

**Ein Beitrag zur Chemie monovalenter  
Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen  
(Cp\*E1) der Gruppe-13-Elemente  
Gallium, Indium und Thallium**

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

vorgelegt von  
**Lars Oliver Schebaum**  
aus Steinhagen

Bielefeld 2002

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. P. Jutzi

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. L. Weber

Tag der mündlichen Prüfung:

.....

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.

Man muß sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das  
Mögliche getan hat.

Johann Wolfgang von Goethe, „Italienreise“

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 1998 bis Januar 2002 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

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

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. K.-P. Mester für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren, Frau B. Neumann, Frau A. Stammler und Herrn H.-G. Stammler für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen sowie Frau M. Welschhof-Hildebrandt und Frau B. Hoppe für die Ausführung präparativer Arbeiten und Frau H. Niermann für alle organisatorischen Angelegenheiten.

Weiterhin danke ich Frau B. Michel für die Durchführung der Elementaranalysen und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. H.-F. Grützmacher und Herrn Prof. Dr. J. Mattay für die Messung der Massenspektren.

Herrn Prof. Dr. W. W. Schoeller und Herrn D. Eisner danke ich für das Interesse an Teilen dieser Arbeit und im Speziellen für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und Sabine für die Unterstützung und die Geduld, die sie aufgebracht haben. Sie haben ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Akronyme

A	Ampère
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
amu	atomic mass unit
Ar <sup>F</sup>	fluorierter aromatischer Rest
äq	äquatorial
ax	axial
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
<sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> O	Di- <i>n</i> -butylether
<sup>t</sup> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
CHT	Cycloheptatrien
COD	1,5-Cyclooctadien
COT	Cyclooctatetraen
Cp	Cyclopentadienyl, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl, C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>
Cp <sup>x</sup>	ringsubstituiertes Cp-System
Cy	Cyclohexyl
Δ	Hitze
dcpe	Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
dipp	2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
El	Element
ELF	Elektronen-Lokalisierungs-Funktion
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
fac	facial
g	Gramm
gef.	gefunden
η	Haptizität
h	Stunde(n)
HOMO	highest occupied molecular orbital
hν	Lichtquant(en)

IR	Infrarotspektroskopie
Is	Isityl (2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl)
K	Temperatur in Kelvin
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
M	Metall
mbar	Millibar
Me	Methyl
ml	Milliliter
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NBO	Natural Bond Orbital
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
Nor	Norbornadien
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program
Ph	Phenyl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
pm	Picometer
PPN	Bis(triphenylphosphin)iminium-Kation
<sup>i</sup> Pr	Isopropyl
<sup>n</sup> Pr	n-Propyl
pz	Pyrazolyl-Ring
Py	Pyridin
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
S.	Seite
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
S <sub>N</sub> 2	Nukleophile Substitution 2. Ordnung
t	Tonnen
θ	Kegelwinkel nach Tolman
Tab.	Tabelle
tepraH <sub>3</sub>	Tetrapyridyltriamin
tmtaa	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
THF	Tetrahydrofuran
Tp	Tris(3,5-di- <i>tert</i> -butylpyrazolyl)hydroborato
Trip	2,4,6- <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
VE	Valenzelektronen

W	Watt
X	Halogen
Zers.	Zersetzung

### Spektroskopische Symbole

#### a) Massenspektren

CI	chemische Ionisation
EI	Elektronenstoß-Ionisation
M <sup>+</sup>	Molekülion
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis

#### b) NMR-Spektren

$\delta$	chemische Verschiebung
d	Dublett
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
m	Multipllett
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett
$\omega_{1/2}$	Halbwertsbreite

#### c) IR-Spektren

(w)	schwach
(m)	mittel-stark
(s)	stark
(vs)	sehr stark
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
(sh)	Schulter

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

1. „Zur Chemie von Pentamethylcyclopentadienylgallium(I)“, G. Reumann, L. O. Schebaum, P. Jutzi, Universität Bielefeld, Vortrag; Workshop "Schwere Elemente der III. Hauptgruppe", Karlsruhe, 2. Oktober **1998**.
2. „Pentamethylcyclopentadienylgallium(I): Ein Substrat zum Aufbau neuer Cluster“, G. Reumann, L. O. Schebaum, P. Jutzi, Universität Bielefeld, Poster und Vortrag; DFG-Symposium „Polyeder aus Hauptgruppenelementen“, Kochel am See, 15.-17. März **1999**.
3. „Pentamethylcyclopentadienylindium (Cp\*In) as Terminal Ligand in the Chemistry of Chromium“, P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, 18, 2550.
4. „Steric Demand of the Cp\*Ga Ligand: Synthesis and Structure of Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> and of cis-M(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (M = Cr, Mo)“, P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, 18, 4462.
5. „Unexpected Reactivity of Cp\*Ga toward Fe-Cl Bonds: Synthesis and Structure of Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF and of Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(η<sup>2</sup>-Cp\*)Cl“, P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2000**, 19, 1445.

6. „Pentamethylcyclopentadienylgallium als Substrat zum Aufbau von Polyeder-Strukturen“, T. Pott, G. Reumann, L. O. Schebaum, P. Jutzi, Universität Bielefeld, Poster; DFG-Symposium „Polyeder aus Hauptgruppenelementen“, Kochel am See, 11.-13. September **2000**.
  
7. „Zur Chemie von Pentamethylcyclopentadienylgallium“, L. O. Schebaum, P. Jutzi, Poster P22, GDCh-Jungchemikerforum, Hamburg, 20.-22. September **2000**.
  
8. „Novel cyclopentadienyl-gallium compounds: Synthesis, structure, and reactivity“, P. Jutzi, S. Bensiek, N. Lenze, T. Pott, G. Reumann, L. O. Schebaum, *Abstr. Pap. - Am. Chem. Soc.* **2001**, 221<sup>st</sup> INOR-008.
  
9. „Lewis Acid-Base Adducts of Pentamethylcyclopentadienylgallium (Cp\*Ga) with Trivalent Group 13-Element Compounds“, P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2001**, 20, 2854.
  
10. „Pentamethylcyclopentadienyl Complexes of the Monovalent Group 13 Elements“, L. O. Schebaum, P. Jutzi, *Adv. in Chem.* **2001**, im Druck.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b> .....	1
-------------------------	---

## Kapitel 1

### Alternative Synthese von $C_5Me_5Ga$ und $C_5Me_4EtGa$

Einleitung .....	6
Bisheriger Kenntnisstand .....	7
Ergebnisse und Diskussion .....	12
Abschlußbetrachtung .....	16
Experimenteller Teil .....	17
Literatur und Anmerkungen .....	21

## Kapitel 2

### $Cp^*Ga$ als Ligand in der Übergangsmetallchemie

Einleitung .....	24
Bisheriger Kenntnisstand .....	25
Ergebnisse und Diskussion .....	32
2.1 Einkernige Übergangsmetallkomplexe mit terminalen $Cp^*Ga$ -Liganden .....	32
$Mo(Cp^*Ga)(CO)_5$ .....	33
<i>cis</i> - $Mo(Cp^*Ga)_2(CO)_4$ .....	34
DFT-Strukturberechnung von <i>fac</i> - $Cr(Cp^*Ga)_3(CO)_3$ .....	38
$Ni(Cp^*Ga)_4$ .....	40
2.2 Zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit verbrückenden $Cp^*Ga$ -Liganden .....	43
$Cr_2(\mu-Cp^*Ga)_3(CO)_6$ .....	43
Funktionalisierungsversuche von $Cr_2(\mu-Cp^*Ga)_3(CO)_6$ .....	46
DFT-Strukturberechnung von $Cr_2(\mu-Cp^*Ga)_3(CO)_6$ .....	47
Exkurs: Quantenchemische Methoden .....	52

NBO- und MO-Analyse von $M_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$ (M = Cr, Fe) .....	56
Abschlußbetrachtung .....	64
Experimenteller Teil .....	69
Literatur und Anmerkungen .....	77

## Kapitel 3

### Lewis-Säure/Base-Addukte von Cp\*Ga mit dreiwertigen Gruppe-13-Element Verbindungen

Einleitung .....	82
Bisheriger Kenntnisstand .....	83
Ergebnisse und Diskussion .....	85
Cp*GaB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> .....	85
Dissoziation von Cp*GaB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> in Lösung .....	88
Cp*GaGa <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> .....	89
Cp*GaGa(Cl) <sub>2</sub> Cp* .....	90
Abschlußbetrachtung .....	92
Experimenteller Teil .....	93
Literatur und Anmerkungen .....	99

## Kapitel 4

### Zur Reaktivität von Cp\*Ga gegenüber Übergangsmetall-Halogen-Bindungen

Einleitung .....	102
Bisheriger Kenntnisstand .....	103
Ergebnisse und Diskussion .....	108
4.1 Umsetzung von Cp*Ga mit den Metaldichloriden der Gruppe-12-Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber .....	108
Umsetzung von Cp*Ga mit ZnCl <sub>2</sub> .....	108
Umsetzung von Cp*Ga mit CdCl <sub>2</sub> .....	108
Umsetzung von Cp*Ga mit HgCl <sub>2</sub> .....	109

4.2 Insertionen von Cp*Ga in Komplexe mit Übergangsmetall-Halogen-Bindung .....	111
Cp*(CO) <sub>2</sub> FeGa(Cp*)Cl .....	112
Cp*(CO) <sub>2</sub> RuGa(Cp*)Br .....	115
Cp(CO) <sub>3</sub> MoGa(Cp*)Cl .....	117
[Cp*(CO) <sub>2</sub> FeGa(μ-O <sup>i</sup> Pr)Cl] <sub>2</sub> .....	118
4.3 Reaktion von Cp*Ga mit FeCl <sub>2</sub> .....	120
Cp*(Cp*Ga) <sub>2</sub> FeGaCl <sub>2</sub> ·THF .....	121
Abschlußbetrachtung .....	123
Experimenteller Teil .....	126
Literatur und Anmerkungen .....	133

## Kapitel 5

### Zum Donorpotential von Cp\*In und Cp\*Tl

Einleitung .....	136
Ergebnisse und Diskussion .....	139
5.1 Cp*In als Donor in der Übergangsmetallchemie .....	139
Cr(Cp*In)(CO) <sub>5</sub> .....	139
5.2 Zum Ligandenpotential von Cp*Tl .....	141
Umsetzung von Cp*Tl mit Cr(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> )(CO) <sub>5</sub> .....	141
Exkurs: Kristallstruktur von Cp*Tl .....	144
Abschlußbetrachtung .....	146
Experimenteller Teil .....	146
Literatur und Anmerkungen .....	150

### Zusammenfassung und Ausblick .....

153

### Anhang .....

160

Quantenchemische Rechnungen .....	160
DFT-Rechnungen .....	160
NBO-Populationsanalysen .....	161

Molekülorbitalrechnungen .....	161
Elektronenlokalisierungsfunktion .....	161
DFT-Strukturberechnung von <i>fac</i> -Cr(Cp*Ga) <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> .....	162
DFT-Strukturberechnung von Cr <sub>2</sub> (μ-Cp*Ga) <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> .....	165
NBO-Populations-Analysen von M <sub>2</sub> (μ-CpGa) <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> (M = Cr, Fe) .....	168
Röntgenstrukturanalysen .....	169
Cp*GaCl <sub>2</sub> · Pyridin .....	170
Cp*(CO) <sub>2</sub> RuGa(Cp*)Br .....	173
[Cp*(CO) <sub>2</sub> FeGa(μ-O <sup>i</sup> Pr)Cl] <sub>2</sub> .....	176
Cp*Ti .....	179
Informationen zur Erzeugung der Kugel-Stab- und van der Waals-Modelle .....	182
Lebenslauf .....	183

## Einleitung

Gallium gehört zur Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente. Die Elektronenkonfiguration im Grundzustand ist  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$ . Seine Existenz wurde 1869 von Mendelejew als Eka-Aluminium vorhergesagt.<sup>[1]</sup> Entdeckt und charakterisiert wurde das Element 6 Jahre später durch Paul Émile (genannt François) Lecoq de Boisbaudran,<sup>[2,3]</sup> der es zu Ehren seines Vaterlandes Frankreich (lat. Gallia) benannte (Abb. E.1).<sup>[4]</sup>

	<b>Eka-Al (Mendelejew)</b>	<b>Ga (Boisbaudran)</b>
Atomgewicht	ca. 68	69.723
Dichte $[\text{g cm}^{-3}]$	5.9	5.904
Schmelzpunkt $[\text{°C}]$	niedrig	29.78
Siedepunkt $[\text{°C}]$	nicht flüchtig	2403

10.811 5 <b>B</b> Bor
26.981 13 <b>Al</b> Aluminium
69.723 31 <b>Ga</b> Gallium
114.818 49 <b>In</b> Indium
204.383 81 <b>Tl</b> Thallium

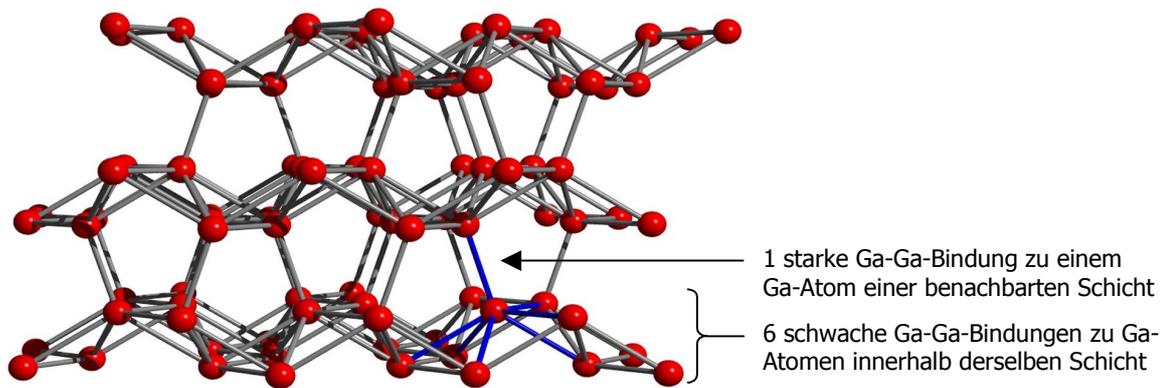
**Abb. E.1.:** Vergleich der vorhergesagten und beobachteten Eigenschaften von elementarem Gallium und Stellung des Elementes im Periodensystem.

Gallium ist mit einem Vorkommen von 19 ppm in der Erdkruste etwa ebenso häufig wie Blei; seine Anreicherung gestaltet sich aber wesentlich schwieriger, da es außer dem seltenem Gallit ( $\text{CuGaS}_2$ ) keine Gallium-reichen Mineralien gibt.<sup>[5]</sup> In der Natur findet sich Gallium vergesellschaftet mit den Nachbar-elementen Zink, Germanium und Aluminium. Heutzutage wird das Element hauptsächlich im Rahmen des Bayer-Verfahrens aus Bauxit (Galliumgehalt: 0.003-0.01 %) gewonnen. Die Weltjahresproduktion beläuft sich derzeit auf etwa 50 t.<sup>[6]</sup>

Das silber-weiße Element hat unter den Metallen nach Caesium den zweitniedrigsten Schmelzpunkt (29.78 °C). Aufgrund der großen Tendenz zur Unterkühlung kann das Metall für längere Zeit unterhalb seines Erstarrungspunktes flüssig bleiben.<sup>[7]</sup> Da es erst bei 2403 °C siedet, hat Gallium den größten Flüssig-Phasenbereich aller Elemente, weshalb es als Füllsubstanz für Hochtemperatur-Thermometer Verwendung findet.

Elementares Gallium besitzt im festen Zustand sechs verschiedene Modifikationen.<sup>[8]</sup> Die  $\alpha$ -Gallium-Phase<sup>[9]</sup> ist die unter Normalbedingungen stabile Modifikation. Die Phasen  $\beta$ -,<sup>[10]</sup>  $\gamma$ -<sup>[11]</sup> und  $\delta$ -Gallium<sup>[12]</sup> können durch Kristallisation von flüssigem Gallium bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Bei höherem Druck sind noch die Phasen Ga(II) und

Ga(III) bekannt.<sup>[13]</sup> Die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften des  $\alpha$ -Galliums resultieren aus der besonderen Kristallstruktur. Sie ist mit der von elementarem Iod verwandt<sup>[8]</sup> und baut sich aus gewellten, miteinander verknüpften Ga-Atomschichten auf. Jedes Ga-Atom ist mit sechs Ga-Atomen innerhalb der Schichten schwach verbunden (mittlerer Ga-Ga-Abstand: 2.74 Å); zu einem Ga-Atom einer benachbarten Schicht besteht dagegen eine starke Bindung (Ga-Ga-Abstand: 2.465 Å). Die Koordinationszahl der einzelnen Galliumatome läßt sich somit am besten mit 6 + 1 beschreiben. Zum besseren Verständnis zeigt Abbildung E.2 eine Ansicht der Kristallstruktur von  $\alpha$ -Gallium.<sup>[9]</sup> Die Koordinationsverhältnisse sind exemplarisch an einem Galliumatom verdeutlicht (blaue Bindungen).



**Abb. E.2:** Ansicht der Kristallstruktur von  $\alpha$ -Gallium.

Die Herstellung hochreinen Galliums (bis zu 99.999999 %) durch das Zonenschmelzverfahren ermöglichte die Verwendung des Elementes in der Halbleitertechnik. Durch die Kombination mit Gruppe-15-Elementen wie Stickstoff, Phosphor oder Arsen gelangt man zu halbleitenden Materialien (GaN, GaP, GaAs), die isoelektronisch zu den klassischen Halbleitern auf Silicium- und Germanium-Basis sind. III/V-Halbleiter-Transistoren zeichnen sich vor allem durch ihre schnelle Schaltgeschwindigkeit aus. Aufgrund der direkten Bandlücken sind III/V-Halbleiter in der Lage, mit hohem Wirkungsgrad aus Licht elektrischen Strom zu erzeugen bzw. durch elektrische Anregung Licht zu emittieren.<sup>[14]</sup> Sie finden deshalb Anwendung in Leuchtdioden (LED-Anzeigen) und Transistoren. Zu den spezielleren Anwendungsgebieten zählt u. a. die Verwendung von 30 bzw. 50 t (!) elementarem Galliums in den Neutrino-Nachweis-Anlagen des europäischen GALLEX-Detektors<sup>[15]</sup> und im vergleichbaren amerikanischen Projekt in South Dakota;<sup>[16]</sup> sie sollen direkte Einblicke in den zentralen Mechanismus der Energieerzeugung im Sonneninneren

gewähren. Daneben spielt das Element auch eine wichtige Rolle in der medizinischen Diagnostik, wo es in Form von  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  zur Erkennung von Tumorgewebe dient.<sup>[17]</sup>

In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt das Gallium dem leichteren Gruppenhomologen, dem Aluminium. Dies ist auf die praktisch gleichen Atom- bzw. Ionenradien beider Elemente zurückzuführen. So wird die Chemie durch die Oxidationsstufe +III dominiert. Unterschiede in der Reaktivität beider Elemente können im allgemeinen auf die beim Gallium vorhandene gefüllte  $3d^{10}$ -Schale 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. Im Rahmen einer Diplom- und Doktorarbeit<sup>[18]</sup> konnte mit Pentamethylcyclopentadienylgallium ( $\text{Cp}^*\text{Ga}$ ) **1** eine stabile Ga(I)-Verbindung im präparativen Maßstab hergestellt werden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die chemischen Eigenschaften von **1** und der schwereren Homologen  $\text{Cp}^*\text{In}$  und  $\text{Cp}^*\text{Tl}$  genauer zu untersuchen und somit einen Beitrag zum Verständnis der Chemie derartigen einwertiger Gruppe-13-Verbindungen zu leisten.

Die vorliegende Dissertation ist wie folgt gegliedert:

- **Kapitel 1** befaßt sich mit der Verwendung von Green'schem „GaI“ als Quelle für monovalentes Gallium. Hier wird u. a. eine alternative Synthese von Pentamethylcyclopentadienylgallium ( $\text{Cp}^*\text{Ga}$ ) **1** vorgestellt.
- **Kapitel 2** widmet sich der Donoraktivität von **1**. Es beschreibt die Synthese und Struktur von Übergangsmetallkomplexen mit einem oder mehreren  $\text{Cp}^*\text{Ga}$ -Liganden. Das Hauptaugenmerk liegt hier auf dem sterischen Anspruch und der elektronischen Situation von **1** innerhalb der genannten Verbindungsklassen.
- **Kapitel 3** stellt die Synthesen und Strukturen von Donor-Akzeptor-Addukten des  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  mit trivalenten Gruppe-13-Element-Verbindungen vor.

- **Kapitel 4** beschreibt die Reaktivität von Verbindung **1** gegenüber metallorganischen Komplexen mit Übergangsmetall-Halogen-Bindung sowie klassischen Übergangsmetallhalogeniden.
- **Kapitel 5** beschäftigt sich mit dem Donorpotential der höheren Homologen Cp\*In und Cp\*Tl. Es wird die Synthese und Struktur des ersten Übergangsmetallkomplexes mit einem Cp\*In-Liganden vorgestellt.

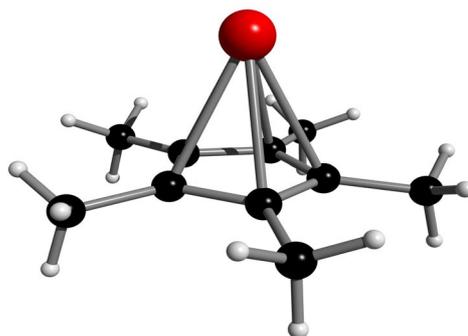
## Literatur und Anmerkungen

- [1] R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley New York, **1994**, Vol. 3, 1250.
- [2] J. R. Partington, *A History Of Chemistry*, The Macmillan Press Ltd, **1972**, Vol. 4, 898.
- [3] Ein interessantes Portrait gibt: G. Urbain, *Chem. Ztg.* **1912**, 929.
- [4] a) A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter Berlin, **1995**, 1091; b) D. W. Ball, *J. Chem. Ed.* **1985**, 62, 787; c) V. Ringnes, *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 731. Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) behält sich das Recht der Symbol- und Namensvergabe für ein neu entdecktes Element vor. Trotzdem wird es allgemein von Wissenschaftlern akzeptiert, daß dem Entdecker eines Elementes die Ehre der Namensgebung zuteil wird. Diese benannten die neuen Elemente z. B. nach dem Fundort oder ihrem eigenem Heimatland, nie jedoch nach sich selbst. Isaac Asimov äußert den Verdacht, daß sich Lecoq de Boisbaudran (franz. lecoq = der Hahn, lat. Gallus) mit der Vergabe des Namens für das Element der Ordnungszahl 31 selbst verewigen wollte: d) I. Asimov, *Biographische Enzyklopädie der Naturwissenschaften und der Technik*, Herder Verlag Freiburg, **1973**, 341.
- [5] P. Ramdohr, H. Strunz, *Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie*, 15. Aufl., Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, **1967**, 417.
- [6] *Römpp Chemielexikon*, 9. Aufl., Thieme Verlag Stuttgart - New York, **1995**.
- [7] a) H. W. Roesky, K. Möckel, *Chemische Kabinettstücke*, VCH - Weinheim, **1994**, 198; b) J. L. Ealy Jr., *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 491.

- [8] A. J. Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Chapman & Hall, **1993**.
- [9] a) F. Laves, *Naturwiss.* **1932**, 20, 472; b) H. G. von Schnering, R. Nesper, *Acta Chem. Scand.* **1991**, 45, 870.
- [10] L. Bosio, A. Defrain, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 995.
- [11] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 1974.
- [12] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, *Acta Cryst.* **1973**, B29, 367.
- [13] L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 1221.
- [14] Bergmann, Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 6, de Gruyter Berlin, **1992**.
- [15] R. Vaas, *Naturw. Rundsch.* **1993**, 2, 56.
- [16] B. R. Gerwin, *Naturw. Rundsch.* **1980**, 3, 105.
- [17] M. J. Abrams, B. A. Murrer, *Science* **1993**, 261, 725.
- [18] a) G. Reumann, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1995**; b) G. Reumann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.

