

Niedervalente Gallium-Liganden

Elementares Gallium als Quelle für niedervalente Gallium-Liganden in neuartigen Ga-Rh-Clustern**

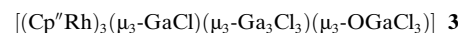
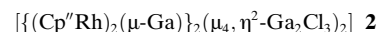
Manfred Scheer,* Martin Kaupp,* Alexander V. Virovets und Sergei N. Konchenko*

Professor Achim Müller gewidmet

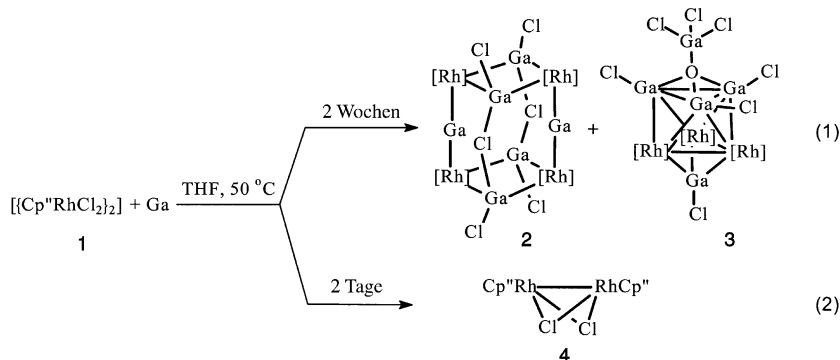
Während die Metalle der ersten und zweiten Gruppe als Reduktionsmittel breite Anwendung finden, ist aus der 13. Gruppe lediglich Aluminium in Form der Devarda-Legierung bei der Synthese von Übergangsmetallcarbonylen eingesetzt worden.^[1] Mit Thallium wurden Metallcarbonyle zu Metallaten reduziert, z. B. $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ zu $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$.^[2] Durch Reduktion von $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ mit elementarem Gallium wird $[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-GaRe}(\text{CO})_5)_4]$ gebildet.^[3] Bei der Reaktion von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit Ga_2Cl_4 fungierte Gallium als Reduktionsmittel; hier wurden GaCl_2 - und GaCl -Liganden erzeugt.^[4] Ein ähnliches Ziel hatte die Umsetzung von $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ mit GaI_3 in Gegenwart von Gallium.^[5] Die Verwendung von Gallium als Reduktionsmittel für Übergangsmetall-Halogen-Verbindungen war bisher auf die Reduktion von Ti^{IV} - zu Ti^{III} -Komplexen wie $[\text{Ga}(\text{CpTiF}_2)_3]$ beschränkt.^[5] Ein besonderer Vorteil von elementarem Gallium liegt in seinem niedrigen Schmelzpunkt (29.8°C). Es ist wesentlich milder als andere flüssige metallische Reduktionsmittel, z. B. Natriumamalgam oder K-Na-Legierung, und deshalb günstiger für die Synthese von Übergangsmetall-Komplexen in mittleren Oxidati-

onsstufen. Im Folgenden berichten wir über die Reduktion einer Übergangsmetall-Halogen-Verbindung mit elementarem Gallium, bei der sowohl niedervalente GaCl -Liganden entstehen als auch die ersten zweifach koordinierten Ga-Atome, die zwischen zwei Übergangsmetallzentren in einer Mehrzentren-Mehrfachbindung vorliegen.

Die Reaktion von $[(\text{Cp}''\text{RhCl}_2)_2]$ (**1**) ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-1,3-}t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) mit Gallium in THF bei 50°C führt nach zwei Wochen zur Bildung der neuen Ga-Rh-Cluster **2** und **3**



[Schema 1, Gl. (1)]. Nach etwa zwei Tagen bildet sich bei dieser Reaktion eine dunkelblaue Lösung, danach wechselt die Farbe nach Rot. Bei der Aufarbeitung der dunkelblauen Reaktionslösung konnte $[(\text{Cp}''\text{RhCl}_2)_2]$ (**4**) in einer Ausbeute von 65 % isoliert werden [Schema 1, Gl. (2)]. Die dimere Struktur von **4** ist dem bekannten Komplex $[(\text{Cp}^*\text{RhCl})_2]$ ähnlich,^[6] eine Röntgenstrukturanalyse von **4**^[7] zeigt eine Rh-



Schema 1. Synthese der Ga-Rh-Cluster **2** und **3** sowie des dimeren Rhodiumkomplexes **4**. ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-1,3-}t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$, $[\text{Rh}] = \text{Cp}''\text{Rh}$).

