

# Ein substituentenfreier Galliumligand durch Hydrogenolyse von koordiniertem GaCp\*: Synthese und Struktur des hoch fluktionalen $[\text{Ru}_2(\text{Ga})(\text{GaCp}^*)_7(\text{H})_3]^*$

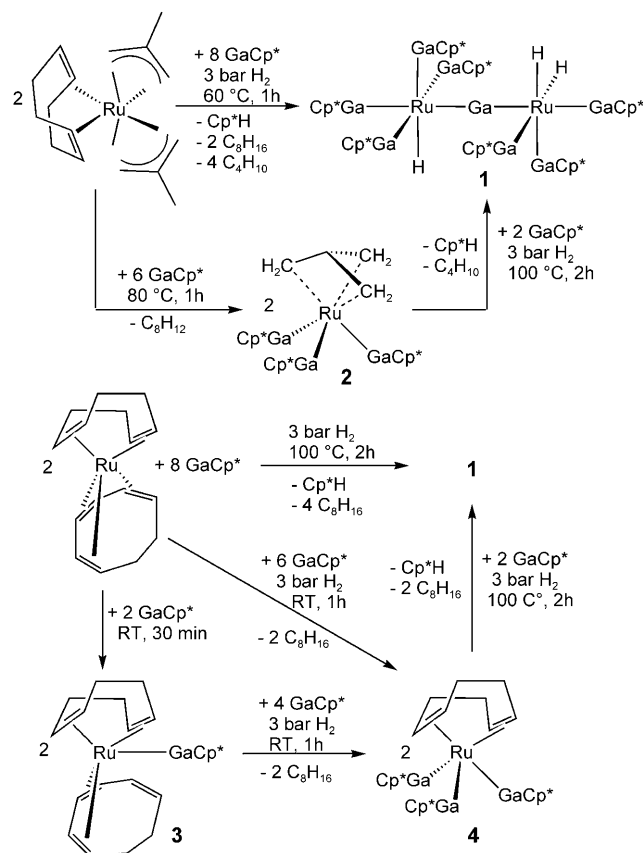
Thomas Cadenbach, Christian Gemel, Rochus Schmid, Markus Halbherr, Kirill Yusenkov, Mirza Cokoja und Roland A. Fischer\*

Einwertige Gruppe-13-Organometallverbindungen ER (E = Al, Ga, In; R = sperriger Substituent, z. B. Alkyl, Aryl,  $\text{C}_5\text{Me}_5$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $\beta$ -Diketiminat, Amidinat, Guanidinat) verhalten sich in der Koordinationschemie als sehr potente  $\sigma$ -Donorliganden.<sup>[1]</sup> Ein jüngerer Glanzlicht ist der Komplex  $[\eta^5\text{-(Me}_3\text{Si)C}_5\text{H}_4\text{U(AlCp}^*)}]$  mit der ersten freien Actinoid-Aluminium-Bindung.<sup>[2]</sup> Viel Arbeit wurde in die Untersuchung der Bindungseigenschaften von ähnlichen d-f-Block-Verbindungen der allgemeinen Formel  $[\text{L}_a\text{M}_b(\text{ER})_c]$  investiert,<sup>[3]</sup> während über ihre metallorganischen Reaktionen und die damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten deutlich weniger berichtet wurde. Die homoleptischen Verbindungen  $[\text{M}_n(\text{ECp}^*)_n]$  sind wegen der flexiblen Bindungseigenschaften der  $\text{Cp}^*$ -Gruppen am Gruppe-13-Metallatom von besonderem Interesse.<sup>[4]</sup> Die sanfte chemische Synthese von M-E-Hume-Rothery-Phasen aus  $\text{ECp}^*$  und Komplexen  $[\text{ML}_n]$  ( $n = 1$ , E = Al, Ga;  $n = 2$ , E = Zn; M = Cu, Ni),<sup>[5,6]</sup> die ausschließlich Kohlenwasserstoffliganden enthalten, sowie die jüngste Entdeckung von  $[\text{Mo}(\text{ZnMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$  und  $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\mu\text{-ZnCp}^*)_4]$ ,<sup>[7]</sup> die aus Reaktionen von  $[\text{Mo}(\text{GaCp}^*)_n(\text{CO})_{6-n}]$  mit  $\text{ZnMe}_2$  hervorgehen, illustrieren einen gezielten Syntheseansatz für intermetallische Nanomaterialien ausgehend von molekularen Übergangsmetallkomplexen der Gruppe-13-Metalle.<sup>[8]</sup>

