** aus **1** oder **2**.

Quantenchemische Rechnungen (B311yp/6-31g(d))^[5] führen zu der Struktur, welche in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die berechnete Struktur zeigt, daß drei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten über zwei Gallium(III)-Atome so miteinander verknüpft sind, daß sie eine „Karussellstruktur“ bilden. Die Ferrocenwinkel betragen $\alpha = 0^\circ$, $\beta = 3^\circ$ and $\gamma = -1^\circ$ (gemittelt). Der errechnete Ga–Ga-Abstand ist mit 3.38 Å kürzer als der doppelte van der Waals-Abstand des Galliums (1.87 Å). Der Abstand zwischen den Eisenzentren beträgt 5.47 Å. Die Galliumatome sind trigonal-planar koordiniert (C–Ga–C-Winkelsumme: 360° ; C–Ga–C-Winkel: 120° ; Ga–C-Bindungen: 1.95 Å). Die sechs Cyclopentadienylliganden der drei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten nehmen eine ekliptische ($\alpha = 0^\circ$), nahezu koplanare ($\beta = 3^\circ$) Position ein. Die dreifach koordinierten Galliumatome in **3** sollten die Bildung von Koordinationsverbindungen erlauben. Im Folgenden werden verschiedene Typen von Donor-Akzeptor-Verbindungen des molekularen Karussells beschrieben. Hierbei werden zunächst die bereits bekannten Verbindungen **3a-c** diskutiert.

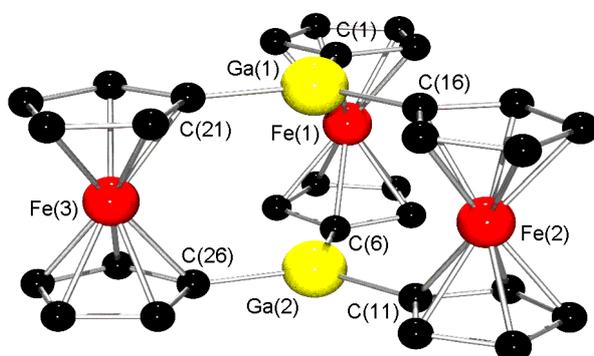


Abb. 3.8: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **3** (Quantenchemische Rechnung: B311yp/6-31g(d)).

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.95	C(1)–Ga(1)–C(6A)	120
Ga(1)–C(16)	1.95	C(1)–Ga(1)–C(11)	120
Ga(1)–C(21)	1.95	C(6A)–Ga(1)–C(11)	120
Fe(1)–Fe(2)	5.47	α	0
Fe(1)–Fe(3)	5.47	β	3
Fe(2)–Fe(3)	5.47	γ	- 1
Ga–Ga	3.38	Σ C–Ga–C	360

3.3.2 Eigenschaften von **3a**

Verbindung **3a** ist sehr thermolabil. Sie verliert, ebenso wie **2a**, im Vakuum Ethermoleküle und zersetzt sich sogar schon bei Normaldruck und Raumtemperatur langsam zu **3** und Diethylether (Abbildung 3.7). Dieser Befund erklärt, weshalb es *Lenze* nicht gelungen ist, **3a** mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und einer Elementaranalyse zu charakterisieren. Wird **3a** unmittelbar nach der Darstellung unter Kühlung in DMSO- d_6 aufgelöst so ist es jedoch möglich, eine NMR-spektroskopische Untersuchung durchzuführen. Versetzt man **3** mit Diethylether, so wird wieder das Etheraddukt **3a** erhalten (Abbildung 3.9).

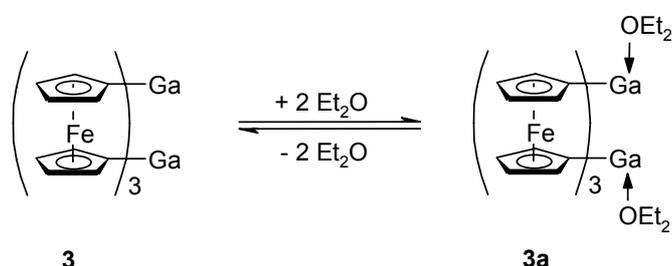


Abb. 3.9: Die Darstellung des Etheraddukts **3a** aus **3** ist reversibel.

3.3.3 Festkörperstruktur von **3b**

Die Festkörperstruktur des Pyridinaddukts **3b** wurde in der Dissertation von *N. Lenze* bereits diskutiert.^[2b] Die Strukturdiskussion war jedoch auf die molekulare Einheit dieses Moleküls beschränkt. Betrachtet man die gesamte Struktur, so erkennt man, daß es sich bei **3b** um eine polymere Verbindung handelt, die aus [**3** · 2 (Pyridin)]-Einheiten aufgebaut ist (Abbildung 3.10). Jeder Polymerstrang wird von sechs anderen Strängen umgeben und ist parallel zur kristallographischen *c*-Achse ausgerichtet. Die molekularen Einheiten werden über π -stacking-Wechselwirkungen zwischen den Pyridinmolekülen miteinander verknüpft (der Abstand der Pyridinringe beträgt 3.45 Å).

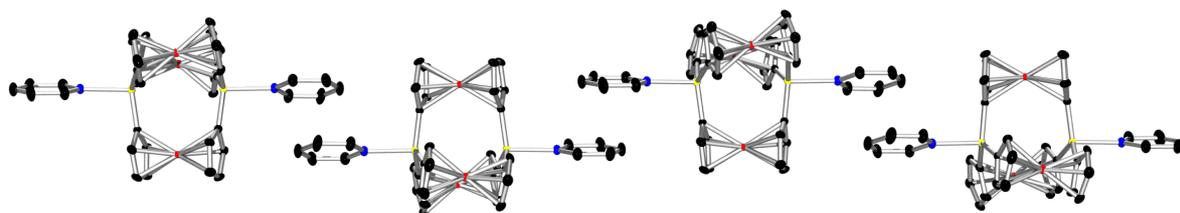


Abb. 3.10: Ein Polymerstrang aus der Festkörperstruktur von **3b**.

3.3.4 Festkörperstruktur von **3c**

Der DMSO-Komplex **3c** wurde bereits beschrieben, jedoch nicht isoliert.^[2] Er kristallisiert als $[\mathbf{3c} \cdot \text{DMSO}]$ in der orthorhombischen Raumgruppe $P b c a$. Die Kristalle zeigen eine Fehlordnung von DMSO-Molekülen auf zwei Positionen. Die molekulare Einheit von $[\mathbf{3c} \cdot \text{DMSO}]$ ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 3.2. Die Molekülstruktur von $[\mathbf{3c} \cdot \text{DMSO}]$ im Festkörper zeigt, daß drei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten über zwei DMSO-stabilisierte Gallium(III)-Zentren zur Karussellstruktur verknüpft werden. Der Ga–Ga-Abstand beträgt 3.80 Å und ist damit größer als der Ga–Ga-Abstand in donorfreiem **3**; dies kann durch die Pyramidalisierung an den Galliumatomen erklärt werden (siehe unten). Der durchschnittliche nichtbindende Abstand zwischen den Eisenatomen beträgt 5.35 Å. Die Galliumzentren zeigen eine trigonal-pyramidal verzerrte Koordinationsgeometrie (C–Ga–C-Winkelsumme: 357°; C–Ga–O-Winkel: 97.84(6), 94.36(6), 93.67(6)°; Ga–C-Bindungen: 1.9461(16), 1.9499(16), 1.9516(16) Å). Die Ga–O-Bindungslänge von 2.1551(12) Å ist vergleichbar mit der in Verbindung **2a** (2.153(2) Å). Die C_{Cp} –Ga-Bindungen sind, bezogen auf die Cp-Ringebene, von den Eisenatomen um $\gamma = 3^\circ$ (gemittelt) abgewinkelt. Die Abweichung der Cp-Liganden der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten von einer koplanaren Anordnung ist gering ($\beta = 3^\circ$). Die Pyramidalisierung der Galliumzentren verdreht den Komplex und resultiert in einer Abweichung der $C_{\text{p}_{\text{centroid}}}$ –C–Ga-Einheiten von der Linearität und einer Verzerrung der Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten. Die sechs Cp-Liganden der drei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten weichen derart von einer nahezu koplanaren Anordnung ab, daß sie alle relativ zur Ga–Ga-Achse in die selbe Richtung verdreht sind. Dies führt dazu, daß der Komplex eine verdrehte und daher chirale Struktur hat (siehe Abbildung 3.6); der gemittelte Rotationswinkel α , kann als Indikator für den Grad der Verdrehung dienen ($\alpha = 15^\circ$). Die DMSO-Moleküle koordinieren über ihre Sauerstoffatome an die

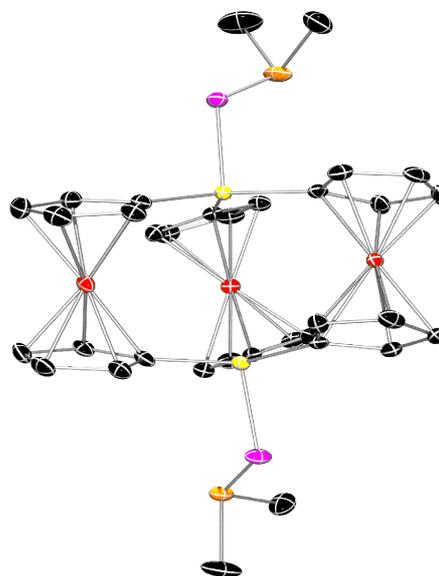


Abb. 3.11: Molekülstruktur von $[\mathbf{3c} \cdot \text{DMSO}]$ im Festkörper (kokristallisiertes DMSO ist nicht dargestellt).

Galliumatome von **3**. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß Sauerstoff-Donoren gegenüber Gallium stärkere Lewis-Basen sind als Schwefelatome.^[7] Beide Enantiomere des Karussells werden im Kristall gefunden. Genauso wie **3a** und **3b** bildet diese Verbindung eine AB-Schichtstruktur.

Die Diskussion der Strukturparameter von **3c** kann als exemplarisch für alle folgenden Koordinationsverbindungen von **3** angesehen werden.

Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3c**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.952(2)	C(1)–Ga(1)–C(16)	121.10(9)
Ga(1)–C(16)	1.958(2)	C(1)–Ga(1)–C(21)	117.34(9)
Ga(1)–C(21)	1.957(2)	C(16)–Ga(1)–C(21)	118.07(9)
Ga(1)–O(1)	2.0984(13)	O(1)–Ga(1)–C(1)	98.10(7)
Ga–Ga	3.80	O(1)–Ga(1)–C(16)	95.05(7)
Fe(1)–Fe(2)	5.47	O(1)–Ga(1)–C(21)	95.53(7)
Fe(1)–Fe(3)	5.36	Σ C–Ga–C	357
Fe(2)–Fe(3)	5.48	α	15
		β	3
		γ	3

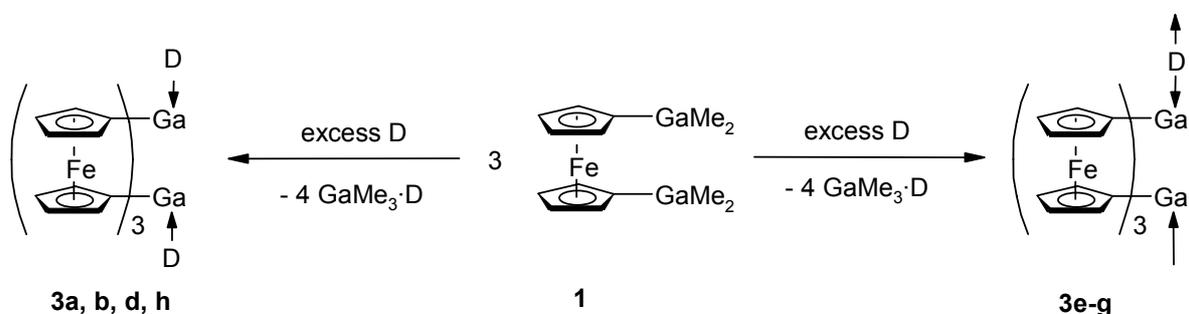
3.3.5 Darstellung von Koordinationsverbindungen des Typs [**3** · 2 D] (**3d,h, i**) und des Typs [**3** · D] (**3e-g**)

Im Folgenden werden die Koordinationsverbindungen [**3** · 2 D] (D = Pyrimidin, *tert*-Butylpyridin, Dioctylsulfid) **3d, h, i** und die Koordinationsverbindungen [**3** · D] (D = Chinoxalin, Pyrazin, Dioxan) **3e-g** beschrieben. Diese können mit Hilfe unterschiedlicher Methoden dargestellt werden:

- Man kann **1** oder **2** in Gegenwart eines Donors erhitzen und erhält unter Eliminierung des Donor-Addukts von Trimethylgallium [**3** · 2 D] bzw. [**3** · D].
- Erhitzen einer Koordinationsverbindung vom Typ [**2** · 2 D] bzw. [**2** · D] führt unter Eliminierung des Donor-Addukts von Trimethylgallium zu [**3** · 2 D] bzw. [**3** · D].
- Die Umsetzung von **3** mit einem Donor resultiert in der Bildung von [**3** · 2 D] bzw. [**3** · D].
- In einer Donoraustauschreaktion kann ein schwacher Donor durch einen Überschuss eines anderen Donors verdrängt werden. Hierbei ist es günstig, ein

Donor-Addukt einzusetzen, welches bereits in nichtdonierenden Solventien gut löslich ist. Diese Anforderungen werden am besten vom Dioctylsulfidaddukt **3i** erfüllt.

Die unterschiedlichen Synthesewege werden in Abbildung 3.12 zusammengefasst.



	2a, 3a	2b, 3b	2c, 3c	2d, 3d	2e, 3e	2f, 3f	2g, 3g	3h	3i
D	Et ₂ O		DMSO						Oct ₂ S



Abb. 3.12: Darstellung der Verbindungen **3a-i**.

Verbindung **3a** ist thermolabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur zu **3** und Diethylether. Während **3b** und **3d-g** in nichtdonierenden Lösungsmitteln unlöslich sind, ist es möglich, **3c**, **3h** und **3i** in diesen Solventien zu lösen. Die Verbindungen **3b-h** wurden mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, der NMR-Spektroskopie (in DMSO-*d*₆) und der Elementaranalyse charakterisiert.^[6] Die Löslichkeit dieser Verbindungen in DMSO beruht auf der Bildung des monomeren DMSO-Addukts **3c**; folglich zeigen die NMR-Spektren Daten für **3c** und die freien Donormoleküle.

Das Pyrazinaddukt **3f** kann in zwei pseudoisomorphen Modifikationen dargestellt werden.^[8] Die erste Modifikation erhält man mit Hilfe der oben beschriebenen Methoden. Die zweite Modifikation kann in einem Diffusionsexperiment dargestellt

werden. Dazu wird eine Lösung von **3i** in Schwefelkohlenstoff zuerst mit Toluol und dann mit einer Lösung von Pyrazin in *n*-Hexan überschichtet. Im Folgenden werden die beiden Pseudoisomorphe als **3f_A** und **3f_B** bezeichnet (Abbildung 3.13).

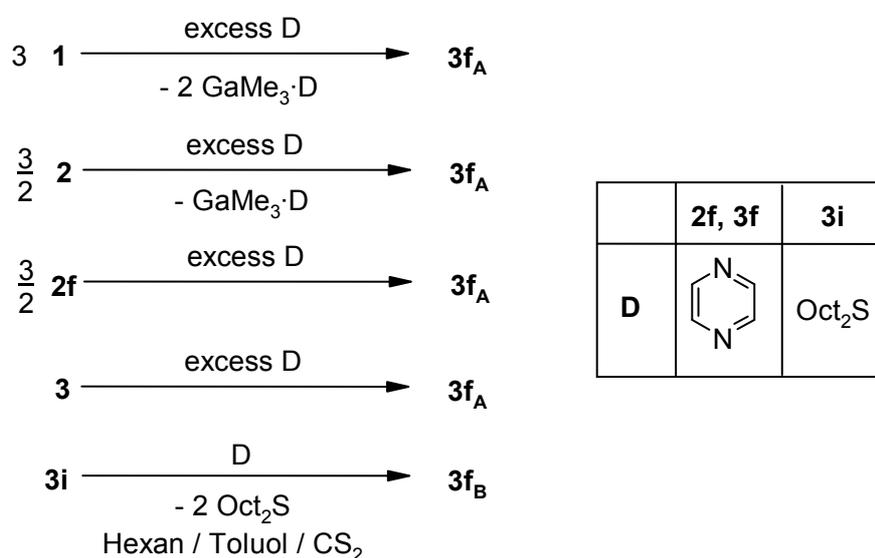


Abb. 3.13 : Darstellung zweier pseudoisomorpher Modifikationen von **3f**.

3.3.7 Strukturmerkmale der Koordinationsverbindungen von **3**

In den Festkörperstrukturen aller in diesem Kapitel beschriebenen Donor-Addukte von **3** finden sich kokristallisierte Donor- und/oder Lösungsmittelmoleküle. Auf diese wird in der folgenden Diskussion nicht weiter eingegangen. Detaillierte Informationen über diese Kokristallisate finden sich im *Experimentalteil* und im *Anhang*.

Koordinationsverbindungen des molekularen Karussells weisen verschiedene charakteristische Strukturmerkmale auf. Diese betreffen zum einen das Ferrocenophan-Grundgerüst und zum anderen die Orientierung der Karussellmoleküle zueinander.

Betrachtet man die molekularen Einheiten von Verbindungen des Typs [**3** · 2 D] oder [**3** · D] so erkennt man, daß die Ga–C-Bindungslängen denen der anderen bereits diskutierten Ferrocendiyllgalliumverbindungen gleichen. Die Ga–N- bzw. Ga–O-Bindungslängen gleichen denen in den analogen Verbindungen des Typs [**2** · 2 D] oder [**2** · D] (siehe Kapitel 2). Alle Donor-Addukte von **3** zeigen eine Pyramidalisierung an

den Galliumatomen ($\Sigma \text{C-Ga-C} < 360^\circ$), welche in einer Verdrehung der Cp-Ringe ($\alpha > 0^\circ$) und damit der Bildung von zwei Enantiomeren resultiert. Der Tiltwinkel β und der Neigungswinkel γ sind beide positiv. Die oben durchgeführte Diskussion der Strukturparameter von **3c** kann als typisch für alle Koordinationsverbindungen von **3** angesehen werden.

Betrachtet man die Wechselwirkungen zwischen den $[\mathbf{3} \cdot 2 \text{ D}]$ - bzw. $[\mathbf{3} \cdot \text{D}]$ -Einheiten, so findet man die selben Bindungssituationen, die auch schon für Koordinationsverbindungen von **2** beschrieben wurden: Monomere Donor-Addukte, sowie stabartige Polymere, die entweder über bifunktionelle Donoren, welche als zweizählige Liganden fungieren, oder zweizählige Ligandenpaare, welche aus einzähligen oder zweizähligen Donoren mit Hilfe von π -stacking-Wechselwirkungen gebildet werden, aufgebaut sind. Im Gegensatz zu den Addukten von **2** läßt jedoch auch die Orientierung der Karusselleinheiten im Kristall mehrere interessante Merkmale erkennen:

- Unterschiedliche Anordnung der Enantiomere im Kristall.
- Unterschiedliche Anordnung von Polymersträngen zueinander.
- Verschiedene Konformationen der Polymerstränge.
- Mehrere pseudoisomorphe Modifikationen einer Koordinationsverbindung.

Diese Strukturmerkmale sollen im Folgenden eingehender diskutiert werden.

3.3.8 Anordnung der Enantiomere

Es wurde bereits festgestellt, daß einige Koordinationsverbindungen von **3** (**3a** und **3b**) in AB-Enantiomerenschichten kristallisieren.^[2] Dieses Strukturmerkmal findet sich sowohl in solchen Verbindungen, in denen keine Wechselwirkungen zwischen den Karussell-Monomeren auftreten (**3a**, **3c** und **3h**) als auch in π -stacking-Polymeren (**3b**) und in Koordinationspolymeren, welche aus **3** und einem zweizähligen Liganden aufgebaut sind (**3f_B**). Die Tatsache, daß AB-Enantiomerenschichten unabhängig vom Auftreten und der Art intermolekularer Wechselwirkungen ausgebildet werden, kann besonders eindrucksvoll am Beispiel der Verbindungen **3b** (Pyridin) und **3h** (*tert.*-Butylpyridin) verdeutlicht werden. Während es sich bei ersterer Verbindung um ein π -stacking-Polymer handelt (der Abstand der Pyridinringe beträgt 3.45 Å), unterbindet der sterische Anspruch der *tert.*-Butylgruppen in **3h** Wechselwirkungen zwischen den

Pyridinringen (Abstand der Ringe beträgt 5.26 Å). Dennoch bilden Beide eine sehr ähnliche AB-Schichtstruktur aus (Abbildung 3.14).

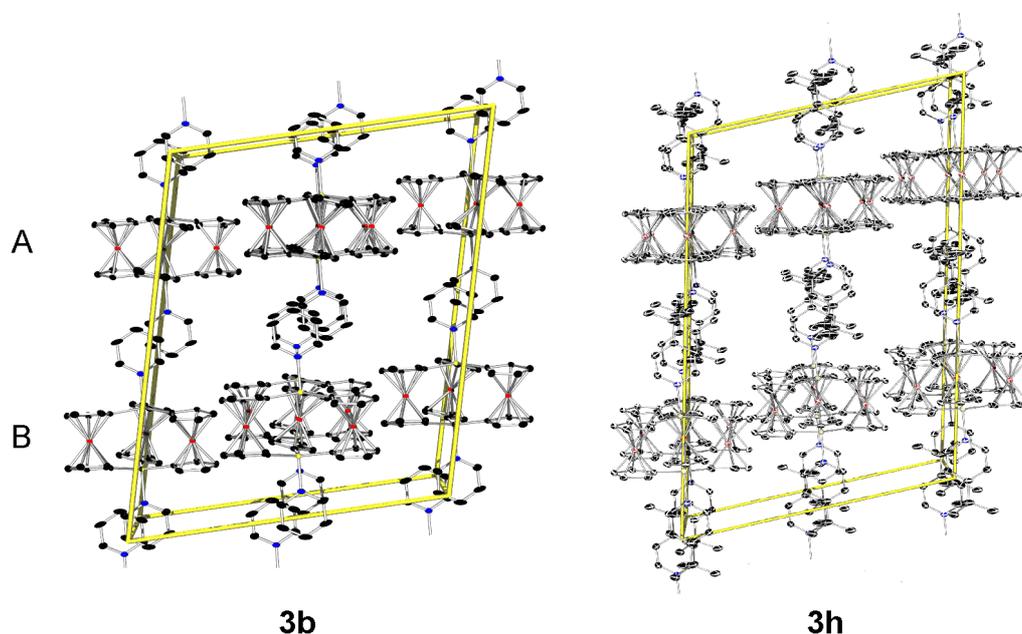


Abb. 3.14: Festkörperstrukturen von **3b** und **3h**.

Man kann aber auch ein anderes Strukturmotiv beobachten. Hier treten Polymerstränge auf, welche jeweils nur ein Enantiomer enthalten. Es finden sich stets ebensoviele Stränge des A-Enantiomers wie solche des B-Enantiomers.

Alle hier beschriebenen Verbindungen kristallisieren als racemische Gemische. Die unterschiedlichen Anordnungen der Enantiomere werden in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tab. 3.3: Enantiomerenmuster.

	AB-Schichten	A-Stränge/B-Stränge
Monomere Verbindungen des Typs $[3 \cdot 2 D]$	3a, 3c, 3h	
π -stacking-Polymere des Typs $[3 \cdot 2 D]$	3b	3d
Koordinationspolymere des Typs $[3 \cdot D]$	3e, 3f_B	3f_A, 3g

3.3.9 Anordnung der Polymerstränge

Während sich Polymerstränge, die Teil einer AB-Schichtstruktur sind, immer parallel anordnen, ist dies für Stränge, die enantiomerenrein aufgebaut sind, nicht der Fall. Parallele Polymerstränge werden nur in der Festkörperstruktur von **3g** (Dioxan) beobachtet (Abbildung 3.15). Diese Stränge sind parallel zur kristallographischen *c*-Achse angeordnet, und die Dioxanmoleküle liegen in der Sesselkonformation vor. Jeder Polymerstrang in **3g** ist von sechs anderen Strängen umgeben. Sie ordnen sich in Schichten an, welche jeweils nur Stränge aus einem Enantiomer des molekularen Karussells enthalten.

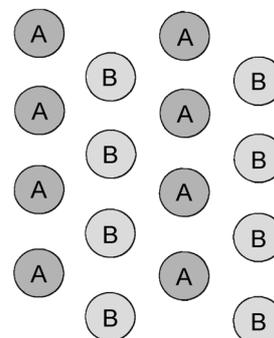


Abb. 3.15: Festkörperstruktur von **3g**.

Neben der parallelen Anordnung findet sich ein zweites Strukturmotiv, welches im Folgenden als „Holzstapelstruktur“ bezeichnet werden soll. Dieses tritt in den Verbindungen **3d** und **3f_A** auf (Abbildung 3.16).

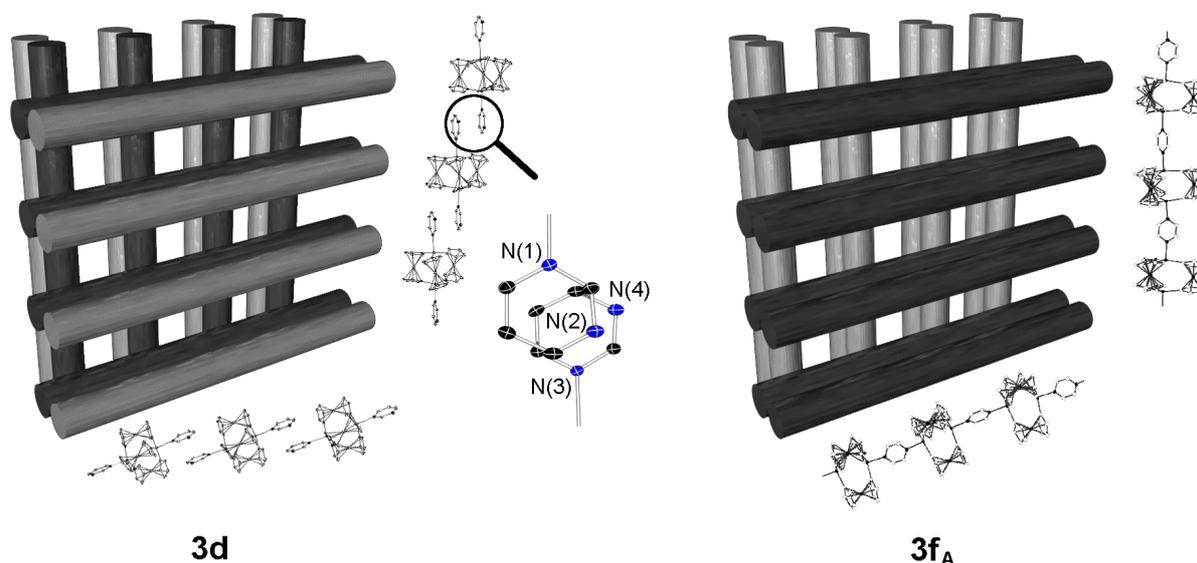


Abb. 3.16: Holzstapelstrukturen der Verbindungen **3d** und **3f_A**. Die Hohlräume in diesen Strukturen werden unverhältnismäßig groß dargestellt. Sie sind teilweise durch Lösungsmittelmoleküle besetzt.

Die Polymerstränge in Verbindung **3d** bilden Schichten aus parallelen Strängen. Diese Schichten wechseln sich in einem abBA Muster ab (die Buchstaben bezeichnen unterschiedliche Enantiomere). Schichten mit Kleinbuchstaben sind gegenüber jenen mit Großbuchstaben um 90° gedreht. Jeweils zwei Schichten bestehen aus Strängen, die senkrecht zur kristallographischen $[110]$ Ebene ausgerichtet sind und weitere zwei sind senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ Ebene angeordnet. Jeder Polymerstrang wird wie beschrieben über π -stacking-Wechselwirkungen zwischen den Pyrimidinmolekülen aufgebaut (Abstand zwischen den Pyrimidinebenen: 3.36 Å). An den Kreuzungspunkten zweier Stränge beobachtet man zudem π -stacking-Wechselwirkungen zwischen den Pyrimidinmolekülen unterschiedlicher Stränge. Der Abstand zwischen diesen Ebenen beträgt 3.33 Å.

Im Gegensatz zu **3d** wechseln sich die Schichten in Verbindung **3f_A** in einem aaBB Muster ab. Auch in dieser Struktur bestehen jeweils zwei Schichten aus Strängen, die senkrecht zur kristallographischen $[110]$ Ebene ausgerichtet sind und weitere zwei sind senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ Ebene angeordnet. Man beobachtet an den Kreuzungspunkten der Stränge zusätzlich Wechselwirkungen zwischen den Polymersträngen. Die Pyrazinringe dieser benachbarten Stränge sind um 72° gegeneinander gedreht, was das Auftreten schwacher Edge-to-Face-Wechselwirkungen erlaubt (2.81 Å und 2.88 Å, siehe Abbildung 3.17).

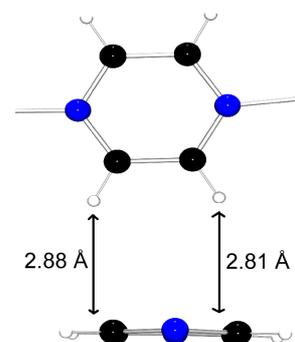


Abb. 3.17: C–H– π -Wechselwirkungen in **3f_A**.

3.3.10 Konformation der Polymerstränge in **3e**, **3f** und **3g**

Betrachtet man die Verbindungen vom Typ $[3 \cdot D]$, so findet man zwei unterschiedliche Konformationen der Polymerstränge. In Verbindungen mit starren Donoren wie Chinoxalin und Pyrazin (**3e** und **3f**) ordnen sich die Karusselleinheiten in ekliptischer Konformation an; das bedeutet, daß die Ferrocendiyleinheiten der Karussellmoleküle jene der folgenden Karussellmoleküle verdecken. Der flexible Donor Dioxan (**3g**) bildet mit **3** ein Polymer in gestaffelter Konformation (Dioxan in Sesselkonformation). Jede Karusselleinheit ist somit um ca. 120° gegenüber der nächsten Einheit gedreht. Man

beachte, daß die Konformation der Polymerstränge in beiden pseudisomorphen Modifikationen von **3f** identisch ist (Abbildung 3.18).

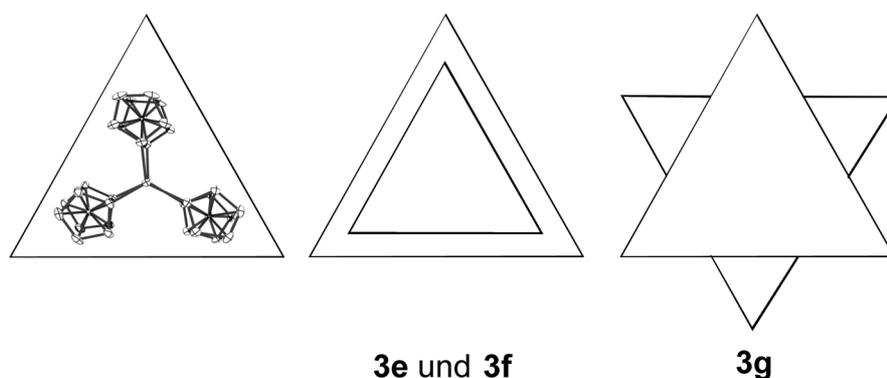


Abb. 3.18: Konformationen der Verbindungen **3e**, **3f** und **3g** (die „Karusselleinheiten“ werden durch Dreiecke dargestellt).

Eine Besonderheit beobachtet man in der Festkörperstruktur von **3e**, dem Chinoxalinaddukt des molekularen Karussells. Die Chinoxalinliganden nehmen abwechselnd zwei der drei möglichen Orientierungen zwischen den Ferrocendylresten der Karusselleinheiten ein (siehe Abbildung 3.19; die beiden Positionen sind mit 1 und 2 nummeriert). Der Winkel zwischen

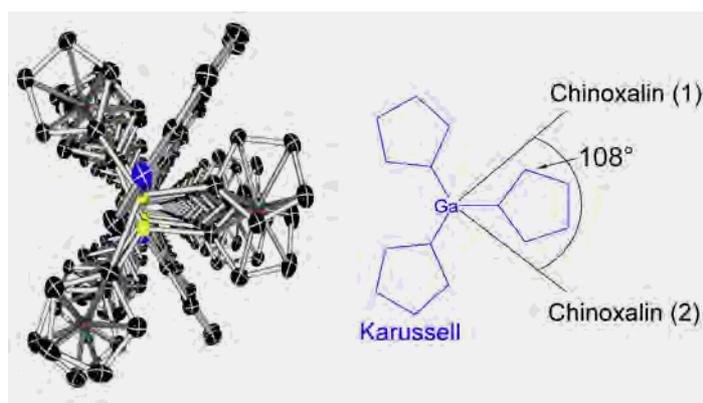


Abb. 3.19: Blick entlang eines Polymerstrangs von **3e** (links) und abstrahierte Darstellung der Anordnung der Chinoxalinmoleküle (rechts).

den Ringebenen dieser beiden Chinoxalinliganden beträgt 108° . Es ist zu erwarten, daß alle drei denkbaren Positionen besetzt werden, zwischen denen sich ein Winkel von jeweils 120° ergibt. Die beobachtete Anordnung der Donoren läßt sich durch Packungseffekte im Kristall erklären, da die unbesetzte dritte Position durch einen Ferrocendylrest eines benachbarten Polymerstrangs blockiert wird.

3.3.11 Pseudoisomorphe Modifikationen von **3f**

3f kristallisiert in den beiden pseudoisomorphen Modifikationen $[\mathbf{3f} \cdot 0.75 \text{ Toluol}]$ (**3f_A**) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und $[\mathbf{3f} \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 0.39 \text{ Hexan} \cdot 0.11 \text{ H}_2\text{O}]$ (**3f_B**) in der orthorhombischen Raumgruppe Cc .^[9] Während **3f_A** eine Holzstapelstruktur bildet, in der jeder Strang aus nur einem Enantiomer von **3** aufgebaut ist, bildet **3f_B** eine AB-Schichtstruktur. In dieser sind alle Stränge parallel zur kristallographischen *c*-Achse angeordnet und von jeweils drei weiteren Polymersträngen umgeben. Die beiden Modifikationen werden einander in Abbildung 3.20 gegenübergestellt.

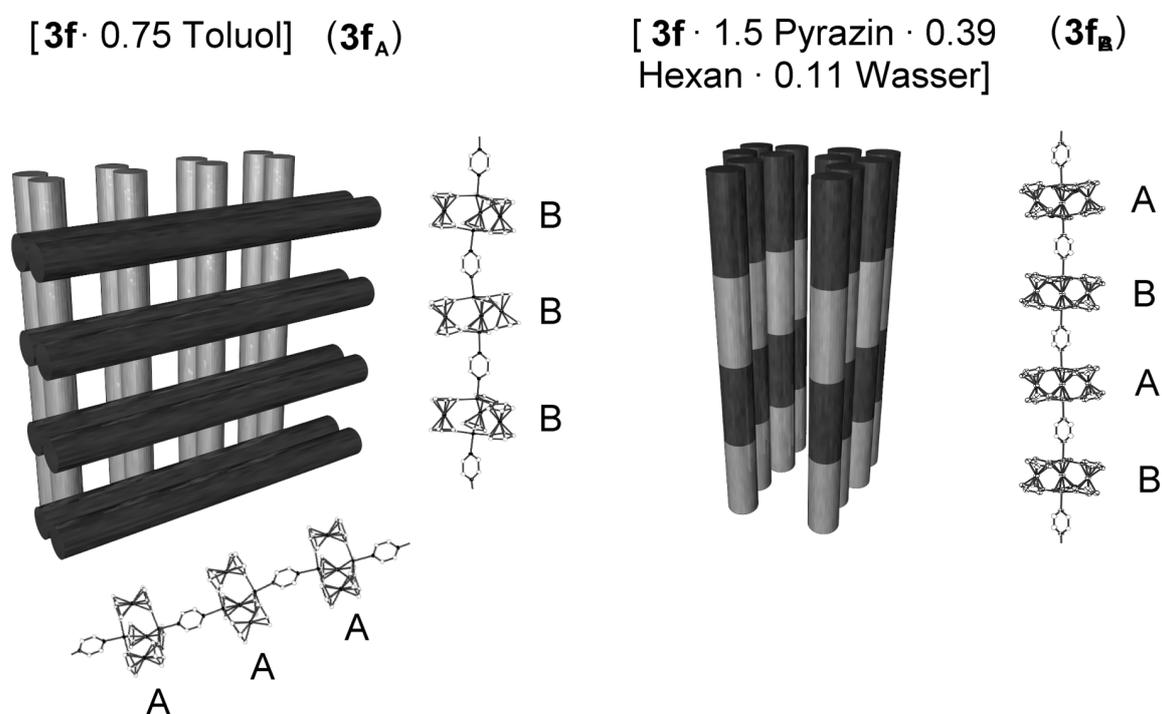


Abb. 3.20: Schematische Darstellung der beiden pseudoisomorphen Modifikationen von **3f**. Die Hohlräume in diesen Strukturen werden unverhältnismäßig groß dargestellt. Sie sind teilweise durch Lösungsmittelmoleküle besetzt.