[*] Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Karlsruhe
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-7021
E-mail: mascheer@chemie.uni-karlsruhe.de
Prof. Dr. M. Kaupp
Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-7135
E-mail: kaupp@mail.uni-wuerzburg.de
Dr. S. N. Konchenko, Dr. A. V. Virovets
Institute of Inorganic Chemistry
Siberian Division of RAS
Acad. Lavrentyev str. 3, Novosibirsk 630090 (Russland)
Fax: (+7) 3832-344489
E-mail: konch@che.nsk.su

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. S.N.K. dankt dem DAAD, der DFG und dem RFBR (03-03-32374). Die Autoren bedanken sich bei der Degussa AG für Edelmetallspenden.

Rh-Bindung von 2.584(1) Å, die durch zwei Cl-Liganden überbrückt ist.

Versuche, **2** und **3** ausgehend von **4** und elementarem Gallium herzustellen, schlugen fehl. Daher ist die Anwesenheit von **1** für die Bildung dieser Verbindungen erforderlich (Schema 1). **2** und **3** sind die ersten Verbindungen mit Ga-Rh-Bindungen. Ferner enthalten sie GaCl - und andere niedervalente Ga-Liganden sowie zweifach-koordinierte Ga-Atome. Über den Mechanismus der Produktbildung kann nur spekuliert werden: Wahrscheinlich wird in Gegenwart eines Überschusses an flüssigem Gallium eine Gleichgewichtsmischung niedervalenter Ga-Cl-Verbindungen, vor allem GaCl , gebildet, die mit reduzierten Rhodium-Komplexen zu **2** und **3** reagieren. Außerdem können Insertionen von Gallium in die Rh-Cl-Bindungen eine Rolle spielen.

Die roten Würfel von **2** und die hellbraunen Blöcke von **3**^[8] sind in Toluol wenig, in THF aber gut löslich. In den ^1H -NMR-Spektren sind die Cp'' -Liganden magnetisch äquivalent. In den EI- und FI-Massenspektren von **2** und **3** konnten

keine Peaks für Molekülonen detektiert werden; auch Fragmentationenpeaks sind schwer zuzuordnen. Die Produkte wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert: **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen (A und B) in der asymmetrischen Einheit, die ähnliche Strukturmerkmale aufweisen.^[7] In Abbildung 1 ist die Struktur von Molekül A wiedergegeben.

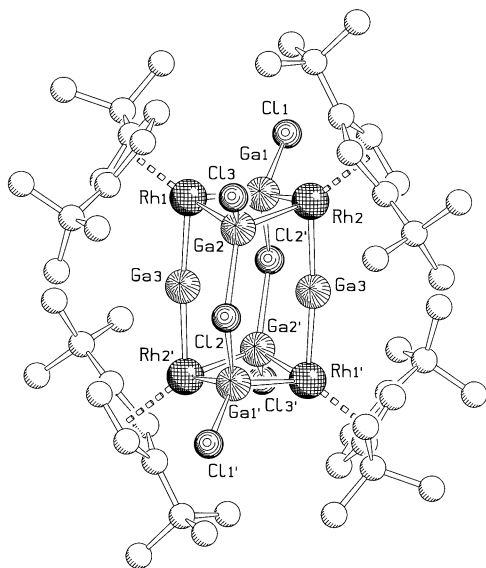


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (Molekül A). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-Ga3 2.346(1), Rh2'-Ga3 2.340(1), Rh1-Ga1 2.438(1), Rh1-Ga2 2.442(1), Rh...Rh 3.069(1), Ga1-Cl1 2.219(2), Ga1-Cl2' 2.445(2), Ga2'-Cl2' 2.363(2), Ga2'-Cl3' 2.215(2), Rh2-Ga1 2.418(1), Rh2-Ga2 2.408(1); Rh1-Ga3-Rh2' 174.40(4), Ga2-Cl2-Ga1' 115.65(8), Cl3-Ga2-Cl2 94.01(8), Rh1-Ga1-Rh2 78.42(4), Rh1-Ga2-Rh2 78.52(4).