In diesem Zusammenhang ist das Abspalten einer  $\text{Cp}^*$ -Gruppe von koordinierten  $\text{ECp}^*$ -Liganden als erster Schritt des Wachstums von M-E-Clustern ein wichtiger Aspekt. Wir berichteten z. B. über die selektive Protolyse von koordiniertem GaCp\* in  $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$  durch  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{BAR}^F$  ( $\text{BAR}^F = \text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ ) zum galliumverbrückten Dimer  $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{Ga})(\text{GaCp}^*)_7]^{2+}$ .<sup>[9]</sup> Auf ähnliche Weise resultiert

$[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}(\text{GaMe})]^+$  aus  $[(\text{Cp}^*\text{Ga})_4\text{Rh}\{\text{Ga}(\text{Me})(\eta^1\text{-Cp}^*)\}]$  unter Abspaltung von  $\text{Cp}^*\text{H}$ .<sup>[10]</sup> Eine selektive oxidative Abspaltung von  $\text{Cp}^*$  unter Bildung von Fulvalen führt in der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BAR}^F$  zu dem dreikernigen Cluster  $[\text{Pt}_3(\text{Ga})(\text{GaCp}^*)_6]^+$ .<sup>[11]</sup>

Die sanfte chemische Synthese von M-E-Materialien<sup>[5,6]</sup> beruht auf der gemeinsamen Hydrogenolyse von  $[\text{ML}_n]$  und  $\text{ECp}^*$ , wobei allerdings das Vorliegen von geladenen Spezies ausgeschlossen ist.<sup>[5]</sup> Aus der Tatsache, dass GaCp\* inert gegenüber  $\text{H}_2$  in Lösung oder in der Gasphase ist,<sup>[5c]</sup> lässt sich folgern, dass Koordinationsverbindungen von GaCp\* als Intermediate in dieser Synthese von M-E-Materialien auftreten. Mit dem Ziel, frühe Intermediate solcher Reaktionen zu charakterisieren, wählten wir die Hydrogenolyse von  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$  ( $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7 = 2\text{-Methylallyl}$ ) in Gegenwart von GaCp\* als ein Beispiel (Schema 1). Aus diesem Reaktions-



Schema 1. Reaktionspfade in der Synthese von **1**.

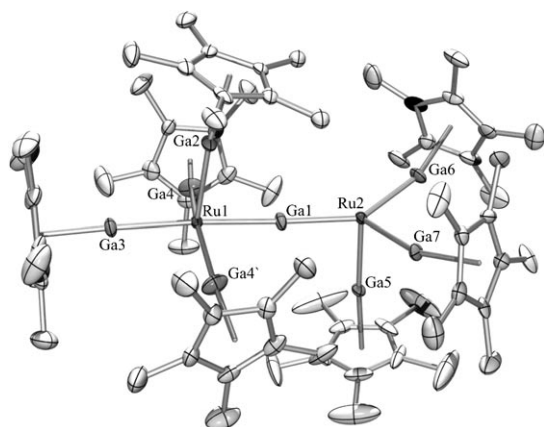
[\*] T. Cadenbach, Dr. C. Gemel, Dr. R. Schmid, M. Halbherr, Dr. K. Yusenkov, Dr. M. Cokoja, Prof. R. A. Fischer  
Anorganische Chemie II – Organometallics & Materials,  
Fakultät für Chemie und Biochemie  
Ruhr-Universität Bochum, 44870 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-321-4174  
E-Mail: roland.fischer@rub.de

[\*\*] Organoerdmetallkomplexe von d-Block-Elementen LVII, LVI. Mitteilung: T. Bollermann, A. Puls, C. Gemel, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2009**, 322–329. T.C. bedankt sich beim Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium sowie bei der Research School der Ruhr-Universität für finanzielle Unterstützung. Wir danken Dr. Oleg Petravic für die Durchführung der SEM/EDX-Experimente. Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805605> zu finden.