Die Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln zwischen den beiden pseudoisomorphen Modifikationen ähneln den Unterschieden zwischen den Addukten von **3** mit den verschiedenen, in diesem Kapitel beschriebenen Donoren. Bindungslängen und -winkel für **3f_A** und **3f_B** sind in den Tabellen 3.4 und 3.5 zusammengefasst.

Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [3f · 0.75 Toluol] (3f_A).

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.963(4)	C(1)–Ga(1)–C(16)	120.43(15)
Ga(1)–C(16)	1.943(4)	C(1)–Ga(1)–C(21)	118.39(16)
Ga(1)–C(21)	1.961(4)	C(16)–Ga(1)–C(21)	117.35(15)
Ga(1)–N(1)	2.280(3)	N(1)–Ga(1)–C(1)	93.87(12)
Ga–Ga	3.81	N(1)–Ga(1)–C(16)	97.33(12)
Fe(1)–Fe(2)	5.46	N(1)–Ga(1)–C(21)	98.45(12)
Fe(1)–Fe(3)	5.41	Σ C–Ga–C	356
Fe(2)–Fe(3)	5.38	α	14
		β	4
		γ	4

Tab. 3.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [3f · 1.5 Pyrazin · 0.39 Hexan · 0.11 H₂O] (3f_B).

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.949(5)	C(1)–Ga(1)–C(16)	121.4(2)
Ga(1)–C(16)	1.954(5)	C(1)–Ga(1)–C(21)	116.8(2)
Ga(1)–C(21)	1.965(5)	C(16)–Ga(1)–C(21)	118.3(2)
Ga(1)–N(1)	2.199(4)	N(1)–Ga(1)–C(1)	95.73(19)
Ga–Ga	3.76	N(1)–Ga(1)–C(16)	95.30(17)
Fe(1)–Fe(2)	5.33	N(1)–Ga(1)–C(21)	97.63(17)
Fe(1)–Fe(3)	5.42	Σ C–Ga–C	356
Fe(2)–Fe(3)	5.42	α	18
		β	4
		γ	1

3.3.12 Reaktion von 3 mit Phenazin

Die Umsetzung von **1** mit Phenazin führt selbst nach längerem Erhitzen nicht zur Bildung von [3 · Phenazin]. Statt dessen bildet sich das Koordinationspolymer [1 · Phenazin] **1c** in Form grüner Kristalle (siehe Kapitel 1). Angesichts dieser Beobachtung überrascht es nicht, daß **3** ebenfalls keine Koordinationsverbindung mit Phenazin bildet (Abbildung 3.21).

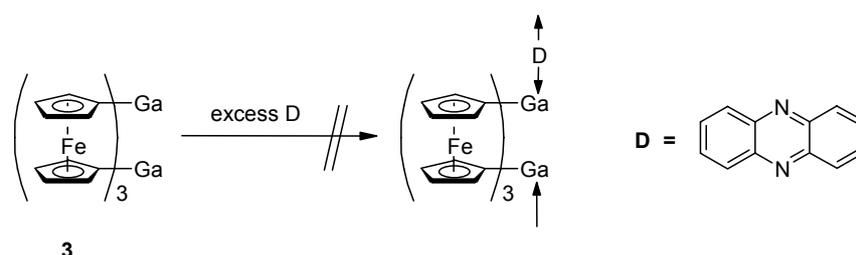


Abb. 3.21: Umsetzung von **3** mit Phenazin.

3.3.13 Elektrochemie von **3b**

Ein Cyclovoltammogramm und ein Square-Wave-Voltammogramm von **3b** wurden im Lösungsmittel Pyridin mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAPF) als Leitsalz aufgenommen (Abbildung 3.22). Die Oxidationspotentiale von **3b** in Pyridin betragen $E_{1/2}(1) = -356 \text{ mV}$, $E_{1/2}(2) = -154 \text{ mV}$ und $E_{1/2}(3) = 8 \text{ mV}$. Die Peak-Separation im CV beträgt $\Delta E_p = 90 \text{ mV}$, und die Halbwertsbreite im Square-Wave-Voltammogramm beträgt $\omega_{1/2} = 112 \text{ mV}$. Die Tatsache, daß I_{ka} und I_{an} im Cyclovoltammogramm ausgeglichen sind, wie auch der Vergleich von ΔE_p und $\omega_{1/2}$ mit Referenzsubstanzen in Pyridin, weisen auf einen reversiblen Oxidationsprozeß hin. Der Unterschied in den Oxidationspotentialen ($\Delta E_{1/2(2-1)} = 202 \text{ mV}$ (**3b**⁺/**3b**²⁺) und $\Delta E_{1/2(3-2)} = 162 \text{ mV}$ (**3b**²⁺/**3b**³⁺)) weist auf eine geringe Elektronendelokalisation in den kationischen Spezies hin. Anhand der Robin-Day-Klassifikation läßt sich dies Verhalten am ehesten Klasse II Komplexen zuordnen. Diese Vermutung wird durch eine spektroelektrochemische Untersuchung von **3b** bestätigt. Es kann keine Inter-Valence-Charge-Transfer-Bande detektiert werden.

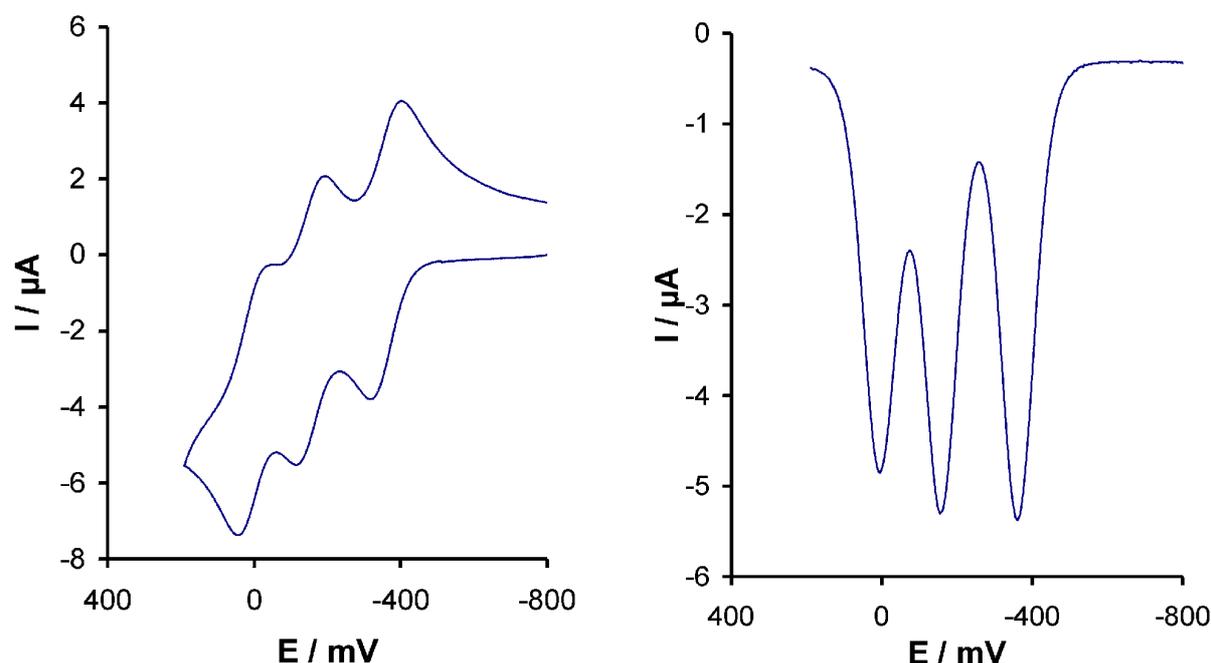


Abb. 3.22: Cyclovoltamogramm und Square-Wave-Voltamogramm von **3b**.

Es wurde versucht, Salze von $\mathbf{3}^+$, $\mathbf{3}^{2+}$ oder $\mathbf{3}^{3+}$ zu isolieren. Hierzu wird **3** oder **3b** (heterogene Reaktion) bzw. **3i** (homogene Reaktion) mit verschiedenen Oxidationsmitteln (Cp_2Fe^+ , Ph_3C^+ , NO^+) in Gegenwart nichtkoordinierender Anionen (BF_4^- , PF_6^- , BPh_4^-) umgesetzt. Alle Reaktionen führen zu einem unlöslichen Feststoff. Die Blaufärbung weist auf eine erfolgreiche Oxidation hin. Es gelang in keinem Fall, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Produktes zu erhalten. Bei zahlreichen Umsetzungen erhält man zusätzlich eine lösliche Produktkomponente, die als Salz des Ferroceniumions identifiziert wurde. Dies weist auf oxidative Zersetzungsprozesse hin. Weiterhin wird **3** mit Charge-Transfer-Liganden (TCNE, TCNQ) umgesetzt. Dies führt zur Bildung amorpher, schwarzer Produkte, welche unlöslich sind und sich der weiteren Analyse entziehen. Der Versuch **3** mit dem kationischen Donor $[\text{PrC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2]\text{BF}_4$ **V** umzusetzen, führt zu keiner Reaktion. Dies war nicht zu erwarten, weil **V** mit GaMe_3 zur Koordinationverbindung $[\text{PrC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{GaMe}_3]\text{BF}_4$ **VI** reagiert. Alle Oxidationsversuche sind in Abbildung 3.23 zusammengefasst.^[10]

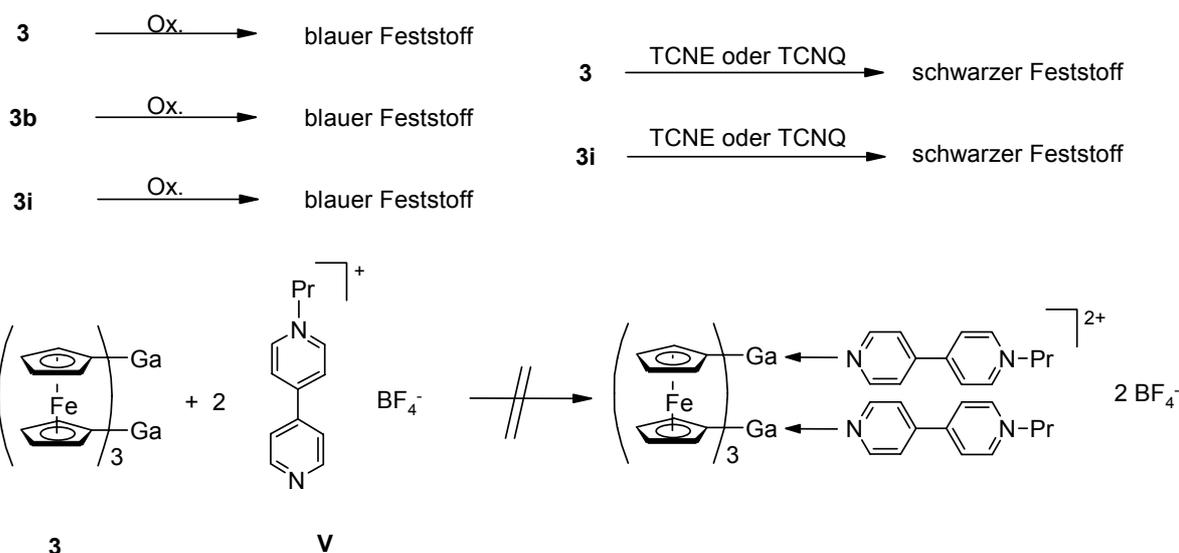


Abb. 3.23: Versuche zur Oxidation von **3** und seinen Donor-Addukten.

Der Ga–Ga-Abstand im donorfreen **3** von 3.38 Å spricht für eine schwache Überlappung der relevanten p-Orbitale und sollte eine Elektronenaufnahme (Bildung von 3^{2-}) und die Ausbildung einer intramolekularen Ga–Ga-Bindung ermöglichen, sofern eine Verzerrung der Karussellstruktur dies erlaubt (Abbildung 3.24). Es gelingt jedoch nicht, **3b** elektrochemisch in Pyridin zu reduzieren. Hierbei ist ein Potentialbereich von bis zu - 3000 mV zugänglich. Die Umsetzung von **3** oder seinen Donor-Addukten mit Reduktionsmitteln, welche ein noch höheres Reduktionspotential besitzen (Alkalimetalle), resultiert in der Reduktion zu elementarem Eisen.

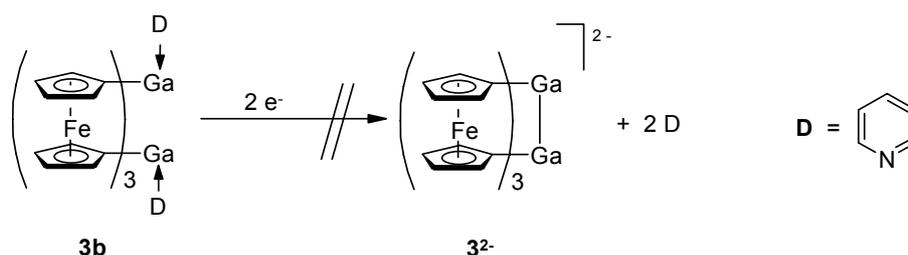


Abb. 3.24: Versuch zur elektrochemischen Reduktion von **3b**.

Analog zur in Kapitel 2 beschriebenen Untersuchung von **2f** wurden Einkristalle von **3f_B** auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht. Auch hier beobachtet man zum einen Isolatoreigenschaften der Kristalle, und zum anderen die Fähigkeit, elektrische Ladungen zu speichern. Diese kann wiederum auf die reversible Oxidierbarkeit des Grundkörpers zurückgeführt werden.

3.3.14 Optische Eigenschaften von **3** und seinen Koordinationsverbindungen

Die Verbindungen **3**, **3b-d**, **3g** und **3h** sind im Festkörper gelborangefarben. Hingegen zeigen **3e** und **3f** eine intensive, dunkelrote Farbe, und Einkristalle dieser Verbindungen sind nahezu schwarz. Somit beobachtet man bei **3** und seinen Koordinationsverbindungen Farben, wie man sie auch bei **2** und dessen Donor-Addukten auftreten (siehe Kapitel 2). Auch bei den polymeren Koordinationsverbindungen **3b** und **3d-g** lassen sich keine Hinweise für eine Elektronendelokalisation entlang der Polymerstränge finden. Dies deckt sich mit der Beobachtung, daß **3f_B** ein elektrischer Isolator ist.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß das molekulare Karussell **3** keine nichtlinearen optischen Eigenschaften besitzt.

3.3.15 Reversibilität der Karussellsynthese

Das molekulare Karussell **3** kann quantitativ durch Eliminierung von Trimethylgallium aus Verbindung **1** oder **2** dargestellt werden. In analoger Weise können die Addukte von **3** aus **1** oder **2** und dem entsprechenden Donor dargestellt werden. In separaten Experimenten kann gezeigt werden, daß die Rückreaktion möglich ist. Dabei reagiert **3** mit einem Überschuß Trimethylgallium bei 100°C in einem verschlossenen Gefäß unter quantitativer Bildung von **2**. Wird ein größerer Überschuß Trimethylgallium eingesetzt, so ist sogar die Rückreaktion zu **1** möglich. In gleicher Weise reagieren die Verbindungen **3b** und **3d-h** mit einem Überschuß Trimethylgallium zu **1** bzw. **2** und dem entsprechenden Donor-Addukt von Trimethylgallium. Die Reversibilität der Darstellung von **3** wird in Abbildung 3.25 beschrieben.

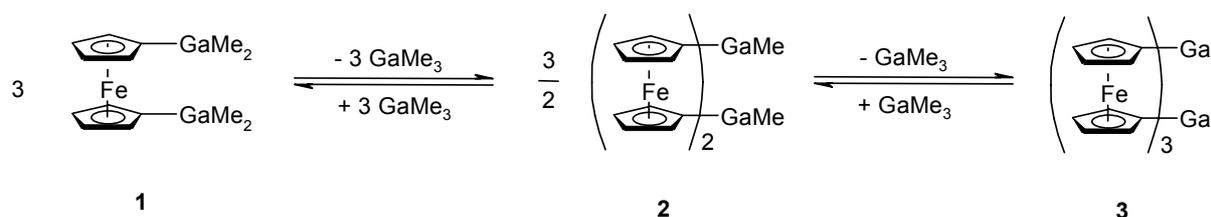


Abb. 3.25: Reversibilität der Karussellsynthese.

3.3.16 Fazit

Es gelingt, **3** sowohl in Suspension als auch in einer Festkörperreaktion durch thermische Eliminierung von Trimethylgallium aus **2** darzustellen. Hierzu kann **2** entweder als Edukt vorgelegt, oder in einer Eintopfreaktion intermediär aus **1** synthetisiert werden.

Für die Umwandlung von **1** über **2** in **3** sind hochgradig stereo- und regioselektive Reaktionen notwendig. Die in Abbildung 3.23 beschriebene Reversibilität erlaubt die Korrektur von Fehlern, welche die Spezifität der Austauschreaktionen betreffen. Generell ist Reversibilität eine Voraussetzung für Reaktionen, die nach dem Konzept der „Dynamischen Kovalenten Chemie“ ablaufen.^[11] Die bereits in Kapitel 2 gemachten Aussagen über die Reversibilität der Darstellung von **2** aus **1** können nun auf die Reaktionssequenz **1** \rightarrow **2** \rightarrow **3** erweitert werden.

Während **3** und **3c** sowie die polymeren Verbindungen **3b** und **3d-g** in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln unlöslich sind, können **3h** (D = *tert.*-Butylpyridin) und **3i** (D = Dioctylsulfid) in Toluol gelöst werden. Dies zeigt, daß die Löslichkeit von **3** durch die Wahl eines geeigneten Donors erhöht werden kann. Während **3i** ein gutes Edukt für Donoraustauschreaktionen ist und die Dioctylsulfidmoleküle bereits durch stöchiometrische Mengen von Stickstoff- oder Sauerstoff-Donoren substituiert werden, ist die Substitution der Donoren an **3h** nur durch Zugabe eines großen Überschusses eines anderen Donors möglich. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß die Lewis-Basizität von Donoren der Gruppen 15 und 16 gegenüber Gallium gemäß folgender Reihe abnimmt: N > O > P > S.^[7]

Es können mehrere stabartige Polymere dargestellt werden, welche die Karussellverbindung **3** als molekularen Baustein beinhalten. Diese Polymere werden unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktanden gebildet. Es werden zwei Bindungssituationen für die verwendeten zweizähligen Ligandeneinheiten beobachtet:

- Bifunktionelle Donoren wie Pyrazin, Chinoxalin und Dioxan fungieren wie erwartet als zweizählige Liganden (Bildung von **3e**, **3f** und **3g**).
- Zweizählige Ligandenpaare werden aus einzähligen (Pyridin) oder zweizähligen (Pyrimidin) Donoren mit Hilfe von π -stacking-Wechselwirkungen gebildet (Bildung von **3b** und **3d**).

Das Koordinationsverhalten der Donoren in den Verbindungen **3b** und **3d-g** wird in Abbildung 3.26 den Koordinationsmoden der analogen Addukte von **2** gegenübergestellt. Es fällt auf, daß Chinoxalin, im Gegensatz zum analogen Addukt mit **2**, als zweizähniger Ligand fungiert.

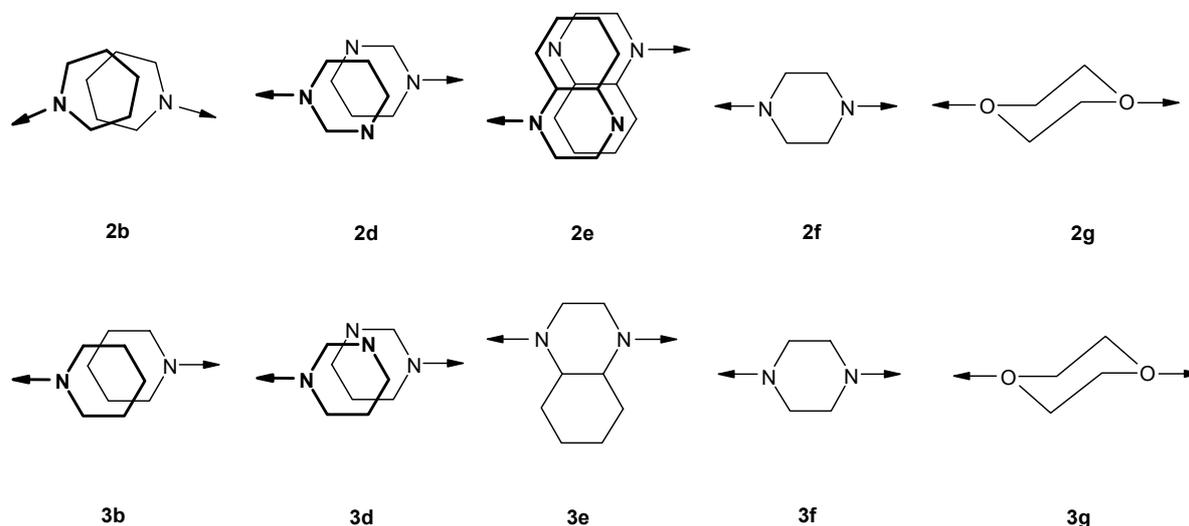


Abb. 3.26: Koordinationsverhalten der Donormoleküle in **3b** und **3d-g** im Vergleich zu den analogen Koordinationsverbindungen **2b** und **2d-g**.

Während **3** eine achirale Verbindung ist, führt die Koordination von Donormolekülen an die Galliumatome zur Bildung von zwei Enantiomeren. Koordinationsverbindungen von **3** zeichnen sich durch verschiedene Strukturmerkmale aus, welche auf der Anordnung der Enantiomere im Kristallgitter, sowie, in Koordinationspolymeren, auf der Ausrichtung der Polymerstränge beruhen. Alle untersuchten monomeren Verbindungen des Typs [**3** · 2 D] bilden eine Schichtstruktur mit einem AB-Enantiomerenmuster aus. Bei polymeren Verbindungen werden verschiedene Anordnungen der Polymerstränge im Kristall gefunden. Diese lassen sich in folgende Gruppen unterteilen:

- Schichtstrukturen mit AB-Enantiomerenmuster (**3b**, **3e** und **3f_B**)
- Parallele Stränge, welche jeweils nur ein Enantiomer des molekularen Karussells enthalten (**3g**)
- „Holzstapelstrukturen“ in denen auf jeweils zwei parallele Stränge zwei weitere folgen, die gegenüber ersteren um 90° gedreht sind (**3d** und **3f_A**)

Schließlich wird das Auftreten von zwei pseudoisomorphen Modifikationen von **3f** beobachtet.

3.4 Experimentaltteil

Allgemein

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt; die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet.

Instrumentelle Analytik

Kernresonanzspektren: Bruker Avance DRX 500. $^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz); DMSO- d_6 : $\delta = 2.49$; $^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz); DMSO- d_6 : $\delta = 39.7$; Referenzierung auf partiell undeuterierte Solvens-Anteile. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Die Meßtemperatur beträgt 300 K. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sind protonenbreitband-entkoppelt gemessen.

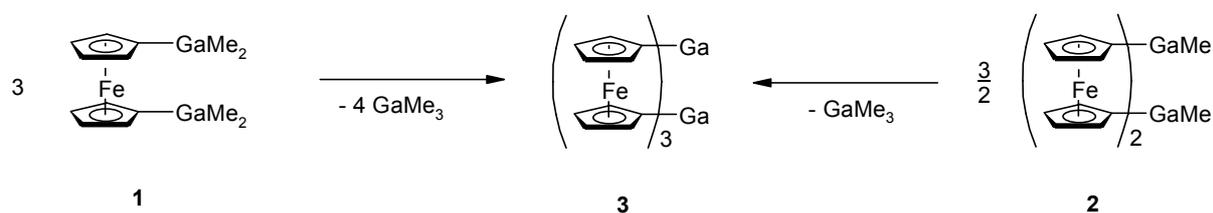
Massenspektren: VG Autospec (70 eV EI, 200 μA Emission). Nur charakteristische Fragmente werden aufgeführt.

Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elementaranalysator, Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Röntgenstrukturanalysen: siehe *Anhang*.

Elektrochemie: Die elektrochemischen Experimente wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat (PAR Model 273A) und der entsprechenden Software (Model 270) durchgeführt. Eine Drei-Elektroden-Anordnung wurde verwendet, wobei die Arbeitselektrode aus einer Platin-Scheibe (2 mm Durchmesser), die Gegenelektrode aus einem Platin-Draht und die Pseudo-Referenzelektrode aus einem Silber-Draht bestand. Bei jeweils einer weiteren Messung der ansonsten identischen Probe wurde Ferrocen als interner Standard zugegeben. Als Solvens wurde eine 0.1 M TBAPF (Leitsalz)/Pyridin-Lösung verwendet. Alle angegebenen Potentiale wurden sowohl durch Cyclovoltammetrie (Scan-Rate: 100 mV/s) als auch durch Square-Wave-Voltammetrie (Frequenz: 5 Hz) bestimmt.

Darstellung des molekularen Karussells (3)



(a) Eine Suspension von 0.20 g (0.52 mmol) **1** oder 0.20 g (0.37 mmol) **2** in 3 ml *p*-Xylol wird in einem verschlossenen Gefäß 15 min auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert. Es bleibt ein orangefarbener Feststoff zurück, der mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Er ist in organischen Lösungsmitteln ohne Donoreigenschaften unlöslich. Ausbeute 0.08 g (0.12 mmol, 69%).

(b) Im Vakuum werden 0.20 g (0.52 mmol) **1** oder 0.20 g (0.37 mmol) **2** für 2 h auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT bleibt ein orangefarbener Feststoff zurück, der mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 0.05 g (0.07 mmol, 40%).

(c) In einem Schlenkkolben werden 0.20 g (0.52 mmol) **1** oder 0.20 g (0.37 mmol) **2** bei RT mit 1 mL Diethylether und 3 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 min auf 130°C erhitzt und dann bei +6°C der Kristallisation überlassen. Nach einem Tag bildet sich ein orangefarbener, kristalliner Feststoff. Dieser wird mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Hierbei zerfällt er zu einem orangefarbenem Pulver. Ausbeute 0.06 g (0.09 mmol, 52%).

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 4.20 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.30 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 69.2 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 74.9 (Ring-C2/5 oder -C3/4).

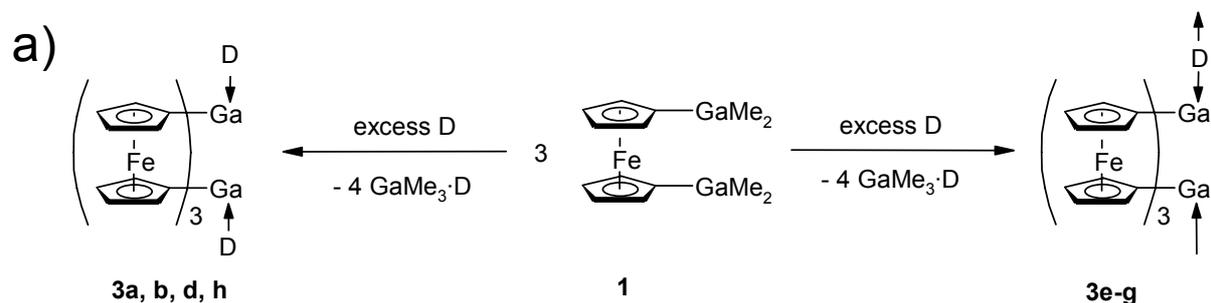
MS (EI): m/z = 692 (3) [M⁺], 186 (100) [Cp₂Fe⁺], 121 (41) [CpFe⁺].

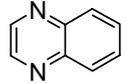
C₃₀H₂₄Fe₃Ga₂: 691.51 g mol⁻¹

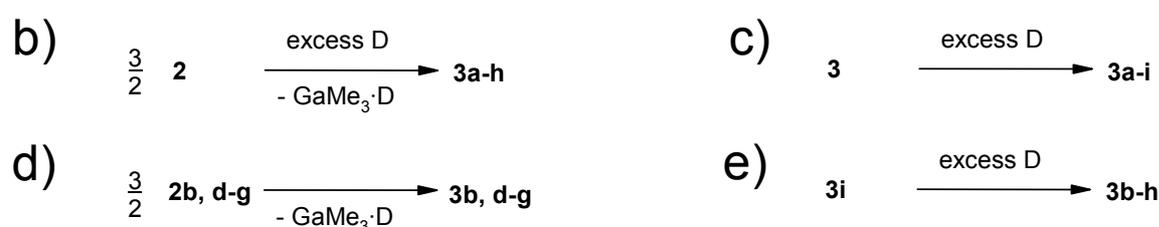
ber.: 52.11 % C, 3.50 % H.

gef.: 51.79 % C, 3.51 % H.

Darstellung der Koordinationsverbindungen 3a-3i



	2a, 3a	2b, 3b	2c, 3c	2d, 3d	2e, 3e	2f, 3f	2g, 3g	3h	3i
D	Et ₂ O		DMSO						Oct ₂ S



(a) In einem Schlenkkolben werden 300 mg (0.78 mmol) **1** mit 3 mL Toluol und 1 mmol des Donors versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 5 min auf 130°C erhitzt. Nach einigen Tagen bei RT bildet sich ein kristalliner Feststoff. Dieser wird mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Hierbei zerfällt er zu einem Pulver wobei fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle in den meisten Fällen entfernt werden (vide infra). Alle Ausbeuten sind auf diese Methode bezogen.

(b) In einem Schlenkkolben werden 210 mg (0.39 mmol) **2** mit 3 mL Toluol und 1 mmol des Donors versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 5 min auf 130°C erhitzt. Nach einigen Tagen bei RT bildet sich ein kristalliner Feststoff. Dieser wird mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Hierbei zerfällt er zu einem Pulver wobei fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle in den meisten Fällen entfernt werden (vide infra).

(c) In einem Schlenkkolben werden 180 mg (0.26 mmol) **3** mit 3 mL Toluol und 1 mmol des Donors versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 5 min auf 130°C erhitzt. Nach einigen Tagen bei RT bildet sich ein kristalliner Feststoff. Dieser wird mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Hierbei zerfällt er zu einem Pulver

wobei fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle in den meisten Fällen entfernt werden (vide infra).

(d) In einem Schlenkkolben werden 0.4 mmol **2b**, **2d**, **2e**, **2f** oder **2g** mit 3 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 5 min auf 130°C erhitzt. Nach einigen Tagen bei RT bildet sich **3b**, **3d**, **3e**, **3f** bzw. **3g** als kristalliner Feststoff. Dieser wird mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Hierbei zerfällt er zu einem Pulver wobei fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle in den meisten Fällen entfernt werden (vide infra).

(e) In einem NMR-Rohr werden 30 mg (0.03 mmol) **3** in 0.1 ml Dioctylsulfid und 0.4 ml Schwefelkohlenstoff gelöst. Diese Lösung wird erst mit 0.5 ml Toluol und dann mit einer Lösung von 0.1 mmol des Donors in 0.5 ml *n*-Hexan überschichtet. Nach einer Woche bildet sich das Produkt als kristalliner Feststoff in der mittleren Phase.

3a: **3a** ist thermolabil und zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 1.08 (t, ³J = 6.9 Hz, 12 H, Et₂O), 3.37, (q, ³J = 6.9 Hz, 8 H, Et₂O), 4.20 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.30 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 15.1 (Et₂O), 64.9, (Et₂O), 69.2 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 74.9 (Ring-C2/5 oder -C3/4).

3b: Ausbeute 76 mg (0.11 mmol, 42%) **3b**. **3b** kristallisiert als [**3b** · 1.5 Toluol].

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 4.20 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.30 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 7.38 (s, 4 H, Pyridin), 7.78 (s, 2 H, Pyridin), 8.55 (s, 4 H, Pyridin).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 69.2 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 74.9 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 123.9 (Pyridin), 125.3 (Pyridin), 150.3 (Pyridin).

MS (EI): m/z = 692 (22) [M⁺ - 2 Pyridin], 79 (100) [Pyridin⁺].

Elektrochemie: E_{1/2(1)} = - 356 mV, E_{1/2(2)} = - 154 mV, E_{1/2(3)} = 8 mV;
ΔE_p = 90 mV; ω_{1/2} = 112 mV.

C₄₀H₃₄Fe₃Ga₂N₂: 849.71 g mol⁻¹
ber.: 56.54 C, 4.03 H, 3.30 N.
gef.: 56.17 C, 3.93 H, 3.27 N.

3c: Ausbeute 85 mg (0.10 mmol, 38%) **3c**. **3c** kristallisiert als [**3c** · DMSO].

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 2.49 (s, 12 H, DMSO), 4.20 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.30 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 39.5 (CH₃ in DMSO), 69.2 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 74.9 (Ring-C2/5 oder -C3/4).

MS (EI): m/z = 692 (1) [M⁺ - 2 DMSO], 78 (2) [DMSO⁺].

C₃₄H₃₆Fe₃Ga₂O₂S₂: 847.77 g mol⁻¹ [12]

3d: Ausbeute 98 mg (0.12 mmol, 46%) **3d**. **3d** kristallisiert als [**3d** · Pyrimidin · 1.5 Toluol].

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 4.20 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.30 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 7.54 (t, ³J = 5.0 Hz, 2 H, Pyrimidin), 8.81 (d, ³J = 5.0 Hz, 4 H, Pyrimidin), 9.19 (s, 2 H, Pyrimidin).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 67.7 (Cp Ring-C1), 70.0 (Cp Ring-C2/5 oder -C3/4), 74.6 (Cp Ring-C2/5 oder -C3/4), 122.0 (Pyrimidin), 157.1 (Pyrimidin), 158.6 (Pyrimidin).

MS (EI): m/z 692 (18) [M⁺ - 2 Pyrimidin], 80 (100) [Pyrimidin⁺].

C₃₈H₃₂Fe₃Ga₂N₄: 851.69 g mol⁻¹

53.59 C, 3.79 H, 6.58 N.

53.41 C, 4.04 H, 8.07 N.^[12]

3e: Ausbeute 150 mg (0.18 mmol, 70%) **3e**. **3e** kristallisiert als [**3e** · 1.5 Toluol].

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 4.20 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.30 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 7.88 (dd, ⁴J = 3.8 Hz, ³J = 6.3 Hz, 4 H, Chinoxalin), 8.11 (dd, ⁴J = 3.1 Hz, ³J = 6.3 Hz, 4 H, Chinoxalin), 8.96 (s, 2 H, Chinoxalin).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 67.7 (Cp Ring-C1), 69.2 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 74.9 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 129.1 (Chinoxalin), 130.2 (Chinoxalin), 142.2 (Chinoxalin), 145.7 (Chinoxalin).

MS (EI): m/z = 692 (45) [M⁺ - Chinoxalin], 130 (2) [Chinoxalin⁺].

C₃₈H₃₀Fe₃Ga₂N₂: 821.66 g mol⁻¹ [12]

3f: Ausbeute 140 mg (0.17, 64%) **3f**. **3f** kristallisiert als [**3f** · 0.75 Toluol] (Methode a-d) [**3f** · 1.5 Pyrazin · 0.39 Hexan · 0.11 H₂O] (Methode e).

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 4.20 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.30 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 8.66 (s, 4 H, Pyrazin).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 67.7 (Cp Ring-C1), 69.5 (Cp Ring-C2/5 oder -C3/4), 75.2 (Cp Ring-C2/5 oder -C3/4), 145.2 (Pyrazin).

MS (EI): m/z = 692 (2) [M⁺ - Pyrazin], 80 (4) [Pyrazin⁺].

C₃₄H₂₈Fe₃Ga₂N₂: 771.60 g mol⁻¹
ber.: 52.93 C, 3.66 H, 3.63 N.
gef.: 52.27 C, 4.04 H, 3.34 N.

3g: Ausbeute 83 mg (0.11 mmol 42%) **3g**. **3g** kristallisiert als [**3g** · 2 Dioxan · 1.5 Toluol].

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 2.49 (s, 8 H, Dioxan), 4.20 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.30 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 66.3 (Cp Ring-C1), 69.2 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 73.0 (Dioxan), 74.9 (Ring-C2/5-H oder -C3/4-H).

MS (EI): m/z = 692 (2) [M⁺ - Dioxan], 88 (29) [Dioxan⁺].

C₃₄H₃₂Fe₃Ga₂O₂: 779.61 g mol⁻¹
ber.: 52.38 C, 4.14 H.
gef.: 52.28 C, 4.12 H.

3h: Ausbeute 88 mg (0.09 mmol, 35%) **3h**. **3h** kristallisiert als [**3h** · Pyridin].

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ = 1.25 (s, 18 H, ^tBu-Pyridin CH₃), 4.21 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.31 (s, 12 H, Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 7.39 (s, 4 H, ^tBu-Pyridin), 8.47 (s, 4 H, ^tBu-Pyridin).

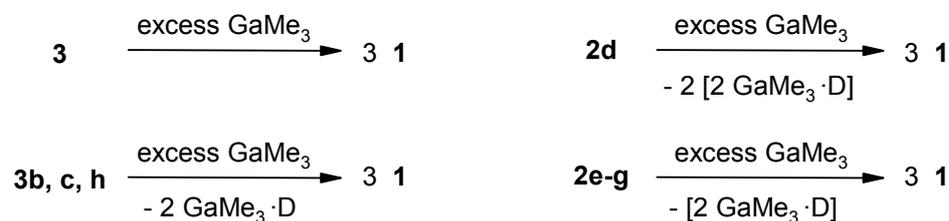
¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 30.1 (^tBu-Pyridin CH₃), 34.4 (^tBu-pyridin CMe₃), 67.7 (Cp Ring-C1), 69.4 (Cp Ring-C2/5 or -C3/4), 75.1 (Cp Ring-C2/5 oder -C3/4), 120.9 (^tBu-Pyridin Ring), 149.4 (^tBu-Pyridine Ring), n.gef. (^tBu-Pyridin Ring).