Vier Cp''Rh-Fragmente sind durch zwei Ga_2Cl_3 -Einheiten und zwei zweifach koordinierte Ga-Atome als verbrückende Liganden verbunden (Faltungswinkel der Rh_2Ga_2 -Ebenen entlang der Rh...Rh-Achse: 18.75°(A) und 18.43°(B)). Die Rh-Ga-Rh-Einheiten um die Ga-Atome sind annähernd linear (A: 174.40(4)° und B: 174.61(4)°), die sehr kurzen Ga-Rh-Bindungen (A: 2.346(1) Å und 2.340(1); B: 2.343(1) und 2.346(1))^[9] deuten auf Mehrfachbindungen hin.

Um Einsicht in die Bindungsverhältnisse dieser neuen Cluster zu erhalten, wurden Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen^[10] an den Modellkomplexen **2'** und **3'** mit Cp-Liganden durchgeführt.^[11] Die auf B3LYP-Niveau optimierten Strukturen stimmen ausgezeichnet mit den experimentellen Daten der Röntgenstrukturanalysen für **2** und **3** überein. Zum besseren Verständnis der Bindungssituation wurden die Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELF)^[10b] für beide Verbindungen analysiert.

Abbildung 2 zeigt die ELF=0.37-Isofläche für **2'** mit einem Schnitt entlang der äquatorialen Spiegelebene. Zwei Rh-Ga-Rh-Dreizentren-Attraktoren sind klar an jeder Rh_2Ga_2 -Fläche zu erkennen. Ähnliche ELF-Werte (ELF=0.406) wurden auch in $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ beobachtet.^[12] Die ELF zeigt auch Mehrfachbindungsbeiträge für die nahezu linearen

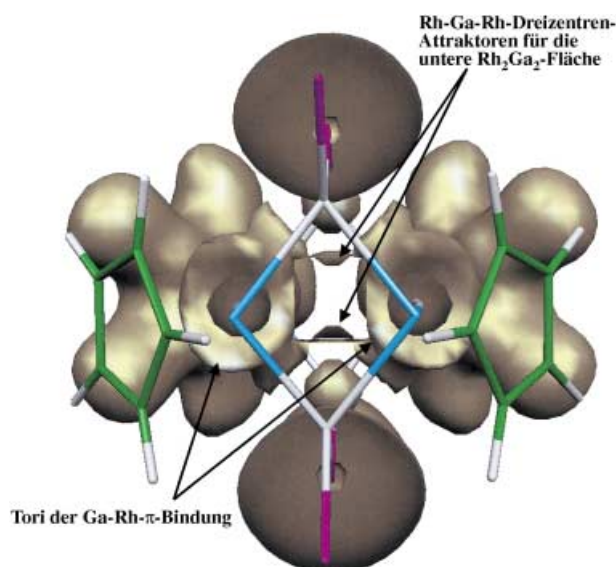


Abbildung 2. Isofläche (ELF=0.37) der Elektronenlokalisierungsfunktion für **2'**. Schnitt entlang der äquatorialen Spiegelebene. Die Tori zeigen die Rh-Ga-Rh-Mehrzentren-Mehrfachbindungen entlang der Kanten. Für eine der Rh_2Ga_2 -Flächen sind Rh-Ga-Rh-Dreizentren-Attraktoren gezeigt.

Rh-Ga-Rh-Kanten des Clusters. Für jede Ga-Rh-Bindung der Kante wurden zwei Arten von π -Bindungsattraktoren mit ELF=0.501 gefunden. Diese verschmelzen bei ELF \approx 0.429 zu einem Torus. Die Orientierung der Attraktoren deutet auf etwas stärkere Rh=Ga=Rh- π -Bindungsbeiträge senkrecht zur Rh_4Ga_2 -Ebene von **2'** als innerhalb dieser Ebene hin. Dieses Bild einer polaren Mehrfachbindung wird auch durch die Betrachtung der kanonischen Molekülorbitale gestützt. Da die Tori oberhalb der Spiegelebene mit den gezeigten unterhalb der Ebene identisch sind, müssen die zwei Orbitale der zentralen Ga-Atome in diesen Dreizentrenbindungen mit beiden Rh-Zentren geteilt werden. Bei ELF=0.447 verschmilzt die π -Bindungsdomäne mit den vier zusätzlichen Zweizentren-Ga-Rh-Bindungsattraktoren (ELF=0.481), die ein wenig unterhalb und außerhalb der entsprechenden Rh_2Ga_2 -Flächen lokalisiert sind und sich etwas näher an den Rh- als an den Ga-Atomen befinden. Dieses Ergebnis stimmt gut mit Beobachtungen für typische Mehrfachbindungen überein.