ansatz wurde die Titelverbindung  $[(\text{GaCp}^*)_4(\text{H})\text{Ru}(\mu\text{-Ga})\text{Ru}(\text{H})_2(\text{GaCp}^*)_3]$  (**1**) in 78% Ausbeute isoliert;  $\text{Cp}^*\text{H}$ , Cyclooctan und Isobutan wurden als weitere Produkte NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Umsetzung von  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$  mit drei Äquivalenten an  $\text{GaCp}^*$  in Abwesenheit von  $\text{H}_2$  ergab selektiv  $[\text{Ru}(\text{GaCp}^*)_3(\text{tmm})]$  (**2**;  $\text{tmm} = \text{C}(\text{CH}_2)_3^-$ ). Eine entsprechende Hydrogenolyse von **2** führte in Gegenwart von  $\text{GaCp}^*$  erneut zu **1**,  $\text{Cp}^*\text{H}$  und Isobutan. In ähnlicher Weise ließ sich  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^6\text{-cot})]$  als Rutheniumquelle in der Synthese von **1** verwenden, wobei zum einen die Intermediate  $[\text{Ru}(\text{GaCp}^*)(\eta^4\text{-cod})(\eta^4\text{-cot})]$  (**3**) und  $[\text{Ru}(\text{GaCp}^*)_3(\eta^4\text{-cod})]$  (**4**) entstanden und zum anderen die Gesamtausbeute an **1** wesentlich geringer war. Schließlich lieferte die Reaktion von **4** mit einer äquimolaren Menge an  $\text{GaCp}^*$  in einer Wasserstoffatmosphäre unter Abspaltung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  und Cyclooctan ebenfalls **1**.

Für Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Einkristalle von **1** entstanden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Toluol-Lösung von **1** auf  $-30^\circ\text{C}$  über mehrere Tage. Wichtige kristallographische Daten sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst, und eine Darstellung der Molekülstruktur ist in Abbildung 1 gezeigt. Verbindung **1**



**Abbildung 1.** Durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von **1** (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome der  $\text{Cp}^*$ -Liganden sind nicht gezeigt). Die Hydridliganden an den Rutheniumzentren konnten nicht verfeinert werden. Siehe die Hintergrundinformationen für ausgewählte Abstände und Winkel.

kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2m$ . Die Hydridliganden konnten im Rahmen der Verfeinerung der Festkörperstruktur nicht lokalisiert werden. Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten schließen wir, dass in Lösung drei Hydridliganden über beide Ru-Zentren verteilt sind. Die Strukturparameter der Ru- und Ga-Zentren im Festkörper, insbesondere die Ga-Ru-Ga-Bindungswinkel der  $\text{Ru}(\text{GaCp}^*)$ -Einheiten, deuten darauf hin, dass jedes Ru-Atom sechsfach koordiniert ist, was zu zwei unterschiedlichen oktaedrisch koordinierten Ru-Fragmenten –  $\{(\text{GaCp}^*)_4(\text{H})\text{Ru}(\mu\text{-Ga})\}$  und  $\{(\text{GaCp}^*)_3(\text{H})_2\text{Ru}(\mu\text{-Ga})\}$  – führt. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, sind scheinbar eine freie Koordinationsstelle an Ru1 und zwei freie Koordinationsstellen an Ru2 vorhanden. Beide Ru-Zentren sind über ein substituentenfreies, „nacktes“ Ga-Atom in einer nahezu perfekt linearen Anordnung ( $\text{Ru1-Ga1-Ru2}$   $178.0(1)^\circ$ ) miteinander verbunden. An dieser Stelle

möchten wir auf die verwandten elektronenreichen Rutheniumpolyhydridkomplexe und -cluster verweisen, die zwar  $\text{AlCp}^*$  und  $\text{GaCp}^*$ , jedoch kein substituentenfreies Ga enthalten. Bei diesen Verbindungen wurde keine Bildung einer E-H-Spezies durch Insertion von  $\text{ECp}^*$  in die Ru-H-Bindung beobachtet.<sup>[14]</sup>