# Kapitel 1

## Alternative Synthese von $C_5Me_5Ga$ und $C_5Me_4EtGa$



### Einleitung

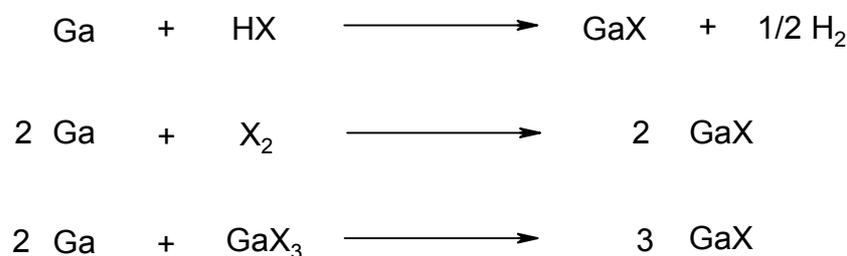
In den letzten Jahren ist der Chemie von Verbindungen EIR (R = organischer Rest) mit einwertigen Gruppe-13-Elementen viel Aufmerksamkeit geschenkt worden.<sup>[1]</sup> Zur Stabilisierung derartiger monovalenter Spezies ist ein Ligand R mit geeigneten elektronischen oder sterischen Eigenschaften notwendig. Durch die Verwendung des Pentamethylcyclopentadienyl-Substituenten (Cp\*) gelang Schnöckel und Mitarbeitern erstmalig die Synthese der Halbsandwich-Verbindung Cp\*Ga **1**.<sup>[2]</sup> Zur Darstellung von **1** wurden metastabile Ga(I)Cl-Lösungen verwendet. Diese Lösungen reagieren in unbestimmten Ausbeuten mit Cp\*-Transfer-Agenten wie Cp\*<sub>2</sub>Mg oder Cp\*Li zu Cp\*Ga. Die Darstellung der „GaCl“-Lösungen ist allerdings an einen erheblichen apparativen Aufwand geknüpft. Aus diesem Grund gab es Bedarf an einer einfacheren Synthese, die es ermöglicht, Verbindung **1** in großen Mengen herzustellen. Jutzi *et al.* konnten zeigen, daß sich die Strategie, Cp\*-Komplexe von monovalenten Hauptgruppen-Elementen durch reduktive Dehalogenierung der entsprechenden Cp\*<sub>x</sub>EIX<sub>y</sub>-Verbindungen darzustellen, auch auf die Chemie des Galliums übertragen läßt. So führt die Reduktion von Cp\*GaI<sub>2</sub> mit Kalium zu **1**.<sup>[3]</sup> Dieses Kapitel stellt eine alternative, noch weiter vereinfachte Methode zur Darstellung von  $C_5Me_5Ga$  **1** sowie der Verbindung  $C_5Me_4EtGa$  **2** vor. Sie basiert auf der Umsetzung von „GaI“ mit den entsprechenden Kaliumcyclopentadieniden.

## Bisheriger Kenntnisstand

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die bereits erwähnten Synthesestrategien zur Darstellung von  $Cp^*Ga$  gegeben. In diesem Zusammenhang wird auch auf einige wichtige Eigenschaften von Verbindung **1** eingegangen. Anschließend soll die chemische Natur des erstmals von Green *et al.* synthetisierten „GaI“ erläutert werden, da es die Grundlage der hier vorgestellten Synthese bildet.

### Varianten zur Synthese von $Cp^*Ga$ :

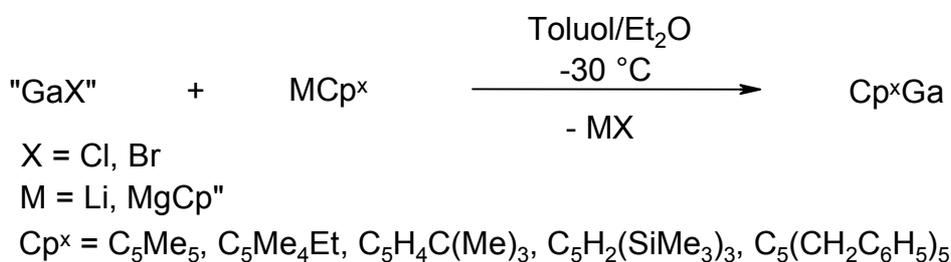
Im Jahr 1991 wurde vom Arbeitskreis Schnöckel über die Darstellung und Untersuchung von metastabilem GaCl berichtet.<sup>[4]</sup> Die Verbindung wird als roter Feststoff beschrieben; sie ist metastabil gegenüber der Disproportionierung, die beim Aufwärmen auf etwa 0 °C eintritt. Die Synthese erfolgt bei Temperaturen von 1000 °C und Drücken von ca.  $10^{-2}$  mbar, da hier die gasförmigen GaX-Spezies thermodynamisch stabil sind.<sup>[5]</sup> Abbildung 1.1 zeigt verschiedene Darstellungsmethoden.



**Abb. 1.1:** Mögliche Synthesewege zu GaX-Spezies.

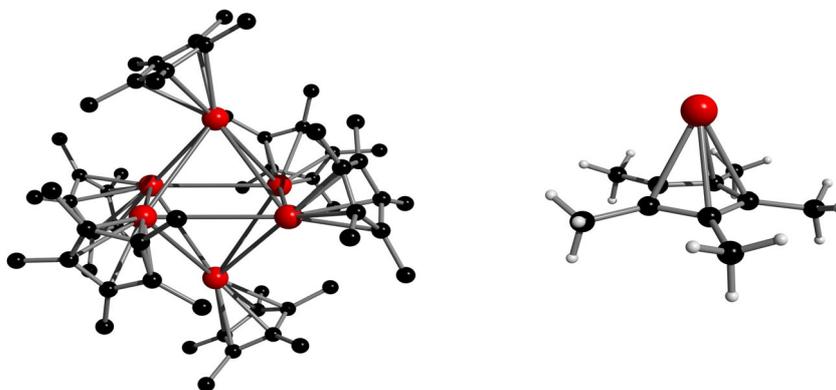
Die so gebildeten Monohalogenide GaX müssen auf tiefe Temperaturen ( $< -100$  °C) abgeschreckt werden, um eine Disproportionierung zu verhindern. Das „Abschrecken“ und die Stabilisierung der so erzeugten Hochtemperaturmoleküle erfolgt in einer Cokondensationsapparatur. In dieser werden die gebildeten „GaX“-Spezies mit gasförmigen Lösungsmitteln an einer auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlten Wand cokondensiert. Diese Anlage stellt somit im Prinzip eine auf den präparativen Maßstab vergrößerte Matrixisoliationsanlage dar.<sup>[5]</sup> Schnöckel *et al.* gelang es mit dieser Methode, bei -78 °C Lösungen von „GaX“ (X = Cl, Br, I) in einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und Diethylether (4:1) zu erhalten.

Kurze Zeit später wurde vom gleichen Arbeitskreis über die Umsetzung derartiger „GaX“-Lösungen mit den Cp-Überträgern LiCp bzw. MgCp<sub>2</sub> berichtet.<sup>[6]</sup> Auf diese Weise ließ sich CpGa **3** als erste molekulare Ga(I)-Verbindung synthetisieren und charakterisieren. Die thermo- und photolabile Verbindung **3** disproportioniert in Lösung bereits bei -70 °C; eine Isolierung gelang nicht. Als wesentlich stabiler erwiesen sich dagegen ringsubstituierte Cyclopentadienylgallium-Spezies (Cp<sup>x</sup>Ga). So ließen sich die Verbindungen [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>]Ga **1**, [C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et]Ga **2**, [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>3</sub>]Ga **4**, [C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Ga **5** und [C<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]Ga **6** durch Umsetzung der korrespondierenden Cp<sup>x</sup>-Überträger mit „GaX“ darstellen. Sie konnten anhand ihrer NMR- und Massenspektren identifiziert werden (s. Abb. 1.2).<sup>[2,7]</sup>



**Abb. 1.2:** Synthese von verschiedenen substituierten CpGa(I)-Derivaten.

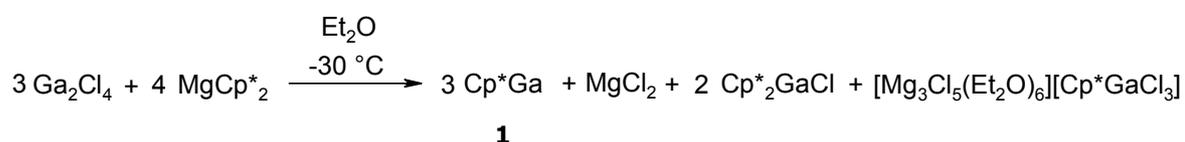
Die Ausbeuten bei den beschriebenen Umsetzungen blieben allerdings unbestimmt. Anhand von <sup>71</sup>Ga-NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß alle Cp<sup>x</sup>Ga(I)-Verbindungen in aromatischen Lösungsmitteln als monomere Moleküle vorliegen. Des weiteren deutet die Hochfeld-Resonanzlage des <sup>71</sup>Ga-Kerns (-650 bis -714 ppm) im NMR-Spektrum auf einen η<sup>5</sup>-gebundenen Cp<sup>x</sup>-Ring hin. Für Cp<sup>x</sup>Ga **1** konnte mittlerweile die Festkörper- sowie die Gasphasenstruktur bestimmt werden.<sup>[8]</sup> Sie sind in Abbildung 1.3 anhand von Kugel-Stab-Modellen<sup>[\*]</sup> gezeigt.



**Abb. 1.3:** Struktur von Cp<sup>\*</sup>Ga **1** im Festkörper und in der Gasphase.

Im Festkörper liegt  $Cp^*Ga$  in Form von diskreten hexameren Aggregaten vor. Man findet einen von einer Schale aus  $Cp^*$ -Liganden umhüllten  $Ga_6$ -Kern. Die  $Ga_6$ -Einheit ist allerdings nicht regelmäßig oktaedrisch, sondern in Richtung einer  $C_3$ -Achse gestaucht, was zu zwei gleichartigen gegenüberliegenden  $Ga_3$ -Einheiten führt.  $Cp^*Ga$  ist im Festkörper isomorph zu  $Cp^*In$  **7**.<sup>[9]</sup> Bei gleichen Zellvolumina der Einheitszellen sind die Ga-Ga-Abstände in **1** (ca. 4.00 Å) mit den In-In-Abständen im  $[Cp^*In]_6$  **7** (3.94-3.96 Å) vergleichbar. Unter Berücksichtigung der  $Cp^*$ -Zentroid-El-Abstände (Ga: 2.08 Å; In: 2.30 Å) zeigt ein solcher Vergleich, daß die Ligand-Ligand-Wechselwirkungen im wesentlichen für die Clusterstruktur verantwortlich sind und den Metall-Metall-Wechselwirkungen nur eine geringe Bedeutung zukommt.<sup>[10]</sup> Dies zeigt auch ein Vergleich mit den bindenden Ga-Ga-Abständen im Ga-Metall, die mit 2.46 - 2.74 Å wesentlich kürzer sind als in den hexameren Aggregaten von Verbindung **1**. Im Einklang mit diesen Befunden steht, daß  $Cp^*Ga$  nahezu farblos ist, wogegen  $Cp^*In$  aufgrund der effektiveren Element-Element-Wechselwirkung (Atomradius: Ga: 1.30 Å; In: 1.55 Å) eine gold-gelbe Farbe aufweist.<sup>[10]</sup> Im Vergleich zur Festkörperstruktur liegt Verbindung **1** in Lösung und in der Gasphase monomer vor.<sup>[8]</sup>

Für die Darstellung von metallorganischen Ga(I)-Verbindungen können in einigen Fällen auch Galliumdihalogenide ( $Ga_2X_4$ ) eingesetzt werden. Diese sind durch Komproportionierungsreaktionen von Ga und  $GaX_3$  leicht zugänglich und stellen gemäß ihrer Summenformel „Dihalogenide“ mit formal zweiwertigem Gallium dar.<sup>[11]</sup> Unter Betrachtung der Festkörperstruktur sollten derartige Spezies aber besser als  $Ga^I[Ga^{III}X_4]$  beschrieben werden.<sup>[11]</sup> So gelang Schnöckel *et al.* 1995 die Darstellung von  $Cp^*Ga$  **1** durch Umsetzung von  $Ga_2Cl_4$  mit  $MgCp^*_2$ .<sup>[12]</sup> Allerdings entstehen bei der Reaktion gemäß Abbildung 1.4 noch weitere Produkte.



**Abb. 1.4:** Darstellung von  $Cp^*Ga$  **1** unter Verwendung von  $Ga_2Cl_4$  als Ga(I)-Quelle.

Wie die soeben erläuterten Methoden zur Darstellung von Cyclopentadienylgallium(I)-Derivaten zeigen, ist die Synthese derartiger Systeme im Falle der „GaCl“-Route mit einem erheblichen präparativen und apparativen Aufwand verbunden. Des weiteren ist sie nur für kleine Mengen der entsprechenden  $Cp^xGa(I)$ -Verbindungen geeignet. Im Falle der

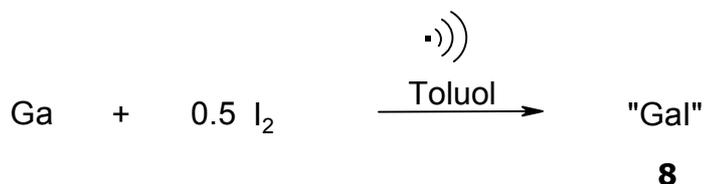
Verwendung von  $Ga_2Cl_4$  muß bedacht werden, daß nur die Hälfte des ursprünglich eingesetzten Galliums als Ga(I) zur Verfügung steht. Außerdem entstehen immer noch Ga(III)-Spezies, von denen die gewünschte  $RGa(I)$ -Verbindung abgetrennt werden muß. Jutzi *et al.* konnten zeigen, daß  $Cp^*Ga$  **1** in hohen Ausbeuten im Gramm-Maßstab durch die reduktive Dehalogenierung von  $Cp^*GaI_2$  mit Kalium hergestellt werden kann (Abb. 1.5).<sup>[3]</sup>



**Abb. 1.5:** Synthese von  $Cp^*Ga$  **1** durch reduktive Dehalogenierung von  $Cp^*GaI_2$ .

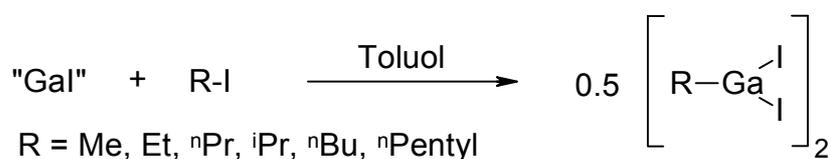
Zur chemischen Natur von „GaI“:

Im Jahr 1990 wurde von der Arbeitsgruppe Green eine einfache Synthese von „GaI“ **8** vorgestellt.<sup>[13]</sup> Das gelb-grüne Pulver entsteht durch Reaktion von Gallium-Metall und Iod in Toluol unter Ultraschall-Bedingungen bei 35 °C (Abb. 1.6).



**Abb. 1.6:** Synthese von Green'schem Gallium(I)iodid **8**.

Bislang konnte Verbindung **8** noch nicht strukturell charakterisiert werden. Sie verhält sich chemisch aber so, wie man es für ein potentielles Gallium(I)halogenid erwartet. So führt die Reaktion von **8** mit Alkyljodiden in hohen Ausbeuten (bis zu 90 %) zu Monoalkylgalliumdiiodiden  $RGaI_2$  (Abb. 1.7).<sup>[13]</sup>



**Abb. 1.7:** Insertion von Green'schem „GaI“ **8** in C-I Bindungen.

Des weiteren insertiert „GaI“ in die Übergangsmetall-Halogen-Bindungen von  $CpFe(CO)_2I$  und  $(C_5H_4Me)Mo(CO)_3I$ .<sup>[13]</sup> In Gegenwart von  $PEt_3$  wird Disproportionierung beobachtet; so konnten neben elementarem Gallium die Donor-stabilisierten Spezies  $Ga_2I_4(PEt_3)_2$  **9** und  $Ga_3I_5(PEt_3)_3$  **10** aus der Reaktionslösung isoliert werden (Abb. 1.8).<sup>[14]</sup>

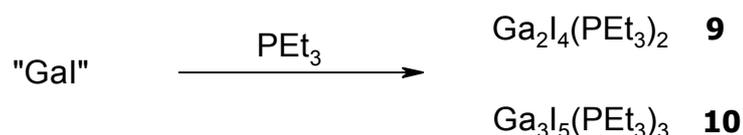


Abb. 1.8: Reaktion von „GaI“ mit  $PEt_3$ .

Parkin *et al.* berichteten über die Umsetzung von „GaI“ mit  $TpNa$  ( $Tp = \text{Tris}(3,5\text{-di-tert-butylpyrazolyl})\text{hydroborato}$ ). Dabei kommt es zur Synthese von  $TpGa$  **11** und dem Addukt  $TpGa-GaI_3$  **12**.<sup>[15]</sup> Die Bildung der zuletzt genannten Verbindung kann verstanden werden, wenn man in Betracht zieht, daß das eingesetzte „GaI“ disproportioniert und das dabei gebildete  $GaI_3$  mit **11** ein Addukt bildet. Durch Zusatz von Pyridin kann Verbindung **11** aus **12** freigesetzt werden (Abb. 1.9).

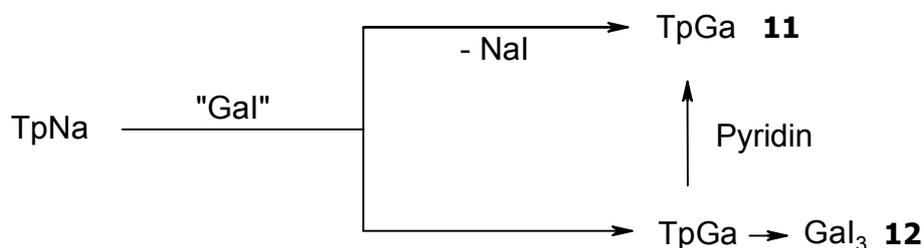
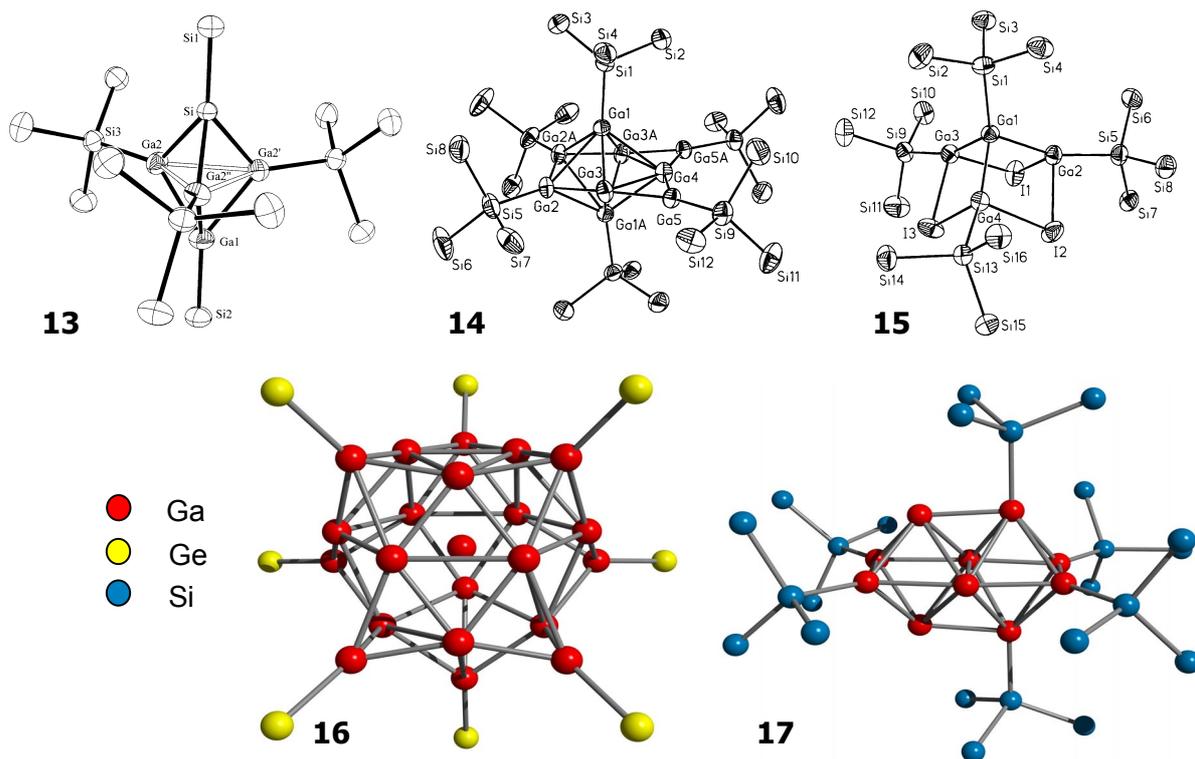


Abb. 1.9: Synthese von  $TpGa$  **11** und  $TpGa-GaI_3$  **12**.

Nicht alle Reaktionen mit „GaI“ verlaufen glatt unter Ausbildung der jeweiligen Ga(I)-Organyle. So reagiert **8** mit metallierten  $(Me_3Si)_3Si-$ ,  $(Me_3Si)_3C-$ ,  $(Me_3C)_3Si-$  und  $(Me_3Si)_3Ge$ -Liganden unter Bildung von neutralen und anionischen Gallium-Clustern ( $[(Me_3Si)_3SiGa]_3 [Me_3SiGa][Me_3SiSi]$  **13**,<sup>[16]</sup>  $\{[(Me_3Si)_3Si]_6Ga_9\}^-$  **14**,<sup>[17]</sup>  $[RGa(IGaR)_3]^-$  mit  $R = Si(SiMe_3)_3$  **15**,<sup>[17]</sup>  $Ga_{22}R_8$  mit  $R = Ge(SiMe_3)_3$  **16**,<sup>[18]</sup>  $Ga_{10}R_6$  mit  $R = Si(SiMe_3)_3$  **17**,<sup>[19]</sup>  $[Ga_{10}R^*_6]^-$  **18**<sup>[19]</sup> und  $[Ga_{13}R^*_6]^-$  **19**<sup>[19]</sup> mit  $R^* = Si(CMe_3)_3$ ). Abbildung 1.10 zeigt ORTEP-Darstellungen der Strukturen im Festkörper von **13** - **15** sowie Kugel-Stab-Modelle<sup>[\*]</sup> von **16** und **17**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind von den beiden zuletzt genannten Verbindungen nur die Grundkörper dargestellt.



**Abb. 1.10:** ORTEP-Darstellungen der Verbindung **13** - **15** sowie Kugel-Stab-Modelle<sup>[\*]</sup> der Verbindungen **16** und **17**.

Erst kürzlich zeigten Linti *et al.*, daß  $Ga_4I_6$   $[(Ga^+)_2(Ga_2I_6)^{2-}]$  **20** die Hauptkomponente von „GaI“ darstellt.<sup>[20]</sup> Es ist aber anzumerken, daß die Stöchiometrie von **20** nicht mit der von **8** übereinstimmt. Demgemäß müssen also auch noch andere Spezies im System „GaI“ vorhanden sein, damit ein Gallium-Iod-Verhältnis von 1:1 resultiert.

Es läßt sich also zusammenfassen, daß sich das Green'sche „GaI“ in vielen Reaktionen wie ein potentielles Gallium(I)iodid ( $GaI$ ) verhält. Die von Linti durchgeführten Untersuchungen zeigen aber, daß es sich bei **8** um ein komplexes Gemisch verschiedener subvalenter Galliumiodide handeln muß. Aus diesem Grund ist das genaue Reaktionsverhalten von **8** nur schwer vorauszusagen.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von äquimolaren Mengen an elementarem Gallium und Iod in Toluol unter Ultraschallbedingungen führt zur Bildung des gelb-grünen Feststoffes „GaI“ (siehe Abbildung 1.6). Um das Gallium vor der Reaktion zu schmelzen (Smp.: ca. 30 °C) werden

solche Reaktionen bei Temperaturen oberhalb von 35 °C durchgeführt. Die anfänglich durch das im Toluol gelöste Iod violett gefärbte Reaktionsmischung wird dabei entfärbt. Nach dem Sedimentieren erhält man einen in Toluol unlöslichen Feststoff. In Abbildung 1.11 sind zwei Reaktionsgemische vor bzw. nach der Behandlung mit Ultraschall gezeigt.