In **3** liegt eine verzerrt trigonal-antiprismatische Rh_3Ga_3 -Einheit vor,^[13] in der jedes Rh-Zentrum durch einen Cp''-Liganden und jedes Ga-Atom durch einen Cl-Liganden koordiniert ist (Abbildung 3).^[7] Das Rh_3 -Dreieck wird zusätzlich durch eine GaCl-Einheit und die Ga_3 -Einheit durch eine OGaCl_3 -Gruppe überdacht. Sowohl die Rh-Rh- (2.964(1) Å) als auch die Ga-Ga-Bindungslängen (2.823(2) Å) in **3** liegen an der oberen Grenze für entsprechende Einfachbindungen, sind aber noch im üblichen Bereich.^[14] Die auffallend hohe Koordinationszahl von Ga1 zeigt jedoch, dass die Bindung der Ga-Atome in der Ga_3Rh_3 -Einheit nur mit einer Mehrzentrenbindung in einem Metallcluster beschrieben werden kann; dies wird auch durch Zählen der Elektronen verständlich. Die Bindungsverhältnisse in **3** werden durch die ELF-Analyse von **3'** gestützt. Dabei werden mehrere Attraktoren

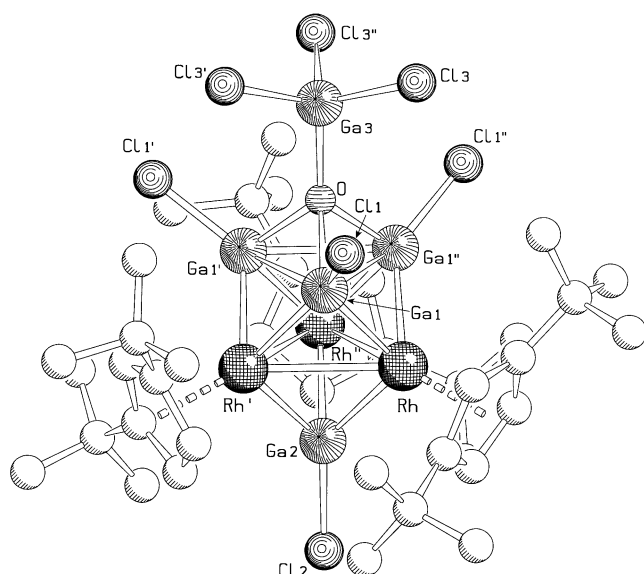


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-Rh' 2.964(1), Rh-Ga1 2.426(1), Rh-Ga1'' 2.458(1), Ga1-Ga1' 2.823(2), Rh-Ga2 2.437(2), Ga2-Cl2 2.164(6), Ga1-Cl1 2.151(3), Ga1-O 2.055(9), Ga3-O 1.909(15), Ga3-Cl3 2.173(4); Rh-Rh'-Rh'' 60.0, Ga1-Rh-Ga1'' 70.61(6), Rh-Ga1-Rh'' 74.71(5), Rh-Ga2-Rh' 74.88(6), Ga1-O-Ga1' 86.7(5), Ga3-O-Ga1 127.5(3).

gefunden, die kovalenten Bindungen im Cluster entsprechen: 1) 6 Zweizentren-Attraktoren (ELF = 0.425), die jedes Ga1-Atom mit je zwei Rh-Atomen verbinden, sowie drei Arten von Dreizentren-Attraktoren: 2) $3 \times \text{Rh-Ga1-Rh}$ (ELF = 0.473), 3) $3 \times \text{Ga1-Rh-Ga1}$ (ELF = 0.459) und 4) $3 \times \text{Rh-Ga2-Rh}$ (ELF = 0.411). Bei einem niedrigeren ELF-Wert (ca. 0.36) verschmelzen die Domänen der Mehrfachbindungsattraktoren zu den Bändern über der Oberfläche des Clusters – sehr ähnliche Beobachtungen wurden bei polyedrischen Borhydriden und -halogeniden gemacht.^[15] Die Ga-Cl-, Rh-Cp- und Ga-O-Bindungen erweisen sich im ELF-Bild als deutlich ionisch.