Die Ru-Ga1-Abstände in **1** betragen 2.322(1) (Ru2-Ga1) und 2.387(1) Å (Ru1-Ga1), wohingegen die Ru-GaCp\*-Bindungslängen im Durchschnitt 2.365 Å ergeben (2.313(1)–2.440(1) Å). Diese Daten entsprechen den Ru-Ga-Abständen verwandter Ru-GaCp\*-Komplexe und -Cluster.<sup>[14,15]</sup> Unter Verwendung üblicher Elektronenzählregeln (mit dem 2e-Donorligand  $\text{H}^-$  und dem „nackten“ Ga-Ligand als 0e-Donor  $\text{Ga}^+$ ) setzt sich **1** formell zusammen aus einem ungesättigten neutralen 16e-Fragment  $\{(\text{GaCp}^*)_3(\text{H})_2\text{Ru}^{\text{II}}\}$  und einem gesättigten 18e-Fragment  $\{(\text{GaCp}^*)_4(\text{H})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Ga})\}$ . Die lineare Ru-Ga-Ru-Anordnung von **1** begründet sich durch die starken  $\sigma$ - und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften von „nacktem“  $\text{Ga}^+$ , wie DFT-Rechnungen für  $[(\text{GaCp}^*)_4\text{PtGa}]^+$  und  $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{Ga})(\text{GaCp}^*)_7]^{2+}$  belegen.<sup>[9]</sup> Zu beachten ist weiterhin, dass das Pt-Dimer  $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{Ga})(\text{GaCp}^*)_7]^{2+}$  isoelektronisch zu **1** ist (mit einer Gesamtelektronenzahl von 34 Valenzelektronen für die jeweiligen  $\text{M}_2\text{Ga}_8$ -Einheiten).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur weist lediglich zwei scharfe Signale bei  $\delta = 1.91$  und  $-15.51$  ppm mit einem Integralverhältnis von ca. 105:3 auf, was sieben chemisch äquivalenten  $\text{GaCp}^*$ -Liganden sowie drei chemisch äquivalenten und, aufgrund der chemischen Verschiebung, unzweifelhaft an Ruthenium gebundenen Hydridliganden entspricht. Die NMR-Verschiebungen der Hydride und der  $\text{GaCp}^*$ -Gruppen ähneln Werten für vergleichbare Rutheniumkomplexe.<sup>[14,15]</sup> In Übereinstimmung mit diesem Spektrum zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ebenfalls nur zwei Signale bei  $\delta = 117.2$  und  $10.4$  ppm.

Der Ursprung der hochsymmetrischen oder fluktuationalen Natur von **1** in Lösung erweist sich als rätselhaft. Eine chemisch sinnvolle statische Struktur für einen  $\text{Ru}_2\text{Ga}_7$ -Kern von solch hoher Symmetrie, der von sieben  $\text{GaCp}^*$ - und drei Hydridliganden umgeben ist, liegt nicht auf der Hand. Die Beobachtung, dass das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auch bei  $-100^\circ\text{C}$  vollkommen unverändert bleibt, deutet auf einen extrem schnellen fluktuationalen Prozess hin, bei dem alle  $\text{GaCp}^*$ - und Hydridliganden über beide Ru-Atome und das verbrückende Ga-Atom die Positionen tauschen! Wie kann ein solcher Prozess aussehen? Denken wir zunächst über Dissoziations- und Assoziationsprozesse nach. Dabei müssen reversible Dissoziationen von  $\text{H}_2$ ,  $\text{GaCp}^*$  und/oder  $\text{Cp}^*\text{H}$  als mögliche Austauschwege in Betracht gezogen werden. Jedoch können alle drei Prozesse aufgrund experimenteller Befunde ausgeschlossen werden. Hochtemperatur-NMR-Studien mit isoliertem **1** in Gegenwart eines Überschusses an  $\text{H}_2$  (3 bar),  $\text{GaCp}^*$  oder  $\text{Cp}^*\text{H}$  zeigten bis  $80^\circ\text{C}$  keinerlei Koaleszenz mit den freien Liganden. Des Weiteren wird auch bei erhöhten Temperaturen kein H-D-Austausch unter  $\text{D}_2$  (3 bar) oder bei Zugabe von  $\text{C}_3\text{Me}_5\text{D}$  beobachtet. Die transversale Relaxationszeit  $T_1$  (über 600 ms) spricht klar gegen das Vorliegen eines nichtklassischen Diwasserstoff-Liganden in **1**.<sup>[16]</sup>