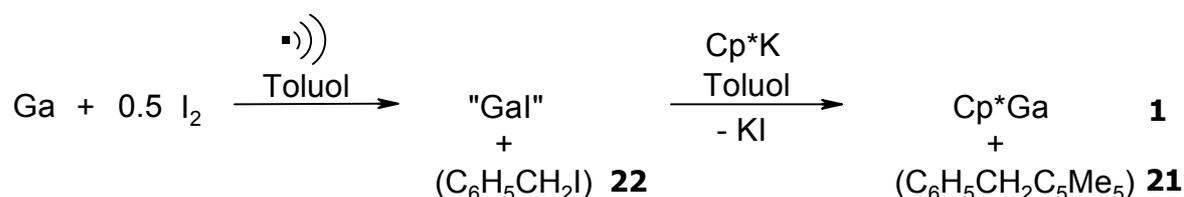


**Abb. 1.11:** Reaktionsgemische ( $Ga/0.5 I_2$  in 20 ml Toluol) vor (links) und nach (rechts) der Behandlung im Ultraschall-Bad.

Das Toluol ist für die Stabilisierung des „GaI“ wichtig. Versuche, den gelb-grünen Feststoff durch Filtration bzw. Evakuieren vom Lösungsmittel zu trennen, führen unter Bildung von elementarem Gallium zur Zersetzung.

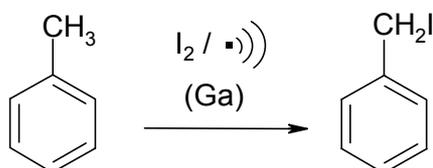
Nach der Zugabe eines Äquivalents  $Cp^*K$  kommt es zu einer langsamen Gelb-Färbung der Lösung, wobei sich ein schwach grauer Niederschlag bildet. Nach der Filtration kann  $Cp^*Ga$  **1** in 52%iger Ausbeute als gelbe, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten werden, die sich im Vakuum destillieren läßt (80 °C / 8 Torr).

Überraschenderweise kann im öligen Rohprodukt vor der Destillation Benzylpentamethylcyclopentadien **21** nachgewiesen werden. Die Bildung des Nebenproduktes **21** läßt sich durch Reaktion von  $Cp^*K$  mit Benzyljodid **22** erklären (Abb. 1.12).



**Abb. 1.12:** Synthese von  $Cp^*Ga$  **1** durch Umsetzung von „GaI“ mit  $Cp^*K$  in Toluol.

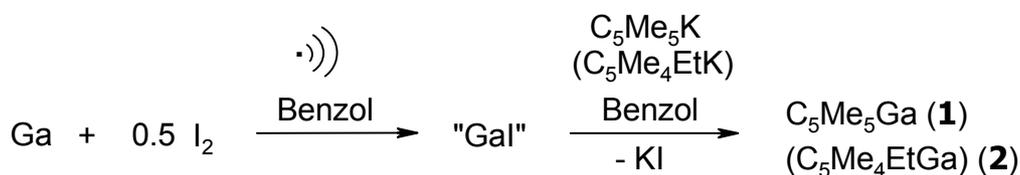
In einem unabhängigen Experiment konnte gezeigt werden, daß Benzyljodid **22** entsteht (2 % Ausbeute), wenn eine Reaktionsmischung von Iod und Toluol in Gegenwart von elementarem Gallium mit Ultraschall behandelt wird (Abb. 1.13).



**Abb. 1.13:** Bildung von Benzyljodid aus  $I_2$  und Toluol in Gegenwart von Gallium-Metall.

Offenbar findet unter diesen Bedingungen eine Iodierung des Toluols in Benzyl-Stellung statt. Die Tatsache, daß die Bildung des Benzyljodids nur in Gegenwart von Gallium-Metall beobachtet werden kann, zeigt, daß es sich bei der vorgestellten Nebenreaktion nicht um eine „normale“ radikalische Seitenkettenreaktion handeln kann. Dem in der Reaktion gebildeten „GaI“ muß also eine Bedeutung bei der beobachteten Nebenreaktion zukommen. Eine Kern-Iodierung des Toluols wird nicht beobachtet. Das bedeutet, daß die gelb-grüne Verbindung keine reine „GaI“-Spezies darstellen kann, da die Menge des  $I_2$  durch die Nebenreaktion mit dem Lösungsmittel verringert worden ist.

Um die Ausbeute der beschriebenen Umsetzung an „GaI“ zu erhöhen, muß die Darstellung in einem Medium erfolgen, das unter Ultraschall-Bedingungen nicht iodiert werden kann. Deshalb wurde als Solvens Benzol für die Herstellung des „GaI“ gewählt. Die Zugabe einer stöchiometrischen Menge an  $C_5Me_5K$  bzw.  $C_5Me_4EtK$  bei Raumtemperatur führt zur Bildung von **1** bzw. **2** (Abb. 1.14).



**Abb. 1.14:** Umsetzung von in Benzol hergestelltem „GaI“ mit  $C_5Me_5K$  bzw.  $C_5Me_4EtK$ .

Die Verbindungen lassen sich nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels unzersetzt destillieren und in einer Ausbeute von 60 % isolieren. **1** und **2** werden dabei als gelbe, luftempfindliche Flüssigkeiten erhalten, die bei Lagerung (4 °C) fest werden. Im Vergleich

zur in Toluol ausgeführten Reaktion entspricht die Erhöhung der Ausbeute (8 %) dem Ausbleiben der Nebenreaktion. Die analytischen Daten für **1** ( $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{71}Ga$ -NMR, MS) stimmen gut mit den von Schnöckel und Mitarbeitern berichteten Daten überein. Die Synthese von Verbindung **2**, die auch durch die Umsetzung von metastabilen „GaBr“-Lösungen mit  $Mg(C_5Me_4Et)_2$  in Toluol/ $nBu_2O$  (7:1) gelang, wurde bereits in der Dissertation von C. Doriat aus dem Arbeitskreis Schnöckel beschrieben;<sup>[7]</sup> eine vollständige Charakterisierung wurde jedoch nicht gegeben; die dort diskutierten NMR-Signale entsprechen aber den für **2** erhaltenen Resonanzen (s. Abb. 1.15). So werden im

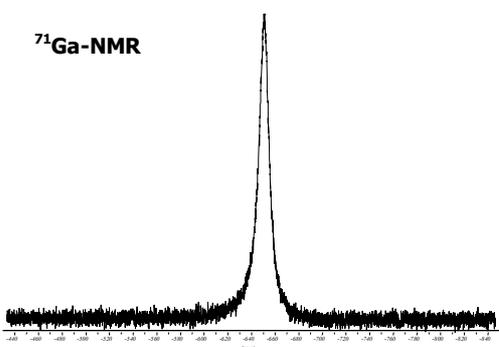
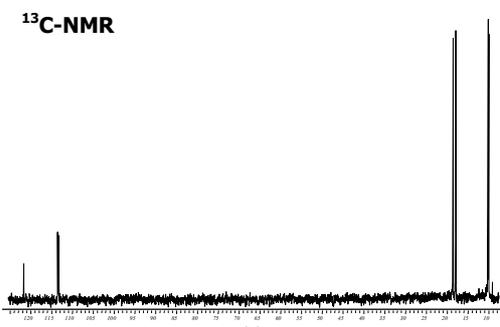
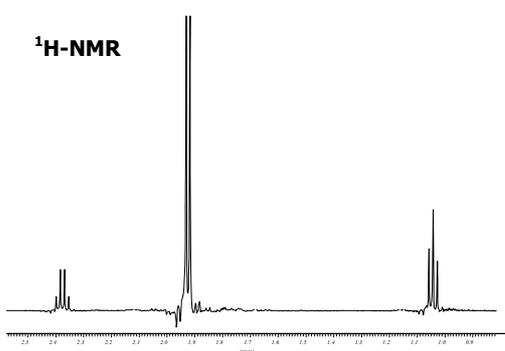


Abb. 1.15: NMR-Spektren von **2**.

$^1H$ -NMR-Spektrum vier Signale beobachtet. Das Triplet ( $\delta = 1.04$  ( $^3J_{H-H} = 7.5$  Hz)) und das Quartett ( $\delta = 2.38$  ( $^3J_{H-H} = 7.5$  Hz)) repräsentieren den Ethyl-Substituenten des  $C_5Me_4Et$ -Systems. Die verbleibenden zwei Signale ( $\delta = 1.92$  und  $1.93$  ppm) werden durch die jeweils chemisch und magnetisch äquivalenten Methyl-Gruppen des  $C_5Me_4Et$ -Rings verursacht. Damit in Übereinstimmung können im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **2** vier Signale für die aliphatischen Kohlenstoffatome beobachtet werden ( $\delta = 9.7$  ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ),  $9.9$  ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ),  $17.6$  ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ),  $18.3$  ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ )) und drei für die Ringkohlenstoff-Atome ( $\delta = 113.0$  und  $113.2$  ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ),  $121.4$  ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ -Ethyl-C)). Im  $^{71}Ga$ -NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei  $-650.7$  ppm detektiert. Die Hochfeld-Lage dieses Signals ist typisch für stark abgeschirmte Gallium-Kerne und stimmt gut mit denen anderer  $\eta^5$ -gebundener  $Cp^xGa$ -Systeme überein.<sup>[2,21]</sup> Im Vergleich zu  $Cp^*Ga$  **1** ( $\omega_{1/2} = 700$  Hz)<sup>[2]</sup> besitzt das  $^{71}Ga$ -NMR-Signal von **2** eine wesentlich größere Halbwertsbreite ( $\omega_{1/2} = 1.7$  kHz). Sie kann

durch die weniger symmetrische Umgebung des Gallium-Atoms, bedingt durch den Cp'-Ring, erklärt werden. Aufgrund seiner thermischen Stabilität kann **2** mit Standard EI-MS-Techniken untersucht werden. Das Molekülion kann bei 218 amu mit dem korrekten Isotopen-Muster beobachtet werden; die Fragmentierung ist durch den Verlust des Gallium-Atoms und der weiteren Fragmentierung des verbleibenden  $C_5Me_4Et$ -Restes charakterisiert.

### Abschlußbetrachtung

Ausgehend von „GaI“ **8** lassen sich die Pentaalkylcyclopentadienylgallium(I)-Verbindungen  $Me_5C_5Ga$  **1** und  $C_5Me_4EtGa$  **2** in hohen Ausbeuten darstellen. Anhand der Folgereaktion von Verbindung **8** mit Cp\*K konnte gezeigt werden, daß bei der Ultraschallsynthese von **8** in Toluol als Nebenprodukt Benzyljodid **22** entsteht. So konnte im Rohproduktgemisch neben  $Me_5C_5Ga$  **1** auch Benzylpentamethylcyclopentadien **21** nachgewiesen werden. Die Bildung des Benzyljodids kann durch Reaktion des  $I_2$  mit dem Lösungsmittel erklärt werden. Unter Ultraschall-Bedingungen erfolgt (nur in Anwesenheit von elementarem Gallium) eine Iodierung des Toluols in Benzyl-Stellung. Dies konnte durch ein unabhängiges Experiment bestätigt werden. Durch die Nebenreaktion des Iods mit dem Lösungsmittel kann es sich bei dem eingesetzten Galliumiodid nicht um reines „GaI“ handeln. Erfolgt die „GaI“-Synthese dagegen in Benzol, kann die beschriebene Nebenreaktion vermieden werden. Durch den Wechsel des Lösungsmittels kann die Ausbeute der Reaktion um 8 % gesteigert werden, und die Umsetzung des so erhaltenen Gallium(I)iodids mit  $Me_5C_5K$  bzw.  $C_5Me_4EtK$  führt in 60%iger Ausbeute zur Synthese von **1** bzw. **2**. Die Erhöhung der Ausbeute läßt sich durch die Vermeidung der Nebenreaktion erklären.

Im Vergleich zu den bereits vorgestellten Synthesevarianten (s. Bisheriger Kenntnisstand) bietet die hier vorgestellte Methode einen einfachen einstufigen Zugang zu pentaalkylierten Cyclopentadienylgallium(I)-Verbindungen. Dabei ist der apparative und zeitliche Aufwand vergleichsweise gering. Dies ist im Hinblick auf das Synthesepotential derartiger Verbindungen (s. u. a. Kapitel 2 und 3) von Interesse.

## Experimenteller Teil

### Allgemein

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt; die verwendeten Glasgeräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Das Gallium-Metall wurde von der CHEMETAL GmbH bezogen (Reinheit: 99.99 %).  $C_5Me_5K$ <sup>[22]</sup> und  $C_5Me_4EtK$ <sup>[23]</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. Alle anderen verwendeten Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

### Instrumentelle Analytik

#### Kernresonanzspektren:

<b><math>^1H</math>-NMR:</b>	Bruker Avance DRX 500 (500.1 MHz) interne Referenz: Resonanz undeuterierter Solvens-Anteile Routine $^1H$ -NMR: JOEL (60.0 MHz)
<b><math>^{13}C</math>-NMR:</b>	Bruker Avance DRX 500 (125.7 MHz) interne Referenz: Resonanz des Solvens
<b><math>^{71}Ga</math>-NMR:</b>	Bruker Avance DRX 500 (152.5 MHz) externe Referenz: $[Ga(H_2O)_6]^+$

Meßtemperatur (sofern nicht anders vermerkt): 300 K. Heterokernspektren sind, wenn nicht anders angegeben, protonenbreitband-entkoppelt gemessen. Alle Angaben erfolgen als  $\delta$ -Werte in ppm.

#### IR-Spektroskopie:

Bruker Vektor 22; die Proben wurden als Preßling (KBr) vermessen.

#### Elementaranalysen:

Perkin-Elmer Elementaranalysator; Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

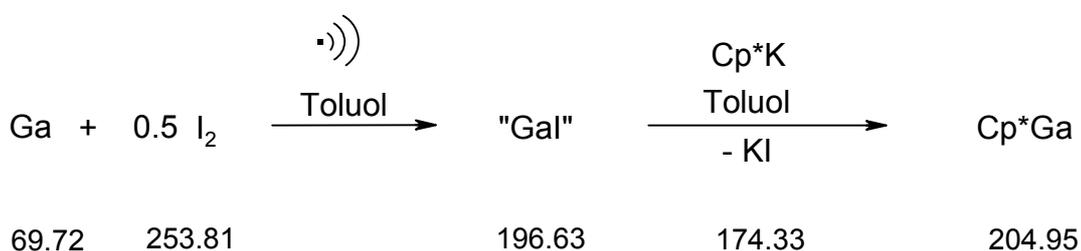
### Massenspektren:

VG Autospec: 70 eV EI, 200  $\mu$ A Emission; es werden nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung des Fragments. Die Werte in Klammern zeigen die relative Intensität des Signals (in Prozent [%]); normiert auf den Basispeak [100%]) an.

### Ultraschallreaktionen:

Die Ultraschall-Experimente wurden in einem Bandelin Sonorex Super 10 P Ultraschallbad durchgeführt. Das Gerät (35 kHz Arbeitsfrequenz; 2 x 320 W Dauerspitzenleistung) wurde mit 50 %iger Leistung betrieben; für die durchgeführten Reaktionen wurde eine Badtemperatur von 50 °C gewählt.

### Darstellung von $Cp^*Ga$ (**1**) in Toluol



Eine Reaktionsmischung aus 2.00 g (28 mmol) Gallium-Partikeln (Durchmesser: 1 mm) und 3.64 g (14 mmol)  $I_2$  in 40 ml Toluol wird für 12 h bei 50 °C im Ultraschallbad behandelt. Zu dem resultierenden gelb-grünen „GaI“ wird eine äquimolare Menge  $Cp^*K$  (5.00 g, 28 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit verfärbt sich die Toluol-Lösung gelb, wobei sich ein schwach grauer Niederschlag bildet. Nach der Filtration und der Extraktion des grauen Niederschlags mit 20 ml Toluol wird das Lösungsmittel der vereinigten gelben Lösungen entfernt. Das Rohproduktgemisch enthält Benzylpentamethylcyclopentadien (0.43 g, 2 mmol) sowie  $Cp^*Ga$  **1**. Das verbleibende gelbe Öl wird im Vakuum (8 Torr) bei 80 °C destilliert. Man erhält 3.06 g  $Cp^*Ga$  (15 mmol; 52 %).

Analytische Daten für Cp\*Ga **1**:

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.92$  (s, 15 H, Cp\* Methyl).

$^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 10.1$  (Cp\* Methyl), 113.5 (Cp\* Ring).

$^{71}Ga$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -648.0$  ( $\omega_{1/2} = 700$  Hz).

MS (EI, 70 eV) [m/z (rel. Int.)]: 204 [ $M^+$  (56)], 136 [Cp\*H<sup>+</sup> (10)], 135 [Cp\*<sup>+</sup> (11)], 121, [Cp\*<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub> (19)], 119 [Cp\*<sup>+</sup> - Me - H (30)], 105 [Cp\*<sup>+</sup> - 2 Me (32)], 69 [Ga<sup>+</sup> (65)].

Die analytischen Daten für Benzylpentamethylcyclopentadien stimmen mit den in der Literatur berichteten Daten<sup>[24]</sup> überein:

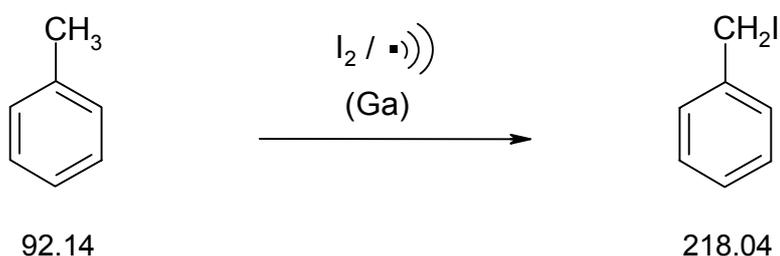
$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.98$  (s, 3H,  $C_6H_5CH_2(C_5Me_5)$ ), 1.55 (s, 6 H,  $C_6H_5CH_2(C_5Me_5)$ ), 1.75 (s, 6 H,  $C_6H_5CH_2(C_5Me_5)$ ), 2.64 (s, 2 H,  $C_6H_5CH_2(C_5Me_5)$ ), 7.03 (m, 5 H,  $C_6H_5CH_2(C_5Me_5)$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 10.5, 10.9, 22.0, 41.7, 57.1, 126.1, 127.5, 128.9, 134.9, 138.9, 139.5$ .

MS (EI, 70 eV) [m/z (rel. Int.)]: 226 [ $M^+$  (53)], 203 [Cp\*<sup>+</sup> (100)], 121 [Cp\*<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub> (41)], 119 [Cp\*<sup>+</sup> - Me - H (31)], 105 [Cp\*<sup>+</sup> - 2 Me (24)], 69 [Ga<sup>+</sup> (9)].

<b>C,H-Analyse:</b>	(C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> )	ber.:	C: 90.20 %	H: 9.80 %
		gef.:	C: 90.57 %	H: 9.43 %

### Isolierung von $C_6H_5CH_2I$ (22)





mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit verfärbt sich die Benzol-Lösung gelb, wobei sich ein schwach grauer Niederschlag bildet. Nach der Filtration und der Extraktion des grauen Niederschlags mit 20 ml Benzol wird das Lösungsmittel der vereinigten gelben Lösungen entfernt. Das verbleibende gelbe Öl wird im Vakuum (8 Torr) bei 80 °C destilliert. Man erhält die entsprechende Cyclopentadienylgallium(I)-Verbindung ( $C_5Me_5Ga$ : 3.53 g, 17 mmol;  $C_5Me_4EtGa$ : 3.72 g 17 mmol) in 60%iger Ausbeute.

Analytische Daten für  $C_5Me_4EtGa$  **2**:

**$^1H$ -NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.04$  (t,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 3 H,  $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ), 1.92 and 1.93 (s, 12 H,  $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ), 2.38 (q,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 2 H,  $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ).

**$^{13}C$ -NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 9.7$  ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ), 9.9 ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ), 17.6 ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ), 18.3 ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ), 113.0 and 113.2 ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ ), 121.4 ( $(CH_3CH_2)Me_4C_5$ -Ethyl-C).

**$^{71}Ga$ -NMR** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -650.7$  ( $\omega_{1/2} = 1.7$  kHz).

**MS** (EI, 70 eV) [m/z (rel. Int.)]: 218 [ $M^+$  (45)], 203 [ $M^+ - Me$  (26)], 150 [ $C_5Me_4EtH^+$  (50)], 135 [ $C_5Me_4Et^+ - CH_2$  (100)], 119 [ $C_5Me_4Et^+ - 2 Me$  (62)], 105 [ $C_5Me_4Et^+ - 2 Me - CH_2$  (43)], 91 [ $C_5Me_4Et^+ - 2 Me - 2 CH_2$  (53)], 69 [ $Ga^+$  (65)].

**C,H-Analyse:** ( $C_{11}H_{17}Ga$ ) ber.: C: 60.34 % H: 7.83 %  
gef.: C: 60.57 % H: 7.91 %

## Literatur und Anmerkungen

[\*] Die in dieser Arbeit präsentierten Kugel-Stab-Modelle wurden unter Verwendung der Programme ResView (Version 2.22) und Pov-Ray for Windows (Version 3.1) erstellt. Das Programm ResView diente zur Erstellung von Pov-Script Dateien, aus denen dann mit Hilfe des Programms Pov-Ray for Windows die abgebildeten Kugel-Stab-Modelle erzeugt wurden. Die Modelle sollen die Atomkonnectivitäten innerhalb der abgebildeten Moleküle verdeutlichen. Die einzelnen Atomradien

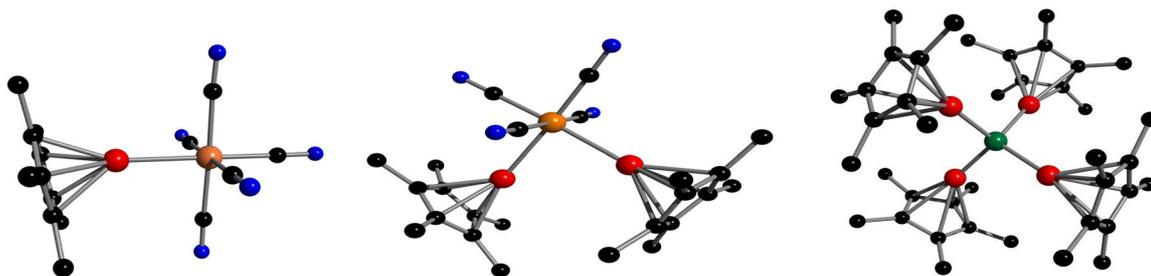
entsprechen dabei nicht den für die jeweiligen Elemente bekannten Radien. Das gleiche gilt dementsprechend für die Radienverhältnisse von verschiedenen Elementen. Die den einzelnen Atomen zugeordneten Farben befinden sich im Anhang.

- [1] Übersichtsartikel zu Organometall-Verbindungen der einwertigen Gruppe-13-Elemente: a) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; b) R. Murugavel, V. Chandrasekhar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1289; c) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 285.
- [2] D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 37.
- [3] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammeler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305.
- [4] M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 35.
- [5] A. Schnepf, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **2000**, 7.
- [6] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376.
- [7] C. Doriat, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1998**, 87.
- [8] a) D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894; b) A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 172.
- [9] O. T. Beachley Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faigri Jr., J. C. Fettingner, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346.
- [10] A. Togni, R. L. Halterman, *Metallocenes: Synthesis Reactivity Applications*, Vol. 1, Wiley Weinheim, **1998**, 34.
- [11] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter Berlin, **1995**, 1100.
- [12] D. Loos, K. Eichkorn, J. Magull, R. Ahlrichs, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1582.
- [13] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763.
- [14] A. Schnepf, C. Doriat, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, 2111.
- [15] M. C. Kuchta, J. B. Bonanno, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10914.
- [16] G. Linti, W. Köstler, H. Piotrowski, A. Rodig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2331.
- [17] W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758.
- [18] G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.

- [19] Von den Verbindungen  $[Ga_{10}R^*_6]^-$  **18** und  $[Ga_{13}R^*_6]^-$  **19** mit  $R^* = Si(CMe_3)_3$  konnten von den Autoren nur vorläufige Strukturen erhalten werden. Aus diesem Grund sind für **18** und **19** in Abbildung 1.10 keine ORTEP-Darstellungen mit dargestellt: M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, *20*, 860.
- [20] G. Linti, G. Li, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 82.
- [21] M. Bühl, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 782.
- [22] P. Jutzi, F. X. Kohl, *Organometallic Synthesis*, 3. Aufl., Elsevier Amsterdam, **1986**, 489.
- [23] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 1.
- [24] R. G. Finke, S. R. Keenan, D. A. Schiraldi, *Organometallics* **1986**, *5*, 598.
- [25] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **1974**, C520.

