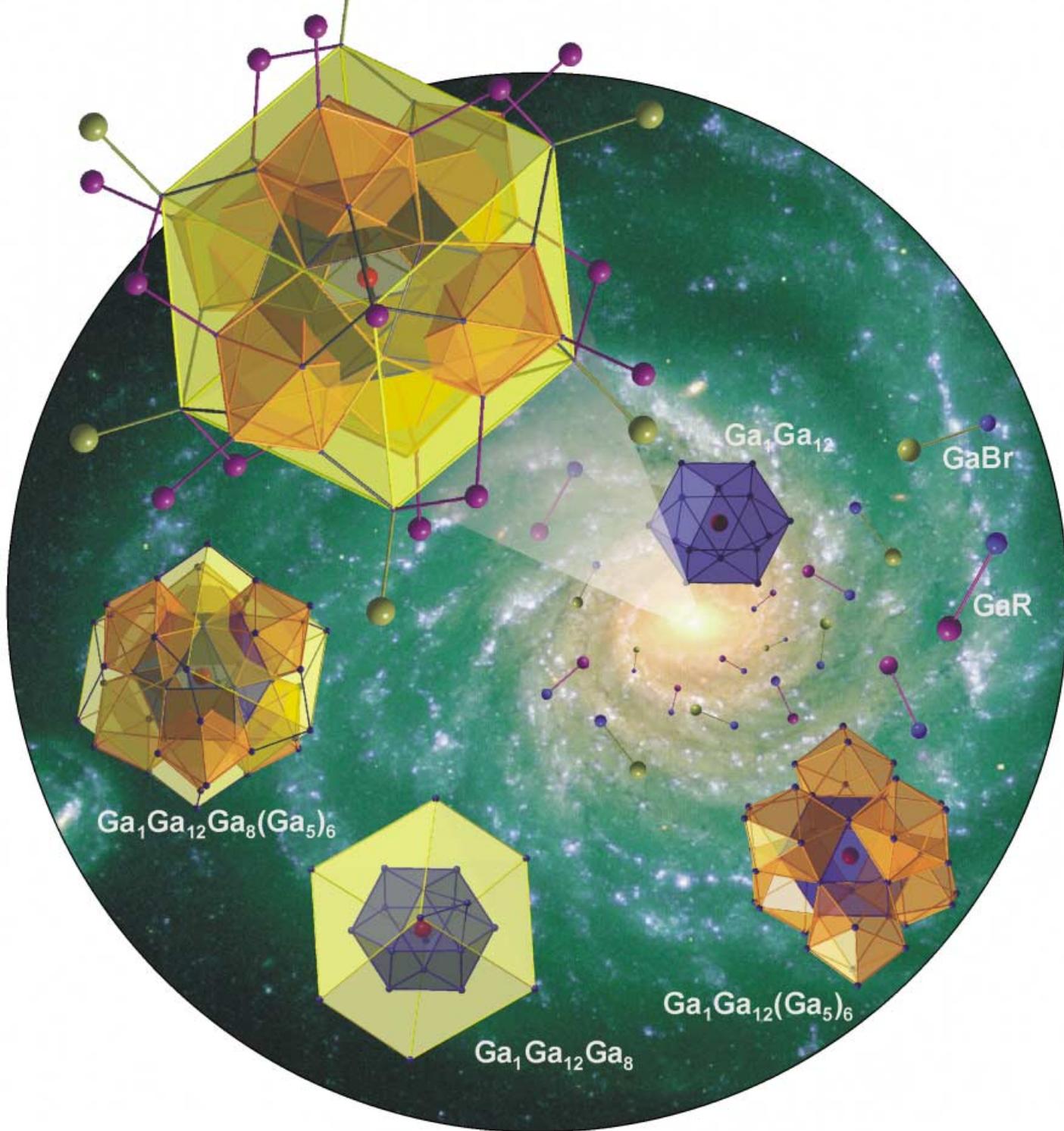


# Zuschriften

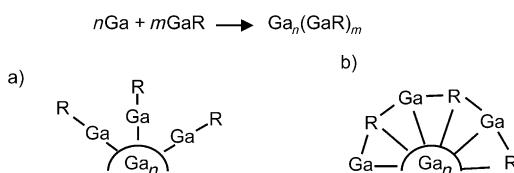


Die Bindungsmuster der sieben Galliummodifikationen weisen den Weg der „Weltraummoleküle“  $\text{GaBr}(\text{GaR})$  über metallocide Galliumcluster – hier einen von  $\text{GaP}$ -Einheiten eingeschnürten, nanoskaligen  $[\text{Ga}_5(\text{PrBu}_2)_4\text{Br}_6]$ -Cluster – zum Metall. Näheres dazu erfahren Sie in der Zuschrift von H. Schnöckel et al. auf den folgenden Seiten.