MS (EI): m/z 692 (18) [M⁺ - 2 ^tBu-Pyridin], 135 (41) [^tBu-Pyridin⁺].

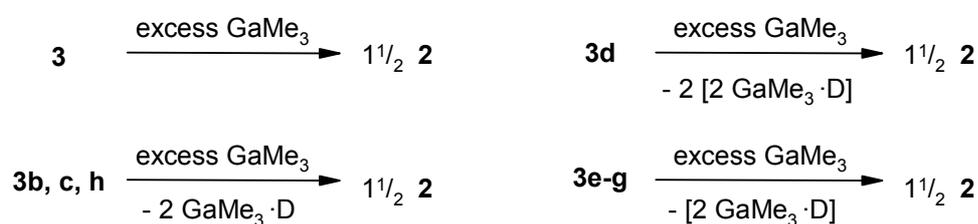
C₄₀H₃₄Fe₃Ga₂N₂: M = 961.93 g mol⁻¹
ber.: 59.94 C, 5.24 H, 2.91 N.
gef.: 59.74 C, 5.40 H, 2.92 N.

Reaktion von **3** und **3b-h** mit Trimethylgallium

a)



b)



(a) In einem NMR-Rohr werden zu einer Suspension von **3** (30 mg, 47 μmol) in 0.5 mL Toluol- d_8 100 mg Trimethylgallium ((pyrophor!) 0.9 mmol) gegeben. Die Suspension wird im fest verschlossenen NMR-Rohr auf 100°C erhitzt bis sich der gesamte Feststoff aufgelöst hat. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt **1** als gelborangefarbener Feststoff aus. Die überstehende Reaktionslösung wird abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Im Reaktionsgemisch kann nur Trimethylgallium nachgewiesen werden.

(b) In einem NMR-Rohr werden zu einer Suspension von **3** (30 mg, 47 μmol) in 0.5 mL Toluol- d_8 50 mg Trimethylgallium ((pyrophor!) 0.44 mmol) gegeben. Die Suspension wird im fest verschlossenen NMR-Rohr auf 100°C erhitzt bis sich der gesamte Feststoff aufgelöst hat. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt **2** als gelborangefarbener Feststoff aus. Die überstehende Reaktionslösung wird abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Im Reaktionsgemisch kann nur Trimethylgallium nachgewiesen werden.

Die Koordinationsverbindungen **3b-h** reagieren mit Trimethylgallium in gleicher Weise. Im Reaktionsgemisch kann man das Donor-Addukt von Trimethylgallium, sowie unkoordiniertes Trimethylgallium nachweisen.

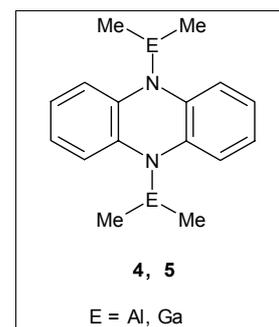
3.5 Literatur

- [1] U.T. Müller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700.
- [2] (a) P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1470. (b) N. Lenze *Dissertation* **2001**, Universität Bielefeld.
- [3] T. Katz, W. Dlusarek, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1058.
- [4] A. Althoff *Diplomarbeit* **2000**, Universität Bielefeld.
- [5] Verwendetes Rechenprogramm: Gaussian 98, Revision A.3, M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [6] Verbindung **3i** wird stets nur intermediär zur Verwendung bei Donoraustauschreaktionen dargestellt. **3i** wird weder isoliert noch charakterisiert.
- [7] G.E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2003.
- [8] Der Begriff „pseudoisomorph“ bezeichnet isomorphe Modifikationen, welche sich zudem durch unterschiedliche eingelagerte Lösungsmittelmoleküle unterscheiden. Siehe hierzu auch: H. Bock, *Was kristallisiert wie und warum* **1995**, Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mainz.
- [9] Das Wasser stammt aus einer Verunreinigung des verwendeten Lösungsmittels. Interessanterweise findet man in der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der selben Verbindung, die aus wasserfreiem Lösungsmittel kristallisiert wurde einen R-Index von $R_1 = 0.1351$, während die hier beschriebene Struktur einen Wert von $R_1 = 0.0625$ besitzt.
- [10] Auf eine Auflistung aller Oxidationsversuche im *Experimentalteil* wird verzichtet.

-
- [11] Übersicht über die dynamische kovalente Chemie: S.J. Rowan, S.J. Cantrill, G.R.L. Cousins, J.K.M. Sanders, J.F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 938.
- [12] Die Elementaranalyse war auf Grund von Rückständen eingelagerter Donor- und/oder Lösungsmittelmoleküle nicht erfolgreich.

Kapitel 4

Aluminium- und galliumsubstituierte Dihydrophenazine



4.1 Einleitung

Phenazin wurde in den vorhergehenden Kapiteln bereits als Donor an Ferrocen-1,1'-diylverbindungen vorgestellt. Dihydrophenazin kann nach Deprotonierung kovalent an Gruppe-13-Elemente gebunden werden.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Verbindungen, die den 5,10-aluminium- und 5,10-galliumsubstituierten Grundkörper **4** und **5** enthalten. Sie werden über einen photochemischen Syntheseweg dargestellt. Im Weiteren werden die strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungen sowie Ligandenaustauschreaktionen am Aluminium bzw. Gallium untersucht, welche zur Darstellung neuartiger supramolekularer Verbindungen führen. Außerdem werden Versuche zu Substitutionsreaktionen am Gruppe-13-Element beschrieben.

4.2 Bisheriger Kenntnisstand

4.2.1 Das Redoxsystem Pyrazin – 1,4-Dihydropyrazin

Die einfachste Verbindung in der Stoffklasse der 1,4-Diazine ist das Pyrazin. Der einfachste elektrophile Koordinationspartner für Pyrazin ist das Proton. Die Verknüpfung von zweistufiger Redoxreaktion mit mehrstufiger H^+ -Koordination am Pyrazin ergibt ein Schema, das charakteristisch für Weitz'sche Redoxsysteme ist. Die Weitz'schen Redoxsysteme unterscheiden sich von chinoiden und anderen Systemen durch den Einbau der koordinationsfähigen Atome in den Ring und durch die Aromatizität der oxidierten Stufen (Abbildung 4.1, $R = H$).^[1, 2]

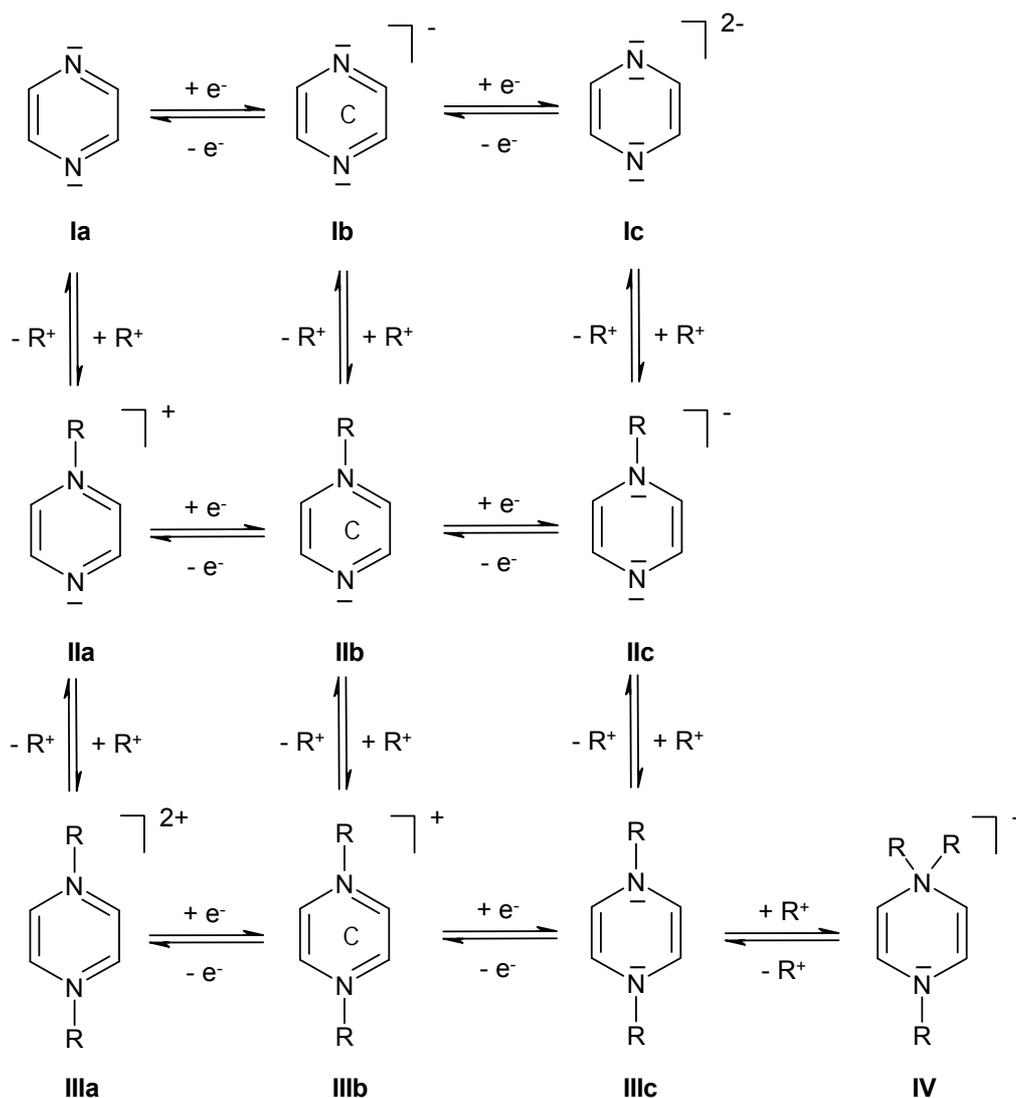


Abb. 4.1: Das Pyrazin-1,4-Dihydropyrazin-Redoxsystem

Verbindung **IIIc** ist von besonderem Interesse. Während sich im chinoiden Redoxsystem an dieser Stelle das aromatische Hydrochinon befindet, kommt im Weitz'schen Redoxsystem der reduzierten, neutralen Stufe die potentiell antiaromatische Struktur des 1,4-Dihydropyrazins zu.

Die Antiaromatizität der Verbindung **IIIc** (und auch von **Ia** und **IIa**) würde unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome zu einer cyclischen Konjugation von insgesamt 8 π -Elektronen führen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Heterokonjugation zu einer geringeren antiaromatischen Destabilisierung führt, als für isokonjugierte Systeme zu erwarten ist. Eine cyclische Konjugation aller 8 π -Elektronen ist an sterische Voraussetzungen gebunden. Der sechsgliedrige Ring toleriert in der Bootskonformation keine derartig großen Einfachbindungstorsionswinkel, wie dies verwandte 8 π -Elektronensysteme tun, sondern erzwingt eine weitgehend eingeebnete Struktur. Es besteht jedoch die Möglichkeit der Konformationsisomerie aufgrund der Stellung der N-Substituenten.

Versuche zur Darstellung von **IIIc** sind daher nicht erfolgreich gewesen. Während **IIIb** durch Protonierung aus **IIb** dargestellt werden kann, führt die Protonierung von **IIc** zur Bildung von Verbindung **IV** (siehe Abbildung 4.1).

Im Redoxsystem **IIIa-c** wird für R = Alkyl, Aryl eine besondere Beständigkeit der 7 π -Elektronen-Spezies **IIIb** beobachtet. Hingegen ist **IIIa** nicht für längere Zeit beständig, und **IIIc** kann gar nicht erst isoliert werden. Verbindungen vom Typ **IIIc** können durch die Einführung eines Restes R mit π -Akzeptor-Eigenschaften stabilisiert werden; so sind die Verbindungen **IIIc** (R = CHO, COMe, CO^tBu, CPh, CO(NMe₂), COOEt) bekannt.^[3]

Auch Verbindungen der Typen **IIIa-c** mit Hauptgruppenelementsubstituenten sind bekannt (Abbildung 4.2).^[1, 4] Hier finden sich Beispiele für 7 π -Elektronen- (**Vb**, **VIb** und **VIIb**) sowie 8 π -Elektronen-Spezies (**VIII**).

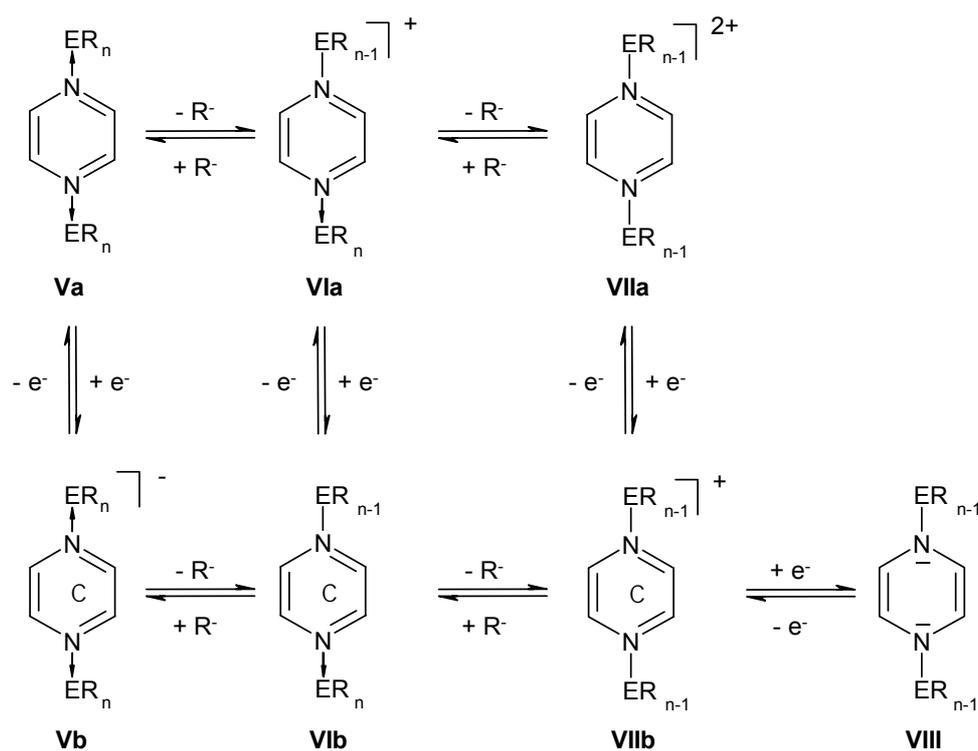


Abb. 4.2: Hauptgruppenelementsubstituierte Pyrazine, Hydroypyrazine und Dihydroypyrazine ($ER_n = BR_3^-, AlR_3^-, SiR_4^-$ mit $R' = H, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$).

4.2.2 In 5,10-Position substituierte Dihydrophenazine

Unter den 1,4-Diazinen ist das Phenazin von besonderem Interesse, da es leichter Elektronen aufnimmt als Pyrazin. Ferner sind 5,10-disubstituierte Phenazine (zweifach benzannelierte Analoga zu den Verbindungen **IIIa-c**) entsprechend ihrem energetisch niedrigeren LUMO nicht so extrem elektronenreich wie die monocyclischen Analoga. Die höhere Beständigkeit dieser Verbindungen fördert ihre Verwendung als Elektronen-Transfer-Reagenzien und als Elektronendonoren bei photochemischen Untersuchungen. Ihre Radikalsalze zeigen in Abhängigkeit von den Substituenten unterschiedliche Konformationen (Abbildung 4.3).^[1]

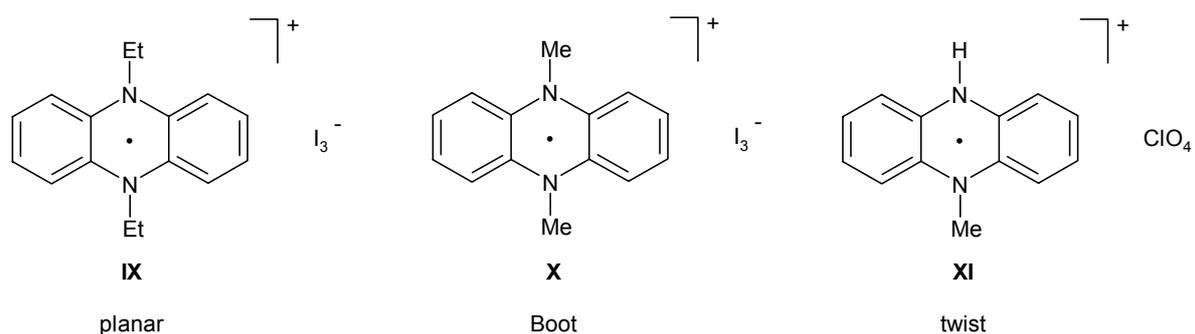


Abb. 4.3: Unterschiedliche Konformationen von Phenazin-Radikalsalzen (Analoga zu **IIIb**).

Ungeladene 5,10-disubstituierte Dihydrophenazine neigen zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen. Man erhält bereits bei ihrer Herstellung tief farbige Komplexe mit Phenazin.^[1, 5] Es wurde postuliert, daß diese Komplexe einen Chinhydron-Charakter besitzen. Hierfür spricht die Tatsache, daß in Lösung ein Substituentenaustausch in 5,10-Position stattfindet.^[6] Es wurde jedoch auch gezeigt, daß beim 1:1 Addukt aus Phenazin und 5,10-Dihydrophenazin (Phenazhydrin) im Festkörper keine Dimerisierung, sondern eine polymere Verknüpfung der Moleküle über N–H \cdots N-Wasserstoffbrücken stattfindet, womit ersteres Postulat widerlegt wurde.^[7] In Lösung werden keine Wechselwirkungen zwischen Phenazin und Dihydrophenazin beobachtet. Dies macht sich auch in der Farbe dieser Verbindungen bemerkbar. Phenazhydrin weist im Festkörper eine blaue Farbe auf, seine Lösung in Methanol ist hingegen farblos.^[8]

4.2.3 Aluminium-Substituierte Dihydrophenazine

Bislang sind nur wenige aluminiumsubstituierte Dihydrophenazine bekannt. So liefert die Umsetzung von Phenazin mit Natrium und AlR_3 ($R = Me, Et, Ph, Cl$) die Verbindungen $[C_{12}H_8N_2(AlR_2)_2][AlR_4]$ **XIIa-d** (Kaim 1981). Diese Reaktion erfolgt mittels eines „single electron transfer“ (SET). Sie läuft nur in Gegenwart von stark koordinierenden Lösungsmitteln ab, was eine Wechselwirkung zwischen den koordinativ ungesättigten Al-Atomen und den Lösungsmittelmolekülen vermuten läßt. Eine solche Koordination läßt sich jedoch ESR-spektroskopisch nicht nachweisen (Abbildung 4.4).^[9]

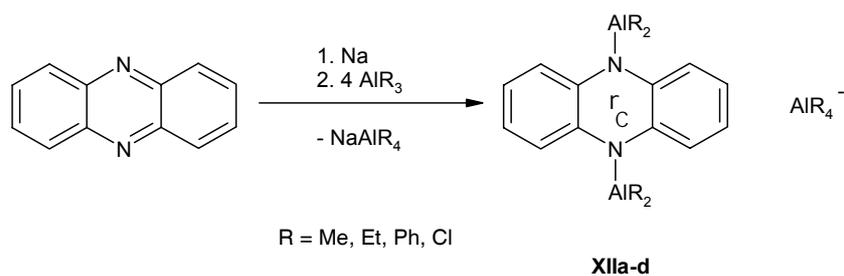


Abb. 4.4: Darstellung von **XIIa-d**.

Eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Diethylaluminiumhydrid wurde 1972 von *Heunisch* vorgestellt. Er beobachtete, daß Phenazin bei Zugabe von Pyridin, Diethylaluminiumhydrid und Wasser zu Dihydrophenazin reagiert. Für diese Reaktion postulierte er den in Abbildung 4.5 beschriebenen Mechanismus. Während der donorfreie Grundkörper von Verbindung **XIII** isoliert und ESR-spektroskopisch charakterisiert wurde, konnte die Existenz von **XIV** und **XV** nicht nachgewiesen werden.^[10]

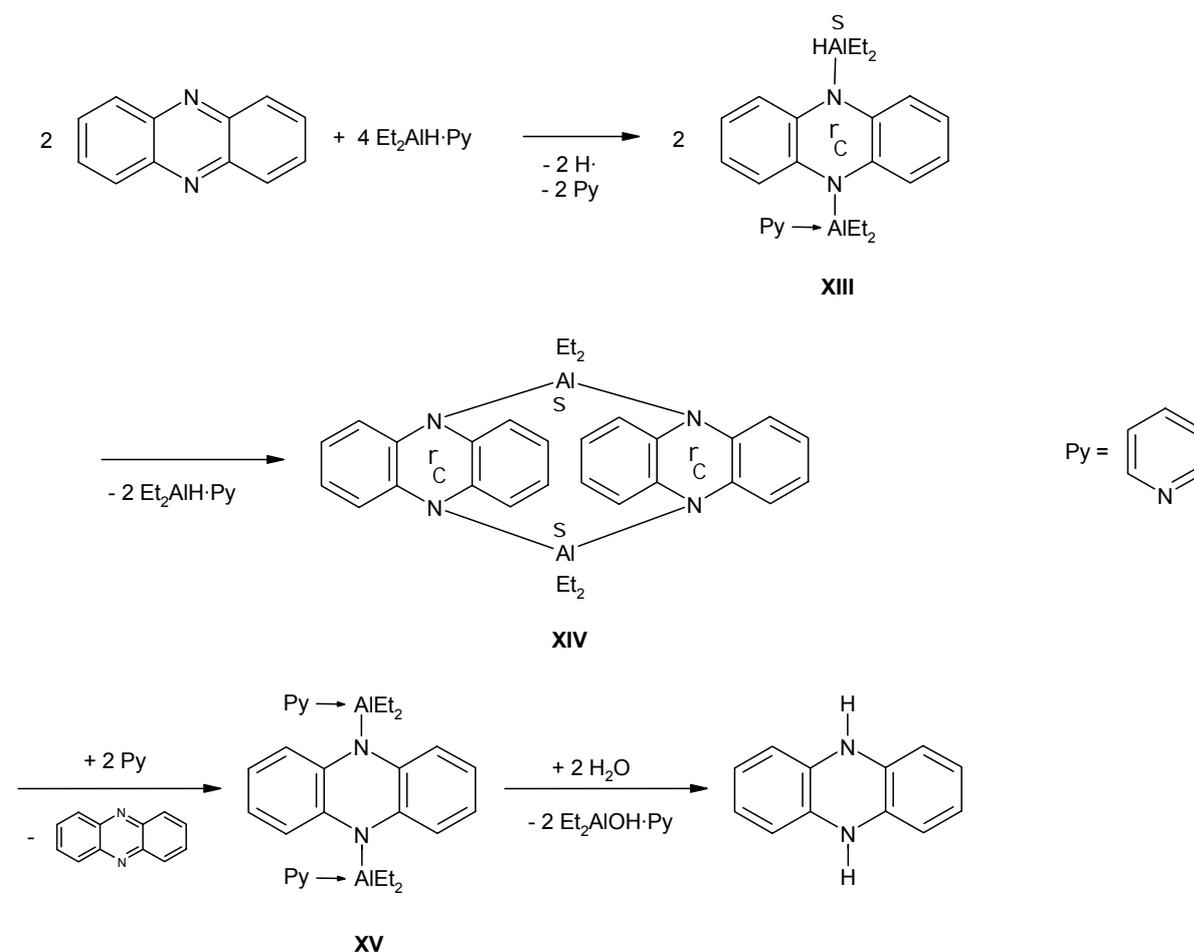


Abb. 4.5: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Reaktion von Phenazin mit Et_2AlH in Pyridin mit folgender Hydrolyse.

4.2.4 Selbstkoordination von Radikalkationen

Die von *Heunisch* postulierte Verbindung **XIV** stellt ein Aggregat aus zwei Hydrophenazin-Radikalkationen dar. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für eine andere 7 π -Elektronen-Spezies eines Weitz'schen Redoxsystems postuliert. Das 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-bipyridylviolen-Radikalkation **XVI** zeigt in Lösung eine Konzentrationsabhängigkeit des Paramagnetismus.^[11] Diese wird auf eine Selbstaggregation von Radikalkationen mit antiparallelem Spin zurückgeführt, wobei eine diamagnetische Kopplung „through space“ stattfindet. Zunächst bilden sich Ionenpaare mit Tetrafluorboratanionen, welche dann zu Dimeren assoziieren (Abbildung 4.6). Dieser Effekt wurde auch für andere Radikalkationen und Neutralradikale beschrieben.^[12]

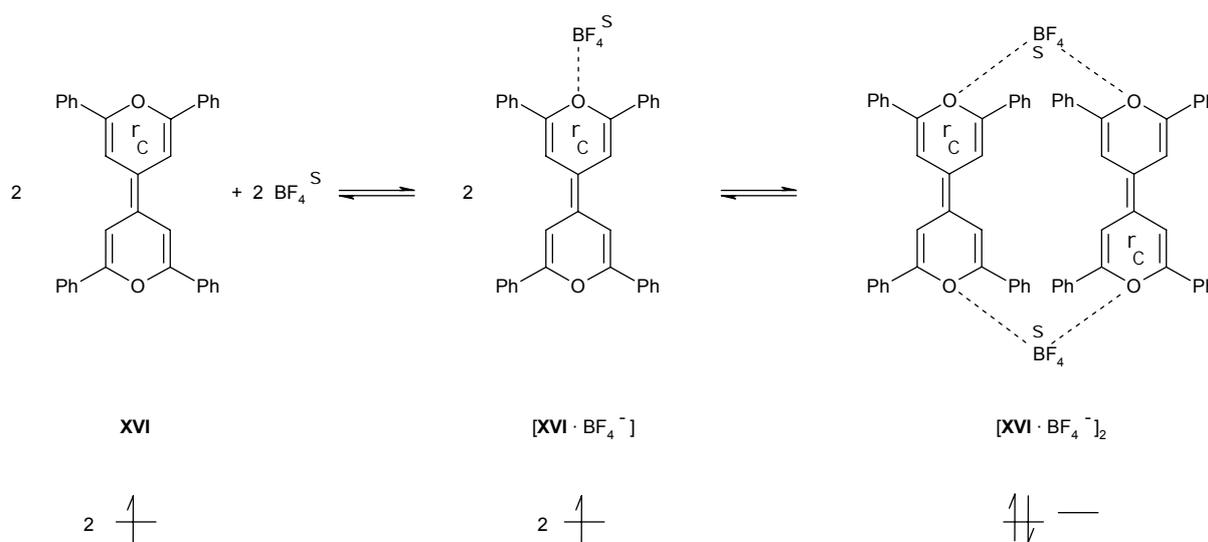


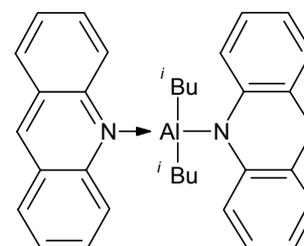
Abb. 4.6: Selbstaggregation von zwei Molekülen der Verbindung **XVI** in Lösung (beteiligte Lösungsmittelmoleküle werden nicht angegeben). In der unteren Zeile werden die HOMOs der beiden Moleküle dargestellt.

4.2.5 Farbe von aluminiumorganischen Donor-Akzeptor-Komplexen

Amino(dialkyl)alane $\text{AlR}_2(\text{NR}'_2)$ und Trialkylalane AlR_3 können mit offenkettigen oder ringförmigen (d.h. heterocyclischen) Azomethinen farbige Addukte $[\text{R}'_3\text{N}6\text{AlR}_2(\text{NR}'_2)]$ (Typ 1) bzw. $[\text{R}'_3\text{N}6\text{AlR}_3]$ (Typ 2) bilden.^[13]

Bei Azomethinen handelt es sich um Donoren und bei Aluminiumtriorganyle um Akzeptoren. Der Übergang eines Elektrons vom Stickstoff zum Aluminium verursacht eine CT-Bande im Absorptionsspektrum. Sie liegt im fernen UV, rückt aber in den sichtbaren Bereich, wenn das Amin stärker ist.

Die Zuordnung dieser CT-Bande zu einem spezifischen Übergang gelingt nicht. Komplexverbindungen vom Typ 2 sind schwächer farbiger als solche vom Typ 1. Der Elektronenübergang zum Aluminium ist hier erschwert. Dies kann dadurch erklärt werden, daß das Aluminium in seinen Trialkyl-Verbindungen weniger elektropositiv ist als in seinen Dialkylamiden, in denen ein negativer Feldeffekt auftritt. Als Beispiel für eine Typ 1 Verbindung sei hier das Acridin-Addukt des Diisobutyl-9,10-dihydroacridinaluminiums **XVII** (Abbildung 4.7) aufgeführt. Es zeigt im Festkörper eine dunkelbraune Farbe und bildet mit Benzol eine tiefgrüne Lösung.^[13] Wegen der Luftempfindlichkeit aluminiumorganischer Verbindungen können optische Untersuchungen nur in einer Küvettenapparatur nach *Neumann* durchgeführt werden.^[14]



XVII

Abb. 4.7: Ein farbiger aluminiumorganischer Donor-Akzeptor-Komplex.

4.2.6 Photochemische Darstellung von Aluminium- und Galliumorganyle

Die E–C-Bindungen (E = Al, Ga) in Triethylaluminium und -gallium können photochemisch gespalten werden. Als Produkt findet man neben elementarem Aluminium bzw. Gallium im wesentlichen Ethan und Ethen (Abbildung 4.8).^[15,16]

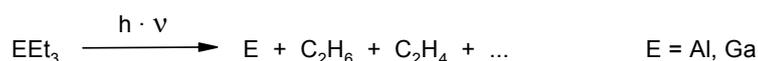


Abb. 4.8: Photochemische Reaktion von Triethylaluminium und Triethylgallium.

In Gegenwart von Quecksilber reagiert Triethylaluminium jedoch unter Abspaltung von Ethan zu $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{CHCH}_3$ **XVIII** (Abbildung 4.9).^[15]

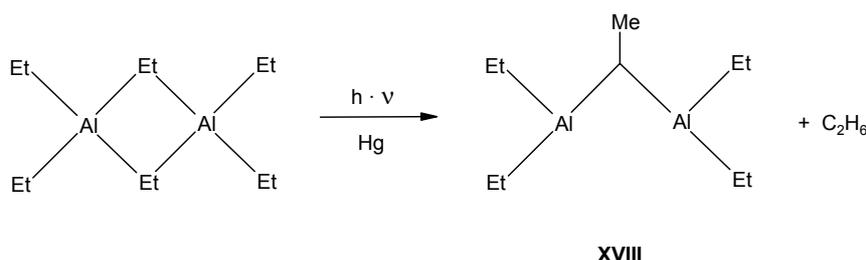


Abb. 4.9: Darstellung von Verbindung **XVIII**.

Die photochemische Spaltung von Al–C-Bindungen bei Metallierungen ist weitgehend unbekannt. Ein Beispiel für eine solche Photoreaktion wurde 1980 von *Hoberg* vorgestellt. Er setzte Diphenylacetylen **XIX** mit den Aluminiumalkylen AlR_3 ($\text{R} = \text{Et}, \text{'}\text{Pr}$) zu den *trans*-Bisaluminoalkenen **XX** um. Diese Reaktionen laufen in Ausbeuten von unter 50% und nur in Abwesenheit von Donoren ab (Abbildung 4.10).^[17]

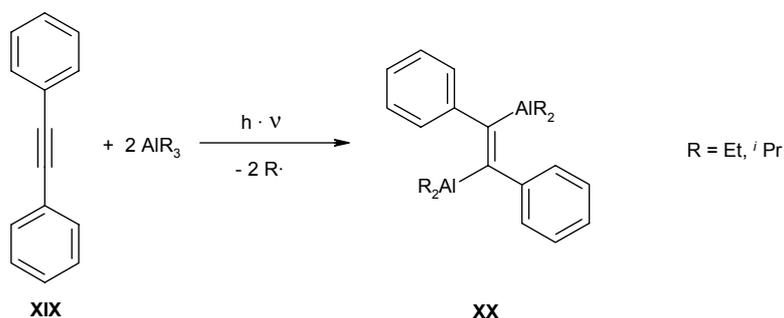


Abb. 4.10: Photochemische Darstellung von **XX**.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Darstellung von **4a** und **5a**

Wird eine Lösung von Phenazin und EMe_3 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) in Toluol eine Woche lang mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt, so nimmt sie eine grüne Farbe an, und es bilden sich rotbraune Kristalle. Diese sind empfindlich gegenüber Hydrolyse und Atmosphäralien. Sie lösen sich in aromatischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe. Die Verbindungen können mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse, der NMR-Spektroskopie und der Elementaranalyse als $[\text{4} \cdot \text{Phenazin}]$ **4a** bzw. $[\text{5} \cdot \text{Phenazin}]$ **5a** identifiziert werden (Abbildung 4.11).

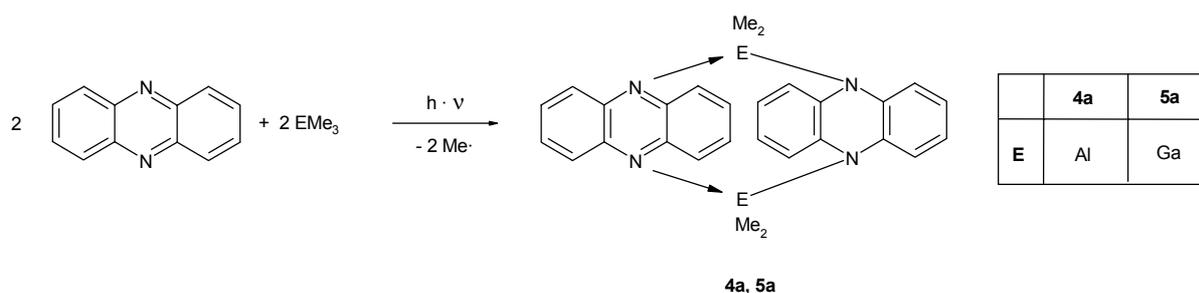


Abb. 4.11: Darstellung von **4a** und **5a**.

4.3.2 ^1H -NMR-Spektrum von **4a** und **5a**

Im ^1H -NMR-Spektrum besitzen das Ringsystem des substituierten Dihydrophenazins und des Phenazin-Donors ein gemeinsames Paar von Signalsätzen. Die beiden Ringsysteme sind somit nicht unterscheidbar. Die Signale der aromatischen H-Atome sind im Vergleich zu unkoordiniertem Phenazin zu hohem Feld verschoben. Es handelt sich bei Phenazin und seinen Derivaten um Systeme höherer Ordnung ($\text{AA}'\text{BB}'$ -Vierspinsystem), weshalb die aromatischen H-Atome im ^1H -NMR-Spektrum zu Multipletts führen.

Tab. 4.1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ [ppm]) von **4a**, **5a** und Phenazin.

	4a	5a	Phenazin
E-CH ₃	0.18 (s)	0.45 (s)	
Ring CH	6.47 - 6.51 (m)	6.46 - 6.50 (m)	7.20 - 7.24 (m)
Ring CH	7.04 - 7.08 (m)	6.84 - 6.88 (m)	8.18 - 8.22 (m)

4.3.3 Struktur von **4a** und **5a**

Verbindung **4a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ in Form rotbrauner Kristalle. Zwei unterschiedliche Ansichten der Molekülstruktur von **4a** im Kristall sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 4.2. Die Verbindung besteht formal aus zwei Dihydrophenazin-Einheiten, welche über zwei AlMe_2 -Gruppen verbrückt sind und so eine Käfigstruktur bilden. Die Ga-C_{Me} -Bindungslängen sind typisch für Ga-C -Bindungen. Die Ga-N -Bindungen sind länger als eine typische kovalente Ga-N -Bindung, jedoch kürzer als eine koordinative Bindung,^[18] was sich dadurch erklären läßt, daß es sich hierbei um die mittlere Bindungslänge einer kovalenten und einer koordinativen Bindung handelt. Zwar lassen die geringe Verzerrung der thermischen Schwingungselipsoide der Aluminiumatome sowie der R-Wert von $R1 = 0.0561$ auf eine symmetrische Struktur schließen; tatsächlich handelt es sich jedoch um die in Abbildung 4.11 beschriebene Donor-Akzeptor-Verbindung. Jeweils zwei Moleküle sind vermutlich auf einer Position fehlgeordnet. Hiedurch entsteht der Eindruck einer symmetrischen Verbindung. Die Bindungslängen in den C6-Ringsystemen der Dihydrophenazineinheiten weisen jedoch auf eine Donor-Akzeptorverbindung hin.^[18] Weitere Belege für diese Strukturinterpretation werden im folgenden geliefert.

Die Phenazin- bzw. Dihydrophenazin-Einheiten liegen in Bootskonformation vor. Der Winkel zwischen den äußeren Ringebenen beträgt 21.3° . Dies zeigt, daß das Molekül im Vergleich zu Verbindung **X**, welche ebenfalls in Bootskonformation vorliegt (Winkel von 3.3° zwischen den Ringebenen) eine ausgeprägtere Abweichung von der Planarität aufweist.

Verbindung **5a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$ in Form rotbrauner Kristalle. Ihre Struktur ist mit der Struktur von **4a** weitgehend identisch. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 4.3.