## Kapitel 2

### Cp\*Ga als Ligand in der Übergangsmetallchemie

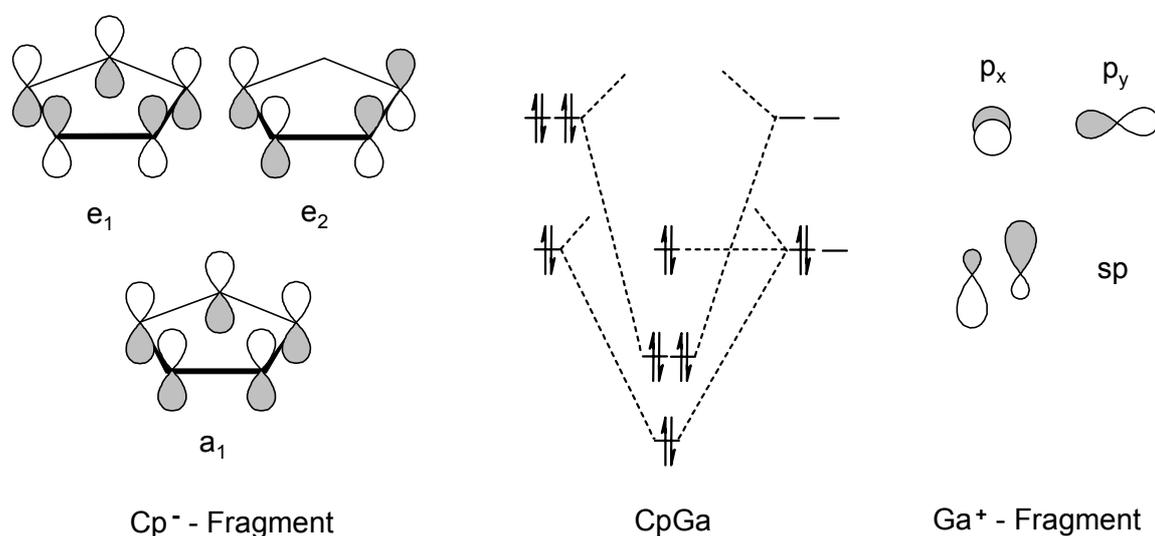


#### Einleitung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Donor-Charakter des nichtbindenden Elektronenpaares von Cp\*Ga **1**. Im folgenden werden systematische Untersuchungen bezüglich der Donor-Aktivität und des sterischen Anspruchs des Cp\*Ga vorgestellt. Das erste Unterkapitel beschäftigt sich mit der Synthese von einkernigen Übergangsmetall-Komplexen mit terminalem Cp\*Ga-Liganden und stellt im Hinblick auf den sterischen Anspruch des Systems die Frage, wieviele Cp\*Ga-Einheiten sich in *cis*-Stellung an ein Übergangselement fixieren lassen. Im Mittelpunkt stehen dort Komplexe der Elemente Chrom, Molybdän und Nickel. Dabei erweisen sich CO-Substituenten als gute Sonden für die Klassifizierung der Donorstärke des Cp\*Ga-Liganden. Wie sich weiterhin zeigt, stellt der aus den Festkörperstrukturen ermittelte Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstand ein empfindliches Maß für die elektronische Situation der Cp\*Ga-Einheit von Übergangselement-Verbindungen dar. Mit seiner Hilfe läßt sich abschätzen, wie stark das  $\sigma$ -Donor- bzw.  $\pi$ -Akzeptorverhalten von **1** innerhalb der vorgestellten Komplexe ausgeprägt ist. Im zweiten Teil des Kapitels wird auf die Synthese einer zweikernigen Chromverbindung mit verbrückenden Cp\*Ga-Liganden eingegangen; die Natur der zentralen Cr-Cr-Wechselwirkung wird mit Hilfe einer DFT- und NBO-Analyse aufgeklärt.

## Bisheriger Kenntnisstand

Aufgrund des am Gruppe-13-Element (EI) lokalisierten Elektronenpaares von REI(I)-Spezies können derartige Verbindungen als Donoren fungieren. Anhand eines MO-Schemas kann gezeigt werden, daß dies auch für monomere  $\eta^5$ -CpEI-Moleküle gilt; das am EI(I)-Zentrum lokalisierte Elektronenpaar besitzt nichtbindenden Charakter. Um dies zu verstehen, stellt man sich das CpEI-Molekül formal aus einem Cp<sup>-</sup>-Anion und einem sp-hybridisierten EI<sup>+</sup>-Kation aufgebaut vor. Abbildung 2.1 illustriert die Bindungsverhältnisse für CpGa anhand eines Orbitalschemas.



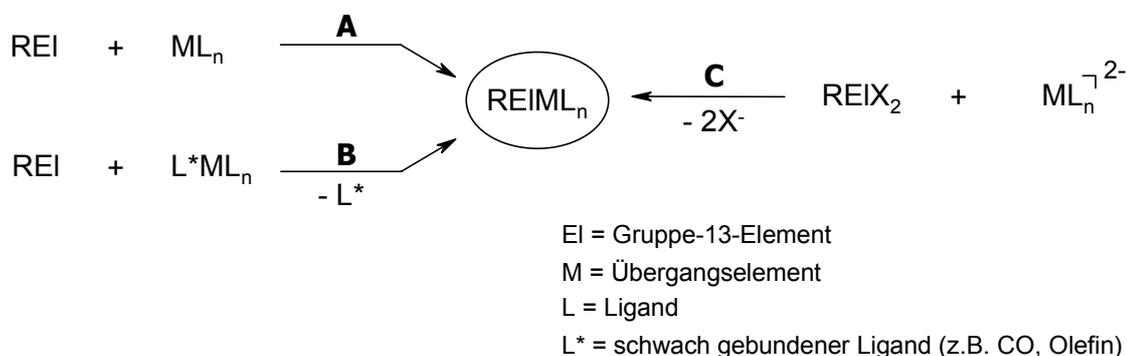
**Abb. 2.1:** Ausschnitt aus dem MO-Schema von CpGa.

Durch die Kombination des sp-Hybrids mit den gleichphasigen p-Orbitalen des Cp-Liganden kommt es zur Ausbildung einer  $\sigma$ -artigen Bindungssituation; die entsprechende Kombination der am Gallium verbleibenden p-Orbitale mit den e<sub>1</sub>- bzw. e<sub>2</sub>-Orbitalen des Cp-Systems führt zu einer  $\pi$ -Wechselwirkung. Das am Gallium lokalisierte freie Elektronenpaar kann in dieser Näherung als HOMO verstanden werden.

Mit Hilfe des „lone-pairs“ können REI(I)- und Cp- bzw. Cp\*EI(I)-Spezies Verbindungen des Typs (REI)<sub>x</sub>ML<sub>n</sub> (EI = Gruppe-13-Element, M = Übergangselement, L = Ligand) bilden.

Synthesestrategien:

Für die Darstellung von einkernigen Übergangsmetall-Komplexen mit REI-Liganden haben sich gemäß Abbildung 2.2 folgende drei Strategien als aussichtsreich erwiesen.



**Abb. 2.2:** Synthesestrategien für Komplexe mit REI-Liganden.

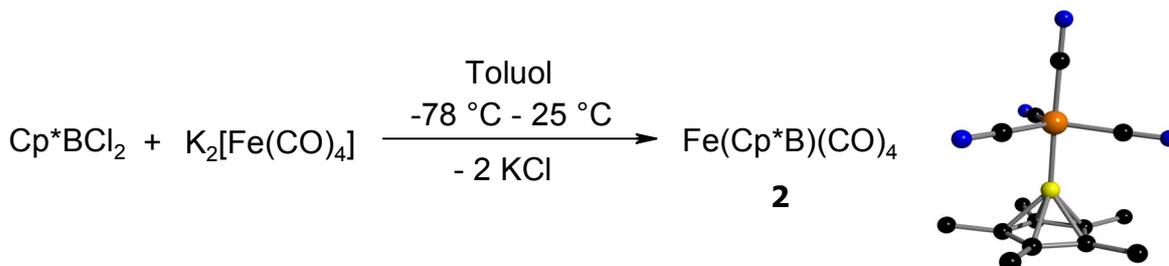
Die Synthesevariante **A** beschreibt die Addukt-Bildung zwischen einer REI(I)-Spezies und einer elektronisch ungesättigten  $\text{ML}_n$ -Verbindung. Da diese Strategie in Kapitel 3 Verwendung findet, soll an dieser Stelle noch nicht näher auf sie eingegangen werden. In Weg **B** führt die Verdrängung eines schwach gebundenen Liganden  $\text{L}^*$  durch REI(I) zur Synthese von Komplexen mit REI-Liganden. Mit Carbonyl- und Olefin-Komplexen stehen hier geeignete Vorläuferverbindungen zur Verfügung. In Route **C** wird die Umsetzung von  $\text{REIX}_2$ -Spezies mit anionischen Systemen wie z. B. Carbonylmetallaten vorgestellt. Da der Rest R sehr unterschiedlich gewählt werden kann, lassen sich auf diese Weise verschiedenartig substituierte Komplexe des Typs  $\text{REIML}_n$  darstellen. Als nachteilig erweist sich die Tatsache, daß z. B. stabile Carbonylmetallate nur sehr begrenzt zugänglich sind und diese Variante deshalb auf wenige Übergangselemente beschränkt ist. Außerdem ist diese Strategie zur Darstellung höher substituierter Systeme  $(\text{REI})_x\text{ML}_n$  ( $x > 1$ ) ungeeignet.

Übergangsmetall-Komplexe mit REI-Liganden (EI = Gruppe-13-Element):

Bor-Chemie:

Der einzige Übergangsmetall-Komplex mit einer formalen terminalen Organoborylen-Einheit (RB) wurde von Cowley *et al.* 1998 vorgestellt.<sup>[1]</sup> Die Verbindung ist durch die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{BCl}_2$  mit dem Carbonylferrat  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  zugänglich. In der Struktur

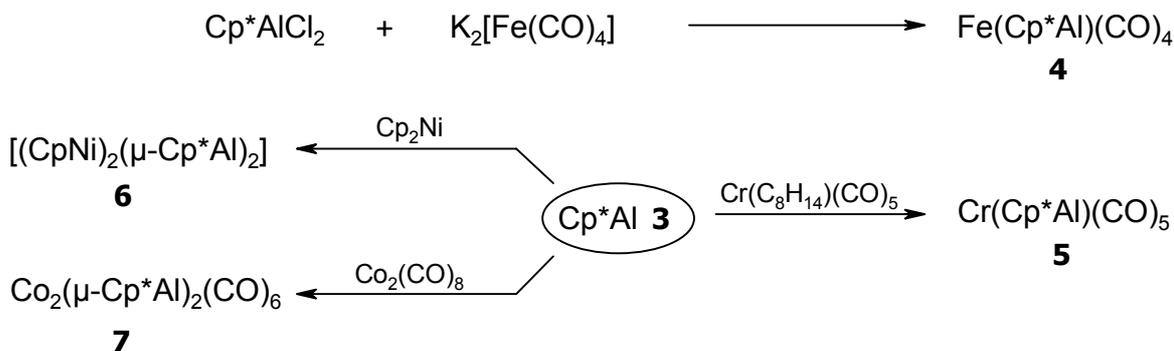
von  $\text{Fe}(\text{Cp}^*\text{B})(\text{CO})_4$  **2** im Festkörper liegt ein  $\eta^5$ -gebundener Cp\*-Ring vor. Der  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-B-Fe}$  Vektor ist mit  $178.6^\circ$  nahezu linear; die äquatorialen CO-Substituenten sind leicht in Richtung des Bor-Atoms geneigt. Abbildung 2.3 zeigt die Synthese von **2** sowie ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur der Verbindung im Festkörper.



**Abb. 2.3:** Synthese und Struktur im Kristall von  $\text{Fe}(\text{Cp}^*\text{B})(\text{CO})_4$  **2**.

#### Aluminium-Chemie:

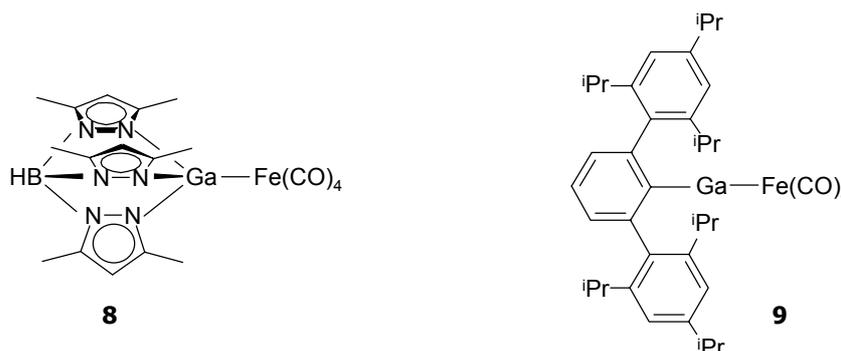
Die Chemie einwertiger Organoaluminium-Spezies wird durch  $\text{Cp}^*\text{Al}$  **3** dominiert. So berichteten Fischer *et al.* 1997 über die Synthese und Struktur von  $\text{Fe}(\text{Cp}^*\text{Al})(\text{CO})_4$  **4**.<sup>[2]</sup> Die Verbindung konnte durch die Metallat-Strategie (Weg **C** in Abb. 2.2) erhalten werden. Nachdem  $\text{Cp}^*\text{Al}$  sowohl von Schnöckel<sup>[3]</sup> als auch von Roesky<sup>[4]</sup> synthetisiert worden ist, wurden in den folgenden Jahren mehrere Arbeiten publiziert, die das Ligandenpotential von **3** verdeutlichen. In diesem Zusammenhang ist die Synthese von  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Al})(\text{CO})_5$  **5**<sup>[5]</sup> zu nennen. Neben diesem Komplex mit terminaler  $\text{Cp}^*\text{Al}$ -Einheit sind aber auch Verbindungen bekannt geworden, in denen  $\text{Cp}^*\text{Al}$  als verbrückender Zweielektronen-Ligand fungiert. So gelang Schnöckel *et al.* die Darstellung der Verbindungen  $[(\text{CpNi})_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Al})_2]$  **6**<sup>[6]</sup> und  $\text{Co}(\mu\text{-Cp}^*\text{Al})_2(\text{CO})_6$  **7**.<sup>[7]</sup> Abbildung 2.4 gibt einen Überblick über die genannten Synthesen von Komplexen mit  $\text{Cp}^*\text{Al}$ -Einheit.



**Abb. 2.4:** Synthesevarianten für Komplexe mit  $\text{Cp}^*\text{Al}$ -Liganden.

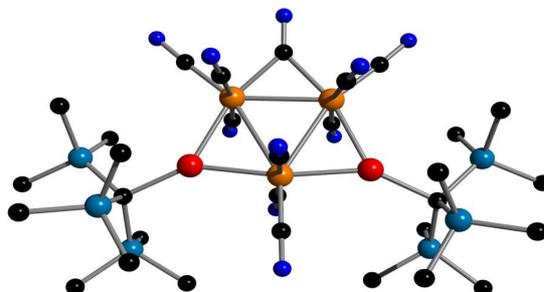
Gallium-Chemie:

Auf der Seite der einwertigen Gallium-Organyle R<sub>3</sub>Ga(I) ließen sich neben Komplexen mit Basen-stabilisierten R'Ga-Liganden (R' = H, Cl, Me, Et)<sup>[8]</sup> auch Basen-freie Verbindungen isolieren. In diesen Bereich gehören auch die Komplexe HB(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>GaFe(CO)<sub>4</sub> **8**<sup>[9]</sup> (pz = Pyrazolyl-Ring) und (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Is<sub>2</sub>)GaFe(CO)<sub>4</sub> **9**<sup>[10]</sup>; sie sind in Abbildung 2.5 gezeigt.



**Abb. 2.5:** Die Komplexe HB(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>GaFe(CO)<sub>4</sub> **8** und (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Is<sub>2</sub>)GaFe(CO)<sub>4</sub> **9**.

Über die Natur der Fe-Ga-Bindung in **9** ist in der Literatur kontrovers diskutiert worden;<sup>[11]</sup> theoretische Betrachtungen zeigen, daß eine Formulierung als Dreifachbindung nicht haltbar ist.<sup>[12]</sup> Von weiterem Interesse für die hier vorgestellten Arbeiten sind die Komplexe Mn<sub>2</sub>[μ-GaC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> **10**,<sup>[13]</sup> Fe<sub>3</sub>[μ-GaC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> **11**,<sup>[13]</sup> (CpNi)<sub>2</sub>[μ-GaC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **12**<sup>[14]</sup> und Ni[GaC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> **13**<sup>[15]</sup> von Uhl und Mitarbeitern sowie der Phospholyllgallium-Komplex (1,3-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>H<sub>3</sub>C<sub>4</sub>P)GaCr(CO)<sub>5</sub> **14**<sup>[16]</sup> aus dem Arbeitskreis Schnöckel. Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur von Verbindung **11** im Kristall.

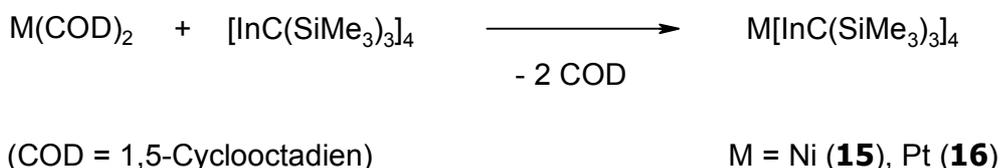


**Abb. 2.6:** Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur von **11** im Kristall.

Auf die Chemie der entsprechenden Cp\*Ga-Komplexe soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, da sie gesondert im nächsten Abschnitt erläutert wird.

*Indium-Chemie:*

Auch im Bereich der Indium-Chemie konnte die Synthesestrategie **B** erfolgreich angewendet werden. Durch die Substitution der schwach gebundenen Liganden in Übergangsmetall-Carbonyl- und Olefin-Komplexen lassen sich die entsprechenden Systeme mit RIn-Liganden darstellen. Die Synthese und Struktur von Cp\*In-Systemen soll gesondert in Kapitel 5 beschrieben werden. Aus dem Arbeitskreis Uhl wurde über die Darstellung der homoleptischen Komplexe M[InC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (M = Ni **15**,<sup>[17]</sup> Pt **16**<sup>[18]</sup>) durch Umsetzung von [InC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> mit M(COD)<sub>2</sub> berichtet (Abb. 2.7).



**Abb. 2.7:** Darstellung der Komplexe **15** und **16**.

Auch die zweikernigen Komplexe Mn<sub>2</sub>[μ-InC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> **17**,<sup>[19]</sup> Fe<sub>2</sub>[μ-InC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **18**,<sup>[20]</sup> Co<sub>2</sub>[μ-InC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> **19**,<sup>[21]</sup> Co<sub>2</sub>[μ-InC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](CO)<sub>7</sub> **20**<sup>[21]</sup> und Fe<sub>3</sub>[μ-InC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> **21**<sup>[22]</sup> konnten nach Strategie B erhalten werden. Daneben sind noch die Indium-Verbindungen HB(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>InFe(CO)<sub>4</sub> **22**,<sup>[23]</sup> HB(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>InW(CO)<sub>5</sub> **23**<sup>[23]</sup> (pz = Pyrazolyl-Ring), sowie 2,6-Trip-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>InMn(CO)<sub>2</sub>Cp **24**<sup>[24]</sup> (Trip = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>) aus den Arbeitsgruppen Rheingold und Power zu nennen.

*Komplexe mit Cp\*Ga-Liganden:*

Im Rahmen einer Dissertation<sup>[29]</sup> sowie einer dieser Arbeit vorausgegangenen Diplomarbeit<sup>[26]</sup> wurde die Chemie von Cp\*Ga **1** bereits untersucht. Verbindung **1** ist isoelektronisch mit dem Cp\*Sn<sup>+</sup>-Kation, dessen Tetrafluoroborat-Salz **25** bereits 1979 von Jutzi *et al.* dargestellt wurde.<sup>[27]</sup> Beide Verbindungen lassen sich als Spezies beschreiben, in denen das „lone-pair“ des Ga<sup>I</sup> bzw. Sn<sup>II</sup> und die sechs π-Elektronen des Liganden am Zentralatom eine Oktettkonfiguration schaffen. Gemäß den Wade'schen Regeln stellen beide Verbindungen formal nido-Cluster dar. Abbildung 2.8 stellt die beiden genannten Systeme einander gegenüber.

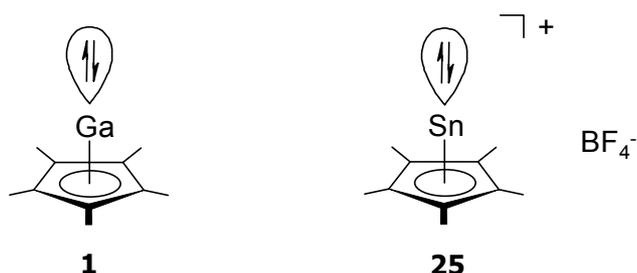


Abb. 2.8: Strukturen von Cp\*Ga **1** und Cp\*Sn<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> **25**.

Die für das freie Elektronenpaar des Cp\*Ga **1** aufgeführten Befunde legen nucleophile Eigenschaften der Verbindung nahe. Quantenchemische Rechnungen für die nicht methylierte Verbindung CpGa zeigen, daß der s-Anteil dieses Orbitals groß ist; das „lone-pair“ ist daher raumerfüllend und eher kugelsymmetrisch (Abb. 2.9).<sup>[28]</sup>

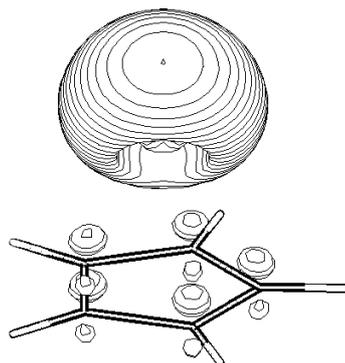
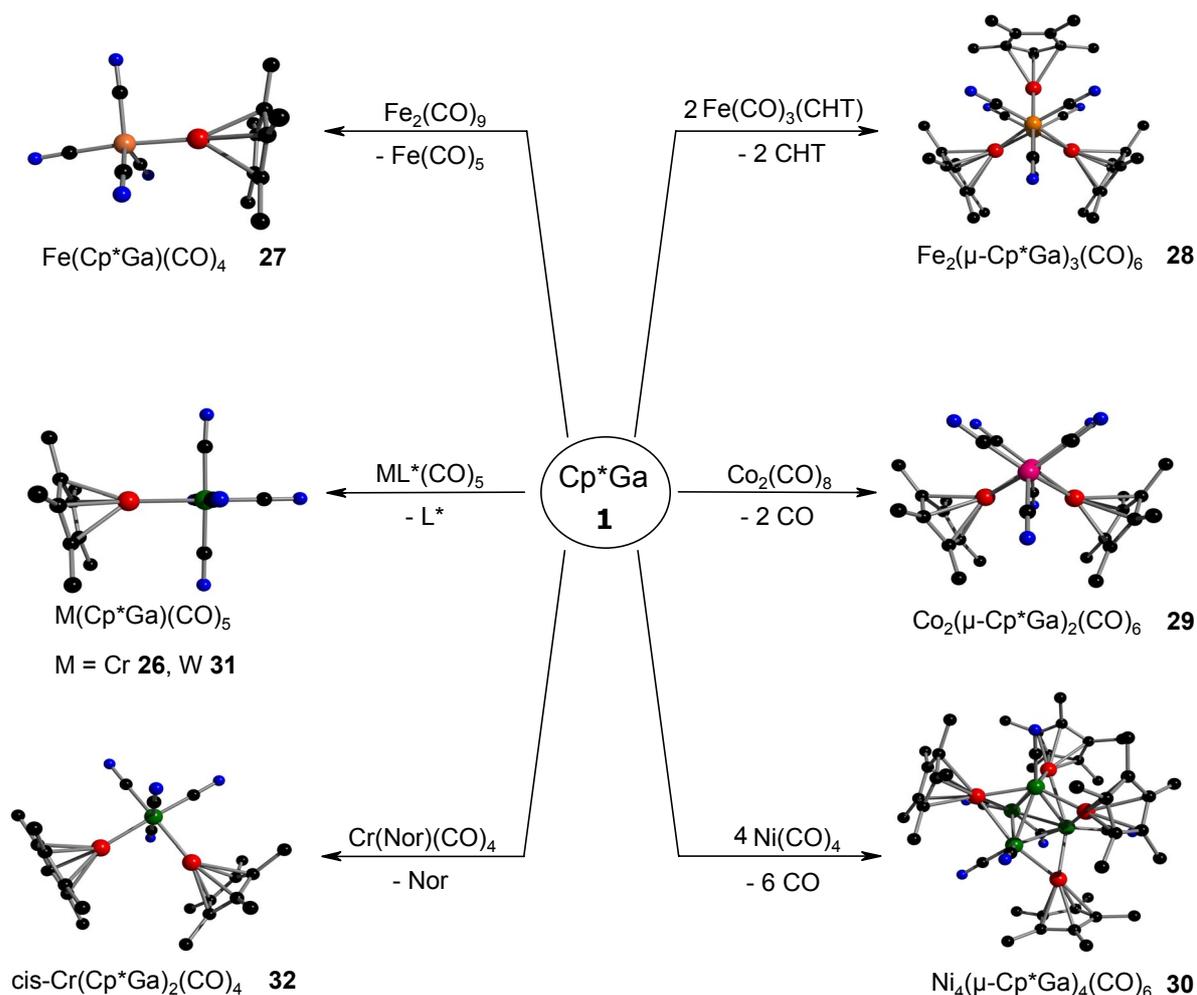


Abb. 2.9: HOMO von CpGa.<sup>[25]</sup>

Der Donor-Charakter konnte für die Synthese neuartiger Übergangsmetallkomplexe ausgenutzt werden. Als Synthesekonzept wurde die Verdrängung schwach gebundener Liganden (CO, Olefine) verwendet. (Weg **B** in Abb. 2.2). Im Rahmen seiner Dissertation zeigte Reumann, daß die Umsetzung von **1** mit Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub> (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> = *cis*-Cycloocten), Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, Fe(CO)<sub>3</sub>CHT (CHT = Cycloheptatrien), Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> und Ni(CO)<sub>4</sub> zu den Komplexen Cr(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **26**, Fe(Cp\*Ga)(CO)<sub>4</sub> **27**, Fe<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **28**, Co<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> **29** und Ni<sub>4</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>4</sub>(CO)<sub>6</sub> **30** führt.<sup>[25,29]</sup> In einer Diplomarbeit konnten auf diesem Wege des weiteren die Verbindungen W(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **31** und *cis*-Cr(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **32** dargestellt werden.<sup>[26]</sup> In Abbildung 2.10 sind die genannten Synthesen sowie Kugel-Stab-Modelle<sup>[\*]</sup> der erwähnten Verbindungen zur besseren Übersicht noch einmal gezeigt.