## [Ga<sub>51</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>14</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>: ein elementoider Galliumcluster mit metalloiden und nichtmetalloiden Strukturelementen\*\*

Jochen Steiner, Gregor Stößer und Hansgeorg Schnöckel\*

Wir haben in jüngster Zeit eine Reihe von metalloiden Ga-Clustern vorgestellt, in denen ein Kern aus Ga-Atomen von einer Hülle aus GaR-Einheiten umgeben ist.<sup>[1,2]</sup> Dabei zeigte sich, dass die bisher verwendeten Reste ( $R = N(SiMe_3)_2$ ,  $Si(SiMe_3)_3$ ,  $C(SiMe_3)_3$ ,  $SiBu_3$ ) nur durch  $2c2e$ -Bindungen an das jeweilige Ga-Atom gebunden sind (Schema 1 a). Für den



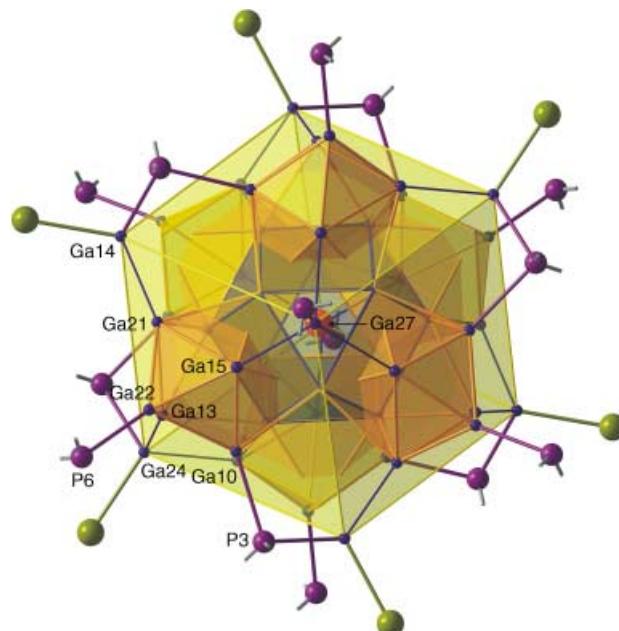
**Schema 1.** Bindungsprinzipien in metalloiden  $Ga_n(GaR)_m$ -Clustern (Näheres siehe Text).

Kern aus keine Liganden tragenden Ga-Atomen werden in solchen Clustern oft Topologien ermittelt, die jeweils einer der sieben Modifikationen des Elementes Gallium entsprechen,<sup>[1]</sup> d.h. es treten Koordinationszahlen sowohl typischer Metalle (z.B. Koordinationszahl 12, wie im Ga-III), als auch Nichtmetalle (z.B. Koordinationszahl 1, wie im  $\alpha$ -Ga, da eine kurze und sechs lange Ga-Ga-Bindungen vorliegen) auf. Der von uns eingeführte Begriff des metalloiden oder elementoiden Clusters<sup>[1,3]</sup> scheint für solche Ga-Cluster daher gerechtfertigt. Um den Einfluss der den  $Ga_n$ -Kern umgebenden Hülle zu variieren, verwenden wir seit Kurzem PtBu<sub>2</sub>-Reste.<sup>[4]</sup> Hierbei zeigt sich, dass diese Reste aufgrund sterischer und elektronischer Einflüsse über das Phosphoratom auch verbrückend gebunden werden und somit zusätzliche mit dem  $Ga_n$ -Kern wechselwirken können (Schema 1 b).