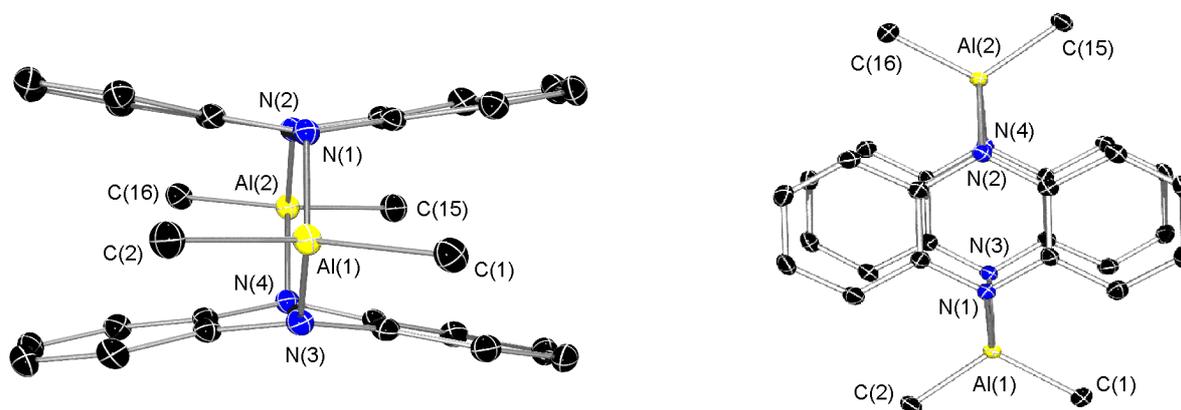


Abb. 4.12: Zwei Darstellungen der Molekülstruktur von **4a** im Festkörper.

Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4a**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Al(1)–C(1)	1.962(2)	C(1)–Al(1)–C(2)	106.22(12)
Al(1)–C(2)	1.961(3)	N(1)–Al(1)–C(1)	113.99(10)
Al(1)–N(1)	1.971(2)	N(1)–Al(1)–C(2)	116.40(11)
Al(1)–N(3)	1.974(2)	N(1)–Al(1)–N(3)	86.65(8)
		Ringebenen	21.3

Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5a**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.959(2)	C(1)–Ga(1)–C(2)	111.96(9)
Ga(1)–C(2)	1.963(2)	N(1)–Ga(1)–C(1)	113.89(8)
Ga(1)–N(1)	2.0391(15)	N(1)–Ga(1)–C(2)	115.70(8)
Ga(1)–N(2A)	2.0416(16)	N(1)–Ga(1)–N(2)	84.96(6)
		Ringebenen	19.7

4.3.4 Quantenchemische Rechnungen zu **4a** und **5a**

Betrachtet man die denkbaren Grenzformen von **4a** und **5a**, so stellt sich die Frage, ob diese Verbindungen Diradikale sind (Abbildung 4.13). Hierbei ist eine Analogie zu der von *Heunisch* postulierten Verbindung **XIV** zu erkennen.

Die Tatsache, daß es möglich ist, **4a** und **5a** mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu untersuchen, zeigt, daß es sich um diamagnetische Verbindungen handelt. Dies wird auch durch eine Untersuchung mit Hilfe einer Gouy-Waage bestätigt, wonach beide

Substanzen eine negative magnetische Suszeptibilität besitzen ($\chi_{M, \text{kor}} < 0$). Wenn es sich bei **4a** und **5a** um Diradikale handeln sollte, dann muß demnach eine diamagnetische Kopplung zwischen ihren beiden ungepaarten Elektronen vorliegen. Näheren Aufschluß hierüber liefern quantenchemische Rechnungen.

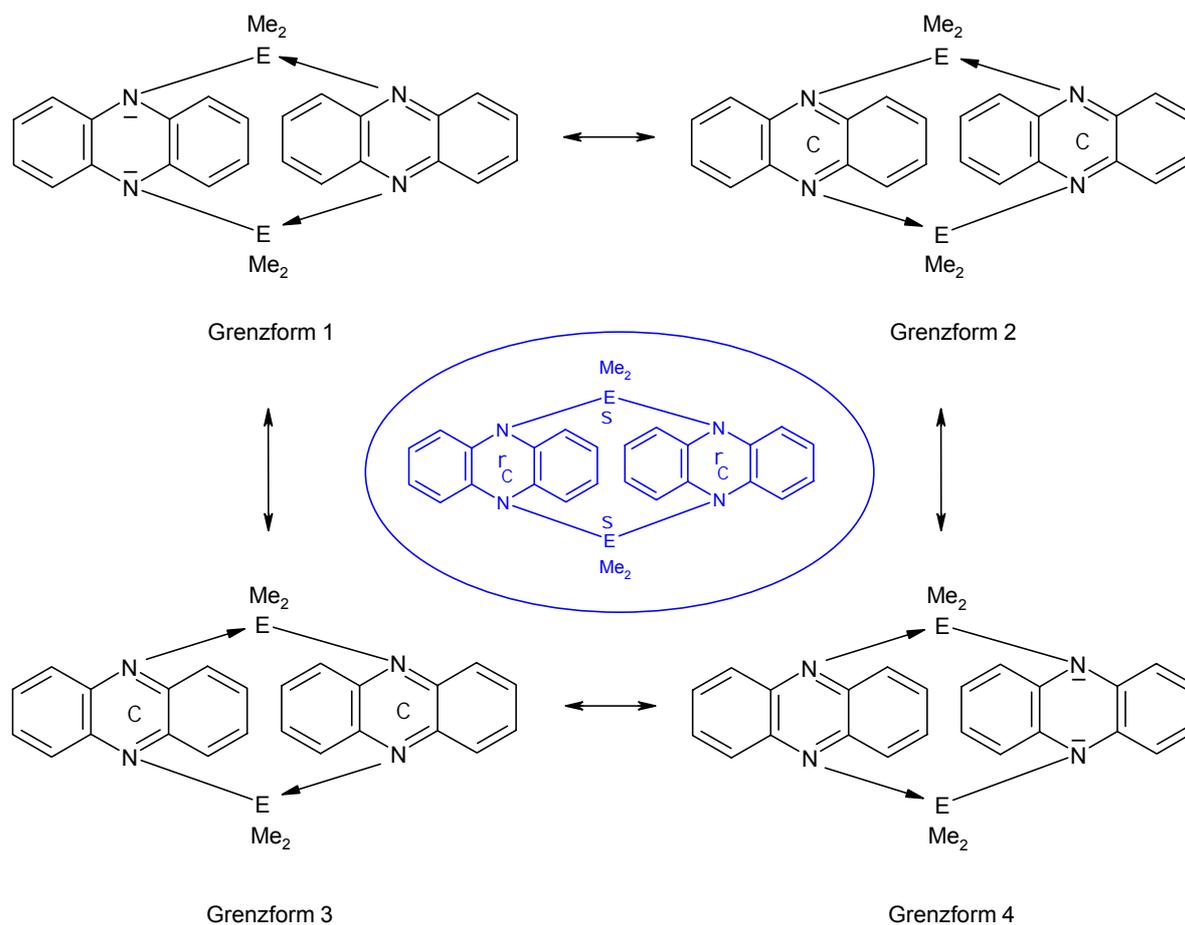


Abb. 4.13: Vier Grenzformen von **4a** (E = Al) bzw. **5a** (E = Ga).

DFT-Rechnungen (b3lyp/6-31g) von **5a** ergeben eine mittlere Bindungsordnung von 0.40 für die Ga–N-Bindungen.^[19] Dies weist darauf hin, daß die N–Ga–N-Verknüpfung formal über eine kovalente und eine koordinative Bindung stattfindet. Diese Aussage deckt sich mit der Beobachtung, daß es sich bei der Ga–N-Bindungslänge um die mittlere Bindungslänge einer kovalenten und einer koordinativen Bindung handelt (siehe oben).

Der berechnete Energieabstand zwischen energetisch niedrigstem Singulett-Zustand ($s^2 = 0$ für b3lyp Funktion) und Triplett-Zustand ergibt sich zu 33 kJ mol⁻¹ zugunsten

des Singulett;^[19] somit findet eine kleine diamagnetische Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen statt. Für die Natur dieser Kopplung können mehrere Möglichkeiten postuliert werden:

- Vorliegen von Biradikal- und *closed shell*-Strukturen
- Wechselwirkung über die GaMe₂-Gruppe („through bond“)
- Wechselwirkung über den Raum („through space“)

Die diamagnetische Kopplung der ungepaarten Elektronen in den Grenzformen 2 und 3 wird am besten über die *closed shell*-Strukturen 1 und 4 beschrieben (siehe Abbildung 4.13).

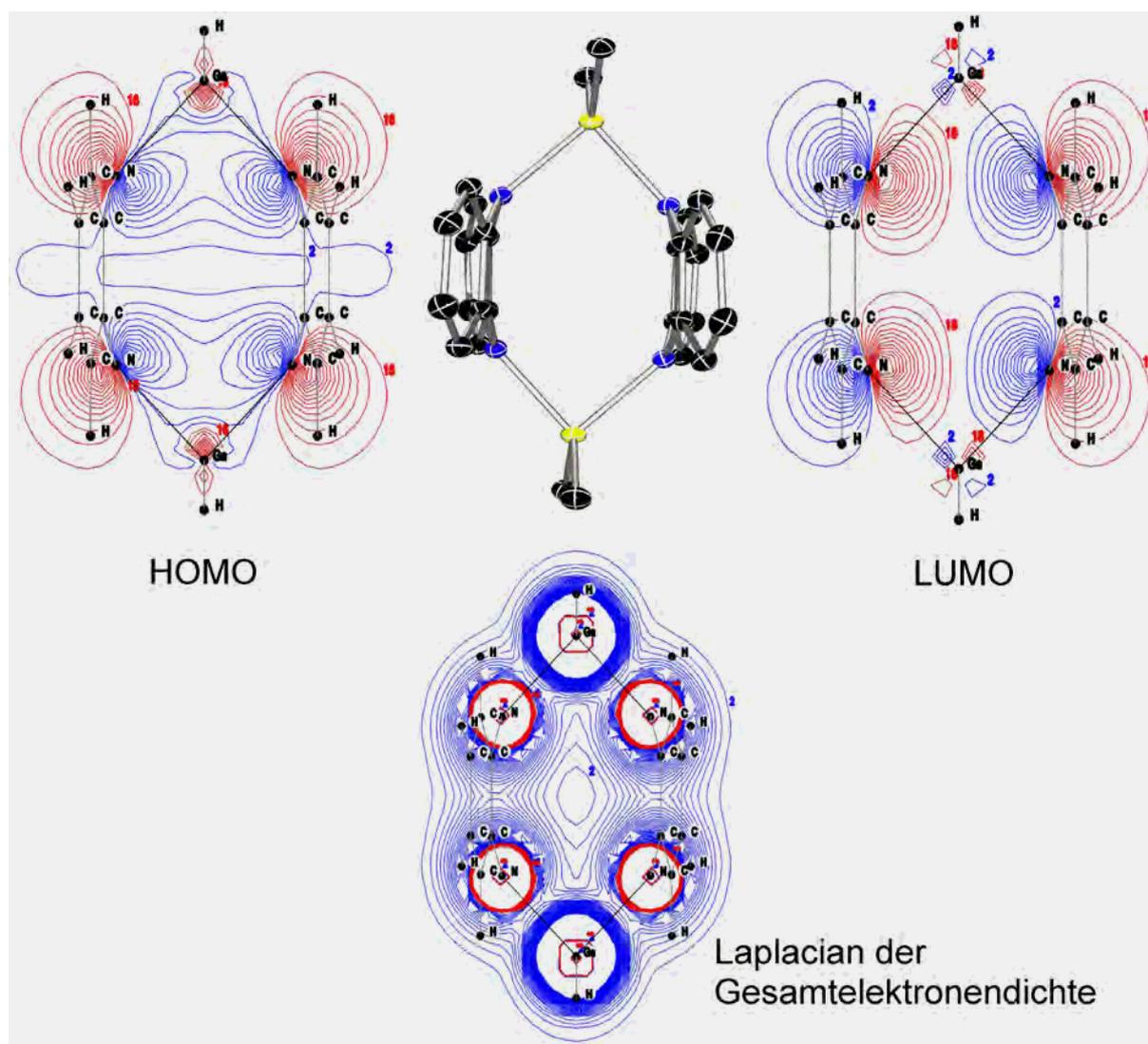


Abb. 4.14: HOMO, LUMO und Laplacian der Gesamtelektronendichte von **5a**. Zur Vereinfachung der quantenchemischen Rechnung wurden die Methylgruppen an den Galliumatomen durch Wasserstoffatome substituiert.

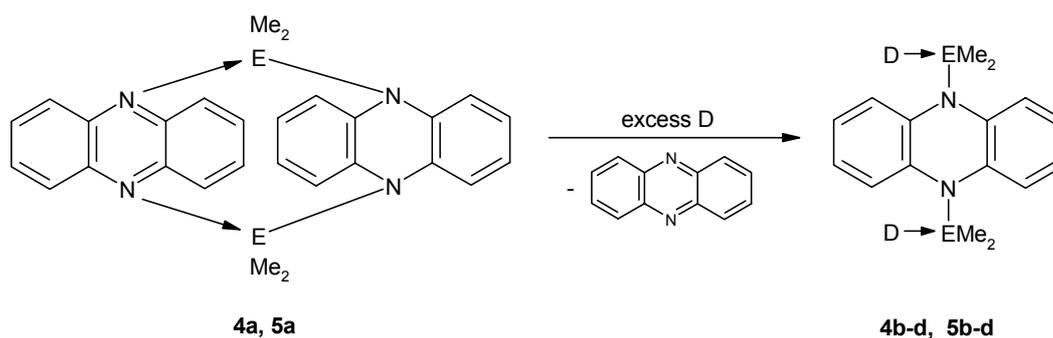
Eine Betrachtung des totalsymmetrischen HOMOs und LUMOs sowie des Laplacians (= zweite Ableitung) der Gesamtelektronendichte (Abbildung 4.14) zeigt, daß ein Elektronentransfer zwischen den Ringsystemen über die Galliumatome möglich ist.^[13] Wäre dies die einzige Ursache der diamagnetischen Kopplung, so sollte die zu **5a** analoge Borverbindung keine diamagnetische Kopplung zeigen, da Bor als Element der 2. Periode Wechselwirkungen nur schwer vermitteln kann.^[20] DFT-Rechnungen ergeben, daß dies nicht der Fall ist. Somit ist eine Wechselwirkung über die Ga-Atome zwar nicht auszuschließen, ist aber vermutlich nicht die einzige Ursache der Kopplung. Es werden keine Hinweise auf Wechselwirkungen über den Raum gefunden, wie sie von *Hünig* für Verbindung **XVI** postuliert wurden. Rechnungen ergeben eine Bindungsordnung von 0.02 zwischen den Atomen N(1)⋮N(3) bzw. N(2)⋮N(4). Zudem sind im Laplacian der Gesamtelektronendichte keine Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen erkennbar.

4.3.5 Optische Eigenschaften von **4a** und **5a**

Die Verbindungen **4a** und **5a** besitzen im Festkörper eine rotbraune Farbe. In aromatischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, *p*-Xylol, *o*-Dichlorbenzol) bilden sie eine tiefgrüne Lösung. Dieser Effekt kann nicht auf eine Selbstaggregation in Lösung zurückgeführt werden. Hierbei käme es zu einer Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum, welche bei Untersuchungen von **4a** und **5a** in C₆D₆ nicht beobachtet wurde.^[21] Ein Vergleich mit der Farbigkeit des Phenazhydrins bietet sich nicht an, da diese Verbindung im Gegensatz zu **4a** und **5a** in Lösung dissoziiert. Vielmehr kann die Farbe vermutlich auf dieselbe Art von CT-Übergang zurückgeführt werden, welcher für die Farbe von Verbindung **XVII** verantwortlich ist. Diese Verbindung zeigt bezüglich der chemischen Umgebung des Gruppe-13-Elements eine große Ähnlichkeit zu **4a** und **5a**. Sowohl **4a** und **5a** als auch **XVII** zeigen im Festkörper eine braune Farbe und lösen sich in Benzol mit tiefgrüner Farbe. Diese optischen Eigenschaften stellen eine weitere Bestätigung für die Beschreibung von **4a** und **5a** als Donor-Akzeptor-Verbindungen dar.

4.3.6 Reaktion von **4a** und **5a** mit Donorsolventien

Löst man **4a** oder **5a** in Donorsolventien wie Acetonitril, THF oder Pyridin auf, so wird der Phenazin-Donor durch zwei Solvensmoleküle ersetzt (Abbildung 4.15). Dies führt zur Bildung einer gelben Lösung. In deuterierten Donorsolventien können die Verbindungen **4b**, **5b**, **4c** bzw. **5c** sowie freies Phenazin nachgewiesen werden. Diese ähneln der von *Heunisch* postulierten Verbindung **XV**.^[10]



	4a	5a	4b	5b	4c	5c	4d	5d
E	Al	Ga	Al	Ga	Al	Ga	Al	Ga
D	-		CH ₃ CN					

Abb. 4.15: Umsetzung von **4a** und **5a** mit Donorsolventien.

Bei den hier beschriebenen Reaktionen läuft eine heterolytische Bindungsspaltung von E–N-Bindungen (E = Al, Ga) in **4a** bzw. **5a** ab. Die Verbindungen werden in Phenazin und den Grundkörper **4** bzw. **5** gespalten, welcher dann mit dem eingesetzten Donor ein Addukt bildet. Die Reaktion von **4a** und **5a** mit Donorsolventien zeigt, daß diese Verbindungen am besten als Donor-Akzeptor-Komplexe aus dem Grundkörper **4** bzw. **5** und Phenazin beschrieben werden.

Destilliert man von Lösungen der Verbindungen in Acetonitril oder THF das Lösungsmittel ab, so erhält man Verbindung **4a** bzw. **5a** zurück. Dies bedeutet, daß eine Rekoordination des nicht flüchtigen Phenazins stattfindet.

Aus Lösungen in Pyridin kristallisieren die Pyridinaddukte **4d** bzw. **5d** als orange-farbene Feststoffe aus. Eine Erklärung für die geringe Löslichkeit dieser Verbindungen findet sich in der Struktur von **4d** und **5d**.

4.3.7 Struktur von **4d** und **5d**

Betrachtet man die Festkörperstrukturen von **4d** (Abbildung 4.16) und **5d** (die Molekülstruktur ist analog zu **4a**), so stellt man fest, daß die E–N(Dihydrophenazingerüst)-Bindungen (E = Al, Ga) kürzer sind als die E–N(Pyridin)-Bindungen. Somit handelt es sich im einen Fall um kovalente und im anderen um koordinative E–N-Bindungen. Der Winkel zwischen den

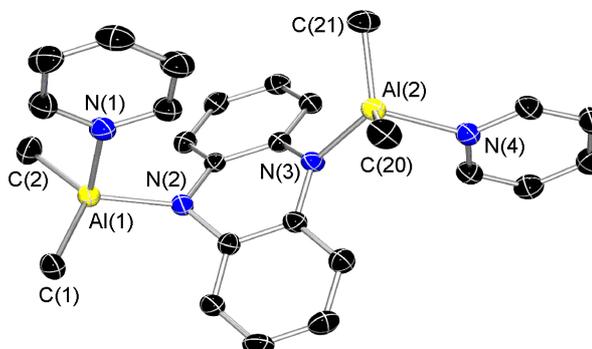


Abb. 4.16: Molekülstruktur von **4d** im Festkörper.

Dihydrophenazin-Ringebenen ist größer als in **4a** und **5a**. Dies läßt sich vermutlich damit erklären, daß in letzteren Verbindungen eine Ringspannung vorhanden ist, welche durch Ersatz des Phenazin-Donors aufgehoben wird. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **4a** und **5a** finden sich in den Tabellen 4.4 und 4.5.

Tab. 4.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [**4d** · Toluol].

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Al(1)–C(1)	1.961(6)	C(1)–Al(1)–C(2)	111.6(3)
Al(1)–C(2)	1.962(6)	N(Phenazin)–Al(1)–C(1)	118.1(2)
Al(1)–N(Phenazin)	1.864(4)	N(Phenazin)–Al(1)–C(2)	114.9(2)
Al(1)–N(Pyridin)	2.016(5)	N(Phenazin)–Al(1)–N(Pyridin)	100.3(2)
Pyridin–Pyridin	3.930	Ringebenen	29.8
Pyridin–Toluol	3.387		

Tab. 4.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5d**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Ga(1)–C(1)	1.964(3)	C(1)–Ga(1)–C(2)	117.68(13)
Ga(1)–C(2)	1.972(3)	N(Phenazin)–Ga(1)–C(1)	114.52(10)
Ga(1)–N(Phenazin)	1.9247(18)	N(Phenazin)–Ga(1)–C(2)	113.74(10)
Ga(1)–N(Pyridin)	2.086(2)	N(Phenazin)–Ga(1)–N(Pyridin)	98.86(8)
Pyridin–Pyridin	3.518	Ringebenen	31.5

Beide Verbindungen bilden Polymerstränge aus. In Verbindung **5d** werden diese über π -stacking-Wechselwirkungen zwischen den Pyridinmolekülen aufgebaut. Der Abstand der Ringebenen beträgt 3.518 Å (Abbildung 4.18). Alle Stränge sind parallel zur kristallographischen *b*-Achse angeordnet. Im Gegensatz hierzu werden die Polymerstränge von **4d**, welches als $[\mathbf{4d} \cdot \text{Toluol}]$ kristallisiert, über alternierende Pyridin–Pyridin- (3.930 Å) und Pyridin–Toluol–Pyridin-Wechselwirkungen (3.387 Å) gebildet (Abbildung 4.19). Diese Stränge bilden gemäß einem AB Muster Schichten, in denen sie senkrecht zur $[111]$ Fläche bzw. zur $[\bar{1}\bar{1}1]$ Fläche angeordnet sind. Stränge der B-Schicht sind gegenüber jenen der A-Schicht um 128.5° gedreht (Abbildung 4.17). Diese Strukturbetrachtungen liefern die Erklärung für die im vorhergehenden Abschnitt gestellte Frage, weshalb die Pyridinaddukte von **4** und **5** im Gegensatz zu den Acetonitril- und THF-Addukten kristallisieren. Dies beruht auf der geringen Löslichkeit dieser Verbindungen, welche durch die Ausbildung von Polymersträngen bedingt wird.

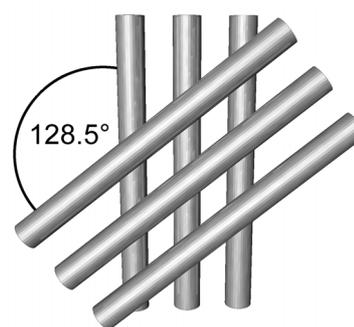


Abb. 4.17: Anordnung der Polymerstränge in der Festkörperstruktur von **4d**.

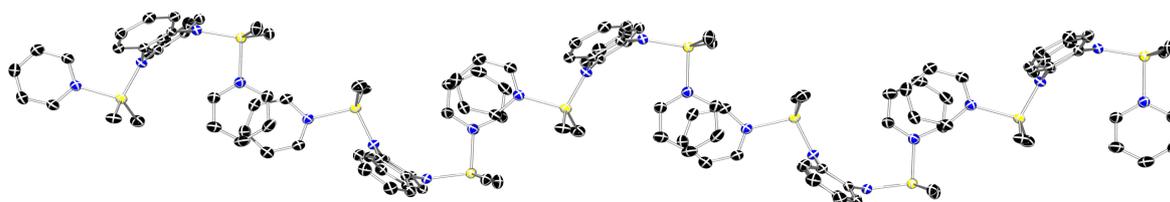


Abb. 4.18: Ein Polymerstrang aus der Festkörperstruktur von **5d**.

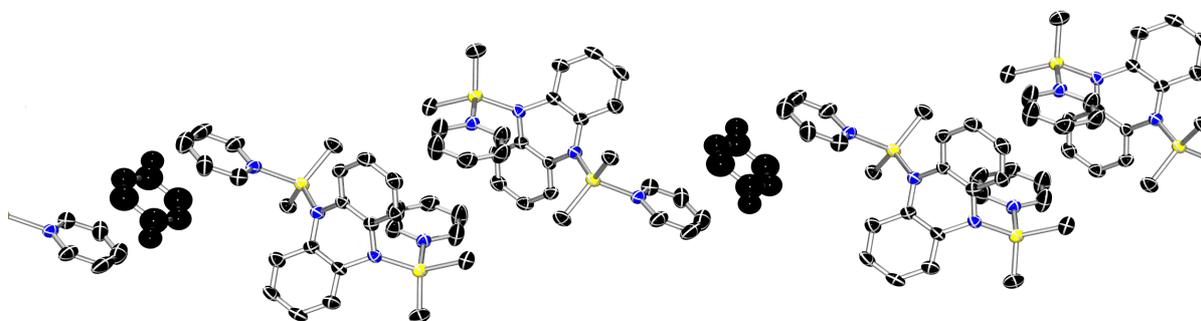


Abb. 4.19: Ein Polymerstrang aus der Festkörperstruktur von $[\mathbf{4d} \cdot \text{Toluol}]$. Das Toluolmolekül ist auf einem Inversionszentrum fehlgeordnet. Die beiden Methylgruppenpositionen sind daher zu je 50% besetzt.

4.3.8 Elektrochemie von **4b** und **5b**

Ein Cyclovoltammogramm und ein Square-Wave-Voltammogramm von **4b** und **5b** wurden im Lösungsmittel Acetonitril mit dem Leitsalz Tetrabutylammoniumfluorid (TBAPF) aufgenommen. Hierzu wurde **4d** bzw. **5d** in Acetonitril gelöst, wobei sich durch Donoraustausch **4b** bzw. **5b** bildet. Die Oxidationspotentiale betragen $E_{1/2}(\mathbf{4b}) = -324$ mV bzw. $E_{1/2}(\mathbf{5b}) = -320$ mV. Die Peak-Separation im CV beträgt $\Delta E_p(\mathbf{4b}) = 76$ mV bzw. $\Delta E_p(\mathbf{5b}) = 110$ mV, und die Halbwertsbreite im Square-Wave-Voltammogramm beträgt $\omega_{1/2}(\mathbf{4b}) = \omega_{1/2}(\mathbf{5b}) = 110$ mV. Die Tatsache, daß I_{ka} und I_{an} im Cyclovoltammogramm ausgeglichen sind, wie auch der Vergleich von ΔE_p und $\omega_{1/2}$ mit Referenzsubstanzen in Acetonitril, weisen auf einen reversiblen Oxidationsprozeß hin.

Löst man **4a** oder **5a** in Acetonitril, so beobachtet man die selben Oxidationspotentiale wie im oben beschriebenen Experiment, da gemäß Abbildung 4.15 auch hier **4b** bzw. **5b** entsteht. In den Cyclovoltammogrammen und Square Wave-Voltammogrammen findet sich zudem jeweils ein reversibles Reduktionssignal bei $E_{1/2}(\text{Red}) = -1600$ mV (Abbildung 4.20). Dies ist auf das freigesetzte Phenazin zurückzuführen, welches einfach reversibel reduziert werden kann. Das Halbstufenpotential stimmt mit dem Ergebnis einer Referenzprobe überein, welche nur Phenazin enthält. Phenazin selbst ist unter elektrochemischen Bedingungen nicht reversibel oxidierbar.

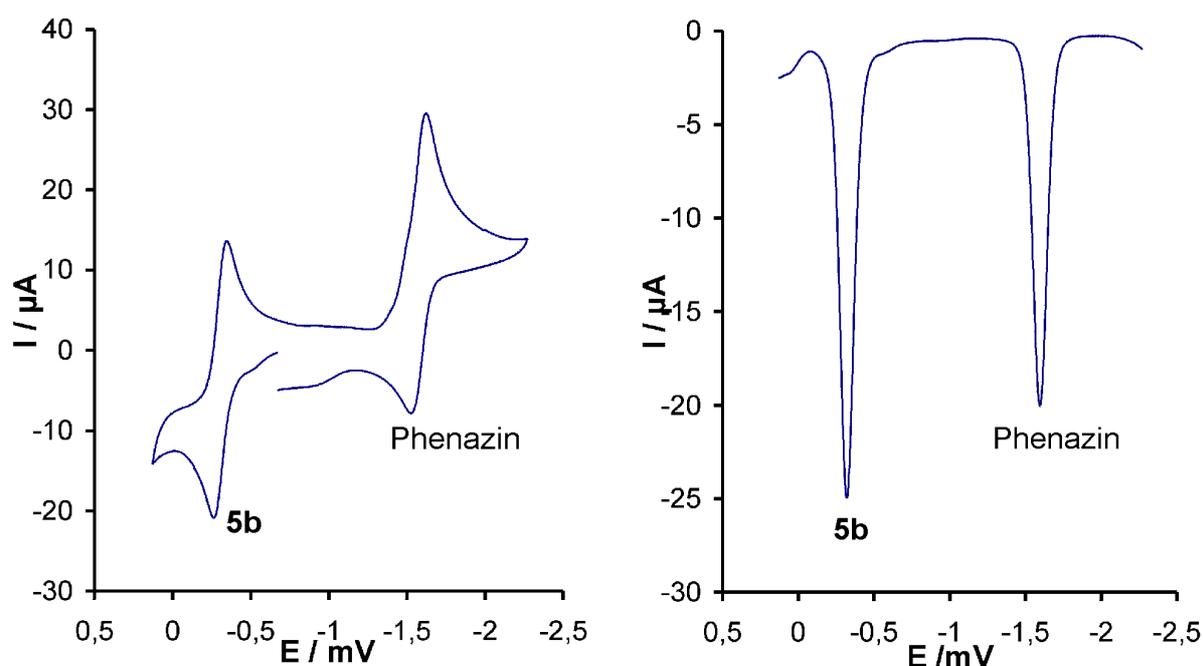


Abb. 4.20: Cyclovoltammogramm und Square-Wave-Voltammogramm von **5b** und Phenazin.

4.3.9 Umsetzung von **4a** und **5a** mit protischen Reagenzien

Die Verbindungen **4a** und **5a** wurden mit den protischen Reagenzien Methanol und Diethylamin in stöchiometrischen Reaktionsführungen umgesetzt, um eine Substitution der Methylgruppen zu erreichen. Statt dessen erfolgte eine Spaltung der Al–N bzw. Ga–N-Bindung, und man erhält Dihydrophenazin (Abbildung 4.21). Dies deckt sich mit dem Postulat von *Heunisch*, daß Verbindung **XIV** durch Reaktion mit Wasser zu Dihydrophenazin hydrolysiert wird.^[10] Auch hierbei erfolgt der Angriff des Protons am Stickstoffatom und nicht an der Alkylgruppe. Das Reaktionsverhalten von **4a** und **5a** wird wiederum am besten beschrieben, indem man diese Verbindungen als Phenazinaddukte von **4** bzw. **5** betrachtet.

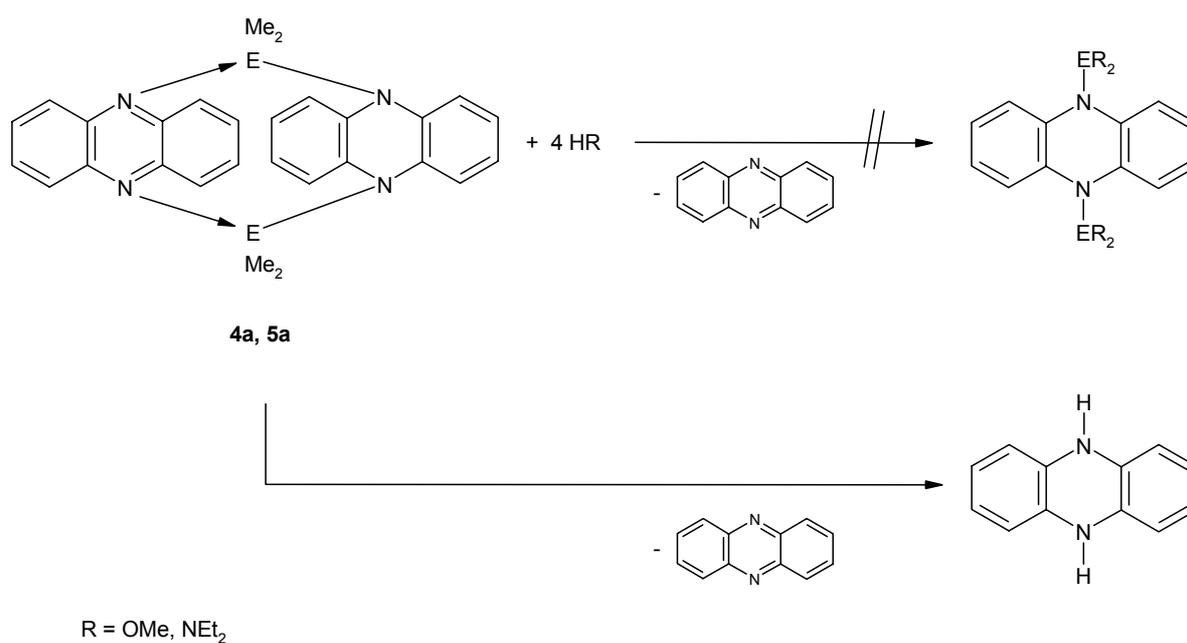


Abb. 4.21: Umsetzung von **4a** und **5a** mit protischen Reagenzien.

4.3.10 Umsetzung von Pyrazin und Chinoxalin mit Trimethylgallium

Wird eine Lösung von Pyrazin oder Chinoxalin und Trimethylgallium in Toluol eine Woche lang mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt, so ist keine Farbveränderung zu beobachten. Es bildet sich das EMe_3 -Diaddukt des Pyrazins (**XXI**) bzw. Chinoxalins (**XXII**) (Abbildung 4.22). Diese Reaktion läuft auch ohne Bestrahlung ab. Man kann vermuten, daß Phenazin in der in Abbildung 4.11 beschriebenen Reaktion als Photoaktivator fungiert. Dies läßt sich an Hand der geringen Singulett-Triplett-Energiedifferenz von Phenazin erklären ($\Delta E(S_0-T_1) = 1.89 \text{ eV}$). Pyrazin ($\Delta E(S_0-T_1) = 3.27 \text{ eV}$) und Chinoxalin ($\Delta E(S_0-T_1) = 2.69 \text{ eV}$), welche ein kleineres π -System besitzen, können diese Rolle nicht erfüllen. Folglich läuft nur eine Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen dem Amin und dem Gruppe-13-Alkyl ab.

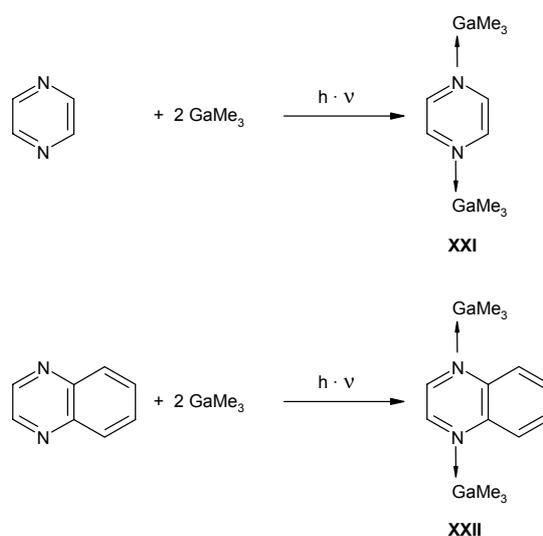


Abb. 4.21: Umsetzung von Pyrazin und Chinoxalin mit Trimethylgallium.

4.3.11 Fazit

Die photochemische Umsetzung von Phenazin mit Trimethylaluminium oder Trimethylgallium führt zur Bildung der Verbindungen **4a** und **5a**. Die Tatsache, daß analoge Reaktionen mit Pyrazin oder Chinoxalin nicht ablaufen, läßt vermuten, daß die bekannte Eigenschaft des Phenazins, als Photoaktivator zu fungieren, sowie die hohe Beständigkeit von N,N'-substituierten Dihydrophenazinen für den Ablauf dieser Reaktion von entscheidender Bedeutung sind.

Die Verbindungen **4a** und **5a** zeigen im Festkörper eine Käfigstruktur, wie sie fälschlicherweise für das dimere Phenazhydrin postuliert wurde.^[6] Im Gegensatz zu Phenazhydrin ist diese Struktur auch in Lösung stabil. Es handelt sich um diamagnetische Verbindungen. Die Molekülstruktur im Festkörper, die optischen Eigenschaften, sowie das Reaktionsverhalten weisen darauf hin, daß **4a** und **5a** am besten als Phenazinaddukte von **4** bzw. **5** beschrieben werden. Es ist jedoch auch eine Beschreibung der Verbindungen als Diradikale denkbar, in denen ungepaarte Elektronen eine diamagnetische Kopplung eingehen. Die Struktur von **4a** und **5a** gleicht der von *Heunisch* postulierten Verbindung **XIV**.

Es gelingt, den zweizähnigen Donor Phenazin durch die einzähnigen Donoren Acetonitril (**4b**, **5b**), THF (**4c**, **5c**) oder Pyridin (**4d**, **5d**) zu substituieren. Hierbei entstehen Verbindungen, welche der von *Heunisch* postulierten Verbindung **XV** gleichen. Die Addukte mit dem aliphatischen Liganden Acetonitril und dem alicyclischen Liganden THF sind nur in Lösung stabil, und die Liganden können im Vakuum unter Rekoordination von Phenazin entfernt werden. Hingegen bilden Donor-Akzeptor-Komplexe mit dem Aromaten Pyridin polymere Koordinationsverbindungen welche, über π -stacking-Wechselwirkungen verknüpft sind.