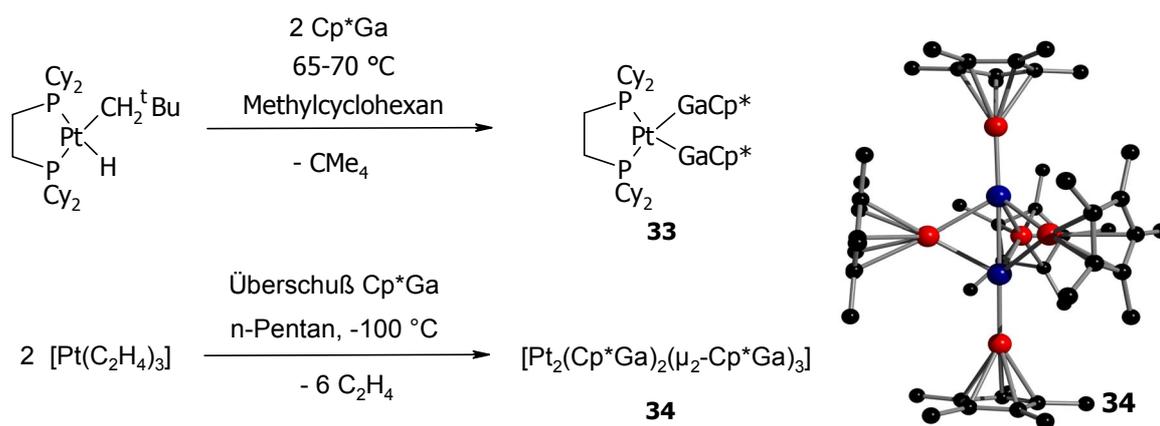


**Abb. 2.10:** Synthesen von Komplexen mit terminaler und verbrückender Cp\*Ga-Einheit.

Cp\*Ga kann also sowohl terminale (**26**, **27**, **31**, **32**) als auch verbrückende Positionen (**28** - **30**) einnehmen. In allen Verbindung bleibt die  $\eta^5$ -Bindung innerhalb der Cp\*Ga-Einheit erhalten; nur für  $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **28** wird aufgrund sterischer Gegebenheiten eine  $\eta^3/\eta^1$ -Bindung beobachtet. Mit Hilfe von Röntgenstruktur- sowie IR-Daten konnte Cp\*Ga als System klassifiziert werden, das als terminaler Ligand in seinen Donor-Eigenschaften Triorganophosphanen ähnelt. Der sterische Anspruch des Cp\*Ga-Fragments kann in Analogie zu Phosphan-Komplexen über den von Tolman definierten Kegelwinkel  $\theta$  erfaßt werden.<sup>[30]</sup> Für mononukleare Verbindungen ergibt sich für  $\theta$  ein Wert von  $112^\circ$ .

Erst kürzlich berichteten Fischer *et al.* über die Synthese der Platin-Verbindungen  $[(\text{dcpe})\text{Pt}(\text{Cp}^*\text{Ga})_2]$  **33**<sup>[31]</sup> und  $[\text{Pt}_2(\text{Cp}^*\text{Ga})_2(\mu\text{Cp}^*\text{Ga})_3]$  **34**.<sup>[32]</sup> Komplex **33** ist durch

Reaktion von  $[(dcpe)Pt(H)(CH_2^tBu)]$  mit **1** zugänglich; die Bildung des dinuklearen Systems **34** erfolgt mit Hilfe einer Platin-Verbindung mit labil gebundenen Liganden ( $Pt(C_2H_4)_3$ ). Sie stellt den ersten Komplex dar, indem Cp\*Ga sowohl terminale als auch verbrückende Positionen einnimmt. Abbildung 2.11 zeigt die Reaktionsgleichungen für die Synthesen von **33** und **34** sowie ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der zuletzt genannten Verbindung.



**Abb. 2.11:** Darstellung von **33** und **34** sowie Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> von  $[Pt_2(Cp^*Ga)_2(\mu-Cp^*Ga)_3]$  **34**.

## Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Einkernige Übergangsmetallkomplexe mit terminalen Cp\*Ga-Liganden

Der sterische Anspruch eines Liganden kann durch den von Tolman für Phosphane definierten Kegelwinkel  $\theta$  zum Ausdruck gebracht werden.<sup>[30]</sup> In Bezug auf diese räumliche Ausdehnung stellt sich die prinzipielle Frage, wie viele Cp\*Ga-Liganden sich in terminaler Position *cis*-ständig an ein Übergangsmetallzentrum fixieren lassen. Im folgenden Abschnitt soll dieser Fragestellung nachgegangen werden. Er stellt neuartige Komplexe der Elemente Molybdän und Nickel mit Cp\*Ga als Ligand vor. Das Hauptaugenmerk soll hierbei neben dem sterischen Anspruch auf der elektronischen Situation des Cp\*Ga innerhalb der vorgestellten Systeme liegen.

### Mo(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub>

Die Verbindung Cr(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **26** kann durch Umsetzung von Cp\*Ga mit dem Metallpentacarbonyl-Überträger Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub> (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> = *cis*-Cycloocten) erhalten werden.<sup>[25,29]</sup> Da derartige Cycloocten-Komplexe für die höheren Homologen Molybdän und Wolfram unbekannt sind, soll für die Darstellung der entsprechenden M(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub>-Komplexe (M = Mo, W) auf andere M(L)(CO)<sub>5</sub>-Verbindungen zurückgegriffen werden. In einer dieser Arbeit vorausgegangenen Diplomarbeit konnte gezeigt werden, daß sich die Verbindung W(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **31** mit Hilfe des THF-Adduktes W(THF)(CO)<sub>5</sub> synthetisieren läßt.<sup>[26]</sup> Die Verwendung des homologen Molybdän-Adduktes Mo(THF)(CO)<sub>5</sub> führt nur in schlechten Ausbeuten zur Bildung von Mo(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **35**.<sup>[26]</sup> Allerdings gelingt die Synthese von Verbindung **35** durch Reaktion des Monoacetonitril-Komplexes Mo(CH<sub>3</sub>CN)(CO)<sub>5</sub> mit Cp\*Ga in 65 % Ausbeute (Abb. 2.12).

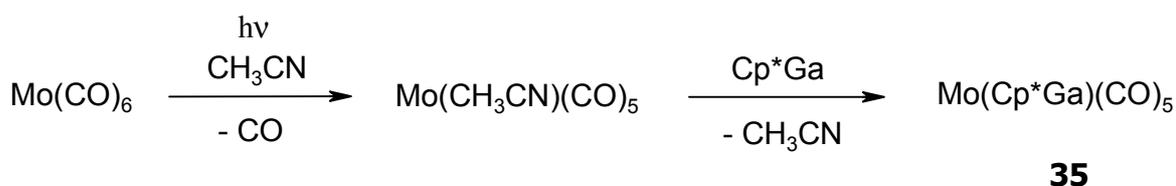


Abb. 2.12: Synthese von Mo(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **35**.

Wird eine Lösung der photochemisch dargestellten Verbindung Mo(CH<sub>3</sub>CN)(CO)<sub>5</sub> mit einer äquimolaren Menge Cp\*Ga in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt, so wird der CH<sub>3</sub>CN-Ligand glatt durch Cp\*Ga substituiert, und es bildet sich der Komplex Mo(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **35**. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum verbleibt ein gelber, luftempfindlicher Feststoff. Verbindung **35** schmilzt unter Zersetzung bei 152 °C und ist in aprotischen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Durch eine Röntgenstrukturanalyse an aus Toluol erhaltenen Kristallen (Kristallisation bei -30 °C) kann ein Datensatz erhalten werden, mit dessen Hilfe die Bestimmung der Atomkonnectivitäten in **35** möglich ist. Dieser Datensatz bestätigt, daß die Cp\*Ga-Einheit an das Mo(CO)<sub>5</sub>-Fragment koordiniert. Die Struktur von **35** im Kristall gleicht damit der der homologen Cr-Verbindung Cr(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **26** (s. Bisheriger Kenntnisstand).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für **35** kann ein Singulett bei 1.61 ppm beobachtet werden. Entsprechend zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die Kohlenstoffatome des Cp\*-Rings (8.9 ppm (Cp\*-Methyl), 114.9 ppm (Cp\*-Ring)) und zusätzlich zwei Signale für

die fünf Carbonyl-Kohlenstoffatome (196.5 ppm (CO<sub>äq</sub>), 198.6 ppm (CO<sub>ax</sub>)). Im IR-Spektrum von Verbindung **35** kann man vier Absorptionen im Carbonyl-Bereich (2065, 1986, 1923, 1897 cm<sup>-1</sup>) erkennen, wie man sie für ein Molekül mit lokaler C<sub>4v</sub>-Symmetrie erwartet. Die verbotene B<sub>1</sub>-Mode bei 1986 cm<sup>-1</sup> kann aufgrund der Symmetrierniedrigung durch den Cp\*-Ring (C<sub>5</sub>-Symmetrie) beobachtet werden. Ohne an dieser Stelle eine Berechnung von Kraftkonstanten durchführen zu wollen, soll eine Abschätzung der Donorstärke des Cp\*Ga-Liganden anhand der IR-Carbonylbanden vorgenommen werden. Dabei zeigt sich, daß die Lage dieser IR-Streckschwingungen denen von Phosphan-Komplexen des Typs Mo(PR<sub>3</sub>)(CO)<sub>5</sub> gleicht (Tab. 2.1).

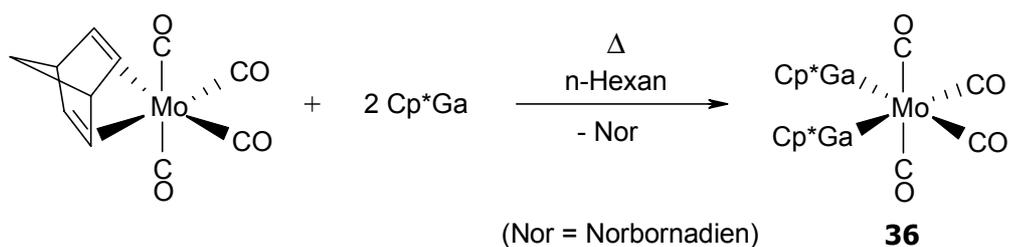
Ligand L	A <sub>1</sub> -Mode (äq)	B <sub>1</sub> -Mode	A <sub>1</sub> -Mode (ax)	E-Mode
PMe <sub>3</sub> <sup>[33]</sup>	2069	1978	1950	1942
PEt <sub>3</sub> <sup>[33]</sup>	2067	1978	1946	1942
PPh <sub>3</sub> <sup>[33]</sup>	2072	1986	1949	1949
Cp*Ga	2065	1986	1923	1897

**Tab. 2.1:** Carbonyl-Banden [cm<sup>-1</sup>] in Komplexen des Typs Mo(L)(CO)<sub>5</sub>.

Im EI-Massenspektrum von Mo(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> kann der Molekülionenpeak (m/z = 442) in geringer Intensität beobachtet werden. Der sukzessive Verlust aller fünf CO-Liganden führt zu einem Mo(Cp\*Ga)<sup>+</sup>-Fragmentation (m/z = 302).

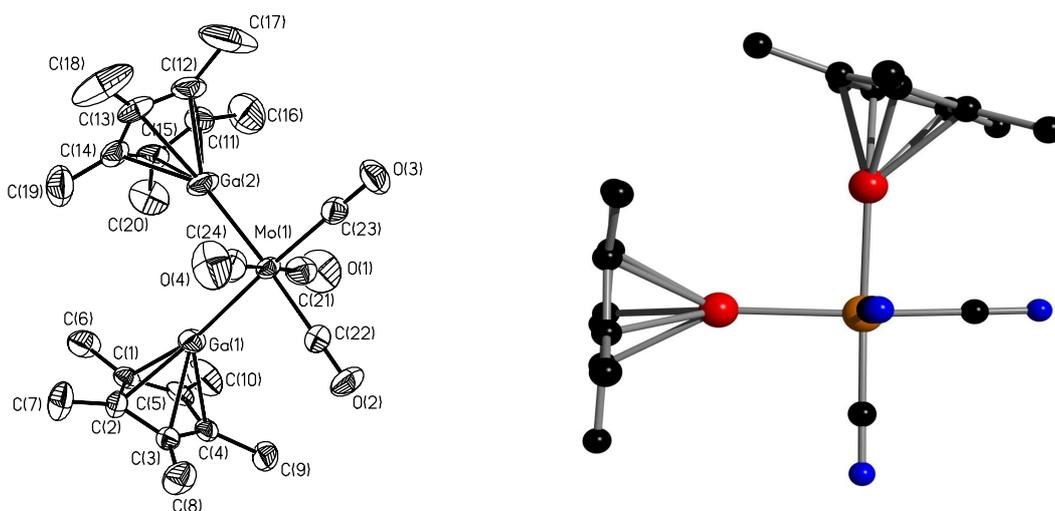
#### **cis-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>**

Für die Synthese von zweifach Cp\*Ga-substituierten Übergangsmetall-Verbindungen sollten M(L)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>-Komplexe mit zwei labil gebundenen Liganden in Frage kommen. In der Tat führt die Umsetzung von Mo(nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)(CO)<sub>4</sub> (nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> = Norbornadien) mit zwei Äquivalenten Cp\*Ga in siedendem n-Hexan zur Verdrängung des Diens. Dabei bildet sich der Komplex *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **36** in 81 % Ausbeute. Verbindung **36** kann nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum als gelber Feststoff isoliert werden (Abb. 2.13).



**Abb. 2.13:** Synthese von *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub> **36**.

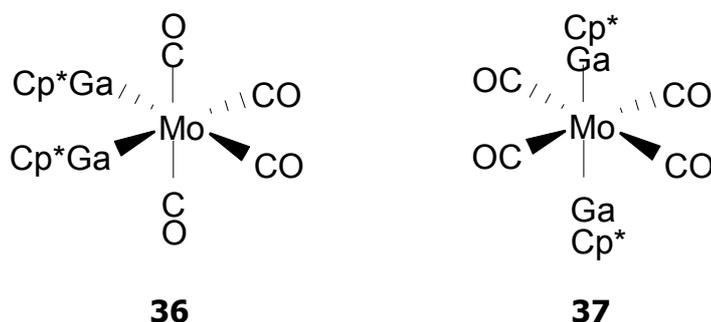
Der Komplex schmilzt unter Zersetzung bei 190 °C und ist in aprotischen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Durch Kristallisation aus Toluol erhält man gelbe, luftempfindliche Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Abbildung 2.14 zeigt die Struktur von *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **36** im Kristall sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel.



**Abb. 2.14:** ORTEP-Darstellung und Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur von *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **36** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-Mo(1) 2.5536(14); Ga(2)-Mo(1) 2.5373(11); Ga(1)-C(1) 2.257(4); Ga(1)-C(2) 2.244(4); Ga(1)-C(3) 2.282(4); Ga(1)-C(4) 2.302(4); Ga(1)-C(5) 2.298(4); Ga(2)-C(11) 2.253(8); Ga(2)-C(12) 2.268(7); Ga(2)-C(13) 2.276(6); Ga(2)-C(14) 2.286(7); Ga(2)-C(15) 2.314(11); Mo(1)-C(21) 2.037(6); Mo(1)-C(22) 1.972(4); Mo(1)-C(23) 1.977(5); Mo(1)-C(24) 2.046(6); O(1)-C(21) 1.144(6); O(2)-C(22) 1.158(5); O(3)-C(23) 1.153(5); O(4)-C(24) 1.152(6); Cp\*(1)<sub>Zentroid</sub>-Ga(1) 1.928(6); Cp\*(2)<sub>Zentroid</sub>-Ga(2) 1.932(6); Cp\*(1)<sub>Zentroid</sub>-Ga(1)-

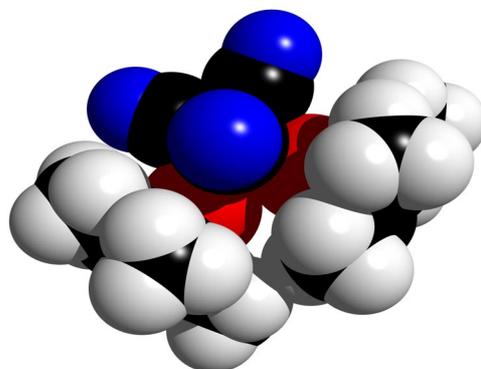
Mo(1) 160.8(6); Cp\*(2)<sub>Zentroid</sub>-Ga(2)-Mo(1) 172.2(6); Ga(1)-Mo(1)-Ga(2) 90.34(4).

In der Struktur von **36** befinden sich zwei Cp\*Ga-Einheiten in *cis*-Stellung zum Molybdän-Zentrum; die Ga-Mo-Bindungslängen betragen 2.5536(14) Å und 2.5373(11) Å. Sie liegen damit in der gleichen Größenordnung wie beim einzig bislang durch eine Röntgenstruktur charakterisierten Komplex mit einer Gallium-Molybdän-Bindung ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )(CO)<sub>3</sub>Mo-GaI<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (2.582(2) Å).<sup>[34]</sup> Der Ga-Mo-Ga-Winkel beträgt 90°; die Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstände betragen 1.928(6) Å bzw. 1.932(6) Å und sind damit um 8% im Vergleich zum freien Cp\*Ga (Festkörper,<sup>[35]</sup> Gasphase<sup>[36]</sup>) verkürzt. Innerhalb der Cp\*Ga-Fragmente bleibt die  $\eta^5$ -Bindung erhalten. So sind die Abstände des Galliumatoms zu den jeweiligen Cp\*-Ringkohlenstoffatomen untereinander sehr ähnlich (gemittelte Abstände: 2.227(4) Å bzw. 2.279(4) Å). Für die Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Mo-Winkel (160.8°/172.2°) werden dagegen starke Abweichungen von der linearen Ausrichtung (180°) beobachtet; diese Verzerrungen sind notwendig, um die *cis*-Orientierung der beiden Cp\*Ga-Liganden ( $\theta = 107^\circ$ ) an einem oktaedrisch koordinierten Metallzentrum zu ermöglichen. So beträgt der kürzeste C-C-Abstand zwischen den Methyl-Kohlenstoffatomen C(10) und C(20) von benachbarten Cp\*-Ringen 3.96 Å; innerhalb der Fehlergrenzen entspricht dies dem doppelten van der Waals-Radius einer Methylgruppe<sup>[37]</sup> (4.00 Å). Die Bildung des sterisch begünstigten Komplexes *trans*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **37** (s. Abb. 2.15) kann bei der Synthese von *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> nicht beobachtet werden.



**Abb. 2.15:** Schematische Strukturen von *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **36** und *trans*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **37**.

Als Grund könnte das Fehlen von zum Cp\*Ga *trans*-ständigen CO-Liganden aufgeführt werden. Abbildung 2.16 verdeutlicht die sterischen Wechselwirkungen in *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> anhand eines Kalottenmodells.



**Abb. 2.16:** Kalottenmodell von *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **36**.

Innerhalb der Mo(CO)<sub>4</sub>-Einheit des Moleküls sind die Abstände des Molybdän-Atoms zu den Kohlenstoff-Atomen der axialen CO-Liganden größer (2.042(6) Å, gemittelt) als die entsprechenden Abstände zu den äquatorialen CO-Substituenten (1.975(5) Å, gemittelt); dies kann auf die Rückbindung Ga→Mo→CO in die zum Cp\*Ga *trans*-ständigen CO-Systeme zurückgeführt werden. Das in Verbindung **36** gefundene Bindungslängenmuster steht im Einklang mit den strukturellen Parametern der verwandten Phosphankomplexe vom Typ *cis*-Mo(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>. Zur besseren Übersicht sind die genannten Mo-C(CO)-Abstände in Tabelle 2.2 einander gegenübergestellt; zusätzlich enthält die Tabelle die Mo-C(CO)-Abstände von Mo(CO)<sub>6</sub>.

Ligand L	Mo-C(CO) <sub>ax</sub> (gemittelt)	Mo-C(CO) <sub>äq</sub> (gemittelt)	Mo(CO) <sub>6</sub>
PPhCl(NH <sup>i</sup> Pr) <sup>[38]</sup>	2.039	2.006	2.08(4) <sup>[43]</sup>
PMe <sub>3</sub> <sup>[39]</sup>	2.032	1.971	
PMe <sub>2</sub> Ph <sup>[40]</sup>	2.016	1.982	
PEt <sub>3</sub> <sup>[39]</sup>	2.032	1.977	
P <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> <sup>[39]</sup>	1.99	1.96	
PMePh <sub>2</sub> <sup>[40]</sup>	2.027	1.978	
PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> NHTol-4) <sup>[41]</sup>	2.013	1.986	
PPh <sub>3</sub> <sup>[40]</sup>	2.041	1.973	
PCy <sub>3</sub> <sup>[42]</sup>	2.015	1.969	
Cp*Ga	2.042	1.975	

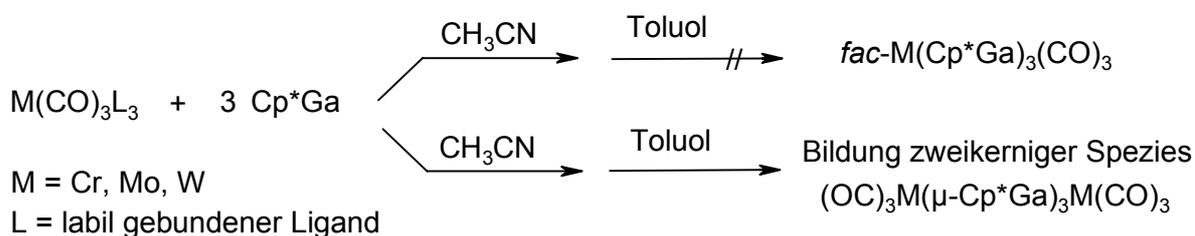
**Tab. 2.2:** Mo-C(CO) Abstände [Å] in *cis*-Mo(L)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>-Komplexen.