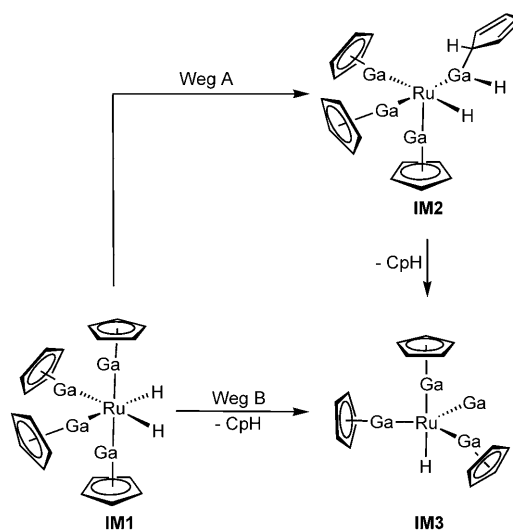
Diese Experimente schließen eindeutig intermolekulare Reaktionspfade aus. Ein sinnvoller intramolekularer Prozess konnte allerdings nicht mit DFT-Rechnungen modelliert werden. Dabei wurden verschiedene Reaktionswege berücksichtigt (siehe die Hintergrundinformationen), aber in allen Fällen lag der jeweilige Übergangszustand energetisch zu hoch, um einen solch schnellen Prozess erklären zu können. Beispielsweise berücksichtigten wir das symmetrische Intermediat  $[(\text{GaCp})_3(\text{H})\text{Ru}(\mu\text{-GaH})(\mu\text{-GaCp})\text{Ru}(\text{H})(\text{GaCp})_3]$  (**2<sup>Cp</sup>**), das über eine Verschiebung eines Hydridliganden zum verbrückenden Galliumatom unter gleichzeitiger Wanderung eines  $\text{GaCp}^*$ -Liganden in eine verbrückende Position zwischen den beiden Rutheniumzentren zugänglich wäre. Die Gesamtenergie dieser Spezies ist der von  $[(\text{GaCp})_4(\text{H})\text{Ru}(\mu\text{-Ga})\text{Ru}(\text{H})_2(\text{GaCp})_3]$  (**1<sup>Cp</sup>**) sehr ähnlich ( $-1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Der berechnete Übergangszustand für einen solchen Bewegungsablauf liegt viel zu hoch ( $+38.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), sodass dieser Prozess als Teil eines schnellen Gleichgewichts ausgeschlossen werden kann. Ein Vergleich der IR-Spektren bei unterschiedlichen Bedingungen (Cyclopentanlösung, KBr-Pressling, Nujolverreibung) belegt eindeutig, dass auch in Lösung terminale und nicht verbrückende Hydridliganden vorhanden sind, wodurch ein symmetrischer  $[\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{Ru}]$ -Komplex als Intermediat ausgeschlossen werden kann. (Es sind durchaus Oligohydridkomplexe bekannt, in denen ein Hydridaustausch so schnell abläuft, dass eine NMR-spektroskopische Beobachtung unmöglich ist.<sup>[16b]</sup>)

Was ist die Kernaussage der Synthese von **1**, jenseits von der bemerkenswerten Struktur des Produkts in Lösung und im Festkörper? Erstens wurde die Hydrogenolyse eines Übergangsmetallkomplexes von  $\text{GaCp}^*$  bisher nicht im Detail untersucht, obwohl kürzlich gezeigt werden konnte, dass die Hydrogenolyse solcher Komplexe unter harscheren Bedingungen zu M-Ga-Legierungsnanopartikeln führt.<sup>[5,6]</sup>  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^6\text{-cot})]$  selbst ist eine gute Vorstufe für sehr kleine und hochreine Rutheniumnanopartikel.<sup>[12,13]</sup> In der Tat führt auch die Behandlung von  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\text{GaCp}^*)_3]$  mit 3 bar  $\text{H}_2$  in Mesitylen bei  $150^\circ\text{C}$  im Verlauf von sieben Tagen zur Bildung von  $\text{RuGa}$ - und  $\text{RuGa}_2$ -Partikeln, während die gemeinsame Hydrogenolyse von  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$  und  $\text{GaCp}^*$  in einem molaren Verhältnis von 1:2 zu  $\text{RuGa}_2$  und  $\text{Ru}$  führt (siehe die Hintergrundinformationen). Somit kann **1** als ein Intermediat in einem solchen Legierungsbildungsprozess betrachtet werden, d. h., **1** repräsentiert eine frühe, molekulare Zwischenstufe auf dem Weg zu  $\text{Ru-Ga-Nano}$ -partikeln in einer nasschemischen Synthese. Daher ist es durchaus interessant, einen genaueren Blick auf den Mechanismus der Hydrogenolyse von koordiniertem  $\text{GaCp}^*$  unter Freisetzung von  $\text{Cp}^*\text{H}$  zu werfen, wie sie im Fall von **1** beobachtet wird.