Einige Fragmentladungen aus natürlichen Populationsanalysen (NPA) sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Für **2'** und **3'**

Tabelle 1: Durch natürliche Populationsanalyse (NPA) berechnete Partialladungen für **2'** und **3'**.

	2'		3'
Q(RhCp)	−0.481 (4×)	Q(Ga3Cl3O)	−1.395
Q(GaCl)	+0.278 (4×)	Q(Ga1Cl)	+0.518 (3×)
Q(ClGa–Cl–GaCl)	+0.135 (2×)	Q(RhCp)	−0.163 (3×)
Q(μ-Ga)	+0.825 (2×)	Q(Ga2Cl)	+0.311

zeigen die Daten eine deutlich ausgeprägte Ladungsalternanz innerhalb der Cluster mit negativen Ladungen an den CpRh-Fragmenten und positiven Ladungen an den GaCl-Fragmenten. Die Ga-Cl- und Ga-O-Bindungen sind deutlich polar, die Ga-Rh-Bindungen zeigen eine negative Polarisierung des Übergangsmetallzentrums. Weiterhin ist zu bemerken, dass in DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau deutliche HOMO-LUMO-Energielücken für **2'** und **3'** auftreten (ca. 2.76 bzw.

2.65 eV). In Übereinstimmung mit dem Diamagnetismus beider Cluster lässt dies auf stabile geschlossenschalige Bindungsverhältnisse schließen.

Diese Arbeit zeigt, dass elementares Gallium als Reduktionsmittel für Übergangsmetall-Halogen-Verbindungen eine erfolgversprechende Syntheseroute für Verbindungen mit niedervalenten Ga- und GaCl-Liganden in ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen öffnet. Die Bindungsanalyse von **2** und **3** bestätigt das Auftreten von Dreizentrenbindungen, die denjenigen in polyedrischen Borclustern ähnlich sind, sowie die $\text{Ga}(\delta^+)-\text{Rh}(\delta^-)$ -Ladungsalternanz. In den neuartigen, linearen Rh-Ga-Rh-Kanten von **2** liegen interessante Mehrzentren-Mehrfachbindungen vor.

Experimentelles

Eine Lösung von **1** (0.3 g, 0.4 mmol) in 15 mL THF und ein Überschuss an Gallium (0.7 g, 10 mmol) wurden in einem Schlenk-Gefäß mit Teflonhahn entgast und unter reduziertem Druck auf 50 °C erhitzt. Nach zwei Tagen wurde die Lösung tiefblau, was die Bildung von **4** anzeigt. Nach Abfiltrieren des Gallium-Überschusses und Entfernen des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation wurde die Lösung bei −25 °C aufbewahrt. **4** wurde in Form brauner Kristalle isoliert (165 mg, 65 %). Bei Fortsetzung der milden Thermolyse der tiefblauen Lösung trat nach weiteren zwölf Tagen ein Farbwechsel nach Rot auf, der die vollständige Umwandlung von **4** anzeigt. Diese Lösung wurde filtriert und das Filtrat eingeeengt, bis eine viskose Flüssigkeit verblieb (ca. 2 mL). Bei 8 °C bildeten sich binnen einer Woche 0.1 g Kristalle (51 % bezogen auf Rh). Die zwei unterschiedlichen Arten von Kristallen wurden mithilfe eines Mikroskops in einer Handschuhbox manuell getrennt. Man erhält rote Würfel von **2·2.5 THF** (≈ 60 mg, 31 %) und hellbraune Blöcke von **3·THF** (≈ 40 mg, 20 %).