Bei dem vor kurzem vorgestellten  $Ga_{16}$ -Cluster wurde ein  $Ga_4$ -Kern von GaP-Einheiten so eingeschnürt, dass ein im Vergleich zu anderen zentralen  $Ga_4$ -Einheiten in  $Ga_nR_m$ -Clustern besonders komprimierter  $Ga_4$ -Tetraeder resultierte.<sup>[4]</sup> Wir stellten uns nach diesen Ergebnissen die Frage, ob es durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen möglich ist, größere  $Ga_n$ -Kerne in metalloiden Clustern mit einschnürender GaPR<sub>2</sub>-Hülle herzustellen. Hier wären zentrierte Strukturen mit hohen Koordinationszahlen des zen-

tralen Gallium-Atoms zu erwarten, wie sie in der jüngst nachgewiesenen fcc-Packung bei hohen Drücken in Ga-IV beobachtet wurden.<sup>[5]</sup> Über Herstellung, Struktur und Bindungsverhältnisse eines solchen metalloiden Galliumclusters, der mit insgesamt 51 Galliumatomen der zweitgrößte bisher charakterisierte überhaupt ist, wird im Folgenden berichtet.

Eine metastabile Lösung von GaBr in einer Toluol/THF-Mischung (3:1) wird von  $-78$  auf  $-35^\circ C$  erwärmt,<sup>[1,6]</sup> da auf diese Weise die Disproportionierung zu metallreichen Clustern und  $GaBr_3$  induziert wird. Anschließend wird ein leichter Überschuss an LiPtBu<sub>2</sub> suspendiert in Toluol, zugegeben und die Reaktionslösung 2 Stunden auf  $60^\circ C$  erwärmt. Nach mehreren Tagen bei ca.  $50^\circ C$  im Trockenschrank kristallisiert in Form schwarzer Rauten Verbindung **1**, die neben einem  $[Li_2Br(THF)_6]^{+}$ - und zwei  $[Li(THF)_4]^{+}$ -Kationen das Clusteranion  $[Ga_{51}(PtBu_2)_{14}Br_6]^{3-}$  **1a** enthält. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> zeigt, dass **1a** ein metalloider Cluster mit 31 „nackten“ und 20 ligandentragenden Gallium-Atomen ist, der nach der Zahl der Kationen eine dreifach negative Ladung trägt. Der Cluster **1a** ist in Abbildung 1 dargestellt.



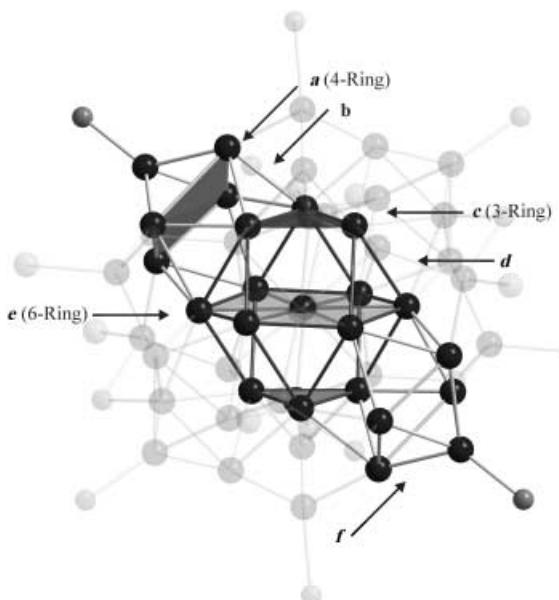
**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1a** in Kristallen von **1**. Von den PtBu<sub>2</sub>-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber lediglich die Bindungen zum  $\alpha$ -Kohlenstoffatom dargestellt. Die im Text diskutierten Atome sind exemplarisch an einer Untereinheit durch Nummern gekennzeichnet.

Ein zentrales Galliumatom (rot, Abbildung 1) wird in einer nur leicht verzerrt kuboktaedrischen Umgebung von zwölf weiteren Ga-Atomen (blau) mit einem mittleren Ga-Ga-Abstand von 284.4 pm (min./max. 276.3 pm/292.2 pm) umgeben. Die in Abbildung 2 wiedergegebenen Ga-Ga-Abstände zeigen eine relativ geringe Schwankungsbreite; beim  $Ga_{19}R_6^-$ -Cluster **2** ( $R = C(SiMe_3)_2$ ) etwa, der ebenfalls eine kuboktaedrische Umgebung für das zentrale Ga-Atom mit einer mittleren Bindungslänge von 284.4 pm aufweist betragen die Abstände zwischen 272.9 pm und 295.5 pm.<sup>[3]</sup>