Die Synthese von **1** aus  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$  führt in einer  $\text{D}_2$ -Atmosphäre in  $\text{C}_6\text{D}_6$  lediglich zu einem 30-proz. Einbau von Deuteriumatomen in die Hydridpositionen, während es mit  $[\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^6\text{-cot})]$  als Startmaterial zu einer nahezu vollständigen Deuterierung kommt ( $> 90\%$ ). Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied ist ein schneller H-D-Austausch der Deuteride in die  $[\text{Ru}(\text{tmm})]$ -Gruppe über ein vergleichsweise stabiles  $[\text{Ru}(2\text{-methylallyl})]$ -Inter-

mediat. Unter Verwendung von  $\text{C}_6\text{H}_6$  gelangte in beiden Fällen signifikant weniger Deuterium ins Produkt, was auf einen H-D-Austausch mit dem Lösungsmittel in einem frühen Stadium der Reaktion hindeutet, denn **1** ist kinetisch bemerkenswert inert. Weder ein H-D-Austausch mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{D}_2$  oder  $\text{Cp}^*\text{D}$  noch Ligandenaustauschreaktionen in Gegenwart von freiem  $\text{GaCp}^*$  oder  $\text{Cp}^*\text{H}$  wurden beobachtet.

Wir untersuchten potenzielle Reaktionsmechanismen für die Bildung von **1** mithilfe von DFT-Rechnungen auf B3LYP<sup>[18]</sup>/LanL2DZ<sup>[19]</sup>-Niveau unter Verwendung von  $\text{GaCp}$  als Ligand anstelle von  $\text{GaCp}^*$ .<sup>[20]</sup> Weil Isobutan, Cyclooctan und  $\text{Cp}^*\text{H}$  als einzige kohlenstoffhaltige Beiprodukte in der Synthese von **1** spektroskopisch bestimmt wurden, und in Anbetracht der Tatsache, dass die Hydrierung von koordinierten Olefinen gewöhnlich ein sehr schneller Prozess ist, wählten wir  $[\text{Ru}(\text{GaCp})_4(\text{H})_2]$  (**IM1**) als wahrscheinliches erstes Schlüsselintermediat vor der Abspaltung der  $\text{CpH}$ -Gruppe aus. Dann sind prinzipiell zwei unterschiedliche Reaktionspfade für die  $\text{CpH}$ -Eliminierung ausgehend von **IM1** denkbar (Schema 2).



**Schema 2.** Mögliche Schlüsselintermediate der Synthese von **1<sup>Cp</sup>** gemäß den Ergebnissen von DFT-Rechnungen.

Pfad A repräsentiert einen zweistufigen Mechanismus mit einem Hydridtransfer vom Ru- auf das Ga-Atom unter Bildung von  $[\text{Ru}(\text{GaCp})_3(\text{H})(\text{GaH}(\text{C}_5\text{H}_5))]$  (**IM2**). Die anschließende  $\text{CpH}$ -Eliminierung vom  $[\text{GaH}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ -Liganden führt zu einem zweiten möglichen Schlüsselintermediat dieser Reaktion,  $[\text{Ru}(\text{GaCp})_3(\text{H})(\text{Ga})]$  (**IM3**), das ein terminal gebundenes Ga-Atom enthält. Beim Pfad B wird **IM3** direkt durch eine konzertierte  $\text{CpH}$ -Eliminierung ausgehend von beiden Metallzentren in **IM1** ohne vorherige Hydridübertragung gebildet. Dimerisierungen von Intermediaten, die durch  $\text{GaCp}$ -Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichte von **IM3** und **IM1** entstehen, führen schließlich zu  $[(\text{GaCp})_4(\text{H})\text{Ru}(\mu\text{-Ga})\text{Ru}(\text{H})_2(\text{GaCp})_3]$  (**1<sup>Cp</sup>**; siehe die Hintergrundinformationen).

Die Hauptkriterien bei der Modellierung der Reaktionsfolge mithilfe von DFT-Methoden sind 1) die Energie des

Übergangszustands des Hydridtransfers und der CpH-Eliminierung in Pfad A und B sowie 2) die Energiebilanz der GaCp-Assoziations- und Dissoziationsprozesse ausgehend von **IM1** und **IM3**. Für Pfad A konnten sowohl das Intermediat **IM2** als auch der entsprechende Übergangszustand der CpH-Eliminierung, **TS1**, auf der Energiehyperfläche lokalisiert werden. **IM2** ist um  $22.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  energetisch ungünstiger als **IM1**, was durch den Verlust der Aromatisierungsenergie für einen Cp-Ring begründbar ist. Der Übergangszustand der CpH-Eliminierung, **TS2**, in Pfad A liegt  $51.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  über **IM2** ( $73.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  über **IM1**) und somit energetisch sehr hoch. Das fünffach koordinierte  $[\text{Ru}(\text{GaCp})_3(\text{H})(\text{Ga})]$  (**IM3**) ist dagegen energetisch überraschend günstig, und die Bildung von **IM3** ausgehend von **IM1** ist nur mit  $7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  endergonisch.