2: Rh/Ga-Verhältnis (TRFA): gef. 4:5.7, ber. 4:6. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 836(\text{m}), 589(\text{m}, \text{br}), 398(\text{s}), 384(\text{m}), 334(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$, ber. für **2'**: 840, 596, 400, 392, 332 cm^{-1} (intensivste Peaks). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, 250.113 MHz): $\delta = 1.23$ (18 H, CH_3), 5.34 (2 H, CH), 5.74 ppm (1 H, CH).

3: Rh/Ga-Verhältnis (TRFA): gef. 3:4.8, ber. 3:5. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 836(\text{m}), 351(\text{s}), 326(\text{w}), 289(\text{w}), 226(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$, ber. für **3'**: 837, 352, 327, 291, 227 cm^{-1} (intensivste Peaks). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, 250.113 MHz): $\delta = 1.23$ (18 H, CH_3), 5.21 (2 H, CH), 5.64 ppm (1 H, CH).

4: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, 250.113 MHz): $\delta = 1.19$ (18 H, CH_3), 5.35 (2 H, CH), 5.55 ppm (1 H, CH). – MS (EI, 70 eV): 630 $[M^+]$, 315 $[[M/2]^+]$.

Eingegangen am 19. Februar 2003,
veränderte Fassung am 18. Juni 2003 [Z51226]

Stichwörter: Clusterverbindungen · ELF (Elektronenlokalisierungsfunktion) · Gallium · Insertionen · Rhodium

- [1] W. A. Herrmann, K. Öfele, C. E. Zybille in *Synthetic Methods of Organometallic Chemistry*, Bd. 7 (Hrsg.: W. A. Herrmann), Thieme, Stuttgart, **1997**, S. 13.
- [2] S. E. Pedersen, W. R. Robinson, D. P. Schussler, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, C44; D. P. Schussler, W. R. Robinson, W. F. Edgell, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 153.
- [3] H.-J. Haupt, P. Balsaa, B. Schwab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 521, 15–22.