[\*] J. Steiner, G. Stößer, Prof. Dr. H. Schnöckel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: Hansgeorg.Schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

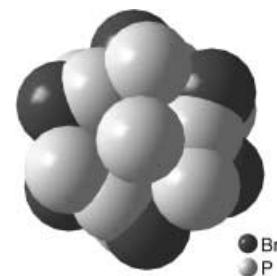


**Abbildung 2.** Um die Varianz der Ga-Ga-Abstände zu verdeutlichen, ist ein Querschnitt von **1a** hervorgehoben (siehe Text). Folgende Abstände (in pm) werden beobachtet: *a* 259.5–295.8, *b* 258.9–278.4, *c* 284.8–286.2, *d* 279.3–295.3, *e* 275.8–278.8, *f* 245.5–268.1.

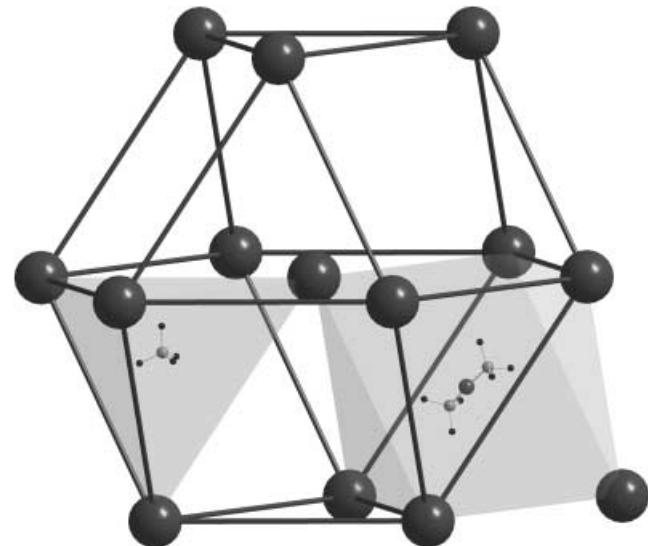
Die sechs leicht verzerrten quadratischen Flächen des Kuboktaeders in **1a** sind mit  $\text{Ga}_5$ -Einheiten überdacht (orange, Abbildung 1), sodass sich quadratisch-antiprismatische Einheiten mit einer durch eine  $\text{GaPR}_2$ -Einheit ( $\text{Ga}22$ , P6 [Bezeichnung nach Abbildung 1]) überdachten Fläche ergeben. Zwei dieser sechs  $\text{Ga}_5$ -Einheiten sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Von den verzerrt quadratisch angeordneten vier Galliumatomen ( $\text{Ga}10$ ,  $\text{Ga}13$ ,  $\text{Ga}15$ ,  $\text{Ga}21$ ) dieser Einheiten werden jeweils zwei Bindungen zu Galliumatomen ausgebildet, die Br-Atome tragen ( $\text{Ga}14$ ,  $\text{Ga}24$ ), eine Bindung wird zu einem Galliumatom mit terminaler  $\text{PtBu}_2$ -Gruppe ( $\text{Ga}27$ ) geknüpft, und das vierte Galliumatom ist direkt mit einer verbrückenden  $\text{PtBu}_2$ -Einheit verbunden (P3). Die drei direkt an diese sechs  $\text{Ga}_4$ -Quadrat gebundenen Galliumatome beschreiben einen verzerrten  $\text{Ga}_8$ -Würfel, der in Abbildung 1 gelb hervorgehoben ist, wobei von diesen acht Galliumatomen sechs Bindungen zu terminalen Brom-Atomen und zwei zu terminalen  $\text{PtBu}_2$ -Gruppen ausgehen. Zusammen mit den sechs verbrückenden  $\text{PtBu}_2$ -Gruppen resultiert eine pseudo-sechszählige Drehspiegelachse, die auch durch die Anordnung der P- und Br-Atome in Abbildung 3 deutlich wird.