Phosphane R<sub>3</sub>P gelten als gute σ-Donoren und schlechte π-Akzeptoren.<sup>[44]</sup> Die in Tabelle 2.2 aufgeführten Strukturdaten zeigen, daß **1** in seinen Donoreigenschaften am ehesten mit PPh<sub>3</sub> zu vergleichen ist. So sind die beobachteten Abstände Mo-C(CO)<sub>ax</sub> bzw. Mo-C(CO)<sub>äq</sub> für die Komplexe *cis*-Mo(L)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (L = Cp\*Ga, PPh<sub>3</sub>) innerhalb der Fehlergrenzen der Messung identisch.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann für den Komplex **36** ein Singulett bei 1.81 ppm für die Methylprotonen der zwei Cp\*-Ringe beobachtet werden. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzen für die Kohlenstoffatome der Cp\*-Ringe (9.4 ppm (Cp\*-Methyl), 114.6 ppm (Cp\*-Ring)) und zusätzlich zwei Signale für die vier Carbonyl-Kohlenstoffatome (211.3 ppm/216.1 ppm (CO<sub>ax/äq</sub>)). Im IR-Spektrum der Verbindung kann man vier Absorptionsbanden im Carbonyl-Bereich (2009, 1910, 1904, 1872 cm<sup>-1</sup>) erkennen, wie man sie für ein Molekül mit lokaler C<sub>2v</sub>-Symmetrie erwartet.

### DFT-Strukturberechnung von *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>

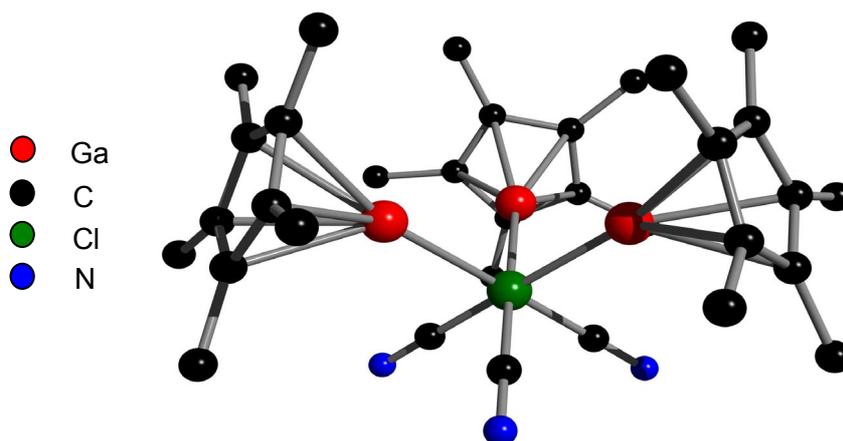
In einer dieser Arbeit vorausgegangenen Diplomarbeit konnte gezeigt werden, daß die Umsetzung von Verbindungen *fac*-M(CO)<sub>3</sub>L<sub>3</sub> (M = Cr, Mo, W; L = labil gebundener Ligand) mit drei Äquivalenten Cp\*Ga nicht zur Darstellung von dreifach substituierten Systemen *fac*-M(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> führt.<sup>[26]</sup> Stattdessen kommt es zur Bildung von zweikernigen Verbindungen (CO)<sub>3</sub>M(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> auf die im Kapitel 2.2 näher eingegangen werden soll. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.17 verdeutlicht.



**Abb. 2.17:** Syntheseversuch von *fac*-M(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> (M = Cr, Mo, W).

Um zu klären, ob die Bildung der *fac*-M(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>-Spezies aufgrund der sterischen Wechselwirkung der drei facial angeordneten Cp\*Ga-Liganden ungünstig ist, wurde die Struktur für die Chrom-Verbindung *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> **38** mit Hilfe einer DFT-Rechnung (B3LYP/LANL2DZ-Basissatz) berechnet.<sup>[45]</sup> Im Chrom-Komplex sollten aufgrund der im

Vergleich zur Ga-Mo- bzw. Ga-W-Bindung kürzeren Ga-Cr-Bindung die sterischen Wechselwirkungen am größten sein. Abbildung 2.18 zeigt ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel der für die Verbindung berechneten Molekülstruktur. Sie wurde unter der Annahme einer lokalen C<sub>3</sub>-Symmetrie optimiert.



**Abb. 2.18:** Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der für *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> **38** durch eine DFT-Rechnung bestimmten Molekülstruktur; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga-Cr 2.4246; Ga-C(1) 2.3908; Ga-C(2) 2.3983; Ga-C(3) 2.3769; Ga-C(4) 2.3546; Ga-C(4) 2.3625; C(1)-C(6) 1.5105; C(2)-C(7) 1.5100; C(3)-C(8) 1.5099; C(4)-C(9) 1.5102; C(5)-C(10) 1.5104; Cr-C(31) 1.8239; C(31)-O(1) 1.1939; Cp\*(1)<sub>Zentroid</sub>-Ga 2.034; Ga-Cr-Ga 93.03; Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Cr 163.7.

Die grundlegenden strukturellen Parameter von Verbindung **38** gleichen denen der Komplexe Cr(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **26** und *cis*-Cr(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **32**. Zum Vergleich sind sie in Tabelle 2.3 einander gegenübergestellt.

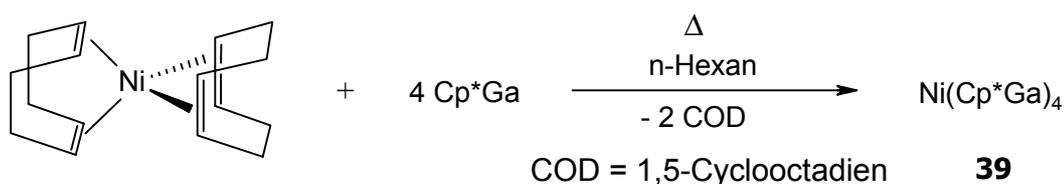
	Cr(Cp*Ga)(CO) <sub>5</sub> <b>26</b>	<i>cis</i> -Cr(Cp*Ga) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> <b>32</b>	<i>fac</i> -Cr(Cp*Ga) <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> <b>38</b>
d(Ga-Cr)	2.4046(7)	2.3952(13) 2.2812(13)	2.4246
d(C-O)	äq: 1.143(5) ax: 1.146(4)	äq: 1.167(6) ax: 1.186(6)	1.1989
Cp* <sub>Zentroid</sub> -Ga	1.910(4)	1.913(4)	2.034
θ	112.0	111.0	108.3
Cp* <sub>Zentroid</sub> -Ga-Cr	167.5	160.0/171.9	163.7

**Tab. 2.3:** Ausgewählte Strukturparameter [Å /°] der Verbindungen **26**, **32** und **38**.

Der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstand in **38** ist am größten. Dies zeigt, daß der Elektronen-Transfer von jedem einzelnen der Cp\*Ga-Liganden hier am geringsten ist. Trotzdem wird in **38** die ausgeprägteste Rückbindung (Cr→CO) beobachtet (s. d(C-O)). Um diesen Effekt zu erklären, muß man auch die zum Cp\*Ga *cis*-ständigen CO-Liganden in den einzelnen Komplexen berücksichtigen. Die vom Cp\*Ga zum Chromzentrum transferierte Elektronendichte wird vornehmlich von den *trans*-ständigen CO-Systemen aufgenommen. Strukturelle Untersuchungen an den Komplexen **26** und **32** zeigen allerdings, daß in diesem Zusammenhang auch den *cis*-CO-Liganden eine Bedeutung zukommt. Da derartige Carbonyle in **38** fehlen, wird die Elektronendichte vom Chrom ausschließlich in *trans*-CO-Systeme transferiert. Dies kommt dann in der vergleichsweise langen (C-O)-Bindung zum Ausdruck. Die sterische Wechselwirkung der Cp\*Ga-Liganden in *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> **38** ist mit der in *cis*-Cr(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **32** vergleichbar, was in den ähnlichen Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Cr-Winkeln (**38**: 163.7°; **32**: 165.9°(Ø)) zum Ausdruck kommt. Allerdings konnte die Existenz eines derartigen Komplexes experimentell nicht nachgewiesen werden. Offenbar ist die Bildung der zweikernigen Spezies (CO)<sub>3</sub>M(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub>, in der die sterische Wechselwirkung zwischen den drei Cp\*Ga-Systemen aufgrund ihrer verbrückenden Ligandpositionen vermindert ist, gegenüber der von **38** begünstigt (s. Kap. 2.2).

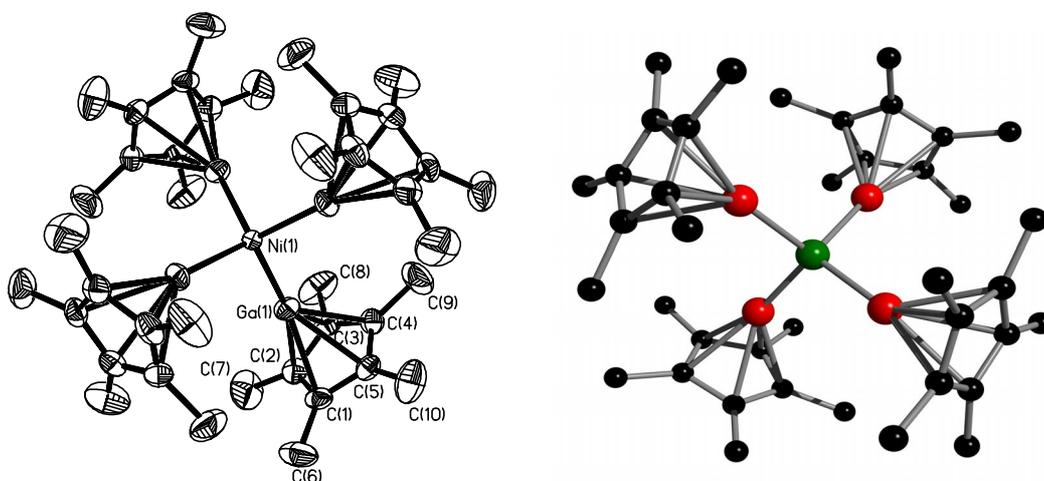
### Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub>

Wie die weiter oben beschriebenen Ergebnisse nahelegen, sollte die Synthese eines oktaedrisch koordinierten Metallzentrums mit vier Cp\*Ga-Liganden ungünstig sein. Vor diesem Hintergrund könnten tetraedrisch koordinierte Übergangsmetall-Komplexe mit schwach gebundenen Liganden geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese eines derartigen Systems darstellen. Wird entsprechend Abbildung 2.19 Ni(COD)<sub>2</sub> (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit Cp\*Ga im Verhältnis 1:4 in siedendem n-Hexan umgesetzt, dann färbt sich die anfangs orangefarbene Lösung rot-braun. Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und anschließendes Umkristallisieren aus Toluol kann der Komplex Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> **39** in guten Ausbeuten (70 %) isoliert werden.



**Abb. 2.19:** Synthese von Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> **39**.

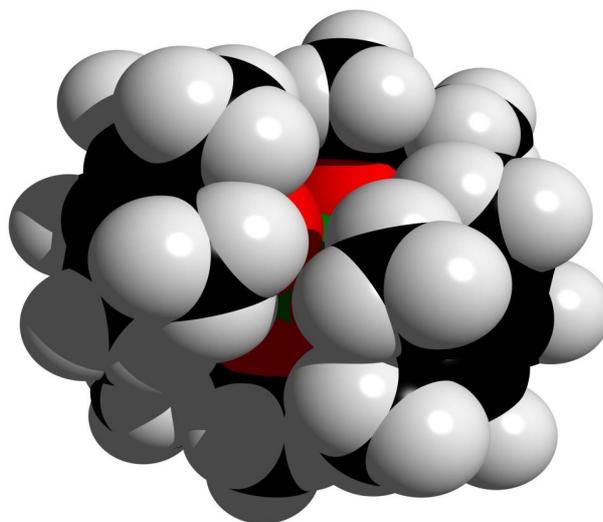
Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> kristallisiert in orangen Oktaedern, die sich in aprotischen aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol und Benzol gut lösen. Der Komplex kann ohne Zersetzung mehrere Tage an der Luft gelagert werden. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung unter Zersetzung bei 192 °C. Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch langsames Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung von **39** in Toluol erhalten werden. Eine ORTEP-Darstellung und ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der ermittelten Struktur im Festkörper ist in Abbildung 2.20 wiedergegeben. Zusätzlich enthält die Abbildung eine Zusammenstellung wichtiger Bindungslängen und -winkel.



**Abb. 2.20:** ORTEP-Darstellung und Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur von Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> **39** im Festkörper; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-Ni(1) 2.2188(5); Ga(1)-Ga(1') 3.623(5); Ga(1)-C(1) 2.334(4); Ga(1)-C(2) 2.329(4); Ga(1)-C(3) 2.331(4); Ga(1)-C(4) 2.346(4); Ga(1)-C(5) 2.351(4); Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga 2.003(4); Ga-Ni(1)-Ga 109.46(15); Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Ni 164.70(10).

Der Komplex **39** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe I-4 bei der eine vierzählige Drehspiegelachse durch das zentrale Nickelatom verläuft. Die asymmetrische Einheit wird demnach durch eine Ni-GaCp\*-Gruppe gebildet und der Ga-Ni-Ga-Winkel entspricht dem Tetraederwinkel von 109.5°. Die Ga-Ni-Bindungslänge beträgt 2.2188(5) Å. Dieser Wert

liegt in der gleichen Größenordnung wie im einzig bislang bekannten Komplex  $\text{Ni}[\text{GaC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$  (2.170 Å),<sup>[15]</sup> in dem eine GaR-Einheit terminal an ein Nickelatom koordiniert. Zum Vergleich: Die Ni-Ga-Abstände der Verbindung  $\text{Ni}_4(\text{Cp}^*\text{Ga})_4(\text{CO})_4$ ,<sup>[25,29]</sup> in der Cp\*Ga ausschließlich verbrückende Positionen einnimmt, liegen im Bereich von 2.2933(11) bis 2.8321 (13) Å. Der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstand in Verbindung **39** beträgt 2.003(4) Å und ist damit um 4 % kürzer als der entsprechende Wert für Cp\*Ga im Festkörper<sup>[35]</sup> bzw. in der Gasphase.<sup>[36]</sup> Die Cp\*-Ringe sind annähernd symmetrisch  $\eta^5$  an die Galliumatome gebunden. Für den Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Ni-Winkel (164.7°) wird eine Abweichung von 180° beobachtet. Der kürzeste Cp\*(Methyl)-Cp\*(Methyl)-Abstand zwischen unterschiedlichen Cp\*-Systemen beträgt 4.127 Å und ist somit größer als die Summe der van der Waals-Radien zweier Methylgruppen<sup>[37]</sup> (4.0 Å). Deshalb können intramolekulare sterische Wechselwirkungen zwischen den Cp\*-Ringen nicht der Grund für die erwähnte Abwinkelung sein. Abbildung 2.21 verdeutlicht dies anhand eines Kalottenmodells.



**Abb. 2.21:** Kalottenmodell von  $\text{Ni}(\text{Cp}^*\text{Ga})_4$  **39**.

Die NMR-spektroskopischen Daten weisen auf ein dynamisches Verhalten und auf eine symmetrische Struktur von Verbindung **39** in Lösung hin. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein scharfes Singulett bei 1.94 ppm für alle Cp\*-Methyl-Gruppen. In Übereinstimmung mit diesem Befund wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur ein Cp\*-System beobachtet (10.1 ppm (Cp\*-Methyl) und 112.9 ppm (Cp\*-Ring)). Im IR-Spektrum können die für das Cp\*-Ringsystem typischen Banden detektiert werden. Das EI-Massenspektrum von Verbindung **39** zeigt kein Signal für das Molekül- bzw. für Nickel-enthaltende Fragmentationen. Auch

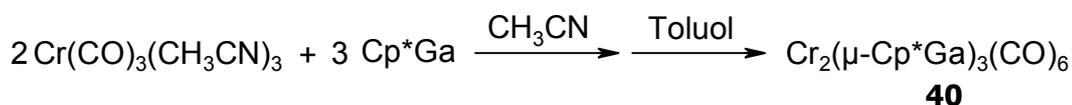
mit schonenderen massenspektrometrischen Untersuchungen (CI) lassen sich derartige Ionen nicht beobachten.

## 2.2 Zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit verbrückenden Cp\*Ga-Liganden

In Kapitel 2.1 wurde bereits ausgeführt, daß die Umsetzung von Verbindungen des Typs  $M(\text{CO})_3\text{L}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $L =$  labil gebundener Ligand) mit Cp\*Ga nicht zur Darstellung von dreifach Cp\*Ga-substituierten Komplexen  $M(\text{Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_3$  führt. Statt dessen wird die Bildung von zweikernigen Verbindungen  $M_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  beobachtet. Das vorliegende Unterkapitel beschreibt die Synthese und Charakterisierung des entsprechenden Chrom-Komplexes  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **40**. Dabei soll die Bindungssituation in Verbindung **40** erörtert werden; im Zentrum der Aufmerksamkeit steht in diesem Zusammenhang die Natur der zentralen Chrom-Chrom-Wechselwirkung.

### $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$

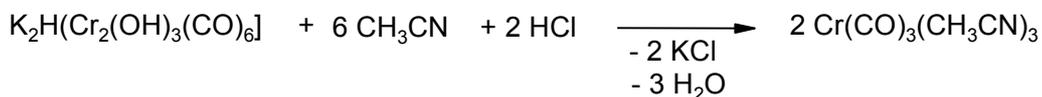
Im Rahmen einer dieser Dissertation vorhergegangenen Diplomarbeit<sup>[26]</sup> konnte gezeigt werden, daß die Reaktion von zwei Äquivalenten *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  mit drei Äquivalenten Cp\*Ga zu  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **40** führt (Abb. 2.22).



**Abb. 2.22:** Synthese von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **40**.

Stellt man den  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Überträger *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  durch thermisch induzierte Substitution der CO-Liganden von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  durch  $\text{CH}_3\text{CN}$  her, so entstehen in der oben beschriebenen Umsetzung mit Cp\*Ga **1** neben **40** auch die Verbindungen  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_5$  **26** und *cis*- $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})_2(\text{CO})_4$  **32**,<sup>[26]</sup> als Grund dafür kann die Verunreinigung des Trisacetonitrilkomplexes mit den mono- bzw. disubstituierten Spezies  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CH}_3\text{CN})$  und  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$  angesehen werden. Um eine aufwendige Trennung zu vermeiden, wurde

deshalb für die Synthese von  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  auf die von Hieber und Werner beschriebene Methode zurückgegriffen.<sup>[46,47]</sup> Sie beruht auf der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{H}[\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{CO})_6]$  mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  und liefert die Verbindung in hochreiner Form (Abb. 2.23).



**Abb. 2.23:** Synthese von hochreinem  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ .

Setzt man den so erhaltenen Trisacetonitril-Komplex  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  mit Cp\*Ga in einer Reaktionsstöchiometrie von 2:3 in  $\text{CH}_3\text{CN}$  um, erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels einen braun-violetten Feststoff. Dieser wird mit Toluol versetzt und anschließend drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nachdem durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden ist, erhält man den Komplex  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **40** in Form eines violetten Feststoffes in 75 %iger Ausbeute (Abb. 2.22). Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 280 °C und ist für mehrere Tage an der Luft stabil. Der Komplex löst sich nur schlecht in gängigen organischen Lösungsmitteln.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Lösungsmittel:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) kann ein Singulett bei 2.22 ppm für die drei Cp\*-Methylprotonen beobachtet werden. Entsprechend zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die Kohlenstoffatome der Cp\*-Ringe (9.9 ppm (Cp\*-Methyl), 116.6 ppm (Cp\*-Ring)) sowie ein zusätzliches Signal für die sechs Carbonyl-Kohlenstoffatome (228.6 ppm). Im IR-Spektrum von **40** werden zwei Absorptionsbanden im CO-Bereich detektiert; die Banden weisen das gleiche Muster auf wie die des von Reumann vorgestellten Eisen-Komplexes  $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$ <sup>[30]</sup> **28**. Sie zeigen an, daß die lokale Symmetrie am Übergangselement in beiden Fällen gleich ist; damit kommt dem Cp\*Ga die Position eines verbrückenden Liganden zu. Die Lage dieser IR-Carbonylbanden (1965, 1937  $\text{cm}^{-1}$ ) ist allerdings gegenüber Verbindung **28** (1951, 1923  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[25,29]</sup> zu größeren Wellenzahlen verschoben. Das UV/Vis-Spektrum der violetten Lösung von **40** in Benzol zeigt eine breite Absorptionsbande (Bereich: 500 - 625 nm) mit einem lokalen Maximum bei 558 nm. Aufgrund seiner thermischen Stabilität läßt sich die Verbindung durch massenspektrometrische Untersuchungen charakterisieren. So kann das Molekülion ( $m/z = 886$ ) als höchste beobachtbare Masse mit mittlerer Intensität mit dem korrekten Isotopenmuster detektiert werden. Der Verlust dreier CO- und eines Cp\*Ga-Liganden

führt zu einem Fragment bei  $m/z = 570$ , welches den Basispeak im MS darstellt. Die Analyse einer benzolischen Lösung von **40** mit Hilfe einer magnetischen Suszeptibilitätswaage zeigt, daß die Verbindung genau wie der homologe Eisen-Komplex **28** diamagnetisch ist.

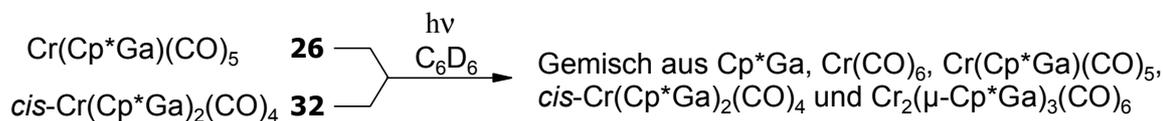
Von entscheidender Bedeutung bei der Synthese von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **40** ist der in Abbildung 2.22 gezeigte Lösungsmittelwechsel. Die alleinige Verwendung von Acetonitril als Solvens führt auch zur Bildung von **40**, allerdings nur mit erheblich längeren Reaktionszeiten. Wird die Reaktion ausschließlich in siedendem Toluol ausgeführt, dann konkurriert die Bildung des Aren(tricarbonyl)komplexes  $\text{Cr}(\eta^6\text{-Toluol})(\text{CO})_3$  mit der Synthese von **40**. Außerdem findet in allen gängigen organischen Lösungsmitteln ein mehr oder weniger rascher Ligandenaustausch bzw. Zersetzung des Trisacetonitril-Komplexes statt. Um dies zu vermeiden, wird trotz der ungünstigen Gleichgewichtslage Acetonitril als Lösungsmittel für die Reaktion verwendet. Die Bildung von  $\text{Cr}(\eta^6\text{-Toluol})(\text{CO})_3$  wird trotz des Solvens-Wechsels nicht beobachtet.

Vermutlich werden in einem ersten Schritt ein oder zwei der labil gebundenen Acetonitril-Liganden im  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  durch Cp\*Ga substituiert; daß Cp\*Ga  $\text{CH}_3\text{CN}$  aus Übergangsmetallkomplexen in Gegenwart von  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel verdrängen kann, wurde bereits in Kapitel 2.1 demonstriert. Die dabei entstehenden Spezies des Typs  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_x(\text{Cp}^*\text{Ga})_{3-x}$  können als Intermediate angenommen werden. Die Rekombination unter Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{CN}$  aus zwei solchen Systemen führt dann zur Bildung des zweikernigen Komplexes **40**.

Wie die in Abschnitt 2.1 vorgestellten Ergebnisse nahelegen, kann das Vorliegen von *fac*- $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_3$  **38** als Zwischenstufe bei der Bildung von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  aufgrund von intramolekularen sterischen Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden. Versuche, einen derartigen Komplex auf einem unabhängigen Weg darzustellen, führten allerdings nicht zur Isolierung von **38**.<sup>[26]</sup>

Einen weiteren Hinweis auf die besondere Stabilität der zweikernigen Spezies  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **40** gegenüber dem dreifach Cp\*Ga-substituierten Komplex **38** liefern Photolyse-Experimente der Verbindungen  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_5$  **26**<sup>[26]</sup> und *cis*- $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})_2(\text{CO})_4$  **32**. Die Bestrahlung von Lösungen der Komplexe in Benzol mit UV-Licht führt zu einer Ligandenumverteilung. Im  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können neben dem jeweiligen Ausgangskomplex auch Cp\*Ga,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_5$  bzw. *cis*- $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})_2(\text{CO})_4$  sowie Spuren des zweikernigen Komplexes **40** nachgewiesen werden. Signale, die der

Verbindung *fac*-Cr(CO)<sub>3</sub>(Cp\*Ga)<sub>3</sub> **38** zuzuordnen wären, werden nicht beobachtet. Durch eine Verlängerung der Bestrahlungsdauer kann das Produktspektrum nicht zugunsten einer Spezies verschoben werden (Abb. 2.24).