- [4] G. N. Harakas, B. R. Whittlesey, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2704–2707.
- [5] F.-Q. Liu, A. Künzel, A. Herzog, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, *Polyhedron* **1997**, *16*, 61–65. Ähnliche Reaktionen mit Aluminium: F.-Q. Liu, H. Gornitzka, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 447–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 442–443.
- [6] a) P. R. Sharp, D. W. Hoard, C. L. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2024–2026; b) D. W. Hoard, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 612–620.
- [7] Die Kristallstrukturanalysen von **2**, **3** und **4** wurden an einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) für **2** und **3** und $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$) für **4** durchgeführt. Die Strukturen wurden nach Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97^[16a] und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[16b] verfeinert, wobei alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert. In **2** und **3** ist jeweils ein THF-Molekül über zwei bzw. drei Positionen fehlgeordnet. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome der THF-Moleküle in **2** und **3** wurden nicht anisotrop verfeinert. Der Flack-Parameter der azentrischen Struktur von **3** beträgt 0.02(3). – **2**·2.5 THF: $\text{C}_{62}\text{H}_{104}\text{Cl}_6\text{Ga}_6\text{O}_{2.5}\text{Rh}_4$, $M_r = 1932.11$, $0.20 \times 0.15 \times 0.04 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (No. 2), $a = 15.761(3)$, $b = 16.860(2)$, $c = 16.896(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 61.07(3)^\circ$, $\beta = 87.24(3)^\circ$, $\gamma = 73.01(3)^\circ$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 2$, $V = 3734.5(13) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.718 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.239 \text{ mm}^{-1}$, 10973 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0426$, $2\theta_{\text{max}} = 48.06^\circ$), davon 7576 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$, 657 Parameter, $R_1 = 0.0382$, $wR_2 = 0.0975$. – **3**·THF: $\text{C}_{43}\text{H}_{71}\text{Cl}_7\text{Ga}_5\text{O}_2\text{Rh}_3$, $M_r = 1525.48$, $0.15 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe $P3_1c$ (No. 159), $a = b = 13.684(2)$, $c = 17.151(3) \text{ \AA}$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 2$, $V = 2781.0(8) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.822 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.619 \text{ mm}^{-1}$, 2701 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0257$, $2\theta_{\text{max}} = 48.14^\circ$), davon 1966 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$, 190 Parameter, $R_1 = 0.0469$, $wR_2 = 0.1274$. – **4**: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Rh}_2$, $M_r = 631.32$, $0.20 \times 0.10 \times 0.03 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (No. 13), $a = 14.272(3)$, $b = 6.209(1)$, $c = 15.612(3) \text{ \AA}$, $\beta = 97.66(3)^\circ$, $T = 203(2) \text{ K}$, $Z = 2$, $V = 1371.1(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.529 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{AgK}\alpha) = 0.744 \text{ mm}^{-1}$, davon 2850 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0544$, $2\theta_{\text{max}} = 41.84^\circ$), 2247 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$, 142 Parameter, $R_1 = 0.0379$, $wR_2 = 0.1015$. CCDC-203124–203126 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Die Quelle des Sauerstoffatoms in **3** ist unklar. Wird die Reaktion in THF durchgeführt, das Spuren von H_2O enthält, so steigt die Ausbeute an **3**, während die Ausbeute an **2** gleich bleibt. Somit sollten intermediäre Galliumhydroxo-Spezies für die Bildung der $\mu_3\text{-OGaCl}_3$ -Liganden in **3** verantwortlich sein.
- [9] Vergleiche mit anderen Ga-Rh-Abständen: in **2** $d(\text{Ga2-Rh1}) = 2.442(1) \text{ \AA}$; in **3** $d(\text{Ga2-Rh}) = 2.437(2) \text{ \AA}$, $d(\text{Ga1-Rh}) = 2.442(1) \text{ \AA}$.
- [10] a) Die DFT-Rechnungen wurden mit dem B3LYP-Hybridfunktional^[10b] in seiner Gaussian98-Implementierung durchgeführt.^[10c] Die Rechnungen verwendeten quasirelativistische „Small-Core“-Pseudopotentiale (effective-core potentials, ECP) für Rh^[10d] und Ga,^[10e] gemeinsam mit einem Valenzbasisatz [8s7p6d]/(6s5p3d) für Rh^[10d] und einer [12s12p9d]/(6s6p4d)-Basis für Ga.^[10e] C, O, und Cl wurden durch ECPs und DZP-Valenzbasisätze beschrieben,^[10f] für H wurde eine DZ-Basis^[10g] verwendet. Die elektronische Struktur der Komplexe wurde mit der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF^[10h]) und der Natural Population Analysis (NPA^[10i]) unter Verwendung der in Gaussian98^[10c] implementierten NBO-Module analysiert. Die ELF-Daten wurden mithilfe des TopMod-Programms^[10j] erzeugt und graphisch mit dem Programm MOLEKEL^[10k] wiedergegeben. b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206. c) Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, 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. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; d) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141; e) T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1052–1059; f) A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441; g) T. H. Dunning, P. J. Hay in *Methods of Electronic Structure Theory, Modern Theoretical Chemistry, Bd. 3* (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1977**; h) Siehe z.B.: A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403; A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892–1918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1809–1832; i) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746; j) S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TopMod Programmpaket, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **1997**; k) siehe z.B.: S. Portmann, H. P. Lüthi, *Chimia* **2000**, *54*, 766–770.
- [11] Die Cp'-Liganden wurden durch unsubstituierte Cp-Liganden ersetzt und die Strukturen etwas idealisiert, um die Punktgruppensymmetrien C_{3v} für **2'** und D_{2h} für **3'** zu nutzen.
- [12] M. Kaupp, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 527–533.
- [13] Im Antiprisma wurden zwei unterschiedliche Ga-Rh-Abstände gefunden: 2.426(1) und 2.458(1) \AA .
- [14] Ein Vergleich von Strukturen in der Cambridge Structural Database zeigt, dass Rh-Rh- und Ga-Ga-Bindungslängen (beschrieben als normale Bindungen) über einen sehr großen Bereich variieren: 2.315–3.294 \AA bzw. 2.324–3.046 \AA . Das Maximum der Verteilung liegt für Rh-Rh-Abstände zwischen 2.660 und 2.880 \AA . Die Verteilung für Ga-Ga-Bindungen hat kein eindeutiges Maximum, die meisten Werte treten zwischen 2.367 und 2.720 \AA auf.
- [15] Vergleiche z.B.: A. Burkhardt, U. Wedig, H. G. von Schnering, A. Savin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 437–441.
- [16] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.