Die Anordnung der  $[\text{Ga}_{51}(\text{PtBu}_2)_{14}\text{Br}_6]^{3-}$ -Clusteranionen **1a** im Kristall von **1** ist in Abbildung 4 dargestellt. Sie zeigt, dass eine nur leicht verzerrte kubisch dichteste Packung der ca. 2 nm großen Cluster vorliegt, wobei alle Tetraederlücken mit  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ - und alle Oktaederlücken mit  $[\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^+$ -Ionen gefüllt werden. Damit liegt die für die Fulleride  $\text{C}_{60}\text{M}_3$  typische  $\text{Li}_3\text{Bi}$ -Struktur vor, wobei der Durchmesser des Clusterions **1a** ca. dreimal so groß ist wie der des Fulleridions  $\text{C}_{60}^{3-}$ .

Die in der Clusterchemie einzigartige Struktur von **1** soll durch einige Vergleiche untermauert werden. Die zentrale



**Abbildung 3.** Kalottenmodell der direkt an den  $\text{Ga}_{51}$ -Cluster gebundenen P- und Br-Atome in gleicher Orientierung von **1a** wie in Abbildung 2.



**Abbildung 4.** Orientierung der **1a**-Anionen im Kristall. Die Abstände der Anionen (in pm) zeigen nur eine geringe Schwankungsbreite (min./Mittelwert/max. 20.495/21.156/21.816). Eine der Tetraeder- und eine der Oktaederlücken mit den Kationen  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  bzw.  $[\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^+$  sind hervorgehoben.

$\text{Ga}_{13}$ -Einheit ist sehr symmetrisch und kompakt. Einzelpunkt-DFT-Rechnungen<sup>[8]</sup> auf der Basis der experimentell ermittelten Strukturdaten ergaben ein Volumen von  $3071 \text{ a}_0^3$ , das erwartungsgemäß zwischen dem der fcc-Packung der kürzlich nachgewiesenen Ga-IV Hochdruckmodifikation ( $2681 \text{ a}_0^3$ ) und dem Volumen, das sich nach Extrapolation dieser Hochdruckmodifikation auf Normaldruck ( $3380 \text{ a}_0^3$ ) ergibt, liegt.<sup>[9]</sup> Aufgrund der Koordinationszahl von 12, wie in typischen Metallen, sind die Ga-Ga-Abstände größer als die in molekularen Verbindungen wie  $\text{R}_2\text{GaGaR}_2$  ( $d(\text{Ga-Ga}) = 248 \text{ pm}$  für  $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ).<sup>[11]</sup> Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, nehmen die Ga-Ga-Abstände in **1a** von innen nach außen durch die kleiner werdenden Koordinationszahlen stetig ab, wodurch der wachsende kovalente Anteil dieser Bindungen vom Zentrum nach außen deutlich wird. Die  $\text{Ga}_5$ -Einheiten auf den quadratischen Flächen des Kuboktaeders bilden quadratische  $\text{Ga}_8$ -Antiprismen, die sich jedoch hinsichtlich ihrer Bindungslängen (Abbildung 2) deutlich von denen im ähnlich strukturierten  $\text{Ga}_8\text{R}_8^{2-}$ -Cluster ( $\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_9$ ) **3** unterscheiden.<sup>[12]</sup> So beträgt der mittlere Ga-Ga-Abstand inner-

halb der Ga<sub>4</sub>-Ebenen in **1a** 280.4 pm gegenüber 251.9 pm in **3**, wohingegen der mittlere Abstand der Ga-Atome zwischen den Ga<sub>4</sub>-Ebenen in **1a** mit 266.2 pm etwas kleiner ausfällt als in **3** mit 270.7 pm. Die Topologie dieser quadratisch-antiprismatischen Ga<sub>8</sub>-Einheiten einerseits und die fast perfekte kuboktaedrische Anordnung um das zentrale Ga-Atom in **1a** andererseits ähneln den unterschiedlichen Verknüpfungsmustern der Modifikationen des elementaren Galliums: D.h. es liegen sowohl nichtmetalloide (Ga<sub>8</sub>-Einheiten) als auch metalloide Bindungsprinzipien (Ga<sub>13</sub>-Kern) in **1a** vor.