Donoraddukte von Gruppe-13-Elementsubstituierten 5,10-Dihydrophenazinen sind einfach reversibel oxidierbar. Dies ist vermutlich auf die elektronenschiebende Wirkung der EMe_2 -D-Gruppe (E = Al, Ga) zurückzuführen, welche die Elektronendichte am Dihydrophenazin erhöht. Ein Vergleich mit den literaturbekannten Gruppe-13-Elementsubstituierten 5,10-Dihydrophenazinsalzen **XIIa-d** ist nicht möglich, da diese nicht elektrochemisch untersucht wurden.

4.4 Experimententeil

Allgemein

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt; die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet. Alle Chemikalien waren im Arbeitskreis vorhanden.

Instrumentelle Analytik

Kernresonanzspektren: Bruker Avance DRX 500. $^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz); C_6D_6 : $\delta = 7.27$; Referenzierung auf partiell undeuterierte Solvens-Anteile. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Die Meßtemperatur beträgt 300 K. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sind protonenbreitbandentkoppelt gemessen.

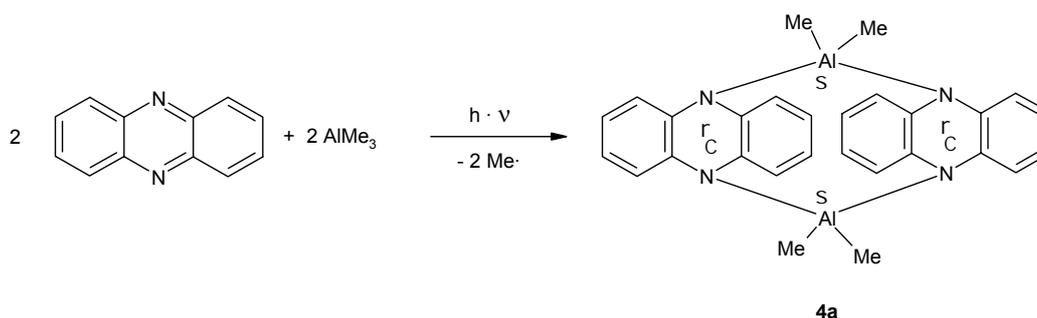
Massenspektren: VG Autospec (70 eV EI, 200 μA Emission). Nur charakteristische Fragmente werden aufgeführt.

Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elementaranalysator, Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Röntgenstrukturanalysen: siehe *Anhang*.

Elektrochemie: Die elektrochemischen Experimente wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat (PAR Model 273A) und der entsprechenden Software (Model 270) durchgeführt. Eine Drei-Elektroden-Anordnung wurde verwendet, wobei die Arbeitselektrode aus einer Platin-Scheibe (2 mm Durchmesser), die Gegenelektrode aus einem Platin-Draht und die Pseudo-Referenzelektrode aus einem Silber-Draht bestand. Bei jeweils einer weiteren Messung der ansonsten identischen Probe wurde Ferrocen als interner Standard zugegeben. Als Solvens wurde eine 0.1 M TBAPF (Leitsalz)/Acetonitril-Lösung verwendet. Alle angegebenen Potentiale wurden sowohl durch Cyclovoltammetrie (Scan-Rate: 100 mV/s) als auch durch Square-Wave-Voltammetrie (Frequenz: 5 Hz) bestimmt.

Darstellung von 4a



In einem Schlenkrohr werden 300 mg (1.66 mmol) Phenazin in 7.5 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 250 mg (3.47 mmol) Trimethylaluminium bildet sich eine orangefarbene Lösung. Diese wird 7 d mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Die Lösung färbt sich grün und es kristallisiert ein rotbrauner Feststoff aus. Die Lösung wird abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute: 178 mg (0.38 mmol, 46%).

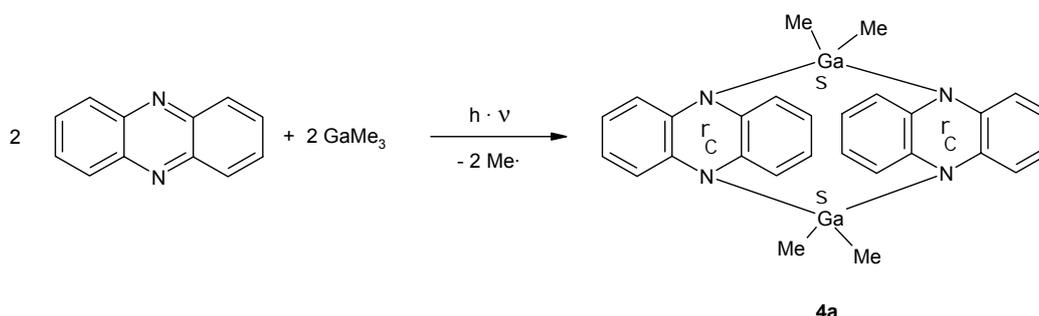
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.18$ (12 H; CH_3), 6.49 (8 H; Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H), 7.06 (8 H; Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H); die chemische Verschiebung ist konzentrationsunabhängig.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Al}_2$: 474.52 g mol⁻¹
 ber.: 70.87 C, 5.95 H, 11.81 N.
 gef.: 70.70 C, 5.93 H, 11.59 N.

Elektrochemie: $E_{1/2}(\text{Ox}) = -324$ mV; $E_{1/2}(\text{Red}) = -1600$ mV; $\Delta E_p = 76$ mV;
 $\omega_{1/2} = 110$ mV.

Magn. Suszeptibilität: $\chi_{\text{M, korrt}} = -3.4 \cdot 10^{-2}$ cm³ mol⁻¹.

Darstellung von 5a



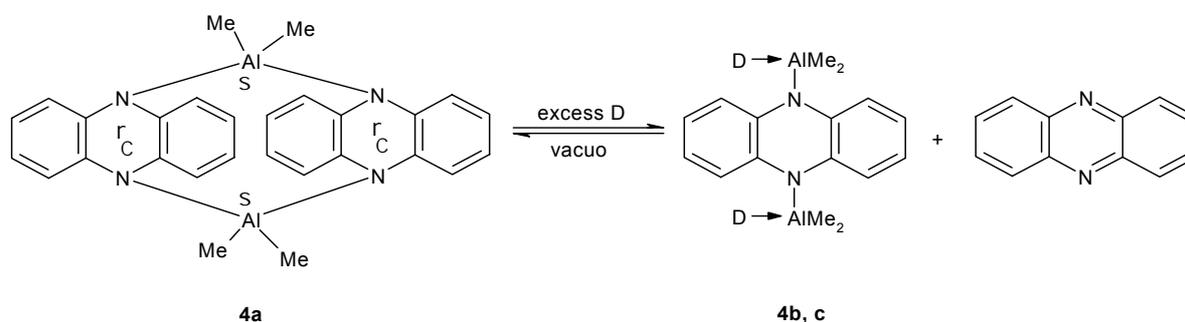
In einem Schlenkrohr werden 300 mg (1.66 mmol) Phenazin in 7.5 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 400 mg (3.48 mmol) Trimethylgallium bildet sich eine orangerote Lösung. Diese wird 7 d mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Die Lösung färbt sich grün und es kristallisiert ein rotbrauner Feststoff aus. Die Lösung wird abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute: 217 mg (0.39 mmol, 47%).

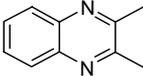
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.45$ (s, 12 H, CH_3), 6.48 (m, 8 H, Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H), 6.86 (m, 8 H, Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H); die chemische Verschiebung ist konzentrationsunabhängig.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ga}_2$: 560.00 g mol $^{-1}$
 ber.: 60.06 C, 5.04 H, 10.00 N.
 gef.: 60.16 C, 5.02 H, 9.98 N.

Elektrochemie: $E_{1/2}(\text{Ox}) = -320$ mV; $E_{1/2}(\text{Red}) = -1600$ mV; $\Delta E_p = 110$ mV;
 $\omega_{1/2} = 110$ mV.

Magn. Suszeptibilität: $\chi_{\text{M, korrt}} = -3.8 \cdot 10^{-2}$ cm 3 mol $^{-1}$.

Umsetzung von **4a** mit Donorsolventien

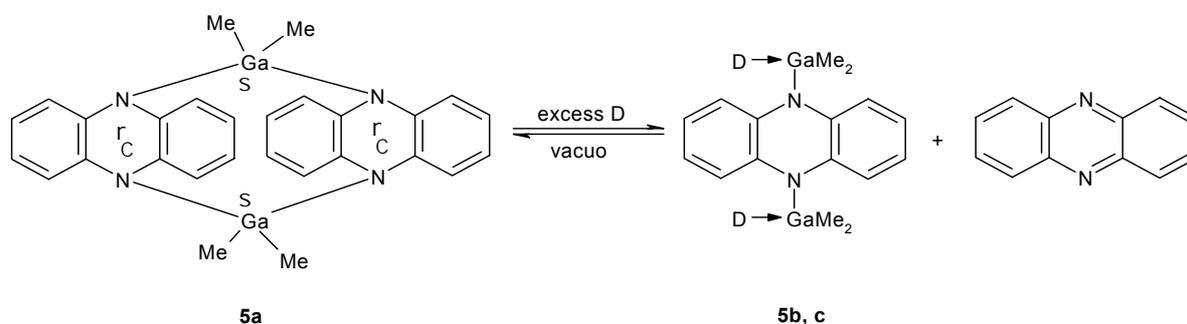
	4a	4b	4c
D		CH ₃ CN	

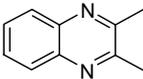
(a) Einige mg **4a** werden in einem NMR-Rohr mit 1 mL CD₃CN versetzt. Es bildet sich eine gelbe Lösung. In dieser können NMR-spektroskopisch **4b** und Phenazin nachgewiesen werden. Die Lösung wird in einen Schlenkkolben überführt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ein rotbrauner Feststoff zurück. Dieser wird NMR-spektroskopisch als **4a** identifiziert.

¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = -0.99$ (s, 12 H, CH₃), 6.11 (m, 4 H, Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H), 6.38 (m, 4 H, Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H), 7.89 (m, 4 H, Phenazin), 8.21 (m, 4 H, Phenazin).

(b) Einige mg **4a** werden in einem NMR-Rohr mit 1 mL THF-*d*₈ versetzt. Es bildet sich eine gelbe Lösung. In dieser kann NMR-spektroskopisch **4c** und Phenazin nachgewiesen werden. Die Lösung wird in einen Schlenkkolben überführt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ein rotbrauner Feststoff zurück. Dieser wird NMR-spektroskopisch als **4a** identifiziert.

¹H-NMR (THF-*d*₈): $\delta = -0.76$ (s, 12 H, CH₃), 6.28 (m, 4 H, Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H), 6.39 (m, 4 H, Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H), 7.84 (m, 4 H, Phenazin), 8.21 (m, 4 H, Phenazin).

Umsetzung von **5a** mit Donorsolventien

	5a	5b	5c
D		CH ₃ CN	

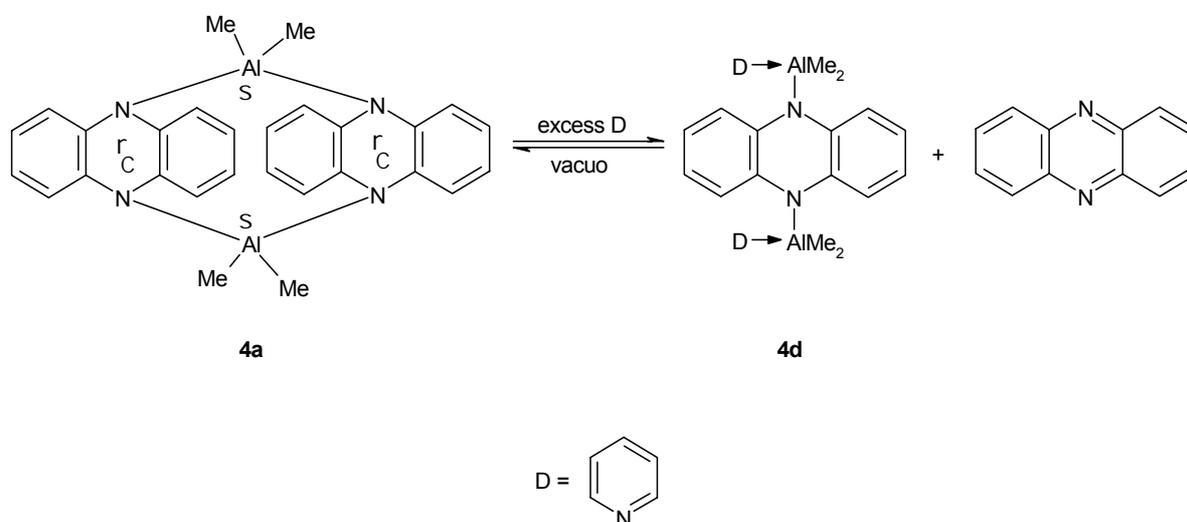
(a) Einige mg **5a** werden in einem NMR-Rohr mit 1 mL CD₃CN versetzt. Es bildet sich eine gelbe Lösung. In dieser können NMR-spektroskopisch **5b** und Phenazin nachgewiesen werden. Die Lösung wird in einen Schlenkcolben überführt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ein rotbrauner Feststoff zurück. Dieser wird NMR-spektroskopisch als **5a** identifiziert.

¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = -0.53$ (s, 12 H, CH₃), 6.12 (m, 4 H, Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H), 6.38 (m, 4 H, Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H), 7.89 (m, 4 H, Phenazin), 8.21 (m, 4 H, Phenazin).

(b) Einige mg **5a** werden in einem NMR-Rohr mit 1 mL THF-*d*₈ versetzt. Es bildet sich eine gelbe Lösung. In dieser können NMR-spektroskopisch **5c** und Phenazin nachgewiesen werden. Die Lösung wird in einen Schlenkcolben überführt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ein rotbrauner Feststoff zurück. Dieser wird NMR-spektroskopisch als **5a** identifiziert.

¹H-NMR (THF-*d*₈): $\delta = -0.31$ (s, 12 H, CH₃), 6.28 (m, 4 H, Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H), 6.39 (m, 4 H, Ring-C1/4/6/9-H oder Ring-C2/3/7/8-H), 7.84 (m, 4 H, Phenazin), 8.21 (m, 4 H, Phenazin).

Darstellung von Dipyridin-5,10-Dihydro-5,10-bis(dimethylaluminumyl)phenazin 4d

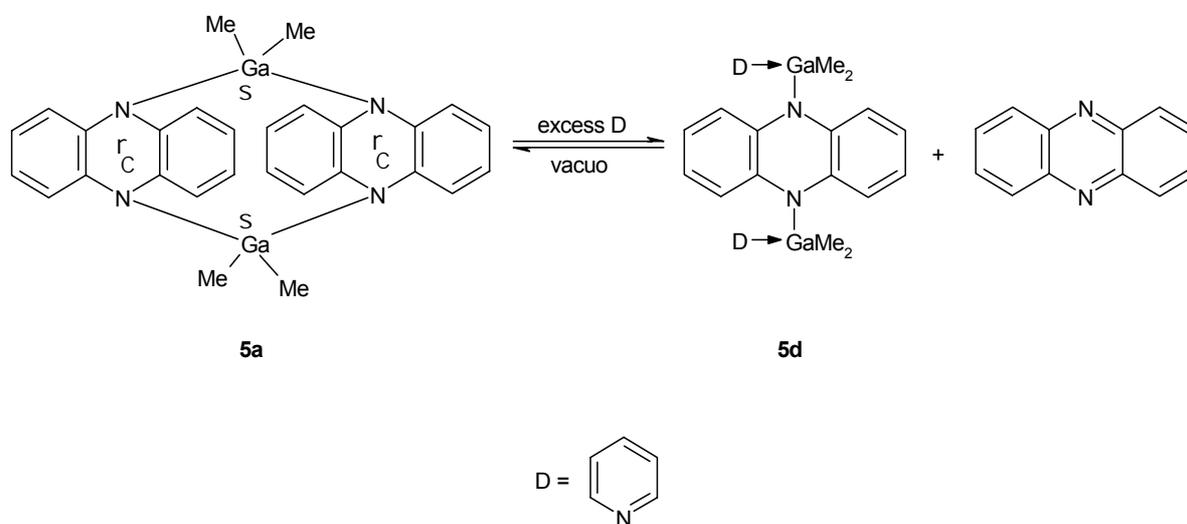


In einem Schlenk Kolben werden 50 mg (0.11 mmol) **4a** mit 5 ml Toluol versetzt. Nach Zugabe von 0.1 ml (1.29 mmol) Pyridin bildet sich eine gelbe Lösung. Nach einem Tag Lagerung bei +6°C kristallisiert ein orangefarbener Feststoff aus. Die Lösung wird abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute: 28 mg (0.7 mmol, 64%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.29$ (s, 12 H, CH_3), 6.42 - 6.74 (m, 14 H, Phenazin-Ring-H und Pyridin), 8.37 (4 H, Pyridin).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Al}_2$: 428.50 g mol $^{-1}$

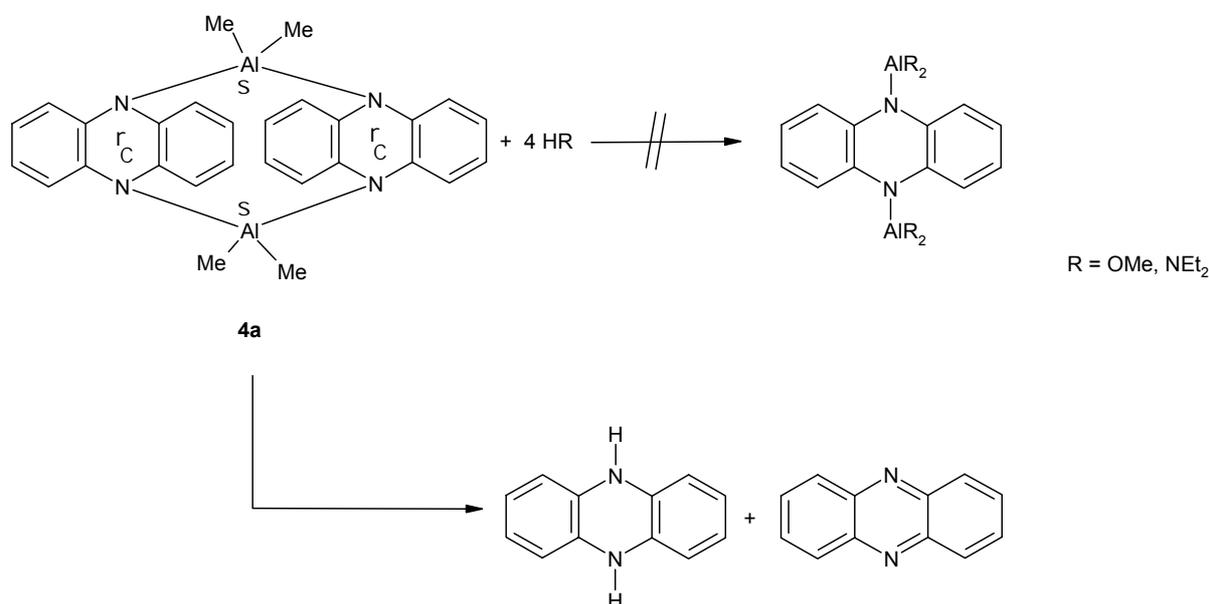
Darstellung von Dipyridin-5,10-Dihydro-5,10-bis(dimethylgallyl)phenazin 5d



In einem Schlenkkolben werden 50 mg (0.09 mmol) **5a** mit 5 mL Toluol versetzt. Nach Zugabe von 0.1 ml (1.29 mmol) Pyridin bildet sich eine gelbe Lösung. Nach einem Tag Lagerung bei +6°C kristallisiert ein orangefarbener Feststoff aus. Die Lösung wird abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute: 26 mg (0.05 mmol, 56%).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.16 (s, 12 H, CH₃), 6.42 - 6.73 (m, 14 H, Phenazin-Ring-H und Pyridin), 8.31 (4 H, Pyridin).

C₂₄H₃₀N₄Ga₂: 513.98 g mol⁻¹

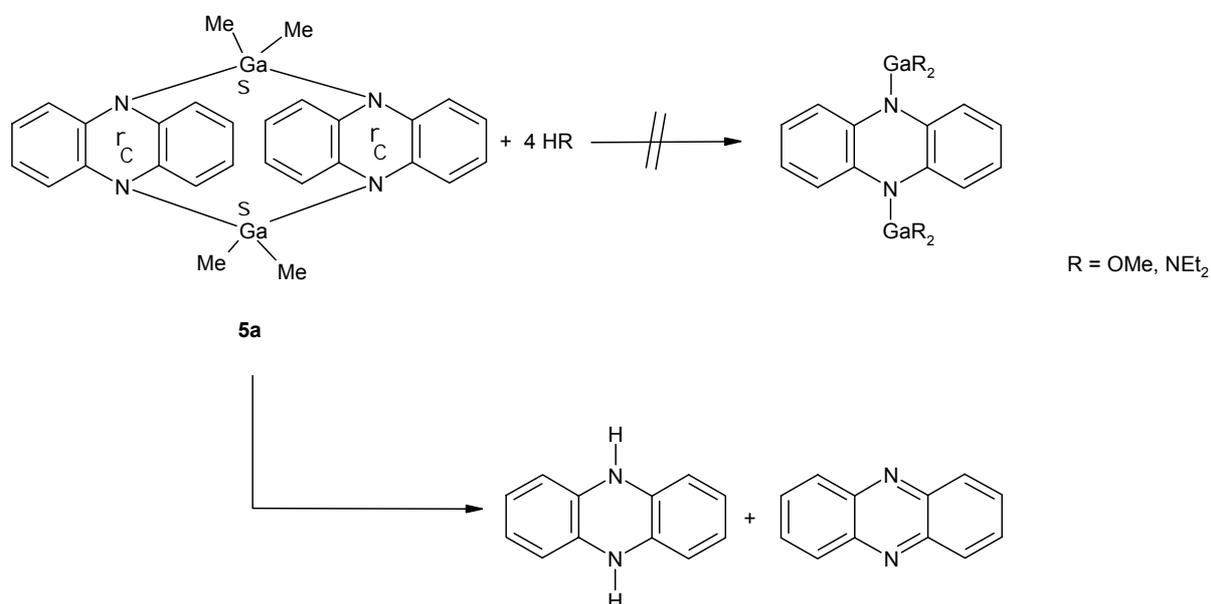
Umsetzung von **4a** mit protischen Reagenzien

(a) In einem Schlenkkolben werden 50 mg (0.11 mmol) **4a** in 5 mL Toluol gelöst. Hierbei bildet sich eine grüne Lösung. Es werden 14 mg (0.44 mmol) Methanol bei 0°C zugetropft, wobei sich die Lösung hellgelb färbt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und nach einer Stunde bei +6°C der Kristallisation überlassen. Es bildet sich ein farbloser Feststoff. Dieser wird NMR-spektroskopisch als Dihydrophenazin identifiziert.

(b) In einem Schlenkkolben werden 50 mg (0.11 mmol) **4a** in 5 mL Toluol gelöst. Hierbei bildet sich eine grüne Lösung. Es wird eine Lösung von 32 mg (0.44 mmol) Diethylamin in 0.5 mL Toluol bei 0°C zugetropft, wobei sich die Lösung hellgelb färbt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und nach einer Stunde bei +6°C der Kristallisation überlassen. Es bildet sich ein farbloser Feststoff. Dieser wird NMR-spektroskopisch als Dihydrophenazin identifiziert.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.94 (s, 2 H, N-H), 5.70 (m, 4 H, Ring-H), 6.46 (m, 4 H, Ring-H).

C₁₂H₁₀N₂: 158.20 g mol⁻¹

Umsetzung von **5a** mit protischen Reagenzien

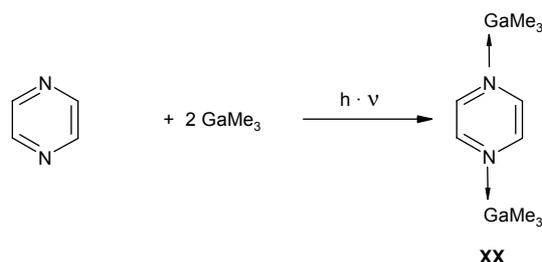
(a) In einem Schlenkkolben werden 50 mg (0.09 mmol) **5a** in 5 mL Toluol gelöst. Hierbei bildet sich eine grüne Lösung. Es werden 12 mg (0.38 mmol) Methanol bei 0°C zugetropft, wobei sich die Lösung hellgelb färbt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und nach einer Stunde bei +6°C der Kristallisation überlassen. Es bildet sich ein farbloser Feststoff. Dieser wird NMR-spektroskopisch als Dihydrophenazin identifiziert.

(b) In einem Schlenkkolben werden 50 mg (0.09 mmol) **5a** in 5 mL Toluol gelöst. Hierbei bildet sich eine grüne Lösung. Es wird eine Lösung von 26 mg (0.36 mmol) Diethylamin in 0.5 mL Toluol bei 0°C zugetropft, wobei sich die Lösung hellgelb färbt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und nach einer Stunde bei +6°C der Kristallisation überlassen. Es bildet sich ein farbloser Feststoff. Dieser wird NMR-spektroskopisch als Dihydrophenazin identifiziert.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.94 (s, 2 H, N-H), 5.70 (m, 4 H, Ring-H), 6.46 (m, 4 H, Ring-H).

C₁₂H₁₀N₂: 158.20 g mol⁻¹

Umsetzung von Pyrazin mit Trimethylgallium

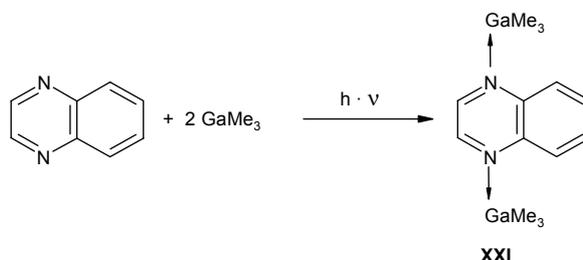


In einem Schlenkrohr werden 300 mg (3.75 mmol) Pyrazin in 7.5 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 900 mg (7.84 mmol) Trimethylgallium bildet sich eine orangerote Lösung. Diese wird 7 d mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Es tritt keine Farbänderung auf. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ein hellgelber Feststoff zurück. Dieser wird NMR-spektroskopisch als Verbindung **XX** identifiziert. Ausbeute: 1.16 g (3.74 mmol, 100%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.07$ (s, 18 H, CH_3), 7.69 (s, 4 H, Ring-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Ga}_2$: 309.75 g mol $^{-1}$

Umsetzung von Chinoxalin mit Trimethylgallium



In einem Schlenkrohr werden 300 mg (2.31 mmol) Chinoxalin in 7.5 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 550 mg (4.79 mmol) Trimethylgallium bildet sich eine orangerote Lösung. Diese wird 7 d mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Es tritt keine Farbänderung auf. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ein gelbgrüner Feststoff zurück. Dieser wird NMR-spektroskopisch als Verbindung **XXI** identifiziert. Ausbeute: 830 mg (2.31 mmol, 100%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.13$ (s, 18 H, CH_3), 7.00 (m, 2 H, Ring-H), 7.94 (s, 2 H, Ring-H), 8.37 (m, 2 H, Ring-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Ga}_2$: 359.80 g mol $^{-1}$

4.5 Literatur und Anmerkungen

- [1] W. Kaim, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 201.
- [2] S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **1980**, *92*, 1.
- [3] (a) R. Gottlieb, W. Pfeleiderer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1451. (b) G. Kollmannsberger, R. Gottlieb, W. Pfeleiderer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1148. (c) D. Michelet, *Fr. Pat.-Anm. 2444030*; *Chem. Abstr.* **1981**, *94*, 164821k.
- [4] (a) R.A.Sulzbach, A.F.M.Iqbal, *Angew. Chem.* **1971**, *10* 127. (b) H.P. Becker, W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 57. (c) W. Kaim, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 620. (d) W. Kaim, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 621. W. Kaim, *Z. Naturf.* **1982**, *B 37*, 783.
- [5] (a) L. Birkofer, A. Birkofer, *Chem. Ber.* **1951**, *85*, 286. (b) L. Birkofer, A. Birkofer, *Chem. Ber.* **1951**, *85*, 390.
- [6] P. Gragerov, *J. Gen. Chem. USSR* **1954**, *24*, 1769.
- [7] V.R. Thalladi, T. Smolka, A. Gehrke, R. Boese, R. Sustmann, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 143.
- [8] G.A. Wheaton, L.J. Stoel, N.B. Stevens, C.W. Frank, *Appl. Spec.*, **1970**, *24*, 339.
- [9] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 337.
- [10] G.W. Heunisch, *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 741.
- [11] S. Hünig, B.J. Garner, G. Ruider, W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1036.
- [12] (a) L. Michaelis, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1747. (b) K.H. Hausser, *Naturwissenschaften* **1956**, *43*, 15. (c) K.H. Hausser, *Z. Naturforsch.* **1956**, *11a*, 20. (d) K.H. Hausser, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 500. (e) E.M. Kosower, J.L. Cotter, *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5524.
- [13] (a) W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *667*, 1. (b) W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *667*, 12.
- [14] W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 23.
- [15] W.H. Glaze, T.L. Brewer, A.C. Ranade, *J. Organometal. Chem.* **1970**, *25*, C6.

- [16] N.W. Mitzel, C. Lustig, R.J.F. Berger, N. Runeberg, *Angew.Chem.* **2002**, *114*, 2629.
- [17] H. Hoberg, F. Aznar, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 132.
- [18] Cambridge Crystallographic Database.
- [19] Verwendete Rechenprogramme: (a) GAMESS - M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347. (b) Gaussian 98, Revision A.3, M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**. (c) NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold.
- [20] Ein ähnliches Verhalten wird beschrieben in: W.W. Schoeller, A. Rozhenko, D. Bourissou, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3611. Ein allgemeiner Überblick über die elektronischen Eigenschaften von Biradikalen findet sich hier: L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86.
- [21] H. Zollinger, *Color Chemistry* **1987**, VCH, Weinheim, 233.
- [22] K.A. Nguyen, J. Kennel, R. Pachter, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7128.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit Ferrocen-1,1'-diyl-Verbindungen des Elements Gallium (Kapitel 1 - 3) sowie mit aluminum- und galliumsubstituierten Dihydrophenazinen (Kapitel 4). Kapitel 1 befaßt sich mit dem 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen **1**, Kapitel 2 mit dem 1,12-Dimethyldigalla[1.1]ferrocenophan **2** und Kapitel 3 mit dem molekularen Karussell **3**. Schließlich werden in Kapitel 4 aluminium- (**4**) und gallium- (**5**) substituierte Dihydrophenazine vorgestellt.

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** können in reversiblen Kondensationsreaktionen ineinander überführt werden (Abbildung 5.1). Hierzu sind hochgradig stereo- und regioselektive Reaktionen notwendig. Die Reversibilität der Reaktionen erlaubt die Korrektur von Fehlern, welche die Spezifität der Austauschreaktionen betreffen. Generell ist Reversibilität eine Voraussetzung für Reaktionen, die unter dem Konzept der „Dynamischen Kovalenten Chemie“ ablaufen.

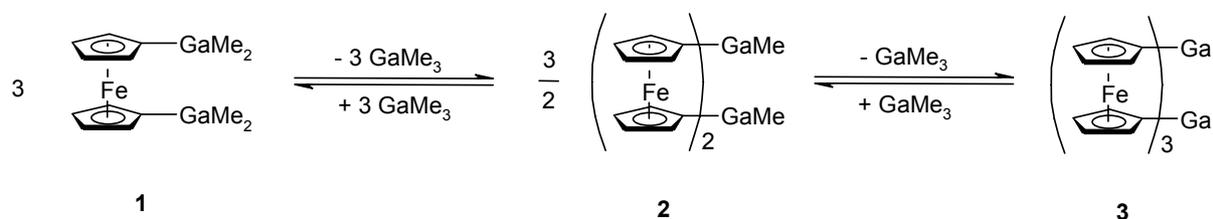


Abb. 5.1: Reversibilität der Karussellsynthese.

Bei 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen **1** handelt es sich um eine polymere Verbindung, die aus Ferrocendiyleinheiten besteht, welche über GaMe₂-Gruppen verbrückt sind. Hierbei werden Elektronenmangelbindungen ausgebildet (Abbildung 5.2).

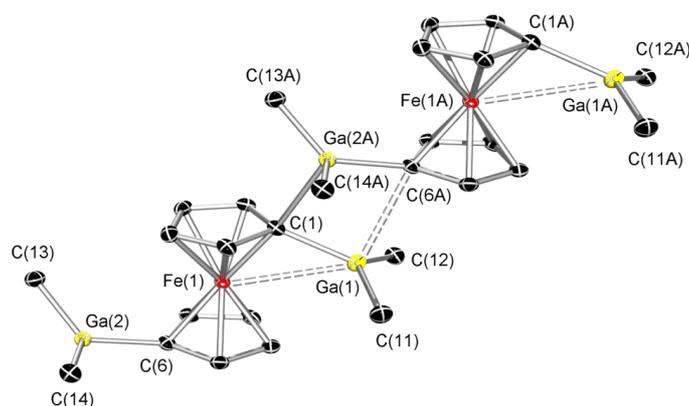


Abb. 5.2: Zwei molekulare Einheiten von **1**.

Durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von **1** und Phenazin wird das Koordinationspolymer **1c** erhalten (Abbildung 5.3).

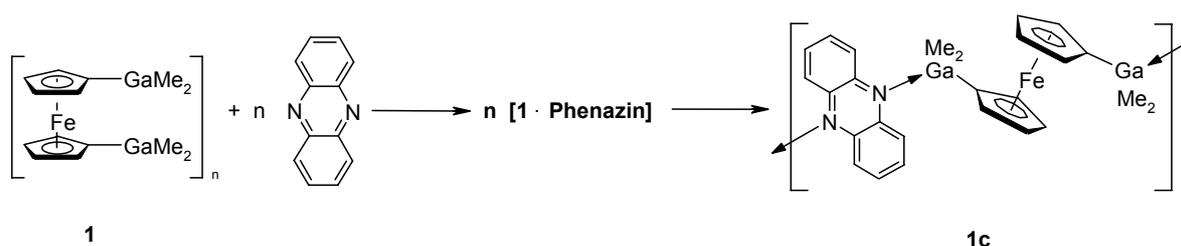
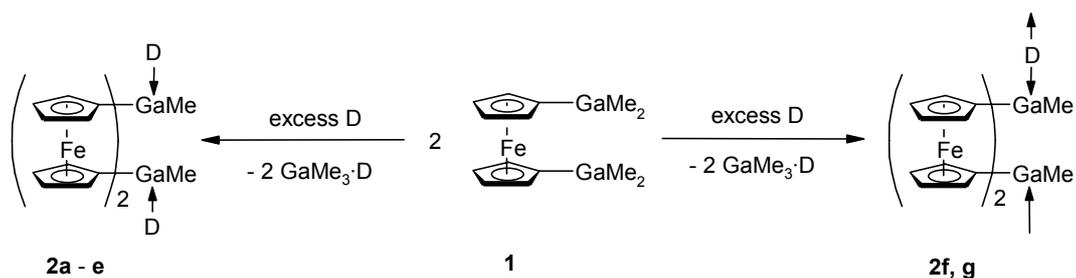
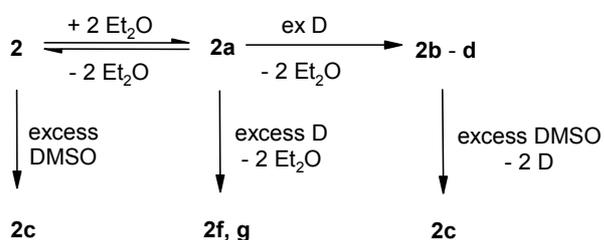


Abb. 5.3: Darstellung von **1c**.

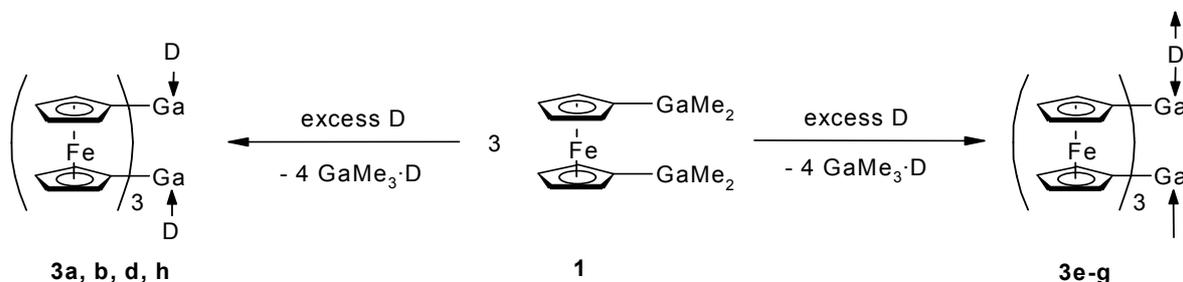
Koordinationsverbindungen des 1,12-Dimethyldigalla[1.1]ferrocenophans **2** können mit Hilfe der in Abbildung 5.4 beschriebenen Methoden dargestellt werden. Hierbei ist die Thermolabilität von **2** und seinen Donoraddukten zu beachten, welche beim Erwärmen leicht zu **3** und Trimethylgallium reagieren (siehe Abbildung 5.1).



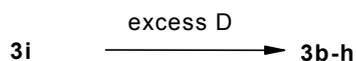
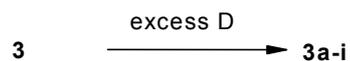
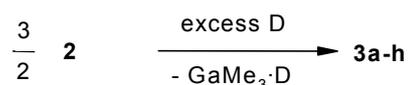
	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g
D	Et ₂ O		DMSO				


Abb. 5.4: Darstellung der Koordinationsverbindungen **2a-g**.