In Pfad B liegt der Übergangszustand **TS3** der direkten CpH-Eliminierung von beiden Metallzentren  $35.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  über **IM1**. Dabei handelt es sich um eine bemerkenswert niedrige Aktivierungsbarriere (verglichen mit **TS2** in Pfad A), die aber hoch genug ist, um zu erklären, warum die Synthese von **1** relativ raue Reaktionsbedingungen ( $60^\circ\text{C}$ , 3 bar  $\text{H}_2$ ) benötigt. Der Energieaufwand resultiert zum Teil aus dem Wechsel der Haptizität des Cp-Rings an einem Ga-Atom von  $\eta^5$  in **IM2** nach  $\eta^3$  in **TS3**. Der Hauptprozess in dieser Reaktion ist die Wanderung des Cp-Rings zum Hydridliganden. Letztlich ist die Assoziation von freiem GaCp an **IM3**, die zu dem oktaedrisch koordinierten  $[\text{Ru}(\text{GaCp})_4(\text{H})(\text{Ga})]$  führt, um  $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  exergonisch, während die Dissoziation von GaCp aus **IM1** unter Entstehung von  $[\text{Ru}(\text{GaCp})_3(\text{H})_2]$   $17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  kostet. Diese Ergebnisse sprechen für parallele GaCp-Assoziations- und Dissoziationsgleichgewichte in Lösung. Die zur Bildung von **1**<sup>Cp</sup> erforderlichen Intermediate –  $[\text{Ru}(\text{GaCp})_4(\text{H})(\text{Ga})]$  und  $[\text{Ru}(\text{GaCp})_3(\text{H})_2]$  – sind energetisch erreichbar. Bei der abschließenden Dimerisierung dieser beiden Fragmente handelt es sich um einen stark exergonischen Prozess, bei dem  $37.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  frei werden. Allerdings konnte das vorgeschlagene Schlüsselintermediat  $[\text{Ru}(\text{GaCp}^*)_4(\text{H})_2]$  (**IM1**, Schema 2) weder isoliert noch durch NMR-spektroskopisches Verfolgen der Reaktion nach Schema 1 in einem Druckröhrchen in situ beobachtet werden. Allerdings berichteten wir kürzlich über die Synthese, Struktur und Reaktivität des nahe verwandten Komplexes  $[\text{Ru}(\text{GaCp}^*)_2(\text{PCy}_3)_2(\text{H})_2]$ ,<sup>[14a]</sup> was die Annahme von **IM1** als Intermediat auf dem Weg zum Produkt **1** plausibel erscheinen lässt.

Wir schlussfolgern, dass die selektive hydrogenolytische Abspaltung eines Cp\*-Liganden aus einem koordinierten GaCp\*, die zu dem neutralen, durch ein „nacktes“ Galliumatom verbrückten Komplex **1** führt,<sup>[21]</sup> auf eine allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode innerhalb der  $[\text{L}_n\text{M}_b(\text{ECp}^*)_c]$ -Verbindungsklasse<sup>[4]</sup> hindeutet. Wir möchten an dieser Stelle nochmals eine wichtige Gemeinsamkeit der beschriebenen Hydrogenolyse mit der protolytischen<sup>[9,11]</sup> und der oxidativen Abspaltung<sup>[12]</sup> von Cp\* betonen, nämlich dass mehratomige M-Ga-Komplexe oder -Cluster gebildet werden, in denen substituentenfreie Galliumatome in verbrückenden Positionen sowie M-H-Bindungen vorliegen. Unsere Ergebnisse heben die Eigenschaft von Cp\* als eine entfernbare Schutzgruppe hervor, das sich somit von anderen

Substituenten R, z. B. N,N-chelatisierenden  $\beta$ -Diketiminaten und verwandten Spezies, unterscheidet, die ebenfalls häufig zur Stabilisierung niedervalenter Gruppe-13-Verbindungen verwendet werden.<sup>[1a,f–i]</sup> Wir denken, dass ein tieferes Verständnis der hier beschriebenen Reaktionsmuster den Schlüssel für die Entwicklung gezielter Syntheseverfahren für M-E-Cluster, die intermetallischen Hume-Rothery-Phasen entsprechen, und Legierungsnanomaterialien ausgehend von molekularen Bausteinen darstellt.