An Modellverbindungen wurden DFT-Rechnungen durchgeführt,<sup>[13]</sup> in denen der PtBu<sub>2</sub>-Rest durch PH<sub>2</sub> bzw. P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen ersetzt wurde (**1b** und **1c**), um über eine Populationsanalyse sowie über die berechneten NMR-Verschiebungen die topologische Interpretation der Bindungsverhältnisse zu stützen. Bei diesen Rechnungen zeigte sich, dass die Relation zwischen den sehr unterschiedlichen Abständen in **1a** sowie denen der Modellverbindungen (**1b** und **1c**) sehr gut wiedergegeben wird. Es ist jedoch auch zu sehen, dass die Liganden entscheidenden Einfluss auf die absoluten Werte dieser Abstände haben. Dies gilt auch für die berechneten <sup>71</sup>Ga-NMR und die <sup>31</sup>P-Verschiebungen und die Werte der Partialladungen aus Populationsanalysen. Da eine zuverlässige Rechnung mit dem PtBu<sub>2</sub>-Rest noch nicht möglich ist, wird hier auf eine weitere Diskussion verzichtet. Als bisheriges Resümee kann jedoch festgehalten werden, dass die <sup>71</sup>Ga- und <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen nicht in einfacher Weise wie in den einschaligen Clustern C<sub>60</sub>,<sup>[14]</sup> B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup><sup>[15]</sup> oder Pb<sub>9</sub><sup>4-</sup><sup>[16]</sup> durch ihre NICS-Werte und ihre sphärische Aromatizität zu deuten sind. Vielmehr zeigt sich in diesem mehrschaligen metallociden Cluster, dass z.B. das <sup>71</sup>Ga-Signal für das zentrale Ga-Atom gegenüber dem der Ga-Atome im inneren Kuboktaeder deutlich (z.B. um 250 ppm für **1c**) in Richtung Tieffeld – wie im Ga-Metall – verschoben ist. Um dies zu klären, sind weitere Rechnungen sowie Festkörper-NMR-Messungen geplant, da **1a** in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist.<sup>[17]</sup> Mit solchen quantenchemischen und experimentellen Untersuchungen sollte es möglich sein, die aus der Topologie (Abstände und Koordinationszahlen) erhaltene Deutung der metallociden Bindungsverhältnisse im Zentrum sowie der eher kovalenten Bindungsverhältnisse in der zweiten Schale und der Peripherie des Ga-Gerüsts zu vertiefen.

Aufgrund der jüngst für den Ga<sub>84</sub>R<sub>20</sub><sup>4-</sup>-Cluster<sup>[18]</sup> **4** erzielten Ergebnisse (metallische Leitfähigkeit,<sup>[19]</sup> Supraleitung<sup>[20]</sup>) sind auch für **1** derartige Untersuchungen geplant. Für **1** ist neben der dreifach negativen Ladung von **1a** eine partiell niedrigere Ladung (z. B. 1-) denkbar, die in der Li<sub>3</sub>Bi-Gitteranordnung der Ga<sub>51</sub>-Cluster (siehe Abbildung 4) durch eine Verdünnung im Kationengitter ausgeglichen werden könnte. Da es starke Hinweise darauf gibt, dass **4** als dreifach und vierfach negativ geladene Spezies im gleichen Kristall vorliegt,<sup>[21]</sup> könnte ein solches Clusterdoping einen potenziellen Ansatz zur Klärung der Leitfähigkeitsphänomene liefern.

## Experimentelles

1 g (6.57 mmol) LiPtBu<sub>2</sub> werden in 50 mL Toluol suspendiert und im Eissbad auf 0°C gekühlt. In einem weiteren Kolben werden 17 mL einer 0.32 M GaBr-Lösung (5.44 mmol) in Toluol/THF (3:1) über mehrere Stunden von -78 auf -35°C erwärmt. Zu dieser Lösung wird der Ligand über eine Edelstahlkanüle gegeben, wobei sich die Reaktionslösung von -35 auf -25°C erwärmt. Diese Mischung wird innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur erwärmt und danach weitere 2 h bei 60°C gehalten. Man erhält eine tiefschwarze Lösung, aus der innerhalb mehrerer Tage bei 50°C **1** (250 mg, 0.035 mmol) in Form schwarzer Rauten kristallisiert.