Koordinationsverbindungen des molekularen Karussells **3** können analog zur Synthese der Donoraddukte von **2** dargestellt werden (Abbildung 5.5).



	2a, 3a	2b, 3b	2c, 3c	2d, 3d	2e, 3e	2f, 3f	2g, 3g	3h	3i
D	Et ₂ O		DMSO						Oct ₂ S


Abb. 5.5: Darstellung der Verbindungen **3a-i**.

Es können mehrere stabartige Polymere dargestellt werden, welche die Verbindungen **2** oder **3** als molekularen Baustein beinhalten. Diese Polymere werden unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktanden gebildet. Es werden zwei Bindungssituationen für die verwendeten zweizähligen Ligandeneinheiten beobachtet:

- Bifunktionelle Donoren wie Pyrazin, Chinoxalin und Dioxan fungieren wie erwartet als zweizählige Liganden (Bildung von **2f**, **2g**, **3e**, **3f** und **3g**).
- Zweizählige Ligandenpaare werden aus einzähligen (Pyridin) oder zweizähligen (Pyrimidin) Donoren mit Hilfe von π -stacking-Wechselwirkungen gebildet (Bildung von **2b**, **2d**, **2e**, **3b** und **3d**).

Das Koordinationsverhalten der Donoren in den Verbindungen **3b** und **3d-g** wird in Abbildung 5.6 den Koordinationsmoden der analogen Addukte von **2** gegenübergestellt. Es fällt auf, daß Chinoxalin, im Gegensatz zum analogen Addukt mit **2**, als zweizähliger Ligand fungiert.

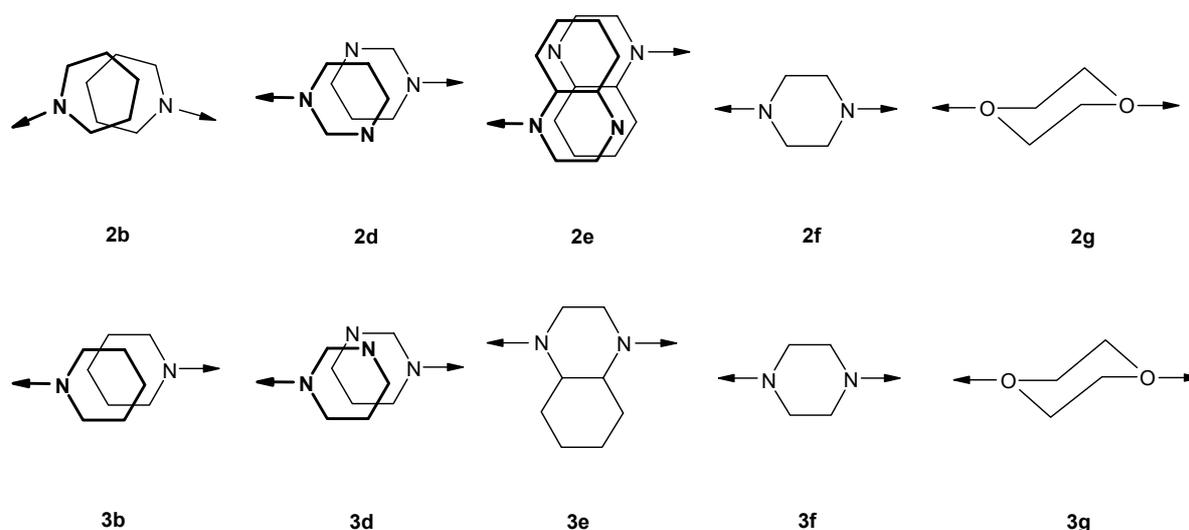


Abb. 5.6: Koordinationsverhalten der Donormoleküle in **3b** und **3d-g** im Vergleich zu den analogen Koordinationsverbindungen **2b** und **2d-g**.

Quantenchemische Rechnungen weisen darauf hin, daß **3** eine Karussellstruktur besitzt, in der eine planare Geometrie an den Galliumatomen vorliegt (Abbildung 5.7).

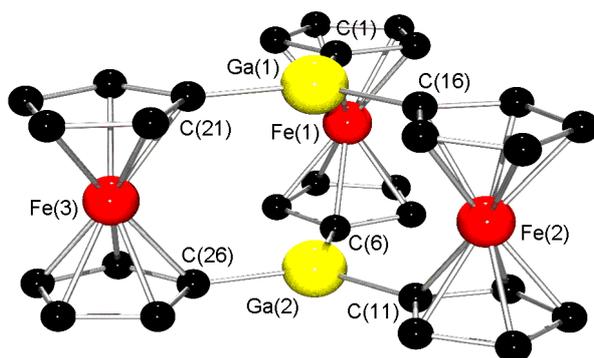


Abb. 5.7: Molekülstruktur von **3** (Quantenchemische Rechnung: B311yp/6-31g(d)).

Donoraddukte von **3** bilden Enantiomere aus. Dies kann auf eine Pyramidalisierung an den Galliumatomen zurückgeführt werden (Abbildung 5.8).

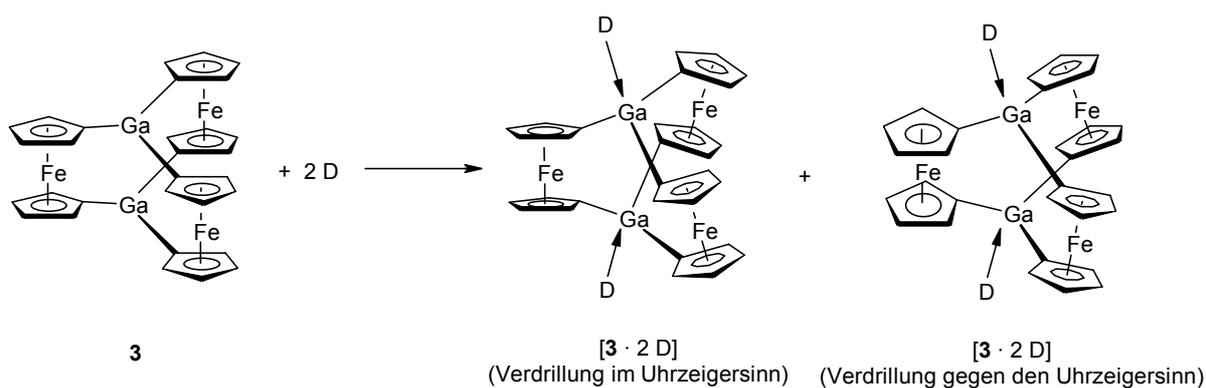


Abb. 5.8: Bildung von zwei Enantiomen in Donoraddukten von **3**.

Das Vorliegen zweier Enantiomere führt zusammen mit der Bildung von Polymersträngen zu folgenden Strukturmotiven in Koordinationspolymeren von **3**:

- Unterschiedliche Anordnung der Enantiomere im Kristall: Man unterscheidet zwischen AB-Enantiomerenmustern (**3b**, **3e** und **3f_B**) und Strukturen, welche aus enantiomerenreinen Polymersträngen aufgebaut sind (**3f_A** und **3g**).
- Unterschiedliche Anordnung von Polymersträngen zueinander: Sowohl eine parallele Anordnung der Polymerstränge (**3b**, **3e**, **3f_B** und **3g**) als auch die Ausbildung von „Holzstapelstrukturen“ (**3d** und **3f_A**) wird beobachtet.
- Verschiedene Konformationen der Polymerstränge: Koordinationspolymere, welche über bifunktionelle Donoren verknüpft sind, können in ekliplischer (**3e** und **3f**) oder gestaffelter (**3g**) Konformation vorliegen.

- Mehrere pseudoisomorphe Modifikationen einer Koordinationsverbindung: Die Kristallisation von **3f** in unterschiedlichen pseudoisomorphen Modifikationen (**3f_A** und **3f_B**) kann durch die Wahl der Reaktionsbedingungen gesteuert werden.

Es wurden elektrochemische Untersuchungen an Ferrocendiyllgalliumverbindungen durchgeführt. Die Pyridinaddukte der Verbindungen **1**, **2** und **3** (**1b-3b**) können in Pyridin reversibel oxidiert werden. Es ist jeweils eine reversible Oxidation an jeder Ferrocendiyleinheit des Moleküls möglich. Es konnte gezeigt werden, daß diese Verbindungen leichter zu oxidieren sind als Ferrocen (Abbildung 5.9). Dies wird auf die elektronenschiebende Wirkung der GaR₂·Py-Gruppe (R = Me, Ferrocendiyll) zurückgeführt, welche die Elektronendichte in der zu oxidierenden Ferroceneinheit erhöht. Verbindung **1b** ist jedoch schwerer zu oxidieren als die analoge Borverbindung.

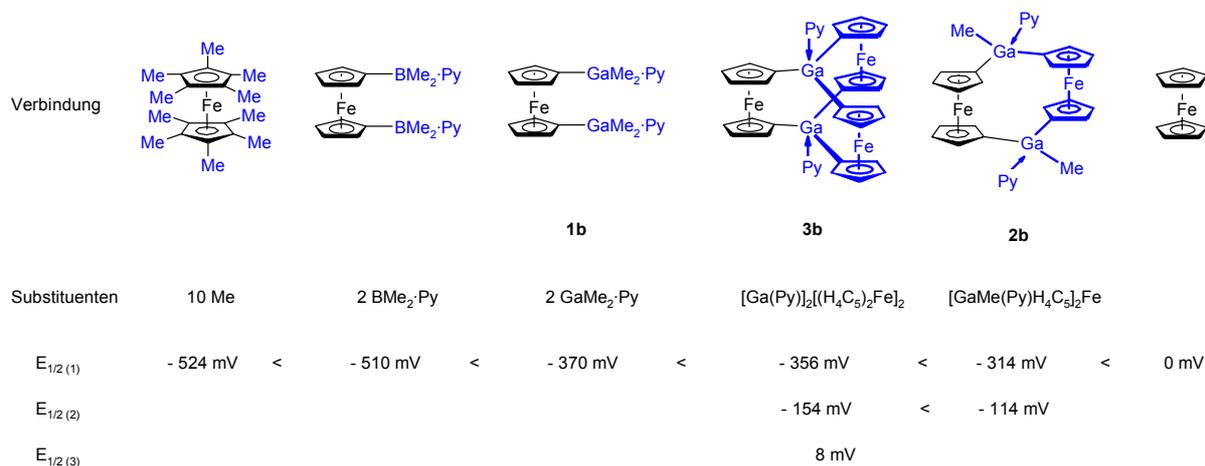


Abb. 5.9: Oxidationspotentiale einiger substituierter Ferrocene.

Die photochemische Umsetzung von Phenazin mit Trimethylaluminium oder Trimethylgallium führt zur Bildung der 5,10-Dihydrophenazine **4a** und **5a** (Abbildung 5.10).

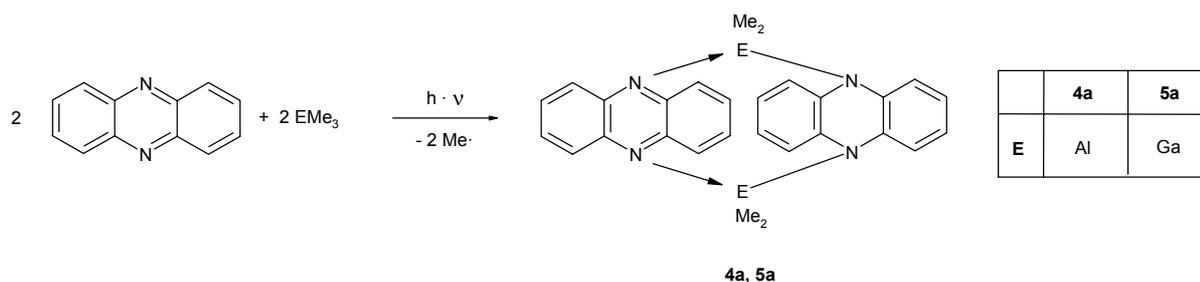


Abb. 5.10: Darstellung von **4a** und **5a**.

Die Verbindungen **4a** und **5a** weisen im Festkörper eine Käfigstruktur auf (Abbildung 5.11 zeigt die Molekülstruktur von **4a** im Festkörper). Sie werden am besten als Donor-Akzeptor-Komplexe aus **4** bzw. **5** und Phenazin beschrieben.

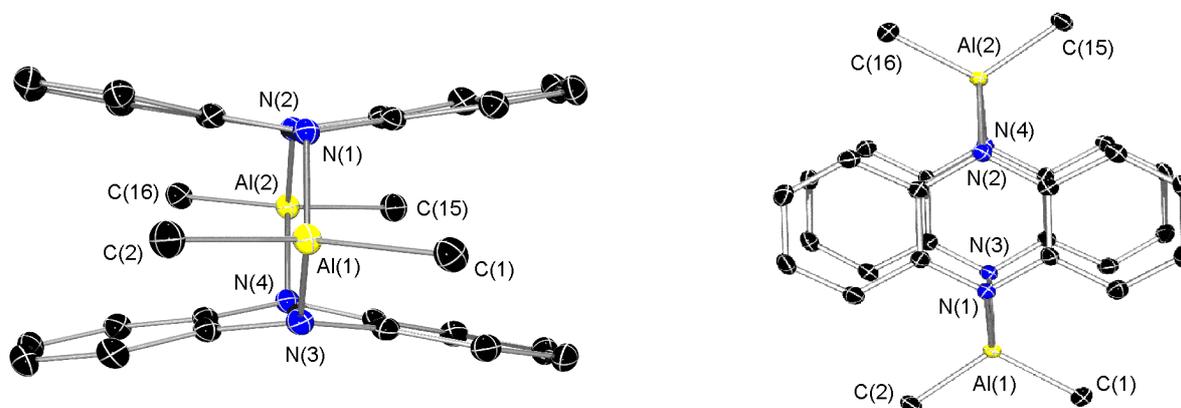
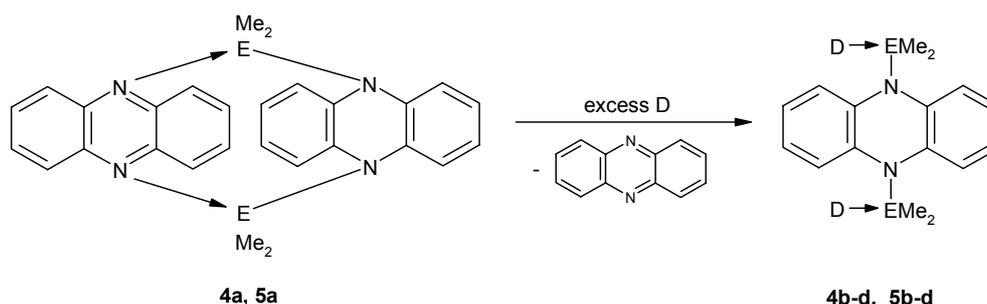


Abb. 5.11: Zwei Darstellungen der Molekülstruktur von **4a** im Festkörper.

Es gelingt, den zweizähligen Donor Phenazin durch die einzähligen Donoren Acetonitril (**4b**, **5b**), THF (**4c**, **5c**) oder Pyridin (**4d**, **5d**) zu substituieren. Die Addukte mit dem aliphatischen Liganden Acetonitril und dem alicyclischen Liganden THF sind nur in Lösung stabil und die Liganden können im Vakuum unter Rekoordination des Phenazin entfernt werden. Hingegen bilden Donor-Akzeptor-Komplexe mit dem Aromaten Pyridin polymere Koordinationsverbindungen welche über π -stacking-Wechselwirkungen verknüpft sind.



	4a	5a	4b	5b	4c	5c	4d	5d
E	Al	Ga	Al	Ga	Al	Ga	Al	Ga
D	-		CH ₃ CN					

Abb. 5.12: Umsetzung von **4a** und **5a** mit Donorsolventien.

Diese Verknüpfung führt zur Bildung von π -stacking-Polymeren, welche in den Abbildungen 5.13 und 5.14 dargestellt sind.

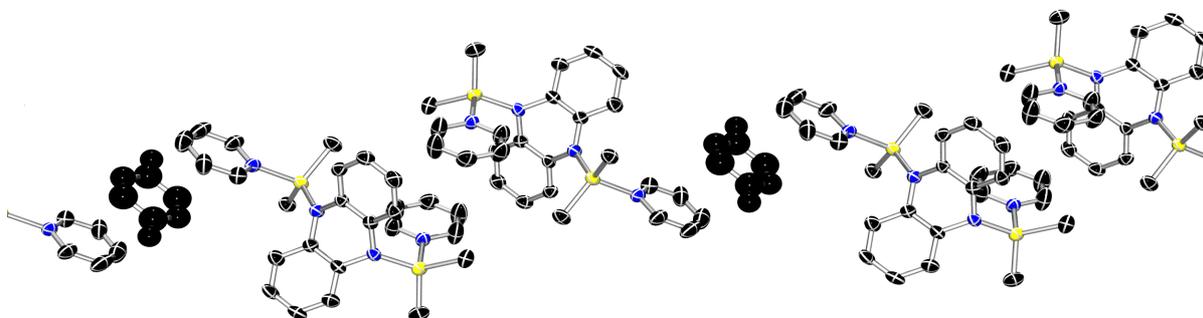


Abb. 5.13: Ein Polymerstrang aus der Festkörperstruktur von **4d**.

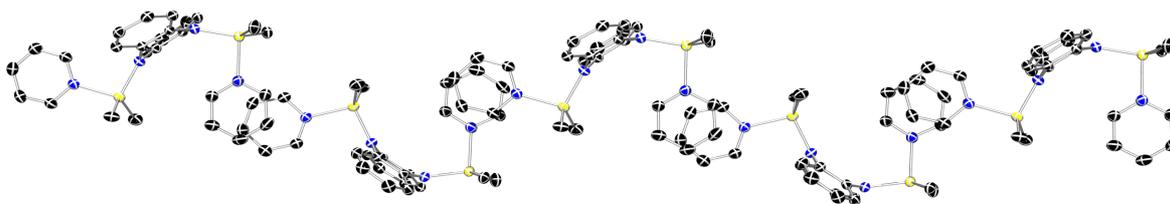


Abb. 5.14: Ein Polymerstrang aus der Festkörperstruktur von **5d**.

Die Perspektiven dieser Arbeit sind vielfältig. Nachdem diese Dissertation die Möglichkeiten der Verwendung von **1**, **2** und **3** als Bausteine in der supramolekularen Chemie aufgezeigt hat, jedoch auch an die Grenzen ihrer präparativen Verwendbarkeit gestoßen ist, gilt es Wege zu finden, um die Einsatzmöglichkeiten dieser Ferrocendiylverbindungen zu erweitern.

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** sowie ihre Donoraddukte sind in nichtdonierenden Solventien nur schwer löslich. Dies schränkt die Möglichkeiten, durch Koordinations-, Substitutions- oder Redoxchemie neue Verbindungen darzustellen, stark ein. Eine Möglichkeit, die Löslichkeit derartiger Verbindungen zu erhöhen, besteht in der Einführung von Substituenten an den Cp-Ringen der Ferrocendiyleinheiten. Es bietet sich eine Verwendung von langkettigen Alkylgruppen oder SiR_3 -Gruppen ($\text{R} = \text{Alkyl}$) an. Besser lösliche Ausgangsverbindungen könnten nicht nur die Synthese von Koordinationspolymeren, sondern auch von zwei- und dreidimensionalen Netzwerken ermöglichen, welche die substituierten Verbindungen **1**, **2** oder **3** als molekulare

Bausteine enthalten. Hierzu bietet sich die Verwendung von multifunktionellen Donoren an. Einige Beispiele für geeignete Verbindungen sind in Abbildung 5.15 aufgeführt.

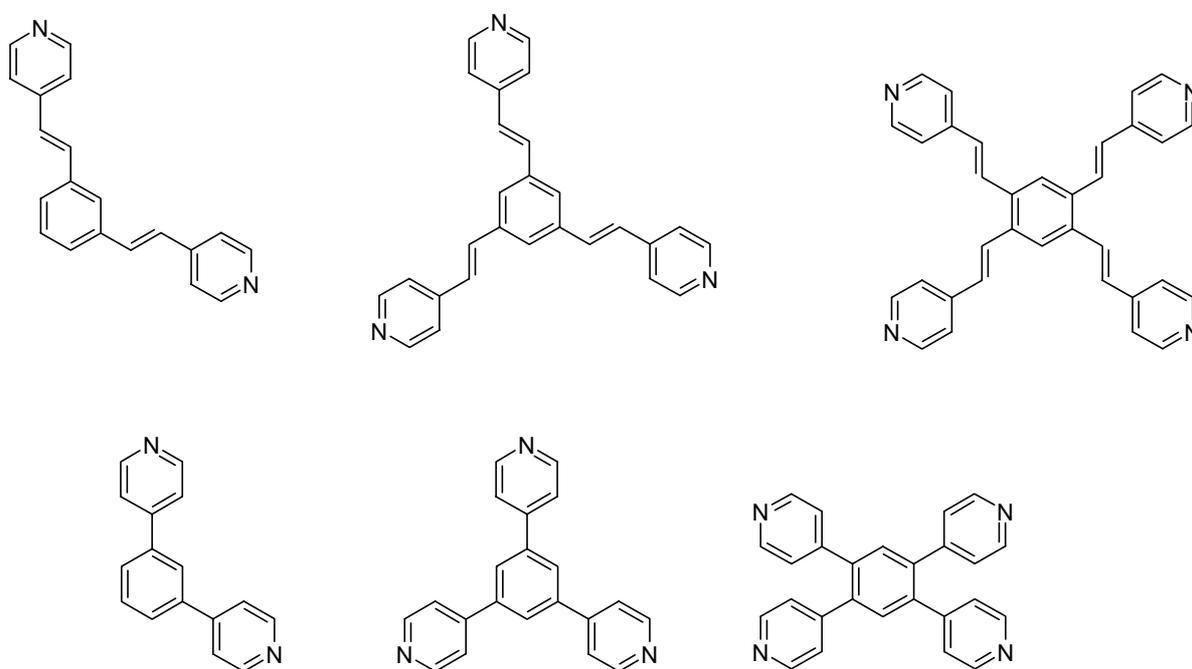


Abb. 5.15: Einige multifunktionelle Stickstoffdonoren.

Sperrige Substituenten an den Galliumatomen in Verbindung **1** könnten dazu führen, daß die Kondensation zu den Verbindungen **2** und **3** erschwert oder sogar verhindert wird. Einen Hinweis hierfür liefert das thermostabile Ferrocenophan $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_2[\text{Ga}(\text{CHSiMe}_3)_2]$; die sperrige Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe verhindert offensichtlich eine Weiterreaktion zur Karussellverbindung. Bei der Einführung von Substituenten am Cyclopentadienylsystem gilt es zu prüfen, ob isomerenreine Verbindungen synthetisiert werden können. Sperrige Substituenten in n,n' -Stellung verbieten eine ekliptische Anordnung der Cyclopentadienylringe, was entweder die Ausbildung von Karussell-Verbindungen verhindern oder aber zu verzerrten (chiralen) Karussell-Strukturen führen sollte. Die Synthese enantiomerenreiner Karussell-Verbindungen wird als ein besonders attraktives Ziel erachtet (eventuell mit Hilfe chiraler Lösungsmittel). Es sei daran erinnert, daß im Kristall von Donoraddukten von **3** Enantiomerenpaare vorliegen, erzeugt durch den gegensätzlichen Drehsinn der leicht gekippten Ferrocendiyl-Einheiten.

Ein sehr hoch gestecktes Ziel besteht darin, in neutralen oder oxidierten Molekülen des Typs **3** auf molekularer Ebene den Karusselleffekt, das heißt die Rotation um die zentrale Donor–Gallium–Gallium–Donor-Achse, zu nutzen. Voraussetzung hierfür wäre zunächst die erfolgreiche Konstruktion eines festen „Rahmens“ für das Karussell. Entsprechenden Syntheseversuchen sollten „Molecular Modelling“-Studien vorangestellt werden. Es wäre zu prüfen, ob die Rotation in einem solchen System gezielt gesteuert werden kann, was seinen Einsatz in molekularen Maschinen ermöglichen würde (Abbildung 5.16).

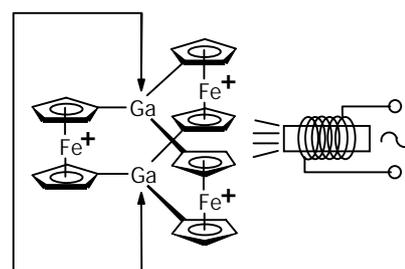


Abb. 5.16: Der Karusselleffekt.

Es erscheint wünschenswert, die beschriebene Synthesestrategie für Moleküle mit Karussellstruktur zu verallgemeinern und damit auf andere Metallocensysteme übertragen zu können. Hierzu sind umfangreiche Studien notwendig. In jedem Fall ist Voraussetzung, daß ein Metallocenderivat vorliegt, welches in 1,1'-Stellung mit Trimethylstannylgruppen oder mit reaktiven Metallen (Li, Na, K) bzw. Metallgruppierungen (HgCl, ZnCl) substituiert ist. Die Auswahl der Metallocene ist damit eingeschränkt.

Auch die Grundkörper **4** und **5** bieten ein hohes Synthesepotential für den Aufbau von Koordinationsverbindungen. So wäre es denkbar, durch die Verwendung mehrzähliger Donoren (Pyrazin, Dioxan) Koordinationspolymere aufzubauen. Auch die Darstellung von zwei- und dreidimensionalen Netzwerken unter Verwendung multifunktionaler Donoren wäre möglich (siehe Abbildung 5.15).

Eine genauere Untersuchung der optischen Eigenschaften von **4a** und **5a** sowohl im Festkörper als auch in Lösung könnte dazu beitragen, ein besseres Verständnis für die Elektronenübergänge in chinhydronähnlichen Dihydrophenazinen und Gruppe-13-Element–Amiden zu gewinnen. Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit dieser Verbindungen und dem Bedarf für spezielle Meßapparaturen können solche Untersuchungen jedoch nur in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen durchgeführt werden.

Die große strukturelle Vielfalt der beschriebenen Verbindungen läßt für die Zukunft eine interessante Chemie erwarten.

Anhang

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten von **1** und **1c** wurden publiziert in:

A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammler, H-G. Stammler, *Organometallics* **2002**, 21, 3018.

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten von **2d-g** wurden publiziert in:

A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammler, H-G. Stammler, *Organometallics* **2003**, 22, 2766.

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten von **3c-h**, **4a**, **4d**, **5a** und **5d** finden sich in den folgenden Tabellen.

Weitere Daten können unter Angabe des Verbindungsnamens, der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammler angefordert werden:

Dr. H.-G. Stammler
Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie
Anorganische Chemie III
Universitätsstr. 25
33615 Bielefeld
Tel. 0521/106 6165
Fax. 0521/106 6026

Kristallstruktur von [3c · DMSO].

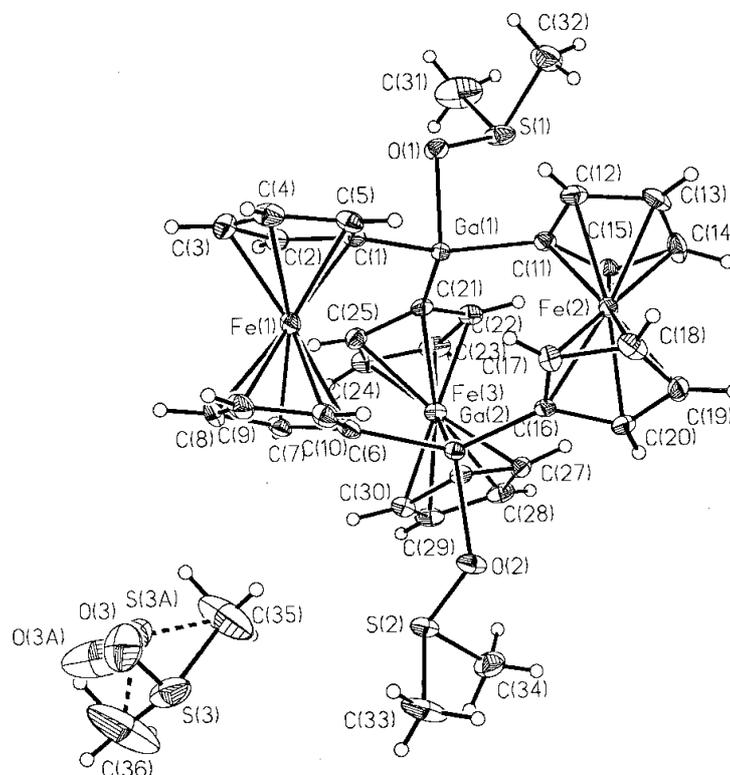


Table 1. Crystal data and structure refinement for [3c · DMSO].

Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C34 H36 Fe3 Ga2 O2 S2 x C2H6SO	
Formula weight	925.87	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic P b c a	
Unit cell dimensions	a = 10.12100(10) Å	alpha = 90 deg.
	b = 21.7770(2) Å	beta = 90 deg.
	c = 32.8060(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	7230.61(12) Å ³	
Z, Calculated density	8, 1.701 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.855 mm ⁻¹	
F(000)	3760	
Crystal size, colour and habit	0.23 x 0.16 x 0.09 mm ³ , orange plates	
Theta range for data collection	3.02 to 27.49 deg.	
Index ranges	-13<=h<=13, -28<=k<=28, -42<=l<=42	
Reflections collected / unique	54475 / 8263 [R(int) = 0.051]	
Completeness to theta = 27.49	99.6%	

Absorption correction	Mult-Scan
Max. and min. transmission	0.7832 and 0.5597
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8263 / 0 / 611
Goodness-of-fit on F ²	0.963
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0538 [6423]
R indices (all data)	R1 = 0.0445, wR2 = 0.0585
Largest diff. peak and hole	0.509 and -0.410 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogenatoms were refined isotropically Disorder of DMSO S(3),O(3):S(3A),O(3A) 57:43

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for [**3e** · DMSO].

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	3309(1)	329(1)	1107(1)	12(1)
Ga(2)	3827(1)	2052(1)	1175(1)	12(1)
Fe(1)	2008(1)	1193(1)	1963(1)	15(1)
Fe(2)	2130(1)	1330(1)	298(1)	13(1)
Fe(3)	6657(1)	1014(1)	1190(1)	14(1)
S(1)	3795(1)	-896(1)	668(1)	25(1)
S(2)	5140(1)	3286(1)	1433(1)	19(1)
O(1)	3154(2)	-628(1)	1051(1)	19(1)
O(2)	4044(1)	3008(1)	1166(1)	20(1)
C(1)	2138(2)	435(1)	1575(1)	15(1)
C(2)	2500(2)	277(1)	1986(1)	18(1)
C(3)	1428(3)	405(1)	2252(1)	26(1)
C(4)	379(2)	648(1)	2015(1)	24(1)
C(5)	806(2)	664(1)	1601(1)	19(1)
C(6)	3049(2)	1935(1)	1717(1)	16(1)
C(7)	3657(2)	1702(1)	2078(1)	17(1)
C(8)	2760(2)	1739(1)	2413(1)	21(1)
C(9)	1564(2)	1992(1)	2262(1)	22(1)
C(10)	1734(2)	2108(1)	1838(1)	18(1)
C(11)	2702(2)	504(1)	552(1)	14(1)
C(12)	1364(2)	482(1)	410(1)	20(1)

C (13)	1321 (2)	612 (1)	-15 (1)	23 (1)
C (14)	2638 (3)	717 (1)	-146 (1)	22 (1)
C (15)	3476 (2)	647 (1)	200 (1)	18 (1)
C (16)	2665 (2)	2032 (1)	698 (1)	13 (1)
C (17)	1263 (2)	1945 (1)	680 (1)	16 (1)
C (18)	809 (2)	2031 (1)	275 (1)	21 (1)
C (19)	1919 (3)	2170 (1)	29 (1)	23 (1)
C (20)	3054 (2)	2166 (1)	288 (1)	19 (1)
C (21)	5213 (2)	336 (1)	1212 (1)	14 (1)
C (22)	6227 (2)	192 (1)	920 (1)	18 (1)
C (23)	7477 (2)	161 (1)	1126 (1)	23 (1)
C (24)	7257 (2)	289 (1)	1543 (1)	22 (1)
C (25)	5880 (2)	398 (1)	1594 (1)	17 (1)
C (26)	5709 (2)	1851 (1)	1119 (1)	14 (1)
C (27)	6434 (2)	1682 (1)	760 (1)	16 (1)
C (28)	7801 (2)	1604 (1)	860 (1)	20 (1)
C (29)	7943 (2)	1728 (1)	1283 (1)	20 (1)
C (30)	6672 (2)	1878 (1)	1442 (1)	17 (1)
C (31)	4499 (4)	-1597 (1)	842 (1)	51 (1)
C (32)	2449 (3)	-1202 (1)	383 (1)	37 (1)
C (33)	4638 (3)	4067 (1)	1498 (1)	38 (1)
C (34)	6480 (3)	3420 (1)	1092 (1)	30 (1)
C (35)	3861 (4)	3261 (2)	2458 (2)	76 (1)
C (36)	4850 (7)	3908 (2)	3045 (2)	110 (2)
S (3)	3526 (1)	3889 (1)	2764 (1)	40 (1)
O (3)	2169 (8)	3748 (5)	2948 (3)	48 (2)
S (3A)	3571 (2)	3391 (1)	2918 (1)	47 (1)
O (3A)	2585 (14)	3732 (6)	3082 (5)	123 (6)

Kristallstruktur von [3d · Pyrimidin · 0.5 Toluol].

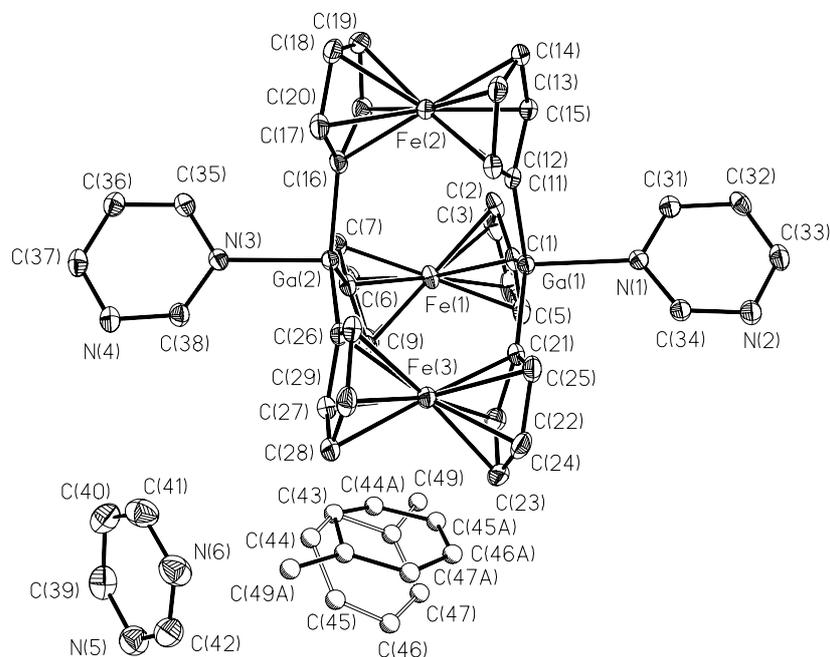


Table 1. Crystal data and structure refinement for [3d · pyrimidine 0.5 · toluene].

Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C38 H32 Fe3 Ga2 N4 + C4 H4 N2 + 0.5 C7 H8
Formula weight	977.83
Temperature	100 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C 2/c
Unit cell dimensions	a = 17.99800(10) Å alpha = 90 deg. b = 15.71200(10) Å beta = 95.4880(2) deg. c = 27.6760(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	7790.47(9) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.667 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.499 mm ⁻¹
F(000)	3960
Crystal size, colour and habit	0.22 x 0.14 x 0.11 mm ³ , orange irregular
Theta range for data collection	2.96 to 27.50 deg.
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -20 ≤ k ≤ 20, -35 ≤ l ≤ 35
Reflections collected / unique	78573 / 8939 [R(int) = 0.046]
Completeness to theta = 27.50	99.8%

Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.7706 and 0.6094
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8939 / 0 / 504
Goodness-of-fit on F ²	1.080
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0803 [7365]
R indices (all data)	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0850
Largest diff. peak and hole	1.209 and -0.507 e.A ⁻³
remarks	Largest diff. peak 0.05 Å from GA2. Disorder of toluene on a 2-fold axes.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for [**3c** · pyrimidine 0.5 · toluene]. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	1498(1)	1788(1)	3459(1)	14(1)
Ga(2)	2819(1)	-29(1)	3813(1)	14(1)
Fe(1)	2143(1)	392(1)	2544(1)	17(1)
Fe(2)	996(1)	19(1)	4257(1)	15(1)
Fe(3)	3318(1)	2197(1)	4116(1)	17(1)
N(1)	683(1)	2787(1)	3279(1)	15(1)
N(2)	397(1)	4267(1)	3223(1)	22(1)
N(3)	3587(1)	-1044(1)	4026(1)	16(1)
N(4)	4827(1)	-1475(1)	4294(1)	22(1)
C(1)	1430(1)	1279(2)	2810(1)	18(1)
C(2)	1035(1)	525(2)	2642(1)	22(1)
C(3)	1134(2)	388(2)	2142(1)	30(1)
C(4)	1588(2)	1052(2)	1990(1)	31(1)
C(5)	1775(1)	1599(2)	2397(1)	24(1)
C(6)	2862(1)	-94(2)	3111(1)	17(1)
C(7)	2546(1)	-761(2)	2798(1)	20(1)
C(8)	2731(1)	-622(2)	2314(1)	22(1)
C(9)	3164(1)	135(2)	2316(1)	22(1)
C(10)	3240(1)	462(2)	2802(1)	18(1)

C (11)	950 (1)	1236 (1)	3956 (1)	15 (1)
C (12)	1094 (1)	1258 (1)	4474 (1)	17 (1)
C (13)	500 (1)	856 (2)	4692 (1)	20 (1)
C (14)	-26 (1)	562 (2)	4310 (1)	19 (1)
C (15)	253 (1)	791 (1)	3863 (1)	17 (1)
C (16)	1964 (1)	-564 (2)	4081 (1)	17 (1)
C (17)	1870 (1)	-667 (2)	4587 (1)	20 (1)
C (18)	1181 (1)	-1091 (2)	4637 (1)	24 (1)
C (19)	837 (1)	-1260 (2)	4164 (1)	24 (1)
C (20)	1315 (1)	-942 (2)	3824 (1)	20 (1)
C (21)	2349 (1)	2514 (2)	3685 (1)	18 (1)
C (22)	3010 (1)	2721 (2)	3452 (1)	21 (1)
C (23)	3457 (1)	3306 (2)	3748 (1)	25 (1)
C (24)	3090 (1)	3469 (2)	4171 (1)	24 (1)
C (25)	2415 (1)	2984 (2)	4133 (1)	21 (1)
C (26)	3387 (1)	879 (1)	4161 (1)	16 (1)
C (27)	4067 (1)	1252 (2)	4021 (1)	20 (1)
C (28)	4363 (1)	1821 (2)	4391 (1)	23 (1)
C (29)	3875 (1)	1822 (2)	4765 (1)	22 (1)
C (30)	3279 (1)	1250 (2)	4627 (1)	18 (1)
C (31)	-23 (1)	2597 (2)	3107 (1)	18 (1)
C (32)	-540 (1)	3229 (2)	2996 (1)	20 (1)
C (33)	-303 (1)	4057 (2)	3056 (1)	22 (1)
C (34)	851 (1)	3612 (2)	3328 (1)	18 (1)
C (35)	3360 (1)	-1859 (2)	4028 (1)	19 (1)
C (36)	3849 (1)	-2507 (2)	4163 (1)	21 (1)
C (37)	4586 (1)	-2280 (2)	4299 (1)	22 (1)
C (38)	4314 (1)	-896 (2)	4160 (1)	19 (1)
N (5)	7248 (1)	1277 (2)	4168 (1)	32 (1)
N (6)	6293 (1)	1450 (2)	4704 (1)	34 (1)
C (39)	7033 (2)	464 (2)	4100 (1)	33 (1)
C (40)	6455 (2)	117 (2)	4322 (1)	32 (1)
C (41)	6095 (2)	639 (2)	4622 (1)	34 (1)
C (42)	6860 (2)	1721 (2)	4470 (1)	31 (1)
C (43)	5000	1382 (3)	2500	39 (1)
C (44)	5348 (4)	1551 (5)	2909 (3)	44 (2)
C (45)	5686 (6)	2347 (7)	2953 (4)	90 (3)
C (46)	5531 (5)	2951 (6)	2586 (3)	68 (2)
C (47)	5082 (4)	2837 (5)	2164 (3)	60 (2)
C (48)	4770 (4)	2010 (6)	2128 (3)	50 (2)
C (49)	4289 (4)	1808 (5)	1675 (3)	53 (2)

Kristallstruktur von [3e · 1.5 Toluol].

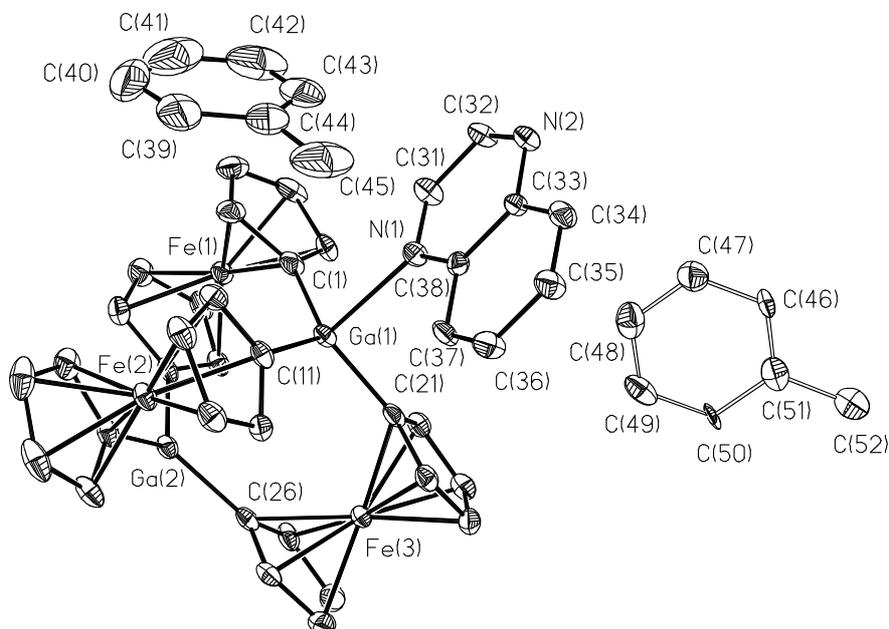


Table 1. Crystal data and structure refinement for [3e · 1.5 toluene].

Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C38 H30 Fe3 Ga2 N2 + 1.5 C7 H8
Formula weight	959.83
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 9.9300(2) Å alpha = 90 deg. b = 18.4020(4) Å beta = 99.8090(12) deg. c = 22.1940(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	3996.26(15) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.595 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.432 mm ⁻¹
F(000)	1948
Crystal size, colour and habit	0.13 x 0.07 x 0.04 mm ³ , brown plate
Theta range for data collection	3.01 to 25.00 deg.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -21 ≤ k ≤ 21, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	64405 / 7006 [R(int) = 0.096]
Completeness to theta = 25.00	99.7%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission	0.9090 and 0.7428
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7006 / 0 / 521
Goodness-of-fit on F ²	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0665 [5191]
R indices (all data)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.0743
Largest diff. peak and hole	0.536 and -0.386 e.A ⁻³
remarks	Disorder of toluene C(46)-C(52) near an inversion center.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for [**3e** · 1.5 toluene]. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	843(1)	2683(1)	1475(1)	16(1)
Ga(2)	794(1)	2233(1)	3145(1)	17(1)
Fe(1)	2392(1)	1006(1)	2203(1)	18(1)
Fe(2)	-2378(1)	2516(1)	2088(1)	18(1)
Fe(3)	2454(1)	3894(1)	2657(1)	17(1)
N(1)	770(3)	2827(2)	450(1)	18(1)
N(2)	785(3)	2874(2)	-819(1)	19(1)
C(1)	1663(4)	1711(2)	1493(2)	21(1)
C(2)	3071(4)	1531(2)	1505(2)	22(1)
C(3)	3210(5)	769(2)	1439(2)	29(1)
C(4)	1897(5)	460(2)	1398(2)	30(1)
C(5)	947(4)	1029(2)	1426(2)	24(1)
C(6)	1923(4)	1392(2)	3028(1)	19(1)
C(7)	3372(4)	1401(2)	3025(2)	21(1)
C(8)	3833(4)	692(2)	2923(2)	24(1)
C(9)	2676(4)	216(2)	2856(2)	28(1)
C(10)	1509(4)	646(2)	2916(2)	24(1)
C(11)	-1103(4)	2796(2)	1477(1)	19(1)
C(12)	-2191(4)	2331(2)	1196(2)	20(1)
C(13)	-3479(4)	2666(2)	1225(2)	24(1)
C(14)	-3214(4)	3342(2)	1527(2)	22(1)
C(15)	-1778(4)	3425(2)	1683(2)	19(1)
C(16)	-1178(4)	2159(2)	2886(2)	19(1)

C (17)	-1952 (4)	1577 (2)	2559 (2)	24 (1)
C (18)	-3368 (4)	1733 (2)	2495 (2)	32 (1)
C (19)	-3503 (4)	2415 (2)	2778 (2)	33 (1)
C (20)	-2175 (4)	2676 (2)	3013 (2)	24 (1)
C (21)	2030 (4)	3510 (2)	1760 (2)	19 (1)
C (22)	1652 (4)	4260 (2)	1798 (2)	20 (1)
C (23)	2822 (4)	4672 (2)	2053 (2)	22 (1)
C (24)	3951 (4)	4184 (2)	2180 (2)	23 (1)
C (25)	3460 (4)	3482 (2)	2001 (2)	19 (1)
C (26)	1650 (4)	3195 (2)	3238 (2)	21 (1)
C (27)	967 (4)	3892 (2)	3195 (2)	23 (1)
C (28)	1947 (4)	4447 (2)	3385 (2)	27 (1)
C (29)	3244 (5)	4114 (2)	3547 (2)	29 (1)
C (30)	3068 (4)	3355 (2)	3456 (2)	24 (1)
C (31)	1434 (4)	2346 (2)	173 (2)	24 (1)
C (32)	1436 (4)	2370 (2)	-460 (2)	21 (1)
C (33)	81 (4)	3387 (2)	-546 (2)	18 (1)
C (34)	-665 (4)	3936 (2)	-897 (2)	22 (1)
C (35)	-1398 (4)	4433 (2)	-627 (2)	23 (1)
C (36)	-1405 (4)	4402 (2)	7 (2)	24 (1)
C (37)	-672 (4)	3882 (2)	361 (2)	20 (1)
C (38)	75 (4)	3361 (2)	92 (2)	16 (1)
C (39)	-4274 (6)	1494 (4)	-50 (2)	67 (2)
C (40)	-3882 (11)	796 (5)	173 (3)	102 (3)
C (41)	-2567 (12)	550 (4)	112 (3)	103 (3)
C (42)	-1746 (7)	996 (3)	-165 (2)	69 (2)
C (43)	-2198 (6)	1672 (3)	-375 (2)	49 (1)
C (44)	-3443 (6)	1937 (3)	-321 (2)	47 (1)
C (45)	-3859 (6)	2691 (3)	-516 (2)	64 (2)
C (46)	4809 (7)	4971 (4)	-593 (2)	20 (3)
C (47)	4088 (7)	4371 (3)	-438 (3)	33 (3)
C (48)	4005 (7)	4236 (3)	170 (3)	35 (3)
C (49)	4642 (7)	4701 (3)	625 (2)	29 (2)
C (50)	5362 (7)	5301 (3)	470 (3)	19 (3)
C (51)	5446 (8)	5436 (3)	-138 (3)	27 (2)
C (52)	6247 (12)	6085 (6)	-291 (5)	33 (3)

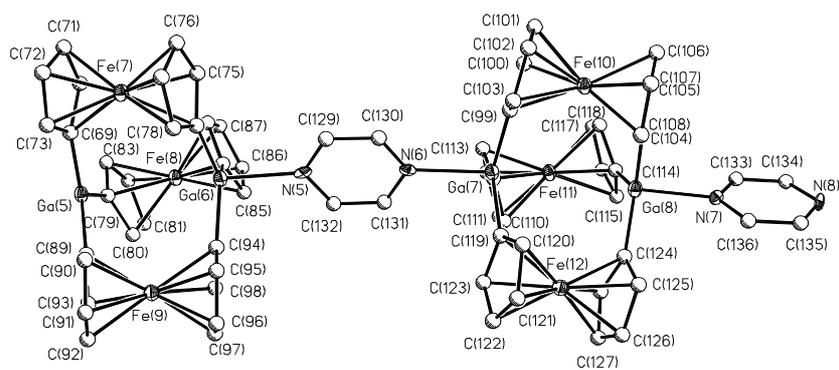
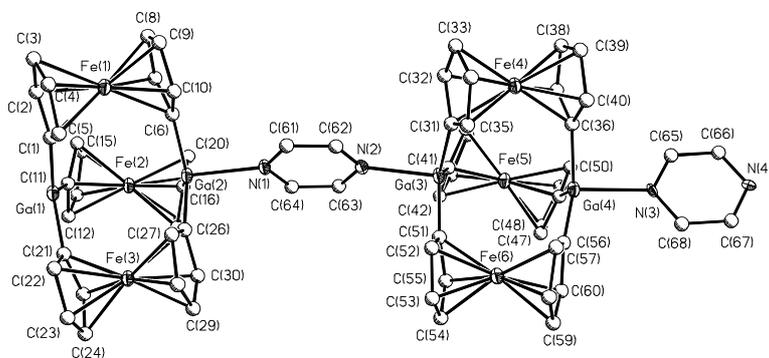
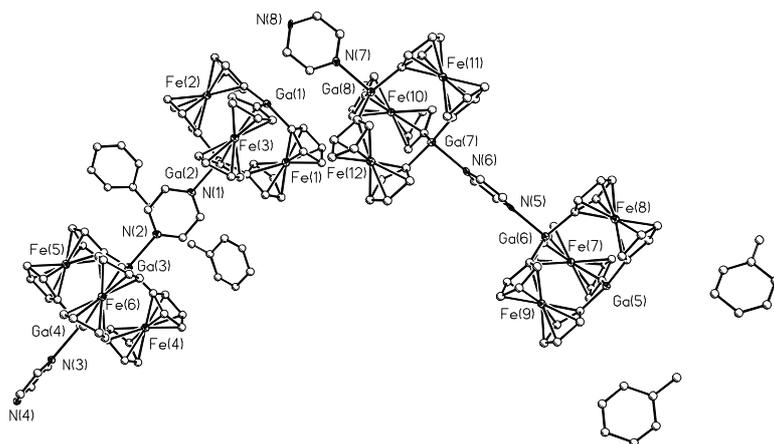
Kristallstruktur von $[3f \cdot 0.75 \cdot \text{Toluol}]$.

Table 1. Crystal data and structure refinement for [3F · 0.75 toluene].

Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₈ Fe ₃ Ga ₂ N ₂ + 3/4 C ₇ H ₈
Formula weight	840.67
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 15.5930(2) Å alpha = 86.8150(6) deg. b = 15.5960(2) Å beta = 80.4920(6) deg. c = 27.0290(5) Å gamma = 89.9790(6) deg.
Volume	6472.57(17) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.725 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.989 mm ⁻¹
F(000)	3388
Crystal size, colour and habit	0.13 x 0.12 x 0.02 mm ³ , brown plate
Theta range for data collection	2.96 to 25.00 deg.
Index ranges	-18<=h<=18, -18<=k<=18, -32<=l<=32
Reflections collected / unique	150458 / 22760 [R(int) = 0.190]
Completeness to theta = 25.00	99.7%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9426 and 0.6973
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	22760 / 0 / 882
Goodness-of-fit on F ²	1.010
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1068 [11786]
R indices (all data)	R1 = 0.1642, wR2 = 0.1310
Largest diff. peak and hole	1.142 and -0.754 e.Å ⁻³
remarks	Disorder of 2 toluene at 2 inversion centers.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\mathbf{3f} \cdot 0.75 \text{ toluene}]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

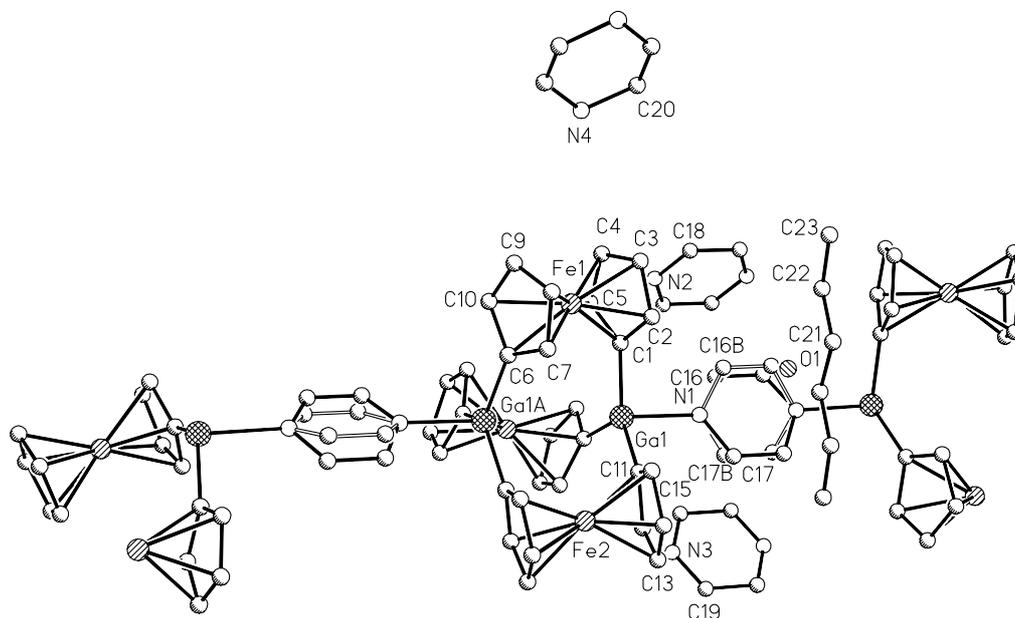
	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ga(1)	-838(1)	-3328(1)	1700(1)	17(1)
Ga(2)	931(1)	-5028(1)	1503(1)	17(1)
Ga(3)	4167(1)	-8324(1)	1555(1)	17(1)
Ga(4)	5870(1)	-10044(1)	1775(1)	18(1)
Ga(5)	5311(1)	6503(1)	3505(1)	17(1)
Ga(6)	3666(1)	4803(1)	3301(1)	17(1)
Ga(7)	404(1)	1533(1)	3227(1)	17(1)
Ga(8)	-1383(1)	-238(1)	3439(1)	17(1)
Fe(1)	1366(1)	-2843(1)	999(1)	18(1)
Fe(2)	-1116(1)	-5227(1)	1010(1)	18(1)
Fe(3)	-123(1)	-4503(1)	2758(1)	16(1)
Fe(4)	6470(1)	-8009(1)	1061(1)	18(1)
Fe(5)	4098(1)	-10405(1)	1047(1)	19(1)
Fe(6)	4493(1)	-9108(1)	2818(1)	17(1)
Fe(7)	5041(1)	5930(1)	2244(1)	17(1)
Fe(8)	3027(1)	6733(1)	4003(1)	17(1)
Fe(9)	5425(1)	4267(1)	3998(1)	17(1)
Fe(10)	-342(1)	570(1)	2182(1)	16(1)
Fe(11)	-1773(1)	1880(1)	3932(1)	17(1)
Fe(12)	597(1)	-525(1)	3955(1)	18(1)
N(1)	1943(4)	-6042(4)	1402(2)	17(2)
N(2)	3217(4)	-7297(4)	1429(2)	16(2)
N(3)	6868(4)	-11064(4)	1804(2)	14(2)
N(4)	8147(4)	-12315(4)	1761(2)	13(2)
N(5)	2675(4)	3818(4)	3235(2)	15(2)
N(6)	1433(4)	2544(4)	3195(2)	14(2)
N(7)	-2437(4)	-1234(4)	3559(2)	14(2)
N(8)	-3695(4)	-2516(4)	3606(2)	15(2)
C(1)	146(5)	-2581(5)	1408(3)	15(2)
C(2)	278(5)	-2143(5)	920(3)	17(2)
C(3)	1018(5)	-1589(5)	870(3)	21(2)
C(4)	1373(5)	-1694(5)	1321(3)	19(2)
C(5)	843(5)	-2293(5)	1652(3)	17(2)
C(6)	1612(5)	-4167(5)	1066(3)	18(2)

C (7)	1458 (5)	-3892 (5)	565 (3)	17 (2)
C (8)	2076 (5)	-3256 (5)	350 (3)	19 (2)
C (9)	2626 (5)	-3088 (5)	700 (3)	19 (2)
C (10)	2339 (5)	-3629 (5)	1135 (3)	20 (2)
C (11)	-1370 (5)	-3991 (5)	1237 (3)	16 (2)
C (12)	-2133 (5)	-4542 (4)	1363 (3)	15 (2)
C (13)	-2340 (5)	-4850 (5)	913 (3)	19 (2)
C (14)	-1730 (5)	-4524 (5)	500 (3)	20 (2)
C (15)	-1137 (5)	-4001 (5)	695 (3)	19 (2)
C (16)	35 (5)	-5654 (5)	1239 (3)	16 (2)
C (17)	-718 (5)	-6090 (5)	1520 (3)	20 (2)
C (18)	-1146 (5)	-6519 (5)	1192 (3)	16 (2)
C (19)	-719 (5)	-6353 (5)	704 (3)	21 (2)
C (20)	5 (5)	-5820 (5)	729 (3)	18 (2)
C (21)	-958 (5)	-3702 (5)	2410 (3)	16 (2)
C (22)	-597 (5)	-3283 (5)	2790 (3)	18 (2)
C (23)	-817 (5)	-3747 (5)	3260 (3)	22 (2)
C (24)	-1336 (5)	-4477 (5)	3194 (3)	22 (2)
C (25)	-1399 (5)	-4453 (5)	2667 (3)	22 (2)
C (26)	834 (5)	-5029 (5)	2230 (3)	17 (2)
C (27)	1200 (5)	-4449 (5)	2535 (3)	18 (2)
C (28)	983 (5)	-4736 (5)	3051 (3)	20 (2)
C (29)	480 (5)	-5478 (5)	3077 (3)	21 (2)
C (30)	394 (5)	-5667 (5)	2586 (3)	20 (2)
C (31)	5214 (5)	-7623 (5)	1319 (3)	17 (2)
C (32)	5522 (5)	-7269 (5)	821 (3)	22 (2)
C (33)	6271 (5)	-6760 (5)	815 (3)	22 (2)
C (34)	6450 (5)	-6798 (5)	1313 (3)	20 (2)
C (35)	5799 (5)	-7313 (4)	1616 (3)	15 (2)
C (36)	6649 (5)	-9273 (5)	1289 (3)	18 (2)
C (37)	6545 (5)	-9198 (5)	778 (3)	20 (2)
C (38)	7204 (5)	-8661 (5)	505 (3)	23 (2)
C (39)	7729 (5)	-8398 (5)	847 (3)	21 (2)
C (40)	7374 (5)	-8776 (5)	1328 (3)	22 (2)
C (41)	3785 (5)	-9120 (5)	1108 (3)	16 (2)
C (42)	3015 (5)	-9666 (5)	1171 (3)	22 (2)
C (43)	3024 (5)	-10127 (5)	730 (3)	24 (2)
C (44)	3784 (5)	-9892 (5)	391 (3)	25 (2)
C (45)	4239 (5)	-9276 (5)	610 (3)	18 (2)
C (46)	5063 (5)	-10733 (5)	1470 (3)	20 (2)
C (47)	4230 (5)	-11074 (5)	1699 (3)	20 (2)
C (48)	3900 (5)	-11618 (5)	1362 (3)	21 (2)

C (49)	4530 (5)	-11633 (4)	930 (3)	14 (2)
C (50)	5223 (5)	-11089 (5)	986 (3)	22 (2)
C (51)	3843 (5)	-8468 (5)	2285 (3)	16 (2)
C (52)	4098 (5)	-7902 (5)	2632 (3)	19 (2)
C (53)	3719 (5)	-8169 (5)	3130 (3)	16 (2)
C (54)	3217 (5)	-8918 (5)	3102 (3)	19 (2)
C (55)	3304 (5)	-9107 (5)	2592 (3)	19 (2)
C (56)	5548 (5)	-9828 (5)	2478 (3)	18 (2)
C (57)	5825 (5)	-9154 (5)	2771 (3)	20 (2)
C (58)	5404 (5)	-9254 (5)	3276 (3)	20 (2)
C (59)	4865 (5)	-9986 (5)	3317 (3)	26 (2)
C (60)	4935 (5)	-10334 (5)	2847 (3)	22 (2)
C (61)	2784 (6)	-5840 (5)	1400 (3)	27 (2)
C (62)	3409 (5)	-6468 (5)	1421 (3)	21 (2)
C (63)	2381 (5)	-7508 (5)	1411 (3)	23 (2)
C (64)	1745 (5)	-6884 (5)	1406 (3)	16 (2)
C (65)	7317 (5)	-11294 (5)	1372 (3)	24 (2)
C (66)	7957 (5)	-11913 (5)	1348 (3)	19 (2)
C (67)	7702 (5)	-12094 (5)	2193 (3)	17 (2)
C (68)	7050 (5)	-11471 (5)	2216 (3)	18 (2)
C (69)	5480 (5)	6674 (5)	2775 (3)	13 (2)
C (70)	4962 (5)	7174 (5)	2465 (3)	16 (2)
C (71)	5353 (5)	7146 (5)	1955 (3)	18 (2)
C (72)	6116 (5)	6639 (5)	1932 (3)	19 (2)
C (73)	6182 (5)	6361 (5)	2423 (3)	17 (2)
C (74)	4173 (5)	4970 (5)	2593 (3)	19 (2)
C (75)	3818 (5)	5484 (5)	2218 (3)	21 (2)
C (76)	4354 (5)	5442 (5)	1744 (3)	26 (2)
C (77)	5070 (5)	4900 (5)	1813 (3)	19 (2)
C (78)	4963 (5)	4623 (5)	2322 (3)	18 (2)
C (79)	4338 (5)	7011 (5)	3942 (3)	15 (2)
C (80)	3987 (5)	6654 (5)	4440 (3)	14 (2)
C (81)	3297 (5)	7191 (5)	4661 (3)	22 (2)
C (82)	3219 (5)	7862 (5)	4303 (3)	18 (2)
C (83)	3835 (5)	7764 (5)	3871 (3)	16 (2)
C (84)	2849 (5)	5677 (4)	3591 (3)	12 (2)
C (85)	2314 (5)	5611 (5)	4078 (3)	17 (2)
C (86)	1757 (5)	6338 (5)	4119 (3)	22 (2)
C (87)	1941 (5)	6868 (5)	3674 (3)	19 (2)
C (88)	2612 (5)	6462 (5)	3351 (3)	18 (2)
C (89)	5881 (5)	5511 (5)	3778 (3)	19 (2)
C (90)	6388 (5)	4870 (5)	3492 (3)	18 (2)

C(91)	6745 (5)	4303 (5)	3823 (3)	17 (2)
C(92)	6487 (5)	4543 (5)	4308 (3)	22 (2)
C(93)	5951 (5)	5289 (5)	4288 (3)	21 (2)
C(94)	4235 (5)	4089 (5)	3762 (3)	17 (2)
C(95)	4818 (5)	3384 (5)	3647 (3)	16 (2)
C(96)	5039 (5)	3008 (5)	4089 (3)	19 (2)
C(97)	4631 (5)	3462 (5)	4498 (3)	21 (2)
C(98)	4132 (5)	4122 (5)	4305 (3)	17 (2)
C(99)	317 (5)	1491 (5)	2517 (3)	17 (2)
C(100)	-322 (5)	1874 (5)	2243 (3)	22 (2)
C(101)	-142 (5)	1679 (5)	1744 (3)	19 (2)
C(102)	620 (5)	1149 (5)	1673 (3)	25 (2)
C(103)	904 (5)	1019 (4)	2146 (3)	13 (2)
C(104)	-1091 (5)	-292 (5)	2709 (3)	17 (2)
C(105)	-1586 (5)	99 (5)	2352 (3)	20 (2)
C(106)	-1197 (5)	-97 (4)	1860 (3)	15 (2)
C(107)	-453 (5)	-598 (5)	1896 (3)	19 (2)
C(108)	-390 (5)	-701 (5)	2414 (3)	16 (2)
C(109)	-450 (5)	2118 (5)	3705 (3)	15 (2)
C(110)	-653 (5)	1834 (5)	4220 (3)	20 (2)
C(111)	-1223 (5)	2400 (5)	4490 (3)	26 (2)
C(112)	-1419 (5)	3049 (5)	4149 (3)	23 (2)
C(113)	-942 (5)	2873 (5)	3671 (3)	21 (2)
C(114)	-2126 (5)	721 (5)	3680 (3)	17 (2)
C(115)	-2570 (5)	841 (5)	4171 (3)	18 (2)
C(116)	-3057 (5)	1607 (5)	4173 (3)	20 (2)
C(117)	-2924 (5)	1963 (5)	3676 (3)	20 (2)
C(118)	-2359 (5)	1437 (5)	3373 (3)	21 (2)
C(119)	1038 (5)	604 (5)	3537 (3)	14 (2)
C(120)	1410 (5)	-144 (5)	3307 (3)	18 (2)
C(121)	1878 (5)	-605 (5)	3647 (3)	21 (2)
C(122)	1785 (5)	-156 (5)	4091 (3)	25 (2)
C(123)	1269 (5)	583 (5)	4025 (3)	17 (2)
C(124)	-684 (5)	-801 (5)	3888 (3)	14 (2)
C(125)	-116 (5)	-1549 (5)	3821 (3)	24 (2)
C(126)	256 (6)	-1712 (5)	4257 (3)	28 (2)
C(127)	-47 (5)	-1089 (5)	4602 (3)	23 (2)
C(128)	-624 (5)	-548 (5)	4383 (3)	21 (2)
C(129)	2526 (5)	3529 (5)	2803 (3)	21 (2)
C(130)	1913 (5)	2885 (5)	2785 (3)	18 (2)
C(131)	1566 (5)	2833 (5)	3630 (3)	19 (2)
C(132)	2179 (5)	3458 (5)	3651 (3)	16 (2)

C (133)	-3282 (5)	-1052 (5)	3621 (3)	19 (2)
C (134)	-3895 (6)	-1690 (5)	3646 (3)	24 (2)
C (135)	-2853 (5)	-2700 (5)	3567 (3)	18 (2)
C (136)	-2235 (6)	-2059 (5)	3547 (3)	23 (2)
C (137)	2048 (9)	-8043 (8)	67 (5)	76 (4)
C (138)	2014 (8)	-8908 (8)	-46 (4)	74 (4)
C (139)	1345 (8)	-9385 (7)	28 (4)	65 (3)
C (140)	499 (9)	-9081 (8)	246 (5)	83 (4)
C (141)	488 (8)	-8259 (7)	364 (4)	69 (4)
C (142)	1194 (8)	-7747 (7)	274 (4)	66 (3)
C (143)	2826 (9)	-7535 (8)	-30 (5)	114 (5)
C (144)	4746 (10)	-5655 (9)	-267 (5)	89 (4)
C (145)	5574 (9)	-5461 (8)	-261 (5)	81 (4)
C (146)	5879 (9)	-4891 (9)	-46 (5)	93 (5)
C (147)	4421 (17)	-6259 (16)	-468 (9)	91 (9)
C (148)	8067 (9)	7040 (8)	4915 (5)	74 (4)
C (149)	8903 (7)	7001 (7)	5043 (4)	60 (3)
C (150)	9400 (8)	6346 (7)	4956 (4)	76 (4)
C (151)	9160 (9)	5609 (8)	4710 (4)	81 (4)
C (152)	8347 (8)	5634 (8)	4598 (4)	71 (4)
C (153)	7821 (7)	6299 (6)	4679 (4)	55 (3)
C (154)	7520 (9)	7751 (8)	5011 (5)	111 (5)
C (155)	4367 (9)	10370 (9)	4769 (5)	88 (4)
C (156)	4536 (7)	9521 (7)	4764 (4)	63 (3)
C (157)	5125 (7)	9100 (7)	4966 (4)	74 (4)
C (158)	3812 (7)	10775 (7)	4587 (4)	88 (9)

Kristallstruktur von $[3\mathbf{f} \cdot 1.5 \text{ Pyrazin} \cdot 0.39 \text{ Toluol} \cdot 0.11 \text{ H}_2\text{O}]$.Table 1. Crystal data and structure refinement for $[3\mathbf{f} \cdot 1.5 \text{ pyrazine} \cdot 0.39 \text{ hexane} \cdot 0.11 \text{ H}_2\text{O}]$.

Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₈ Fe ₃ Ga ₂ N ₅ + 1.5 C ₄ H ₄ N ₂ + 0.39 C ₆ H ₁₄ / 0.11 H ₂ O
Formula weight	927.08
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic C c c m
Unit cell dimensions	a = 16.3100(3) Å alpha = 90 deg. b = 24.7230(4) Å beta = 90 deg. c = 21.8580(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	8813.8(3) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.397 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.204 mm ⁻¹
F(000)	3756
Crystal size, colour and habit	0.27 x 0.04 x 0.03 mm ³ , orange needle
Theta range for data collection	2.99 to 27.48 deg.

Index ranges	-21<=h<=21, -31<=k<=32, -28<=l<=28
Reflections collected / unique	53399 / 5169 [R(int) = 0.075]
Completeness to theta = 27.48	99.3%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9368 and 0.5875
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5169 / 1 / 215
Goodness-of-fit on F ²	1.037
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1690 [3307]
R indices (all data)	R1 = 0.1053, wR2 = 0.1943
Largest diff. peak and hole remarks	1.028 and -0.764 e.A ⁻³ Disorder of C(16), C(17) on two positions (55:45). Hexane C(21), C(22), C(23) and water O(1) shares the same position. Bond C(21)-C(21)#7 was restrained.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **[3f** · 1.5 pyrazine · 0.39 hexane · 0.11 H₂O].

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	4958(1)	3188(1)	1641(1)	33(1)
Fe(1)	6632(1)	3836(1)	2441(1)	36(1)
Fe(2)	5000	1928(1)	2500	38(1)
N(1)	4917(3)	3188(2)	635(2)	35(1)
C(1)	5859(3)	3706(2)	1703(2)	36(1)
C(2)	6699(4)	3605(3)	1545(2)	48(1)
C(3)	7160(4)	4088(3)	1637(3)	62(2)
C(4)	6618(4)	4489(2)	1858(3)	59(2)
C(5)	5826(4)	4260(2)	1898(2)	45(1)
C(6)	6164(3)	3449(2)	3215(2)	35(1)

C (7)	6844 (4)	3174 (2)	2971 (2)	40 (1)
C (8)	7545 (3)	3520 (2)	2967 (2)	43 (1)
C (9)	7291 (4)	4026 (2)	3205 (3)	45 (1)
C (10)	6458 (3)	3987 (2)	3351 (2)	38 (1)
C (11)	5141 (3)	2413 (2)	1726 (2)	39 (1)
C (12)	4490 (4)	2015 (2)	1650 (2)	41 (1)
C (13)	4825 (4)	1493 (2)	1721 (3)	50 (2)
C (14)	5665 (4)	1542 (2)	1841 (3)	49 (1)
C (15)	5859 (4)	2105 (2)	1843 (2)	44 (1)
C (16)	5053 (13)	3611 (6)	316 (6)	56 (4)
C (17)	4768 (10)	2707 (7)	328 (6)	53 (4)
C (16B)	5383 (10)	3567 (4)	315 (5)	26 (3)
C (17B)	4478 (12)	2859 (7)	316 (6)	46 (4)
N (2)	5000	5000	624 (9)	147 (6)
C (18)	5718 (9)	4995 (4)	333 (6)	129 (4)
N (3)	2500	2500	616 (8)	151 (5)
C (19)	2500 (9)	2013 (6)	344 (7)	184 (6)
N (4)	9057 (11)	5000	2500	141 (6)
C (20)	9613 (7)	4993 (4)	1964 (7)	126 (4)
C (21)	7913 (10)	2606 (17)	0	250 (2)
C (22)	8180 (3)	3137 (16)	0	243 (19)
C (23)	8890 (3)	3438 (17)	0	280 (2)
O (1)	7500	2500	472 (18)	32 (12)

Kristallstruktur von [3g · 2 Dioxan · 1.5 Toluol].

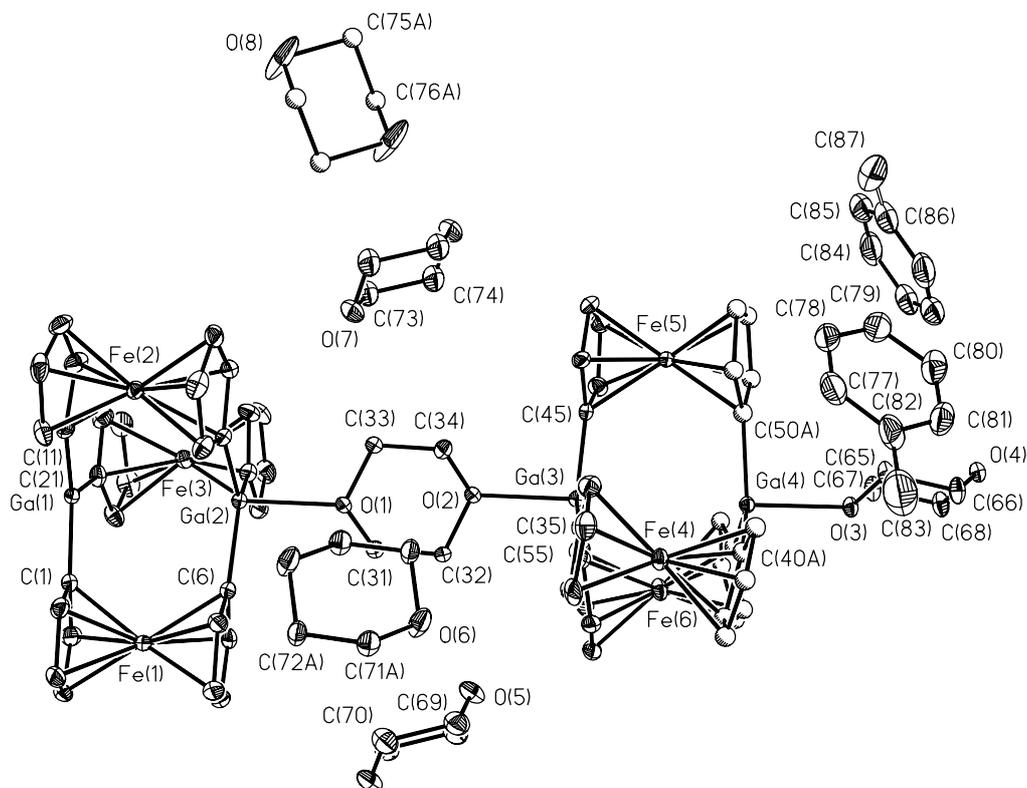


Table 1. Crystal data and structure refinement for [3g · 2 dioxan · 1.5 toluene].

Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₆₈ H ₆₄ Fe ₆ Ga ₄ O ₄ + 2 C ₄ H ₈ O ₂ + 1.5 C ₇ H ₈	
Formula weight	1873.58	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.0360(10) Å	alpha = 95.1240(3) deg.
	b = 17.6840(10) Å	beta = 102.3090(3) deg.
	c = 21.6100(2) Å	gamma = 90.7030(4) deg.
Volume	3730.20(5) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.668 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.609 mm ⁻¹	

F(000)	1910
Crystal size, colour and habit	0.26 x 0.22 x 0.13 mm ³ , orange rhomb
Theta range for data collection	3.03 to 30.00 deg.
Index ranges	0<=h<=14, -24<=k<=24, -30<=l<=29
Reflections collected / unique	119955 / 21684 [R(int) = 0.059]
Completeness to theta = 0.00	99.6%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.7279 and 0.5503
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	21684 / 0 / 889
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0419, wR2 = 0.1019 [15557]
R indices (all data)	R1 = 0.0702, wR2 = 0.1131
Largest diff. peak and hole	1.158 and -0.828 e.A ⁻³
remarks	Disorder of C(40) to C(44) (60:40), C(50) to C(54) (54:46) and C(60) to C(64) (49:51) on two positions. Disorder of carbons of two half dioxane O(6), C(71), C(72) (81:19) and O(8), C(75), C(76) (49:51) on two positions. Disorder of toluene on an inversion center.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for [**3g** · 2 dioxan · 1.5 toluene].

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	2639(1)	7397(1)	1648(1)	13(1)
Ga(2)	2748(1)	7583(1)	3347(1)	13(1)
Ga(3)	2187(1)	7416(1)	6600(1)	13(1)
Ga(4)	2263(1)	7604(1)	8306(1)	12(1)
Fe(1)	1325(1)	9088(1)	2388(1)	14(1)
Fe(2)	5910(1)	7369(1)	2791(1)	15(1)
Fe(3)	864(1)	5986(1)	2303(1)	17(1)

Fe (4)	3772 (1)	9089 (1)	7621 (1)	16 (1)
Fe (5)	3894 (1)	6021 (1)	7605 (1)	15 (1)
Fe (6)	-989 (1)	7454 (1)	7147 (1)	20 (1)
O (1)	2722 (2)	7677 (1)	4377 (1)	17 (1)
O (2)	2209 (2)	7322 (1)	5563 (1)	15 (1)
O (3)	2211 (2)	7656 (1)	9329 (1)	16 (1)
O (4)	2616 (2)	7341 (1)	10616 (1)	16 (1)
C (1)	1915 (3)	8415 (1)	1664 (1)	16 (1)
C (2)	515 (3)	8616 (2)	1478 (1)	21 (1)
C (3)	443 (3)	9427 (2)	1515 (1)	24 (1)
C (4)	1781 (3)	9740 (2)	1720 (1)	24 (1)
C (5)	2681 (3)	9124 (2)	1813 (1)	19 (1)
C (6)	1810 (3)	8538 (1)	3212 (1)	16 (1)
C (7)	369 (3)	8642 (2)	3024 (1)	19 (1)
C (8)	110 (3)	9433 (2)	3003 (1)	22 (1)
C (9)	1389 (3)	9830 (2)	3173 (1)	23 (1)
C (10)	2434 (3)	9287 (1)	3302 (1)	19 (1)
C (11)	4608 (3)	7288 (2)	1899 (1)	19 (1)
C (12)	5652 (3)	7867 (2)	1956 (1)	23 (1)
C (13)	6955 (3)	7531 (2)	2093 (1)	27 (1)
C (14)	6753 (3)	6747 (2)	2129 (1)	29 (1)
C (15)	5320 (3)	6596 (2)	2010 (1)	24 (1)
C (16)	4738 (3)	7548 (1)	3475 (1)	16 (1)
C (17)	5685 (3)	8164 (2)	3503 (1)	20 (1)
C (18)	7045 (3)	7898 (2)	3618 (1)	24 (1)
C (19)	6964 (3)	7101 (2)	3660 (1)	22 (1)
C (20)	5552 (3)	6883 (2)	3571 (1)	19 (1)
C (21)	1429 (3)	6505 (2)	1571 (1)	18 (1)
C (22)	1822 (3)	5729 (2)	1572 (1)	23 (1)
C (23)	643 (3)	5248 (2)	1504 (1)	28 (1)
C (24)	-505 (3)	5709 (2)	1460 (1)	28 (1)
C (25)	-29 (3)	6479 (2)	1499 (1)	22 (1)
C (26)	1669 (3)	6625 (1)	3165 (1)	16 (1)
C (27)	2171 (3)	5870 (2)	3154 (1)	21 (1)
C (28)	1072 (3)	5331 (2)	3048 (1)	25 (1)
C (29)	-156 (3)	5737 (2)	2983 (1)	25 (1)
C (30)	209 (3)	6529 (2)	3052 (1)	20 (1)
C (31)	1401 (3)	7775 (2)	4529 (1)	19 (1)
C (32)	1541 (3)	7940 (2)	5235 (1)	19 (1)
C (33)	3399 (3)	7064 (2)	4708 (1)	21 (1)
C (34)	3535 (3)	7224 (2)	5417 (1)	20 (1)
C (35)	3301 (3)	8362 (1)	6787 (1)	16 (1)

C (36)	2851 (3)	9117 (2)	6683 (1)	19 (1)
C (37)	4001 (3)	9633 (2)	6859 (1)	23 (1)
C (38)	5173 (3)	9215 (2)	7072 (1)	24 (1)
C (39)	4750 (3)	8435 (2)	7032 (1)	21 (1)
C (40A)	2979 (6)	8657 (2)	8328 (3)	20 (2)
C (41A)	2203 (8)	9280 (2)	8103 (3)	16 (1)
C (42A)	3098 (11)	9928 (2)	8195 (3)	16 (1)
C (43A)	4427 (10)	9705 (4)	8478 (2)	15 (2)
C (44A)	4353 (7)	8919 (4)	8560 (2)	14 (1)
C (40B)	3119 (9)	8615 (3)	8346 (4)	8 (2)
C (41B)	2440 (13)	9291 (4)	8179 (5)	17 (2)
C (42B)	3438 (19)	9890 (3)	8273 (5)	20 (2)
C (43B)	4734 (16)	9584 (7)	8498 (3)	19 (2)
C (44B)	4538 (10)	8796 (7)	8544 (4)	17 (2)
C (45)	3103 (2)	6457 (1)	6744 (1)	15 (1)
C (46)	4552 (3)	6339 (2)	6832 (1)	18 (1)
C (47)	4800 (3)	5554 (2)	6905 (1)	20 (1)
C (48)	3529 (3)	5182 (2)	6874 (1)	20 (1)
C (49)	2496 (3)	5730 (2)	6772 (1)	19 (1)
C (50A)	3513 (7)	6740 (3)	8352 (3)	16 (2)
C (51A)	4937 (6)	6767 (4)	8372 (3)	15 (1)
C (52A)	5422 (9)	6020 (5)	8430 (2)	16 (2)
C (53A)	4299 (12)	5532 (4)	8445 (3)	16 (2)
C (54A)	3119 (10)	5977 (3)	8396 (3)	15 (1)
C (50B)	3354 (8)	6686 (3)	8329 (3)	12 (2)
C (51B)	4792 (7)	6651 (5)	8407 (3)	19 (2)
C (52B)	5150 (11)	5880 (6)	8445 (3)	15 (2)
C (53B)	3932 (14)	5438 (4)	8390 (3)	16 (2)
C (54B)	2822 (11)	5936 (3)	8319 (4)	15 (2)
C (55)	203 (3)	7476 (1)	6470 (1)	16 (1)
C (56)	-803 (3)	6869 (2)	6309 (1)	22 (1)
C (57)	-2134 (3)	7176 (2)	6248 (1)	23 (1)
C (58)	-1972 (3)	7973 (2)	6376 (1)	22 (1)
C (59)	-547 (3)	8162 (2)	6514 (1)	20 (1)
C (60A)	293 (3)	7370 (3)	8020 (3)	15 (2)
C (61A)	-360 (5)	6646 (3)	7817 (2)	18 (1)
C (62A)	-1792 (4)	6739 (4)	7716 (2)	18 (2)
C (63A)	-2023 (3)	7520 (5)	7856 (2)	15 (1)
C (64A)	-735 (4)	7910 (4)	8044 (2)	16 (1)
C (60B)	246 (3)	7503 (3)	8041 (3)	15 (2)
C (61B)	-563 (5)	6821 (3)	7876 (2)	16 (1)

C (62B)	-1956 (4)	7016 (4)	7768 (2)	16 (1)
C (63B)	-2008 (3)	7819 (4)	7867 (2)	17 (1)
C (64B)	-647 (4)	8120 (3)	8035 (2)	17 (1)
C (65)	3533 (3)	7779 (2)	9758 (1)	21 (1)
C (66)	3342 (3)	7963 (2)	10429 (1)	21 (1)
C (67)	1486 (3)	7032 (2)	9515 (1)	20 (1)
C (68)	1298 (3)	7218 (2)	10188 (1)	21 (1)
O (5)	411 (2)	9544 (1)	5508 (1)	28 (1)
C (69)	1093 (3)	10252 (2)	5492 (1)	28 (1)
C (70)	975 (3)	10431 (2)	4812 (1)	29 (1)
O (6)	4531 (2)	10242 (1)	5555 (1)	31 (1)
C (71A)	5136 (4)	10766 (2)	5219 (2)	22 (1)
C (72A)	4861 (4)	10491 (2)	4521 (2)	21 (1)
C (71B)	4480 (2)	10731 (10)	4967 (9)	29 (4)
C (72B)	5884 (16)	10512 (9)	4808 (7)	26 (4)
O (7)	4642 (3)	5482 (1)	4502 (1)	37 (1)
C (73)	3919 (4)	4782 (2)	4493 (2)	40 (1)
C (74)	3985 (4)	4580 (2)	5164 (2)	38 (1)
O (8)	10692 (3)	4703 (1)	4549 (2)	66 (1)
C (75A)	10618 (6)	4319 (4)	5165 (3)	29 (2)
C (76A)	9152 (6)	4488 (3)	5213 (3)	26 (2)
C (75B)	9806 (6)	4225 (3)	4815 (3)	23 (1)
C (76B)	10022 (6)	4542 (3)	5493 (3)	21 (1)
C (77)	7991 (3)	8656 (2)	9529 (2)	45 (1)
C (78)	7963 (3)	7876 (2)	9478 (2)	42 (1)
C (79)	7484 (3)	7478 (2)	9909 (2)	39 (1)
C (80)	7027 (3)	7879 (2)	10398 (2)	38 (1)
C (81)	7029 (3)	8656 (2)	10445 (2)	39 (1)
C (82)	7501 (4)	9068 (2)	10011 (2)	43 (1)
C (83)	7494 (6)	9923 (3)	10067 (2)	71 (1)
C (84)	4240 (5)	4369 (2)	9707 (2)	55 (1)
C (85)	5598 (5)	4424 (2)	9690 (2)	57 (1)
C (86)	6380 (5)	5057 (2)	9973 (2)	54 (1)
C (87)	7793 (10)	5119 (6)	9923 (4)	70 (3)

Kristallstruktur von [3h · Pyridin].

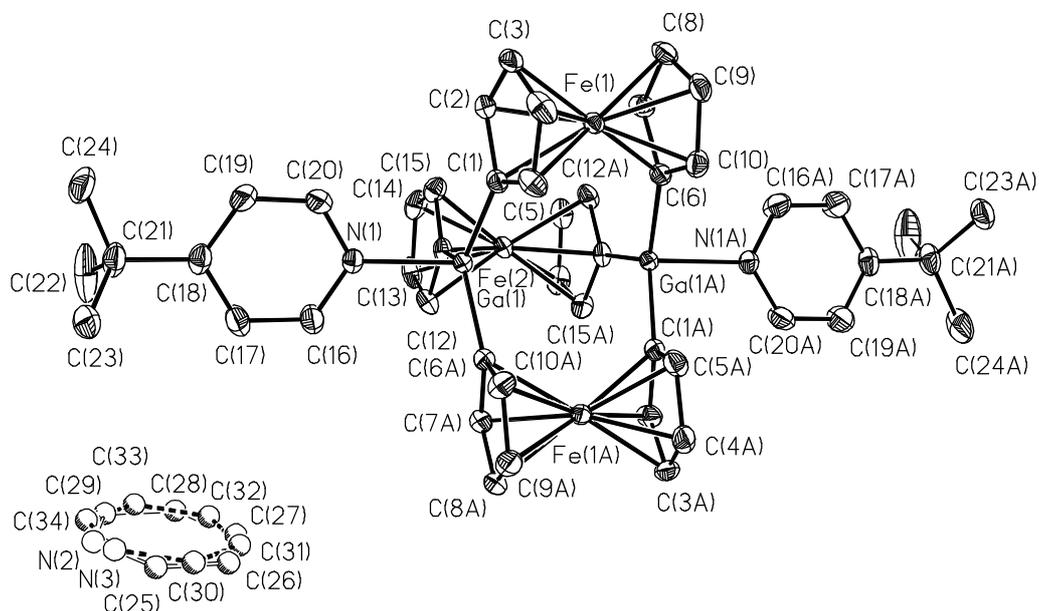


Table 1. Crystal data and structure refinement for [3h · pyridine].

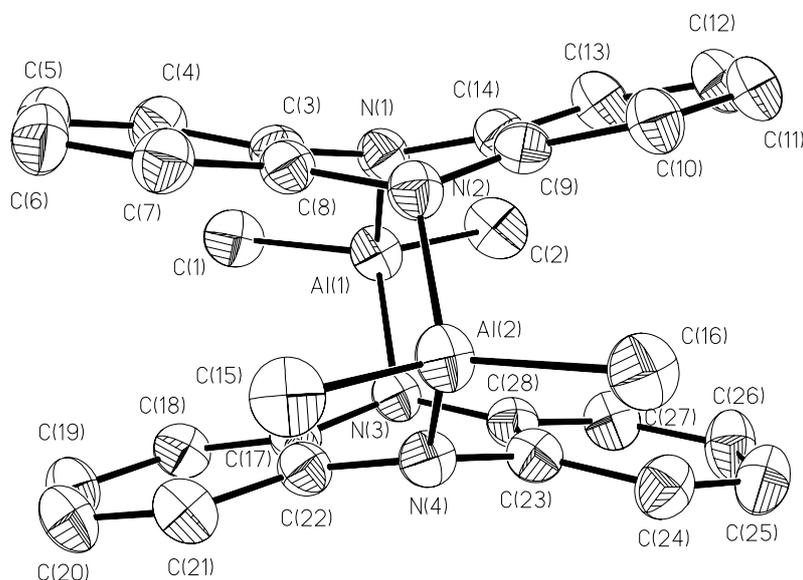
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₀ Fe ₃ Ga ₂ N ₂ + C ₅ H ₅ N
Formula weight	1040.99
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C 2/c
Unit cell dimensions	a = 17.0940(2) Å alpha = 90 deg. b = 10.27000(10) Å beta = 105.2900(6) deg. c = 28.1000(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	4758.49(10) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.453 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.049 mm ⁻¹
F(000)	2136
Crystal size, colour and habit	0.21 x 0.19 x 0.10 mm ³ , orange irregular
Theta range for data collection	2.95 to 30.00 deg.
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 24, -14 ≤ k ≤ 14, -39 ≤ l ≤ 39
Reflections collected / unique	13235 / 6893 [R(int) = 0.047]
Completeness to theta = 30.00	99.5%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8213 and 0.6729

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6893 / 0 / 274
Goodness-of-fit on F ²	1.111
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0778 [5672]
R indices (all data)	R1 = 0.0513, wR2 = 0.0826
Largest diff. peak and hole remarks	0.703 and -0.458 e.A ⁻³ Disorder of pyridine (refined as a regular hexagon) near an inversion center on 4 positions (29:29:21:21).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for [**3h** · pyridine].
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	4917(1)	2052(1)	1811(1)	14(1)
Fe(1)	3345(1)	499(1)	2324(1)	16(1)
Fe(2)	5000	5131(1)	2500	16(1)
N(1)	4792(1)	2058(2)	1032(1)	19(1)
C(1)	3951(1)	1006(2)	1799(1)	18(1)
C(2)	3119(1)	1426(3)	1660(1)	23(1)
C(3)	2597(2)	319(3)	1629(1)	28(1)
C(4)	3097(2)	-805(3)	1755(1)	28(1)
C(5)	3923(2)	-388(2)	1859(1)	25(1)
C(6)	4016(1)	1212(2)	2999(1)	18(1)
C(7)	3230(1)	1812(2)	2848(1)	22(1)
C(8)	2611(2)	853(3)	2782(1)	26(1)
C(9)	2997(2)	-369(3)	2894(1)	27(1)
C(10)	3854(2)	-150(2)	3027(1)	24(1)
C(11)	4893(1)	3950(2)	1883(1)	18(1)
C(12)	5576(2)	4821(2)	1960(1)	23(1)
C(13)	5299(2)	6136(2)	1950(1)	27(1)
C(14)	4442(2)	6102(2)	1867(1)	27(1)
C(15)	4197(2)	4772(2)	1829(1)	23(1)
C(16)	5436(2)	2293(3)	860(1)	36(1)

C (17)	5386 (2)	2408 (3)	363 (1)	39 (1)
C (18)	4646 (2)	2290 (2)	14 (1)	26 (1)
C (19)	3986 (2)	2029 (4)	198 (1)	44 (1)
C (20)	4081 (2)	1919 (3)	700 (1)	38 (1)
C (21)	4590 (2)	2477 (3)	-535 (1)	33 (1)
C (22)	4810 (3)	3889 (3)	-611 (1)	65 (1)
C (23)	5177 (2)	1549 (3)	-691 (1)	39 (1)
C (24)	3729 (2)	2199 (4)	-857 (1)	57 (1)
N (2)	7559 (6)	1323 (11)	-381 (2)	63 (4)
C (25)	7779 (5)	364 (6)	-21 (4)	44 (3)
C (26)	7885 (5)	679 (9)	473 (3)	46 (3)
C (27)	7771 (6)	1953 (12)	607 (2)	48 (3)
C (28)	7551 (7)	2912 (6)	248 (5)	40 (3)
C (29)	7445 (7)	2597 (9)	-246 (4)	62 (4)
N (3)	7600 (8)	807 (15)	-271 (5)	45 (4)
C (30)	7790 (8)	426 (10)	221 (6)	74 (6)
C (31)	7804 (8)	1341 (19)	588 (3)	52 (5)
C (32)	7627 (10)	2638 (16)	462 (6)	49 (6)
C (33)	7436 (13)	3019 (10)	-30 (8)	86 (7)
C (34)	7423 (12)	2103 (18)	-396 (4)	91 (13)

Kristallstruktur von **4a**.Table 1. Crystal data and structure refinement for **4a**.

Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₈ Al ₂ N ₄	
Formula weight	474.50	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.1480(5) Å	alpha = 90 deg.
	b = 14.2600(9) Å	beta = 96.664(4) deg.
	c = 16.7610(9) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2409.1(2) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.308 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.145 mm ⁻¹	
F(000)	1000	
Crystal size, colour and habit	0.27 x 0.20 x 0.13 mm ³ , brown plate	
Theta range for data collection	3.11 to 27.50 deg.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected / unique	28573 / 5467 [R(int) = 0.078]	
Completeness to theta = 27.50	98.7%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	

Max. and min. transmission	0.9813 and 0.9618
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5467 / 0 / 311
Goodness-of-fit on F ²	1.015
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1284 [3039]
R indices (all data)	R1 = 0.1215, wR2 = 0.1562
Largest diff. peak and hole	0.382 and -0.258 e.A ⁻³
remarks	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **4a**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	4779(1)	1887(1)	750(1)	36(1)
Al(2)	7533(1)	307(1)	3612(1)	33(1)
N(1)	5788(2)	2351(2)	1747(1)	33(1)
N(2)	7163(2)	1581(2)	3186(1)	32(1)
N(3)	5126(2)	614(2)	1187(1)	31(1)
N(4)	6480(2)	-157(2)	2624(1)	32(1)
C(1)	2930(2)	2316(2)	589(2)	45(1)
C(2)	5527(3)	2161(2)	-252(2)	51(1)
C(3)	5206(2)	2332(2)	2464(1)	32(1)
C(4)	3935(2)	2712(2)	2494(2)	40(1)
C(5)	3343(2)	2692(2)	3192(2)	43(1)
C(6)	4008(2)	2298(2)	3885(2)	43(1)
C(7)	5262(2)	1947(2)	3883(1)	38(1)
C(8)	5893(2)	1948(2)	3174(1)	31(1)
C(9)	7857(2)	1903(2)	2564(1)	32(1)
C(10)	9247(2)	1859(2)	2641(2)	38(1)
C(11)	9939(2)	2126(2)	2027(1)	40(1)
C(12)	9259(2)	2471(2)	1313(2)	44(1)
C(13)	7901(2)	2554(2)	1231(1)	40(1)

C (14)	7166 (2)	2268 (2)	1848 (1)	32 (1)
C (15)	6847 (2)	41 (2)	4630 (1)	43 (1)
C (16)	9413 (2)	-51 (2)	3761 (1)	41 (1)
C (17)	4432 (2)	318 (2)	1806 (1)	30 (1)
C (18)	3042 (2)	398 (2)	1733 (1)	36 (1)
C (19)	2344 (2)	153 (2)	2352 (1)	41 (1)
C (20)	3012 (2)	-191 (2)	3070 (1)	41 (1)
C (21)	4358 (2)	-297 (2)	3151 (1)	39 (1)
C (22)	5108 (2)	-53 (2)	2527 (1)	31 (1)
C (23)	7066 (2)	-155 (2)	1909 (1)	32 (1)
C (24)	8325 (2)	-538 (2)	1890 (1)	39 (1)
C (25)	8936 (2)	-521 (2)	1202 (1)	45 (1)
C (26)	8283 (2)	-127 (2)	505 (2)	45 (1)
C (27)	7026 (2)	230 (2)	492 (1)	39 (1)
C (28)	6390 (2)	237 (2)	1195 (1)	31 (1)

Kristallstruktur von [4d · Toluol].

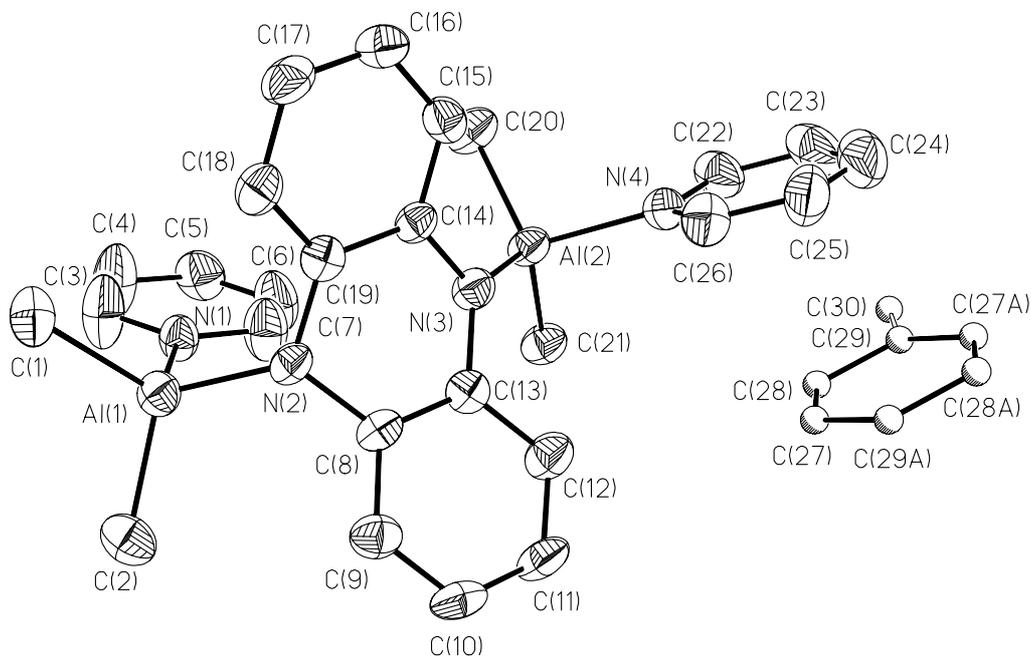


Table 1. Crystal data and structure refinement for [4d · Toluol].

Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₀ Al ₂ N ₄ + 0.5 C ₇ H ₈
Formula weight	498.57
Temperature	140(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 18.2580(14) Å alpha = 90 deg. b = 9.3160(9) Å beta = 116.058(5) deg. c = 18.2250(14) Å gamma = 90 deg.
Volume	2784.8(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.189 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.129 mm ⁻¹
F(000)	1060
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.08 x 0.04 mm ³ , black needle
Theta range for data collection	3.04 to 25.00 deg.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -9 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	9427 / 4746 [R(int) = 0.104]
Completeness to theta = 25.00	96.9%

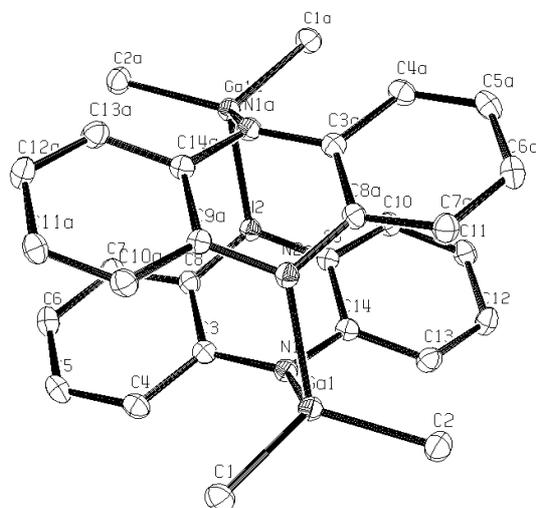
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9949 and 0.9624
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4746 / 0 / 309
Goodness-of-fit on F ²	1.022
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0790, wR2 = 0.1799 [2302]
R indices (all data)	R1 = 0.1741, wR2 = 0.2277
Largest diff. peak and hole	0.774 and -0.508 e.A ⁻³
remarks	Nicht veröffentlichbar! Schlechter, kleiner Kristall (Reflex- Parameter-Verhältnis 7.5:1). Fehlgeordnetes Toluol auf Inversions- zentrum.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for [**4d** · Toluol].

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Al (1)	6959 (1)	7164 (2)	-4234 (1)	35 (1)
Al (2)	7357 (1)	12290 (2)	-2366 (1)	34 (1)
N (1)	6411 (3)	9014 (5)	-4769 (3)	36 (1)
N (2)	7410 (2)	7707 (5)	-3139 (2)	32 (1)
N (3)	7573 (2)	10327 (5)	-2298 (3)	34 (1)
N (4)	7800 (2)	12849 (5)	-1188 (3)	36 (1)
C (1)	6050 (4)	5796 (7)	-4625 (4)	49 (2)
C (2)	7754 (4)	6699 (7)	-4652 (4)	47 (2)
C (3)	5778 (4)	9033 (8)	-5514 (4)	68 (2)
C (4)	5406 (4)	10267 (8)	-5913 (4)	71 (2)
C (5)	5672 (4)	11545 (8)	-5542 (4)	54 (2)
C (6)	6327 (4)	11575 (8)	-4791 (4)	60 (2)
C (7)	6659 (4)	10290 (7)	-4420 (4)	56 (2)
C (8)	8190 (3)	8396 (6)	-2737 (3)	33 (1)
C (9)	8887 (3)	7776 (7)	-2744 (3)	39 (1)

C (10)	9629 (3)	8484 (7)	-2396 (4)	44 (2)
C (11)	9699 (3)	9760 (7)	-2010 (4)	44 (2)
C (12)	9030 (3)	10362 (7)	-1953 (3)	43 (2)
C (13)	8264 (3)	9697 (6)	-2336 (3)	33 (1)
C (14)	6991 (3)	9294 (6)	-2316 (3)	30 (1)
C (15)	6489 (3)	9537 (6)	-1935 (3)	36 (1)
C (16)	5888 (3)	8559 (7)	-1992 (3)	41 (1)
C (17)	5818 (3)	7287 (7)	-2400 (3)	44 (2)
C (18)	6338 (3)	6977 (6)	-2758 (3)	39 (1)
C (19)	6908 (3)	7988 (6)	-2738 (3)	31 (1)
C (20)	6183 (3)	12754 (7)	-2831 (4)	46 (2)
C (21)	7977 (3)	13414 (7)	-2811 (4)	41 (1)
C (22)	7722 (4)	14230 (7)	-1009 (4)	51 (2)
C (23)	8036 (4)	14689 (9)	-207 (5)	68 (2)
C (24)	8440 (5)	13746 (10)	423 (5)	71 (2)
C (25)	8513 (4)	12328 (9)	233 (4)	61 (2)
C (26)	8186 (3)	11930 (7)	-574 (4)	49 (2)
C (27)	9915 (5)	14199 (11)	-605 (6)	91 (3)
C (28)	9624 (6)	15394 (13)	-827 (7)	115 (3)
C (29)	9699 (6)	16349 (14)	-198 (7)	115 (3)
C (30)	9374 (9)	17374 (18)	-480 (10)	77 (4)

Kristallstruktur von **5a**.Table 1. Crystal data and structure refinement for **5a**.

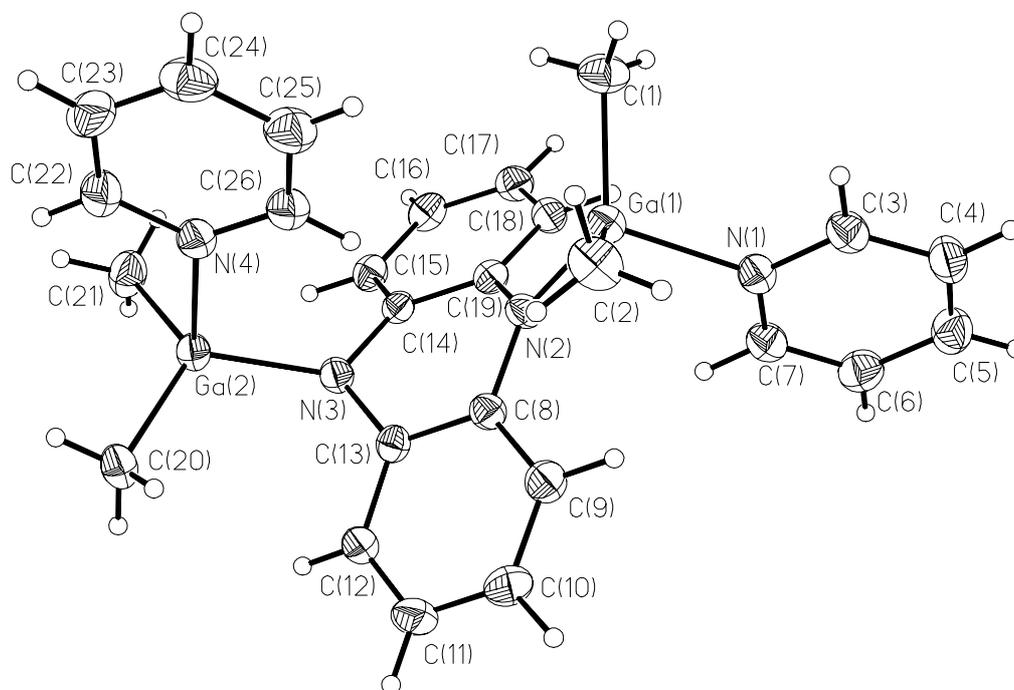
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₈ Ga ₂ N ₄	
Formula weight	559.98	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 8.207(3) Å	alpha = 74.38(3) deg.
	b = 8.240(2) Å	beta = 66.87(4) deg.
	c = 9.781(2) Å	gamma = 89.76(3) deg.
Volume	582.0(3) Å ³	
Z, Calculated density	1, 1.598 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.340 mm ⁻¹	
F(000)	286	
Crystal size, colour and habit	0.16 x 0.15 x 0.08 mm ³ , brown plates	
Theta range for data collection	2.95 to 30.00 deg.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected / unique	14402 / 3337 [R(int) = 0.130]	
Completeness to theta = 30.00	98.2%	
Absorption correction	Multi-Scan	
Max. and min. transmission	0.8349 and 0.7059	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3337 / 0 / 211	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0631 [2919]
R indices (all data)	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0667
Extinction coefficient	0.016(2)
Largest diff. peak and hole	0.502 and -0.593 e. \AA^{-3}
remarks	Alle Wasserstoffpositionen wurden isotrop verfeinert.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **5a**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	2198(1)	7252(1)	5408(1)	14(1)
N(1)	1842(2)	9567(2)	5790(2)	14(1)
N(2)	-303(2)	12256(2)	5468(2)	14(1)
C(1)	4588(2)	7124(3)	3904(2)	19(1)
C(2)	1403(3)	5295(2)	7276(2)	20(1)
C(3)	2492(2)	11022(2)	4543(2)	14(1)
C(4)	4237(2)	11204(2)	3404(2)	17(1)
C(5)	4911(2)	12668(2)	2196(2)	19(1)
C(6)	3891(2)	14028(2)	2100(2)	19(1)
C(7)	2188(2)	13883(2)	3194(2)	17(1)
C(8)	1434(2)	12377(2)	4408(2)	14(1)
C(9)	-721(2)	11049(2)	6876(2)	13(1)
C(10)	-2214(2)	11146(2)	8186(2)	16(1)
C(11)	-2627(2)	9987(2)	9601(2)	18(1)
C(12)	-1551(3)	8690(2)	9770(2)	20(1)
C(13)	-87(2)	8568(2)	8516(2)	18(1)
C(14)	360(2)	9716(2)	7043(2)	14(1)

Kristallstruktur von **5d**.Table 1. Crystal data and structure refinement for **5d**.

Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₀ Ga ₂ N ₄
Formula weight	537.98
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.0190(2) Å alpha = 90 deg. b = 18.6700(4) Å beta = 90.4750(11) deg. c = 13.2550(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	2479.33(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.441 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.194 mm ⁻¹
F(000)	1104
Crystal size, colour and habit	0.12 x 0.10 x 0.03 mm ³ , orange plates
Theta range for data collection	2.98 to 27.48 deg.

Index ranges	-12<=h<=12, -24<=k<=23, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	37813 / 5670 [R(int) = 0.050]
Completeness to theta = 27.48	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9371 and 0.7788
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5670 / 0 / 409
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0734 [4444]
R indices (all data)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.0799
Largest diff. peak and hole	0.546 and -0.491 e.A ⁻³
remarks	All Hydrogens were refined isotropically

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for **5d**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	5811(1)	1073(1)	6943(1)	24(1)
Ga(2)	4387(1)	3757(1)	8944(1)	24(1)
N(1)	5725(2)	4(1)	7397(1)	26(1)
N(2)	5044(2)	1510(1)	8119(1)	23(1)
N(3)	4266(2)	2743(1)	9165(1)	23(1)
N(4)	5242(2)	3769(1)	7478(2)	29(1)
C(1)	4674(3)	1111(2)	5730(2)	34(1)
C(2)	7730(3)	1274(2)	6783(2)	37(1)
C(3)	6199(2)	-508(1)	6781(2)	30(1)
C(4)	6147(3)	-1226(1)	7022(2)	34(1)
C(5)	5603(3)	-1427(1)	7927(2)	36(1)
C(6)	5111(3)	-906(2)	8564(2)	35(1)
C(7)	5189(2)	-196(1)	8275(2)	30(1)
C(8)	5815(2)	1741(1)	8955(2)	23(1)
C(9)	6969(2)	1381(1)	9259(2)	30(1)
C(10)	7715(3)	1613(2)	10093(2)	35(1)

C (11)	7280 (3)	2193 (1)	10646 (2)	35 (1)
C (12)	6118 (2)	2553 (1)	10359 (2)	28 (1)
C (13)	5403 (2)	2352 (1)	9497 (2)	23 (1)
C (14)	3282 (2)	2307 (1)	8698 (2)	21 (1)
C (15)	1930 (2)	2481 (1)	8742 (2)	26 (1)
C (16)	970 (2)	2049 (1)	8282 (2)	29 (1)
C (17)	1348 (2)	1427 (1)	7796 (2)	28 (1)
C (18)	2698 (2)	1237 (1)	7760 (2)	25 (1)
C (19)	3675 (2)	1679 (1)	8188 (2)	22 (1)
C (20)	5846 (3)	4216 (1)	9709 (2)	30 (1)
C (21)	2706 (3)	4263 (2)	8657 (2)	36 (1)
C (22)	5428 (3)	4403 (1)	7017 (2)	37 (1)
C (23)	6034 (3)	4462 (2)	6087 (2)	40 (1)
C (24)	6462 (3)	3856 (2)	5603 (2)	38 (1)
C (25)	6272 (3)	3203 (2)	6073 (2)	38 (1)
C (26)	5663 (3)	3178 (1)	7004 (2)	32 (1)