## Experimentelles

Details der Synthese und Strukturanalyse von **1** sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen. CCDC-707429 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 17. November 2008

Online veröffentlicht am 13. Februar 2009

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Gallium · Hydrogenolyse · Koordinationschemie · Ruthenium

- [1] a) R. J. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1857–1869; b) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176; c) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *285*, 206–207; d) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850; e) C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2206–2207; f) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667–2679; g) N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992; h) R. J. Baker, C. Jones, M. Kloth, J. A. Platts, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2764–2767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2660–2663; i) R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3844–3850; j) M. C. Kuchta, J. B. Bonanno, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10914–10915; k) E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758–9759; l) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149; m) W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1007–1009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 961–963; n) A. Seifert, G. Linti, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11398–11404.
- [2] S. G. Minasian, J. L. Krinsky, V. A. Williams, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10086–10087.
- [3] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774.
- [4] a) T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1636–1646; b) T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2349–2352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2299–2302; c) T. Steinke, M. Cokoja, C. Gemel, A. Kempter, A. Krapp, G. Frenking, U. Zenneck, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3003–3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2943–2946; d) T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17068–17078; e) P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462–4464.
- [5] a) M. Cokoja, H. Parala, M.-K. Schröter, A. Birkner, M. W. E. van den Berg, W. Grünert, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1634–1642; b) M. Cokoja, H. Parala, M. K. Schröter, A. Birkner, M. W. E. van den Berg, K. V. Klementiev, W. Grünert, R. A.



- Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2420–2428; c) M. Cokoja, B. R. Jagirdar, H. Parala, A. Birkner, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3330–3339.
- [6] M. Cokoja, H. Parala, A. Birkner, O. Shekhah, M. W. E. van den Berg, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5721–5733.
- [7] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, I. Fernandez, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9290–9295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9150–9154.
- [8] a) R. A. Fischer, J. Behm, T. Priermeier, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 776–778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 746–748; b) R. A. Fischer, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 778–780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 748–750.
- [9] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernández, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5331–5334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5207–5210.
- [10] T. Cadenbach, C. Gemel, D. Zacher, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3487–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3438–3441.
- [11] M. Halbherr, T. Bollermann, C. Gemel, R. A. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] a) C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584–7593; b) J. García-Antón, M. R. Axet, S. Jansat, K. Philippot, B. Chaudret, T. Pery, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2104–2108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2074–2078.
- [13] F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. van den Berg, O. Lebedev, G. Van Tendelo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119–6130.
- [14] a) T. Cadenbach, C. Gemel, T. Bollermann, I. Fernandez, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10789–10796; b) B. Buchin, C. Gemel, A. Kempter, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4833–4839; c) M. Cokoja, C. Gemel, T. Steinke, F. Schroeder, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 44–54.
- [15] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2009**, 322–329.
- [16] a) D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126–4133; b) S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Mod. Coord. Chem.* **2002**, 45–58.
- [17] Das Ru-Ga-System ist ein interessantes Ziel für die chemische Synthese ungewöhnlicher intermetallischer Phasen. Details sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.
- [18] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) R. G. Parr, W. Yang, C. Lee, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [19] T. H. Dunning, P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Plenum, New York, **1976**.
- [20] Alle Energieangaben in dieser Zuschrift verstehen sich als relative Freie Energien  $\Delta G^\circ$  bezüglich des Standardzustands.
- [21] Substituentenfreie Ga-Atome in einer linear verbrückenden Position sind schon früher von Aldrige et al. und Ueno et al. beobachtet worden. Allerdings liegt in diesen Fällen das Gallium in der Oxidationsstufe  $\text{Ga}^{+III}$  vor und ist an Carbonylmetallat-Fragmente gebunden, im Unterschied zu  $\text{Ga}^{+I}$ , das an CO-freie Übergangsmetallfragmente koordiniert ist. Siehe z.B.: a) N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Coombs, A. Rossin, D. J. Willock, C. Jones, L. L. Ooi, *Chem. Commun.* **2004**, 1732–1733; b) K. Ueno, T. Watanabe, H. Tobita, H. Ogino, *Organometallics* **2003**, *22*, 4375–4377.