Eingegangen am 25. Juli 2003 [Z52472]  
Online veröffentlicht am 9. Dezember 2003

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Gallium · Strukturaufklärung

- [1] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 6000–6021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3533–3554.
- [2] K. Weiß, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1175–1183.
- [3] A. Schnepf, G. Stösser, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178–9181.
- [4] J. Steiner, G. Stösser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2016–2019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1971–1974.
- [5] a) Z. Li, J. S. Tse, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 9900–9902; b) L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 1221; c) O. Schulte, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 8122; d) K. Takemura, K. Kobayashi, M. Arai, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 2482; e) H. G. von Schnerring, R. Nesper, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 870; f) U. Häussermann, S. Simak, I. Abrikosov, S. Lidin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 904; g) X. G. Gong, G. Chiarotti, M. Parinello, E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 14277.
- [6] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- [7] Kristallstrukturdaten von **1**:  $M_r = 7185.02$ . Kristallabmessungen  $0.6 \times 0.1 \times 0.05$  mm, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $\beta = 110.26(3)$ °,  $a = 34.7025(12)$  Å,  $b = 21.8163(5)$  Å,  $c = 37.5622(14)$  Å,  $V = 26677.3(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.789$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu_{\text{Mo}} = 6.222$  mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max.}} = 25.05$ °, 112878 gemessene Reflexe, 23411 unabhängige Reflexe ( $R(\text{int.}) = 0.1459$ ). Absorptionskorrektur: numerisch (min./max.-Transmission 0.6469/0.9396),  $R_1 = 0.0560$ ,  $wR_2 = 0.1295$ . STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71071$  Å), 150 K. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxtl (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). CCDC-215886 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://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] Das Molekülvolumen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98 auf SCF-Niveau mit einem 3-21G-Basisatz berechnet. Hierzu wurden Einzelpunktberechnungen basierend auf der experimentell bestimmten Geometrie von **1** durchgeführt, bei dem mit dem IPCM-Solvation-Modell eine Hülle gleicher Elektronendichte ( $4 \times 10^{-3}$  e Å<sup>-3</sup>) um die Ga<sub>13</sub>-Einheit gelegt wurde. a) IPCM: J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098; b) Gaussian 98 (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, **2001**.

- [9] Das Volumen der  $\text{Ga}_{13}$ -Einheit in **2** beträgt  $3119 \text{ a}_0^3$  und für ein nacktes  $\text{Ga}_{13}$ -Molekül werden  $2955 \text{ a}_0^3$  berechnet<sup>[10]</sup> (siehe Lit. [8]).
- [10] K. Weiß, R. Köppé, H. Schnöckel, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 383–395.
- [11] W. Uhl, M. Layh, T. Hildebrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [12] A. Schnepf, G. Stösser, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1676–1680.
- [13] Die  $^{69}\text{Ga}$ -NMR-Verschiebungen wurden zunächst auf die berechnete Verschiebung in  $\text{GaCp}$  bezogen und anschließend in Beziehung zum normalen Standard ( $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) gesetzt. Die Rechnungen wurden in der Punktgruppe  $C_i$  mit dem MPSHIFT Modul des Programmpakets TURBOMOLE mit DFT (BP 86 Funktional, SVP-Basis) durchgeführt. TURBOMOLE: a) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) Funktional BP 86: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822; c) RIDFT: K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; K. Eichhorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119; d) GIAO mit DFT: G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606; GIAO mit SCF: M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weiss, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.
- [14] Z. Chen, H. Jiao, A. Hirsch, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4485–4488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4309–4312.
- [15] P. von R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3454–3470.
- [16] a) A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2916–2920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2834–2838; b) V. Queneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1358–1360; c) E. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3889–3891; d) J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5798–5809.
- [17] Wie NMR-Untersuchungen an **2** gezeigt haben, ist es bisher nicht gelungen, die berechneten  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Verschiebungen den experimentell ermittelten anzugeleichen. Offensichtlich spielen bereits für den Ga-Kern u.a. relativistische Effekte eine nicht zu unterschätzende Rolle.
- [18] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 733–737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 712–715.
- [19] O. N. Bakharev, N. Zelders, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jong, *Eur. Phys. J.* **2003**, D24, 101–104.
- [20] J. Hagel, M. T. Kelemen, G. Fischer, B. Pilawa, J. Wosnitza, E. Dormann, H. v. Löhneysen, A. Schnepf, H. Schnöckel, U. Neisel, J. Beck, *J. Low Temp. Phys.* **2002**, *129*, 133–142.
- [21] A. Schnepf, E. Herrling, B. Pilawa, E. Weckert, A. Meents, B. Jee, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.*, im Druck.