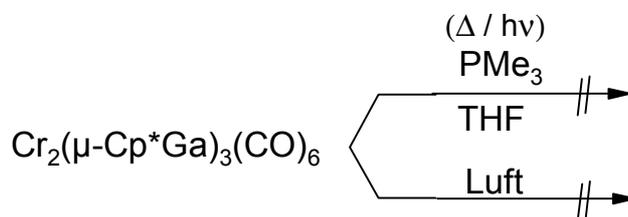


**Abb. 2.24:** Photolyse von Cr(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **26** und cis-Cr(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **32**.

Die für **40** diskutierten analytischen Daten zeigen, daß der Verbindung eine dem Komplex Fe<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **28** analoge Struktur zukommt. Um dies auch durch eine Röntgenstrukturanalyse zu bestätigen, wurde versucht, von der Verbindung Einkristalle zu züchten. Allerdings konnten keine für eine röntgenographische Untersuchung geeigneten Kristalle von **40** erhalten werden. Um zu geeignetem kristallinen Material zu gelangen, wurden Funktionalisierungsversuche vorgenommen, die im folgenden näher erläutert werden sollen.

#### Funktionalisierungsversuche von Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>

Setzt man Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **40** mit einem Überschuß an PMe<sub>3</sub> in THF für 3 h bei 50 °C um, wird keine Substitution der CO- bzw. Cp\*Ga-Liganden beobachtet. So kann **40** nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum vollständig zurückgewonnen werden. Auch die Bestrahlung einer derartigen Reaktionsmischung mit UV-Licht führt zu keiner Austauschreaktion (Abb. 2.25).

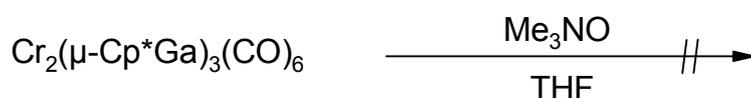


**Abb. 2.25:** Schema zur Reaktivität von Verbindung **40**.

Als Grund kann die sterische Abschirmung des Komplexzentrums durch die raumerfüllenden Cp\*Ga bzw. CO-Liganden angesehen werden. Darauf deutet auch die Unempfindlichkeit der Verbindung gegenüber Luft hin. So läßt sich der Komplex für mehrere Tag an der Luft lagern, ohne dabei oxidiert zu werden (Abb. 2.25).

Deshalb wurde versucht, eine Funktionalisierung von **40** durch Reaktionen an der Peripherie, genauer an den CO-Liganden, einzuleiten. Als geeignete Substanz kommt hier z. B. Me<sub>3</sub>NO in Frage.

Die Umsetzung von Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> mit einem Überschuß an Me<sub>3</sub>NO in THF bei Raumtemperatur führt nicht zur Substitution eines oder mehrerer der CO-Liganden. Dies läßt sich anhand der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) des nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile erhaltenen Rohproduktes erkennen. Hier werden nur Resonanzen des eingesetzten Eduktes **40** detektiert (Abb. 2.26).



**Abb. 2.26:** Umsetzung von Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> mit Me<sub>3</sub>NO in THF.

Wie die vorgestellten Reaktionen von Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> zeigen, verhält sich der Komplex gegenüber einer Funktionalisierung chemisch inert. Dies könnte zum einen durch das sterisch gut abgeschirmte Komplexzentrum und zum anderen mit der schlechten Löslichkeit von **40** erklärt werden. Da auf diesem Wege keine strukturchemischen Informationen von Verbindung **40** bzw. einem seiner Derivate zugänglich sind, wird die Struktur mit Hilfe einer DFT-Rechnung bestimmt.

### DFT-Strukturberechnung von Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>

Gemäß der 18 VE-Regel von Sidgwick<sup>[48]</sup> liegen thermodynamisch stabile Übergangsmetall-Komplexe genau dann vor, wenn die Summe der Metall(d)-Elektronen und der von den Liganden zur Bindung beigesteuerten Elektronen 18 beträgt. In Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **40** liegen die Chrom-Zentren in der formalen Oxidationsstufe ±0 vor; ihnen kommen also 6 Elektronen zu. CO fungiert als terminaler 2 Elektronen-Donor; damit werden je Chrom-Atom 6 Elektronen beigesteuert. Das Elektronenpaar eines Cp\*Ga-Brückenliganden liefert je ein Elektron an die überbrückten Übergangsmetallatome. Somit kommen den beiden Chrom-Zentren in Verbindung **40** je 15 Elektronen zu. Eine Möglichkeit zur Erfüllung der 18 VE-Regel besteht in der Ausbildung einer Cr-Cr-Dreifachbindung (Abb. 2.27; Struktur A); daneben sind noch die Bindungssituationen B bis D denkbar, die durch die partielle Paarung der an den Cr-Zentren vorhandenen Elektronen zustande kommen.

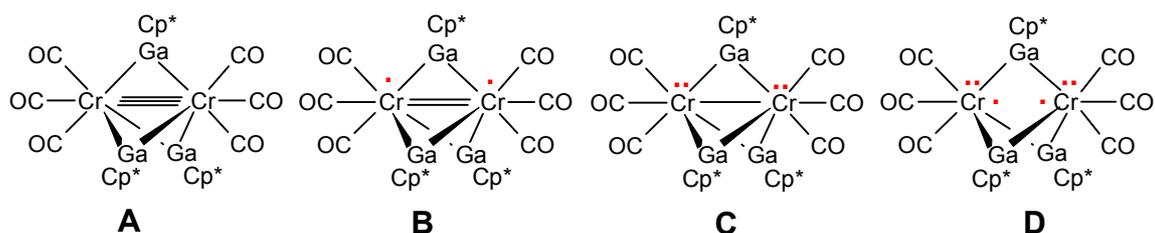


Abb. 2.27: Mögliche Bindungssituationen in Verbindung **40**.

Um die Frage zu klären, ob in Verbindung **40** Cr-Cr-Bindungen eine Rolle spielen, ist eine DFT-Rechnung (B3LYP/6-31(d)-Basissatz/C<sub>1</sub>-Symmetrie) durchgeführt worden.<sup>[45]</sup> Abbildung 2.28 zeigt eine Ansicht der für **40** berechneten Struktur in Form eines Kugel-Stab-Modells.<sup>[\*]</sup> Da die Bindungsparameter innerhalb der einzelnen Cp\*Ga- und CO-Liganden sehr ähnlich sind, sind nur die Bindungslängen und -winkel einer Einheit aufgeführt.

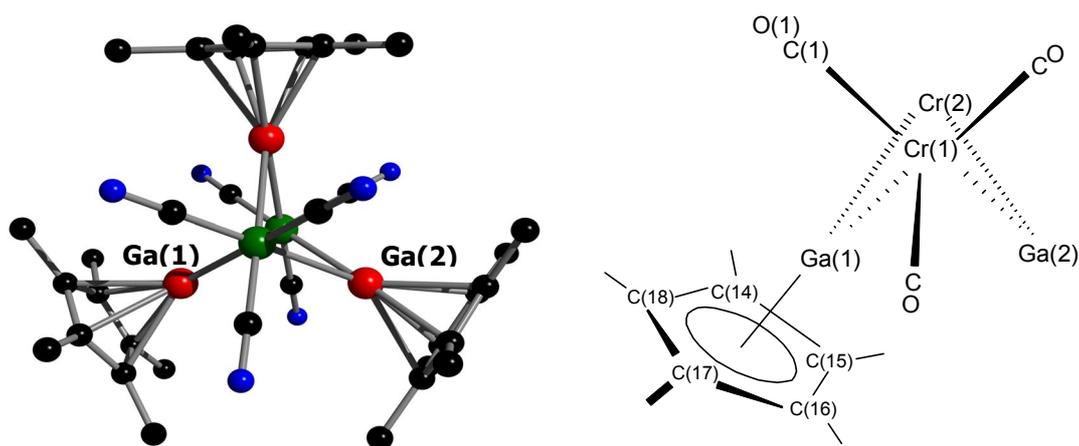


Abb. 2.28: Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der für Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **40** durch eine DFT-Rechnung bestimmten Molekülstruktur; ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cr(1)-Cr(2) 2.550; Cr(1)-Ga(1) 2.479; Cr(2)-Ga(1) 2.482; Cr(1)-C(1) 1.817; C(1)-O(1) 1.192; Ga(1)-C(14) 2.316; Ga(1)-C(15) 2.296; Ga(1)-C(16) 2.315; Ga(1)-C(17) 2.322; Ga(1)-C(18) 2.314; C(14)-C(15) 1.445; C(15)-C(16) 1.443; C(16)-C(17) 1.444; C(17)-C(18) 1.442; C(18)-C(14) 1.443; Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga(1) 1.960; Cr(1)-Ga(1)-Cr(2) 61.9; Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga(1)-(Cr-Cr<sub>Bindungsmitte</sub>) 177.9.

Verbindung **40** besitzt ein trigonal-bipyramidales Cr<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>-Zentrum; die Chrom-Atome nehmen dabei die axialen Positionen ein. Die drei η<sup>5</sup>-Cp\*Ga-Liganden überbrücken die beiden Cr-Zentren symmetrisch. Die verbleibenden sechs terminalen CO-Substituenten

sind in Bezug auf den Cr-Cr-Achse ekliptisch angeordnet. Für die Länge der im hier diskutierten Zusammenhang wichtigen Cr-Cr-Bindung ergibt sich ein Wert von 2.550 Å. Um diesen Abstand einordnen zu können, gibt Tabelle 2.4 einen Überblick über den Zusammenhang zwischen der Cr-Cr-Bindungslänge und der Cr-Cr-Bindungsordnung in zweikernigen Komplexen. Da für die zum Teil komplexen Liganden Abkürzungen verwendet werden, sind zusätzlich die formalen Oxidationsstufen der Cr-Zentren aufgeführt.

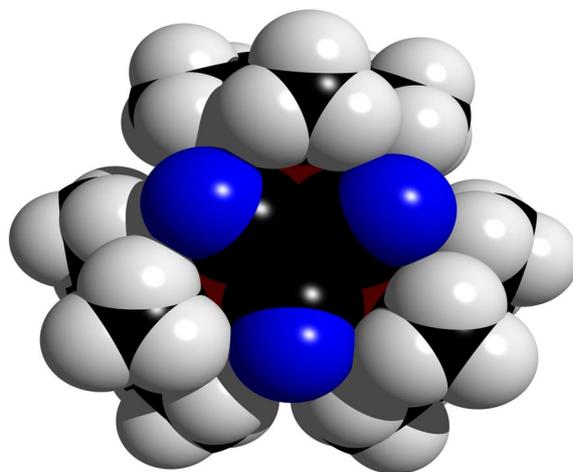
Verbindung	d(Cr-Cr)	Oxidationsstufe des Chroms	Cr-Cr-BO	Lit.
(CO) <sub>3</sub> Cr(μ-Cp*Ga) <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>3</sub> <b>40</b>	2.550	±0	-	-
Chrom-Metall <b>41</b>	2.58	±0	-	[49]
[Cp(NO)Cr] <sub>2</sub> <b>42</b>	2.615	+I	1	[50]
[PPN] <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ] <b>43</b>	2.97	-I	1	[51]
[Cp(CO) <sub>3</sub> Cr] <sub>2</sub> <b>44</b>	3.281	+I	1	[52]
[Cr <sub>7</sub> (μ <sup>7</sup> -tepra) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <b>45</b>	2.211(2)-2.291(2)	-	1.5	[53]
[(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr] <sub>2</sub> <b>46</b>	1.98	+I	3	[54]
Cr <sub>2</sub> (tmtaa) <sub>2</sub> <b>47</b>	2.101	+II	3	[55]
(COT) <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> <b>48</b>	2.214	±0	3	[56]
(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Cr(μ-CO) <sub>3</sub> Cr(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <b>49</b>	2.226/2.216	±0	3	[57]
[Cp*(CO) <sub>2</sub> Cr] <sub>2</sub> <b>50</b>	2.276	+I	3	[58]
[Cp(CO) <sub>2</sub> Cr] <sub>2</sub> <b>51</b>	2.280	+I	3	[59]
Cr <sub>2</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me(OMe)] <sub>4</sub> <b>52</b>	1.828	+II	4	[60]
Li <sub>6</sub> Cr <sub>2</sub> (o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> · 6(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O <b>53</b>	1.830	+II	4	[61]
Cr <sub>2</sub> (MeNCPhNMe) <sub>4</sub> <b>54</b>	1.843	+II	4	[62]
Cr <sub>2</sub> (2,4,6-trimethoxyphenyl) <sub>4</sub> <b>55</b>	1.847	+II	4	[63]
Cr <sub>2</sub> (o- <sup>t</sup> BuOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>56</b>	1.862	+II	4	[64]
Cr <sub>2</sub> (6-Methyl-2-hydroxypyridine) <sub>4</sub> <b>57</b>	1.889	+II	4	[65]
Cr <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O <b>58</b>	1.97	+II	4	[66]
Li <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> · 4 THF <b>59</b>	1.980	+II	4	[67]

**Tab. 2.4:** Cr-Cr-Abstände [Å] mit den zugehörigen Bindungsordnungen (BO) sowie Oxidationsstufen der Cr-Atome in zweikernigen Komplexen.

Ein Blick in Tabelle 2.4 zeigt, daß der Cr-Cr-Abstand nicht nur mit der Bindungsordnung korreliert, sondern auch stark von der Oxidationsstufe der Chroms und der Art der Liganden abhängt. So variieren die Cr-Cr-Abstände innerhalb der Verbindungen **42** - **44** erheblich (**42**: 2.615 Å; **43**: 2.97 Å; **44**: 3.281 Å(!)); für alle Komplexe wird eine Cr-Cr-Bindungsordnung von 1 angenommen. Die im Vergleich zu **42** größeren Abstände in **43** und **44** werden von den jeweiligen Autoren auf die elektrostatische Abstoßung der

formalen  $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$ -Untereinheiten (**43**)<sup>[51]</sup> bzw. auf sterische Wechselwirkungen der  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Einheiten (**44**)<sup>[52]</sup> zurückgeführt. Die gleichen Beobachtungen gelten auch für die in der Tabelle aufgelisteten  $\text{Cr}_2$ -Spezies mit Dreifach- bzw. Vierfachbindung. Die Variationsbreite der beobachteten Cr-Cr-Abstände ist hier allerdings kleiner. So finden sich die Cr-Cr-Atomabstände für die Bindungsordnung 3 im Bereich von 1.98 Å (**46**) und 2.280 Å (**51**); für die Cr-Cr-Bindungsordnung 4 werden Werte von 1.828 Å (**52**) bis 1.980 Å (**59**) gemessen.

An dieser Stelle muß auf ein Phänomen verwiesen werden, daß auch bei der Diskussion von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **40** eine Rolle spielt. Im Falle von verbrückenden Liganden ist nur sehr schwer zu unterscheiden, ob der kurze intermetallische Kontakt ein Resultat der starken Cr-Cr-Wechselwirkung ist oder ob er durch den Brückenliganden aufgezwungen wird.<sup>[68]</sup> In Verbindung **40** könnte dies aufgrund der intramolekularen sterischen Wechselwirkung von Cp\*-Methylgruppen der drei  $\mu_2\text{-Cp}^*\text{Ga}$ -Liganden untereinander bzw. von Cp\*-Methylgruppen und CO-Liganden eine Rolle spielen. In Abbildung 2.29 ist ein Kalottenmodell mit Blickrichtung entlang der Cr-Cr-Achse von **40** gezeigt. Man erkennt den Raumbedarf der drei an den Galliumatomen gebundenen Cp\*-Liganden. Zwischen den Methylgruppen der Cp\*-Ringe kommt es allerdings nicht zu sterischen Wechselwirkungen; so beträgt der kürzeste berechnete C-C-Abstand zwischen den  $\text{CH}_3$ -Gruppen von unterschiedlichen Cp\*-Systemen 4.4 Å. Dieser Wert ist deutlich größer als die Summe der van der Waals-Radien zweier Methylgruppen (4.0 Å).<sup>[37]</sup> Im Gegensatz dazu beträgt der Abstand der Cp\*-Methylgruppen zu den Carbonyl-Sauerstoffatomen nur 3.248 Å, was kleiner ist als die Summe der zugehörigen van der Waals-Radien einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe und eines O-Atoms<sup>[69]</sup> (3.5 Å).



**Abb. 2.29:** Kalottenmodell von Verbindung **40** mit Blickrichtung entlang der Cr-Cr-Achse.

Trotz dieser Wechselwirkung, die im allgemeinen zu einer Verkürzung des Cr-Cr-Abstandes führt, wird für **40** ein vergleichsweise langer Cr-Cr-Abstand berechnet (s. Tab. 2.4). Dies deutet darauf hin, daß die nach der 18 VE-Regel formal denkbaren Strukturen mit Cr-Cr-Mehrfachbindungen (s. Abb. 2.27, Strukturen A und B) nicht den vorhandenen Bindungsverhältnissen entsprechen. Der gemittelte Cr-Ga-Abstand beträgt 2.480 Å und ist signifikant länger als der korrespondierende Abstand in *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> **38** (2.4246 Å; s. Kap. 2.1). Als Grund kann die bereits erwähnte Carbonyl-Cp\*(Methyl)-Wechselwirkung angenommen werden. Für den Ga-Ga-Abstand wird ein Wert von 3.685 Å berechnet. Dies ist geringer als die Summe der van der Waals-Radien zweier Galliumatome (3.80 Å),<sup>[69]</sup> sollte aber nicht als Hinweis auf eine Ga-Ga-Bindung gedeutet werden (s. Populationsanalyse). Der geringe Ga-Ga-Atomabstand ist eine Konsequenz der Komplexgeometrie. Der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstand beträgt 1.960 Å. Er ist damit kleiner als die vergleichbare Distanz in *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> (2.034 Å) und weist auf einen vergleichsweise stärkeren Elektronen-Transfer von jedem der drei Cp\*Ga-Liganden hin. Innerhalb der Cr(CO)<sub>3</sub>-Einheiten beobachtet man Cr-(C̄O)- und (C-O)-Bindungslängen von 1.817 Å bzw. 1.189 Å, die mit denen in *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> **38** vergleichbar sind (1.824 Å bzw. 1.198 Å). Dies mag auf den ersten Blick überraschen, erklärt sich aber damit, daß der ausgeprägtere Transfer von Elektronendichte (Cp\*Ga→Cr(CO)<sub>3</sub>) in **40** von zwei Cr(CO)<sub>3</sub>-Akzeptorfragmenten „abgepuffert“ wird.

Um eine genaue Aussage über die Bindungsverhältnisse (Cr-Cr-, Ga-Cr- und Ga-Ga-Wechselwirkung) treffen zu können, wurde die Elektronenverteilung mit Hilfe einer NBO-Populationsanalyse sowie einer Molekülorbitalrechnung bestimmt.<sup>[45]</sup> Zur Verminderung des Rechenaufwandes wurden alle Methylgruppen durch H-Atome ersetzt. Zusätzlich wurde eine entsprechende quantenchemische Analyse für den homologen Eisen-Komplex vorgenommen.<sup>[45]</sup> Die auf diese Weise von der Komplexen **40** bzw. **28** abgeleiteten Cp-substituierten Verbindungen Cr<sub>2</sub>(μ-CpGa)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> und Fe<sub>2</sub>(μ-CpGa)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> werden im folgenden mit **40'** bzw. **28'** gekennzeichnet. Die für die beiden Komplexe beobachteten Eigenschaften sollten sich mit Hilfe dieser quantenchemischen Berechnungen interpretieren lassen und zudem eine Erklärung für die Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede in den magnetischen bzw. spektroskopischen (IR und UV-Vis-Spektren) Charakteristika der beiden Verbindungen liefern.

**Exkurs:** Quantenchemische Methoden: NBO-Populationsanalyse<sup>[70]</sup>  
und Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)<sup>[71]</sup>

---

Da einige der im folgenden vorgestellten Ergebnisse mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen erhalten wurden, sollen an dieser Stelle kurz die wesentlichen Merkmale der dabei verwendeten Methoden beschrieben werden. Grundlage für die quantenchemischen Untersuchungen ist die Molekülorbitaltheorie; auf sie wird deshalb zuvor in einem gesonderten Abschnitt eingegangen.

### *Molekülorbitaltheorie* <sup>[72]</sup>

Zusammen mit der Valence-Bond-Theorie stellt die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) einen Weg dar, um Molekülstrukturen zu beschreiben. Die MO-Theorie gibt die Vorstellung auf, nach der sich die bindenden Elektronenpaare allein zwischen den miteinander verknüpften Atomen des Moleküls aufhalten. In ihrer Beschreibung sind die Elektronen stattdessen auf eine Gruppe von Molekülorbitalen mit diskreter Energie verteilt; diese Orbitale erstrecken sich über das ganze Molekül.

Mathematisch werden die Molekülorbitale als Linearkombination von Atomorbitalen behandelt (LCAO), so daß die Wellenfunktion  $\psi$  als Summe der einzelnen Atomorbitale  $\phi_i$ , multipliziert mit entsprechenden Gewichtungsfaktoren  $c_i$  (Koeffizienten), ausgedrückt wird. Die Koeffizienten zeigen den Beitrag jedes einzelnen Atomorbitals zum Molekülorbital an (s. Gleichung (1)).

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n \quad (1)$$

Die Energie der einzelnen Molekülorbitale ergibt sich mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung (2) ( $H$  = Hamilton-Operator;  $E$  = Energie des Elektrons in einem bestimmten Orbital).

$$H\psi = E\psi \quad (2)$$

Als Ergebnis einer MO-Berechnung erhält man die Energie jedes Molekülorbitals, das Besetzungsschema der Molekülorbitale und daraus resultierend, die Gesamtenergie aller Elektronen des Moleküls. Außerdem sind durch eine solche Rechnung die Koeffizienten der Atomorbitale zugänglich, die in die Molekülorbitale mit einbezogen werden. Anhand

der Gewichtungsfaktoren kann man dann Rumpfelektronen, einsame Elektronenpaare oder bindende Elektronen klassifizieren.

Mit Hilfe dieser Daten lassen sich eine Reihe von Molekülparametern ermitteln. Als Beispiel soll an dieser Stelle kurz auf die Bestimmung der Elektronendichte ( $q_r$ ) an den einzelnen Atomen  $r$  eingegangen werden, da sie für die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) eine wichtige Größe darstellt. Zur Ermittlung der Elektronendichte am Atom  $r$  bildet man das Produkt aus der Anzahl der Elektronen pro Molekülorbital ( $n_j = 1$  oder  $2$ ) mit dem Quadrat des Koeffizienten ( $c_{jr}^2$ ) des Atoms  $r$  und summiert über alle besetzten Molekülorbitale. Gleichung (3) gibt diesen Sachverhalt wieder.

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2 \quad (3)$$

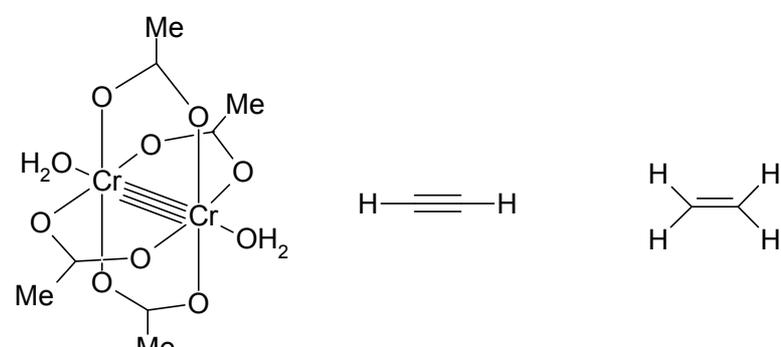
Um die Verteilung der Elektronen in einem Molekül zu beschreiben bzw. zu veranschaulichen haben sich in jüngster Zeit zwei Methoden empfohlen. Dabei handelt es sich zum einen um die NBO-Populationsanalyse und zum anderen um die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF). Die wesentlichen Merkmale dieser beiden Methoden sollen im folgenden erläutert werden.

### *NBO-Populationsanalyse* <sup>[70]</sup> und *Wiberg Bond Index* <sup>[73]</sup>

Populationsanalysen liefern eine Beschreibung der Elektronenstruktur von Molekülen durch Angabe von Atomladungen und Maßzahlen für die Stärke der einzelnen Bindungen. Ausgangspunkt sind die aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Wellenfunktionen. Man verfährt dabei so, daß das zu untersuchende Molekül in verschiedene Bereiche eingeteilt wird (z. B. Bindungsbereiche), und ordnet diesen bestimmte Besetzungszahlen (Populationen) zu.

Im Rahmen der NBO-Populationsanalyse (NBO = Natural Bond Orbital) stellt der von K. B. Wiberg eingeführte Wiberg Bond Index (WBI) ein Maß für die Bindungsordnung zwischen verschiedenen Atomen in einem Molekül dar. Von Vorteil ist dabei, daß der WBI weitgehend unabhängig von dem für die quantenchemische Rechnung verwendeten Basis-Satz ist. Damit lassen sich die Indizes bestimmter Bindungen in unterschiedlichen Molekülen miteinander vergleichen. Außerdem entspricht der aus einer solchen Untersuchung für den WBI erhaltene numerische Wert näherungsweise dem, was der Chemiker unter der Bindungsordnung (BO) versteht. Dies soll an einem Beispiel erläutert werden. In

den von Werner *et al.* dargestellten dinuklearen Cr(II)-Verbindungen vom Typ  $\text{Cr}_2(\text{RCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ <sup>[49]</sup> sind die beiden Chromatome durch eine Vierfachbindung miteinander verknüpft (s. Tab. 2.5). Jedes Cr-Atom besitzt somit 4 Metall-Metall-Bindungselektronenpaare, was wiederum einer Cr-Cr-Bindungsordnung von 4 entspricht. Der im Rahmen einer NBO-Populationsanalyse für diese Bindung (R = Me) erhaltene WBI<sup>[45]</sup> beträgt 3.6 und kommt somit diesem Wert sehr nahe. Tabelle 2.5 enthält neben einer Gegenüberstellung des WBI und der Bindungsordnung des gerade vorgestellten Chrom-Komplexes zusätzlich die korrespondierenden Werte von Acetylen<sup>[45]</sup> und Ethylen<sup>[45]</sup>.



BO	4	3	2
WBI	3.6	2.7	1.7

**Tab. 2.5:** Vergleich der Bindungsordnungen (BO) und Wiberg Bond Indizes (WBI) für  $\text{Cr}_2(\text{MeCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ,<sup>[45]</sup> Acetylen<sup>[45]</sup> und Ethylen<sup>[45]</sup>.

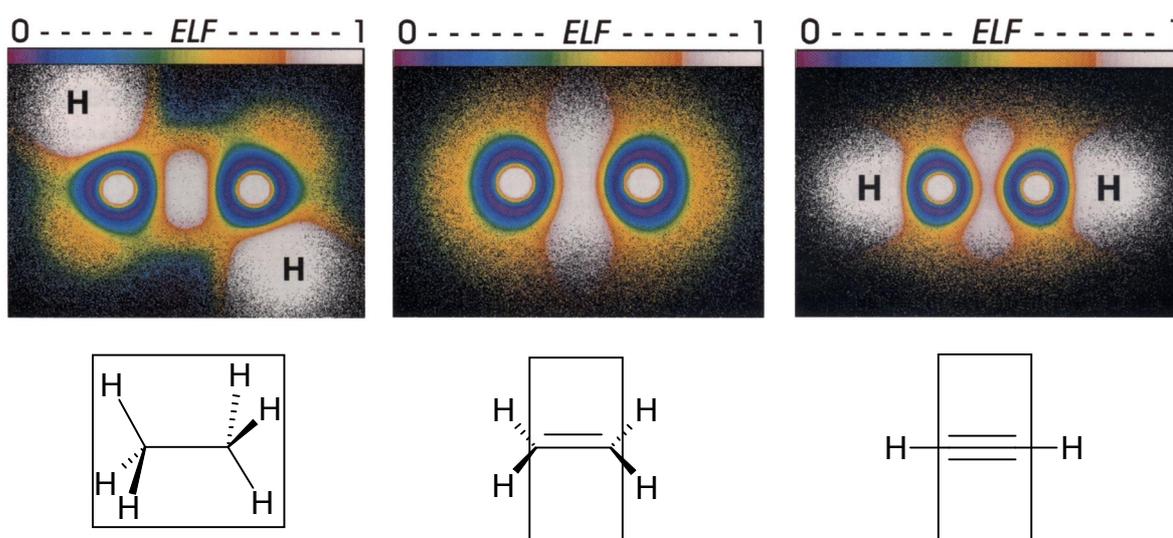
#### Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF)<sup>[71]</sup>

Molekülorbital-Rechnungen verwenden delokalisierte Orbitale. Diese können allerdings auch lokalisiert werden, ohne daß sich die Gesamtwellenfunktion des Moleküls ändert. Derartige lokalisierte MOs lassen sich dann mit Bildern der chemischen Bindung in Zusammenhang bringen, wie sie sich z. B. aus Valenzstrichformeln ergeben. Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) stammt aus MO-Rechnungen und ist eine quantenchemische Methode, mit der die räumliche Anordnung von Elektronenpaaren sichtbar gemacht werden kann. Sie verwendet die aus quantenchemischen Rechnungen gut zugängliche und leicht zu bestimmende Elektronendichte. Allerdings ist es schwierig, auf den ersten Blick Elektronenpaare in der Elektronendichte zu erkennen, denn diese wird von der „Anhäufung“ von Elektronen um die Kerne dominiert. Eine Möglichkeit besteht in der Bildung von Differenzelektronendichten (die des Moleküls minus der der freien Atome oder Ionen). So kann man z. B. erkennen, ob sich die Elektronendichte

zwischen den Kernen vergrößert, was mit der Bildung einer chemischen Bindung in Verbindung gebracht wird. Die ELF zerlegt also die Elektronendichte in Raumbereiche, die unserer intuitiven Vorstellung von Elektronenpaaren entsprechen; sie hat folgende Eigenschaften:

- Die ELF ist eine Funktion der Ortskoordinaten ( $x, y, z$ ).
- Die ELF nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Bereiche, in denen die ELF sich dem Wert 1 nähert (Elektronen sind gut lokalisiert), werden den Schalen, den Bindungen und den freien Elektronenpaaren zugeordnet.
- Die ELF hat die Symmetrie des betrachteten Moleküls.

Die Werte der ELF werden in einer ausgewählten Ebene (2D-Darstellung) durch Farben dargestellt. Während die Punktdichte ein Maß für die Elektronendichte ist, stellt die Farbe des Dichtepunktes den Wert der ELF dar, der an diesem Ort berechnet wurde. Die Farbskala ist in Anlehnung an die für Landkarten verwendete gewählt: Blau wird für tiefe Werte verwendet (Meere), Weiß für die höchsten (Gletscher und Berge). Dazwischen liegen Grün und Gelb. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 2.30 zweidimensionale Darstellungen der ELF von Ethan, Ethen und Ethin in einer Ebene durch das Molekül.<sup>[71]</sup> Die jeweiligen Schnittebenen (Papierebene) sind darunter in einer Schemazeichnung gezeigt.



**Abb. 2.30:** 2D-Darstellungen der ELF von Ethan, Ethen und Ethin und schematische Darstellung der für die ELF verwendeten Schnittebenen.

**NBO- und MO-Analyse von  $M_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  (M = Cr, Fe)**

In Tabelle 2.6 sind die mit Hilfe der NBO-Analyse (B3LYP/LANL2MB-Basissatz)<sup>[45]</sup> berechneten Wiberg Bond Indizes (WBIs) für ausgewählte Bindungen sowie die Elementarladungen (Natural Charges) einzelner Atome von Verbindung **40'** aufgelistet.

Bindung	WBI		Atom	Natural Charge
Ga-Ga	0.06		Cr	-0.06
Ga-Cr	0.40		Ga	-0.08
Cr-Cr	0.33		( <u>CO</u> )	+0.20
Cr-( <u>CO</u> )	0.90		( <u>CO</u> )	-0.18
(C-O)	2.19			

**Tab. 2.6:** Ausgewählte WBIs und Natural Charges für  $\text{Cr}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **40'**.

Die durch die Koordination der drei vornehmlich als  $\sigma$ -Donor fungierenden verbrückenden CpGa-Liganden auf die Chrom-Zentren gelangte Elektronendichte wird zu einem großen Teil auf die terminalen Carbonyl-Liganden transferiert. Dies kommt zum einen in der sehr geringen negativen Ladung der Cr-Atome (-0.06) und zum anderen in den hohen WBIs der Cr-(CO)-Bindungen (0.90) zum Ausdruck.<sup>[74]</sup> Das durch den Elektronentransfer an den Galliumatomen zu erwartende Elektronendefizit wird durch die Cp-Systeme mehr als kompensiert (Natural Charge (Ga): -0.08). Zwar könnte dafür prinzipiell auch ein  $\pi$ -Rückbindungsanteil (Cr  $\rightarrow$  Ga) in Frage kommen, quantenchemische Rechnungen zeigen allerdings, daß derartige  $\pi$ -Rückbindungen in REI-Fragmente (EI = Gruppe-13-Element) für R = Cp und Cp\* nur eine untergeordnete Rolle spielen.<sup>[75]</sup> Die WBIs der drei Ga-Ga-Atompaare in **40'** liegen um Null, was die Annahme bestätigt, daß Gallium-Gallium-Wechselwirkungen keine Bedeutung zukommt. Die Wiberg Bond Indizes für die Ga-Cr (0.40) bzw. Cr-Cr-Atompaare (0.33) zeigen, daß es sich in beiden Fällen nur um relativ schwache Wechselwirkungen handelt. Auf sie soll bei der Diskussion der Molekülorbitalrechnung noch näher eingegangen werden.

Tabelle 2.7 faßt die Ergebnisse der NBO-Populationsanalyse für  $\text{Fe}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **28'** zusammen.

Bindung	WBI		Atom	Natural Charge
Ga-Ga	0.11		Fe	-0.07
Ga-Fe	0.42		Ga	-0.15
Fe-Fe	0.14		( <u>CO</u> )	+0.24
Fe-( <u>CO</u> )	0.78		( <u>CO</u> )	-0.16
(C-O)	2.22			

**Tab. 2.7:** Ausgewählte WBIs und Natural Charges für  $\text{Fe}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **28'**.

Insgesamt gesehen sind die für **28'** erhaltenen Ergebnisse mit denen für das gerade diskutierte Chrom-System vergleichbar. So sind die für die Gallium- bzw. Eisenatome berechneten Ladungen (-0.15 bzw. -0.07) ebenfalls nur schwach ausgeprägt und Gallium-Gallium-Wechselwirkungen ( $WBI_{\text{Ga-Ga}}$ : 0.11) spielen genau wie in **40'** nur eine untergeordnete Rolle. In Bezug auf die relative Lage der in den IR-Spektren der Verbindungen beobachteten Carbonyl-Banden (**40**: 1965/1937  $\text{cm}^{-1}$ ; **28**: 1951/1923  $\text{cm}^{-1}$ ) läßt sich mit Hilfe Populationsanalyse keine eindeutige Aussage treffen. So unterscheiden sich die WBIs der M-( $\underline{\text{C}}\text{O}$ )-Bindungen nur geringfügig (**40'**: 0.90; **28'**: 0.78) und die WBIs für die (C-O)-Bindungen sind sogar fast identisch (**40'**: 2.19; **28'**: 2.22). Abbildung 2.31 zeigt diese Daten zusammen mit den zugehörigen Resonanzstrukturen für die Metall-Carbonyl-Einheit.

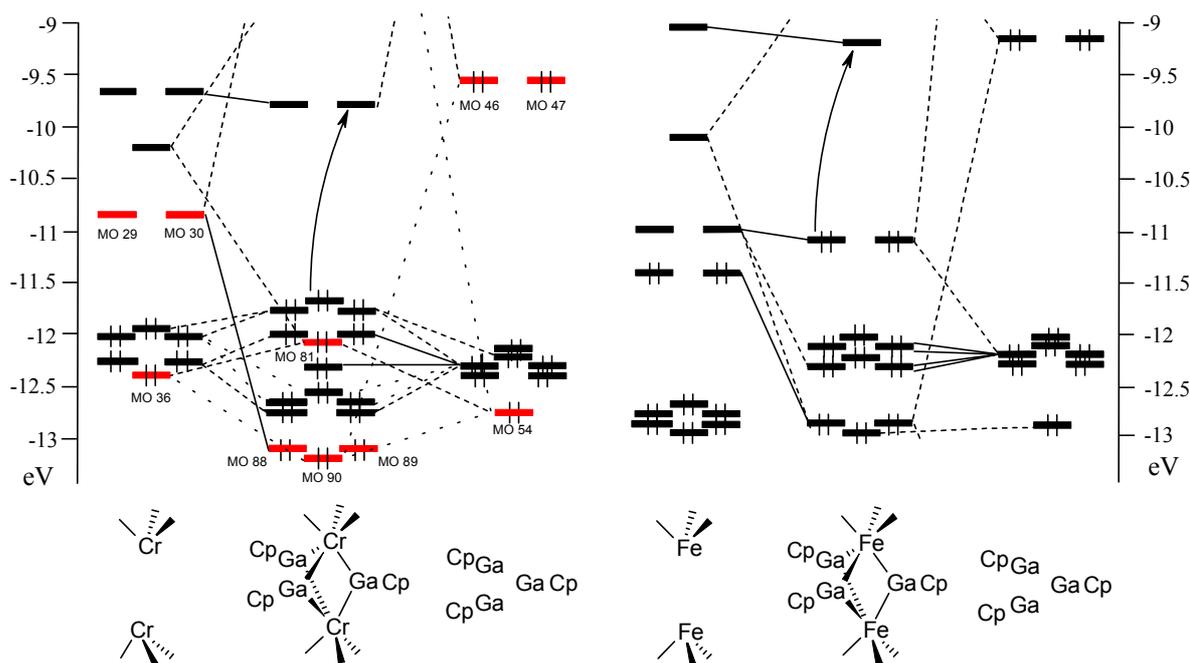
M	M-( $\underline{\text{C}}\text{O}$ )	(C-O)
Cr	0.90	2.19
Fe	0.78	2.22

$$\begin{array}{c}
 \ominus \quad \quad \quad \oplus \\
 \text{L}_n\text{M} - \text{C} \equiv \text{O} \quad \longleftrightarrow \quad \text{L}_n\text{M} = \text{C} = \ddot{\text{O}} \quad \longleftrightarrow \quad \text{L}_n\text{M} \equiv \text{C} - \ddot{\text{O}} \\
 \text{A} \qquad \qquad \qquad \text{B} \qquad \qquad \qquad \text{C}
 \end{array}$$

**Abb. 2.31:** Ausgewählte Wiberg Bond Indizes sowie Resonanzstrukturen der Metall-Carbonyl-Einheit von  $\text{M}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  (M = Cr: **40'**; M = Fe: **28'**).

Auf eine eingehendere Diskussion der  $\text{IR}_{\text{CO}}$ -Bandenlagen soll deshalb bei der Beschreibung der Ergebnisse der Molekülorbitalrechnungen eingegangen werden.

Zur Klärung der Frage ob in diesen Verbindungen direkte Metall-Metall-Bindungen vorliegen wurden MO-Rechnungen (Extended Hückel-Methode)<sup>[45]</sup> für **40'** und **28'** vorgenommen. Dabei können unterschiedliche Methoden herangezogen werden. Eine, bei der die Natur der zentralen „verbrückenden“ Bindungen in Zentrum der Aufmerksamkeit steht, beruht auf einem Fragmentansatz. Hierbei wird der  $\text{M}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$ -Komplex aus zwei Untereinheiten aufgebaut; die eine besteht aus den drei verbrückenden CpGa-Liganden und die andere aus den beiden Übergangsmetallatomen sowie den sechs terminalen Carbonyl-Systemen. Das zuletzt genannte Fragment kann man sich wiederum aus zwei  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheiten zusammengesetzt denken. In Abbildung 2.32 sind Ausschnitte der auf diesem Ansatz basierenden Wechselwirkungsdiagramme für **40'** und **28'** dargestellt. Die Kombination der auf der linken und rechten Seite gezeigten Gruppenorbitale führt zu den im jeweiligen Zentrum des Diagramms abgebildeten MO-Schemata.

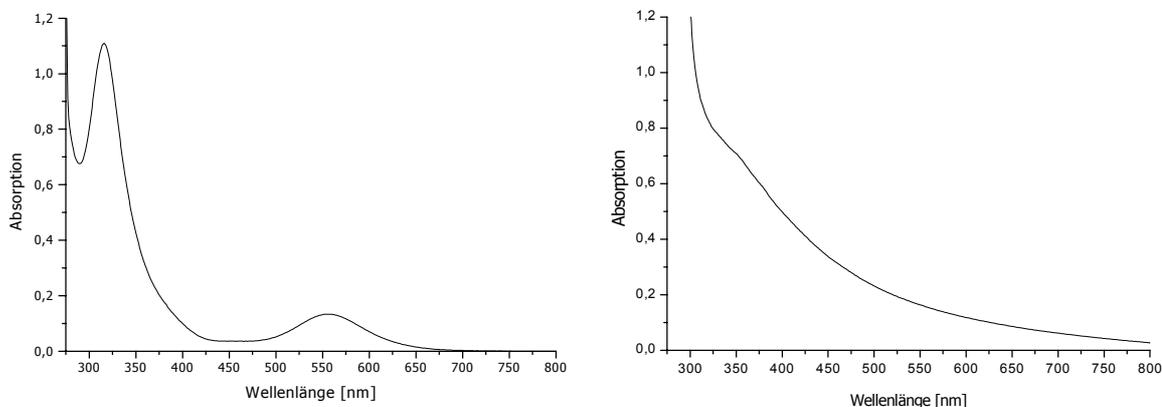


**Abb. 2.32:** Ausschnitte aus den MO-Schemata für die formal aus zwei  $M(\text{CO})_3$ -Einheiten und drei CpGa aufgebauten  $M_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$ -Komplexe ( $M = \text{Cr } \mathbf{40}'$ ,  $\text{Fe } \mathbf{28}'$ ).

Die dargestellten MO-Diagramme ähneln qualitativ denen der von Hoffmann *et al.* bzw. Uhl *et al.* für  $(\text{CO})_3\text{FeX}_3\text{Fe}(\text{CO})_3$  ( $X = \text{H}, \text{Cl}$ )<sup>[76]</sup> bzw.  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-CO})_{3-x}(\text{InR})_x\text{Fe}(\text{CO})_3$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ )<sup>[77]</sup> abgeleiteten Wechselwirkungsschemata. Mit ihrer Hilfe lassen sich die für die Verbindungen **40** und **28** beobachteten magnetischen Eigenschaften erklären. Demnach ist das experimentell bestimmte diamagnetische Verhalten beider Verbindungen ein Resultat der vollständigen Paarung aller Elektronen (s. Abb. 2.32).

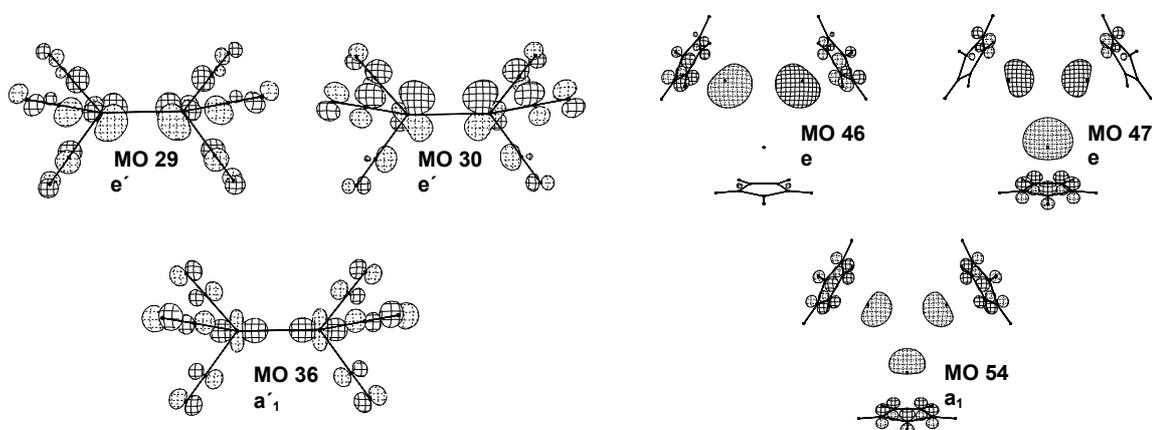
Aus den MO-Untersuchungen ergibt sich eine HOMO-LUMO-Energiedifferenz von 2.00 eV (s. Abb. 2.32) für die Verbindungen  $\text{Cr}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **40'** und  $\text{Fe}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **28'**. Im Falle des Chrom-Systems stimmt dies sehr gut mit der experimentell für den Cp\*-Komplex **40** (violett) durch UV-Vis-Messungen ermittelten Energie der Elektronenanregung von 2.05 eV ( $\lambda_{\text{max}} = 558 \text{ nm}$ ) überein. Für den homologen Eisen-Komplex **28** (orange-rot) sollte man dagegen aufgrund seiner Farbe eine größere HOMO-LUMO-Energieseparierung und damit ein Absorptionsmaximum bei vergleichsweise kleineren Wellenlängen erwarten. Das Absorptionsmaximum liegt in diesem Fall in einem Bereich, in dem das für die Messung verwendete Lösungsmittel (Benzol) bereits Eigenabsorption zeigt. Die Verwendung eines anderen Lösungsmittels, das dieses Problem umgeht, kommt aufgrund der Löslichkeitseigenschaften von **40** und **28** nicht in Frage. Im zugehörigen

UV-Vis-Spektrum beobachtet man einen kontinuierlichen Anstieg der Absorption zwischen 600 und 290 nm (Abb. 2.33).



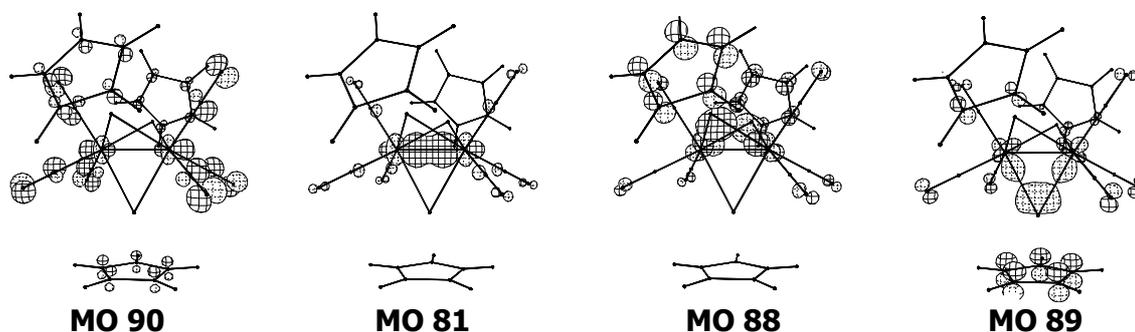
**Abb. 2.33:** UV-Vis-Spektren von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **40** (links) und  $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **28** (rechts) (Messungen jeweils in Benzol).

In Bezug auf die M-M- und M-Ga-M-Wechselwirkungen ( $M = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) ist die Kombination der von den verbrückenden CpGa-Liganden resultierenden Gruppenorbitale mit den  $\text{M}_2(\text{CO})_6$ -Fragmentorbitalen der gleichen Symmetrie von Bedeutung. Abbildung 2.34 zeigt für **40'** die Orbitale der  $\text{M}_2(\text{CO})_6$ -Einheit mit Blickrichtung senkrecht zur  $\text{C}_3$ -Molekülachse sowie die entsprechenden  $(\mu\text{-CpGa})_3$ -Orbitale mit Blickrichtung entlang dieser Achse. Die Fragmentorbitale sind zusätzlich mit den aus den MO-Rechnungen resultierenden Numerierungen und Symmetrien gekennzeichnet; ihre energetische Lage kann Abbildung 2.32 entnommen werden (rote MOs).



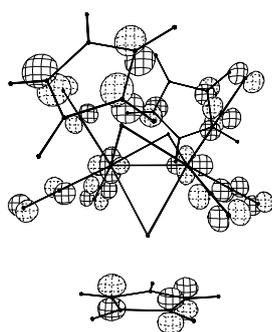
**Abb. 2.34:** Fragmentgruppenorbitale der  $\text{M}_2(\text{CO})_6$ - und  $(\mu\text{-CpGa})_3$ -Einheit.

Aus der Kombination dieser 6 Orbitale resultieren 6 Molekülorbitale, von denen 4 mit jeweils zwei Elektronen besetzt sind. Diese Orbitale sind in Abbildung 2.35 gezeigt.



**Abb. 2.35:** Für die Cr-Cr- und Cr-Ga-Cr-Wechselwirkung wichtige Orbitale.

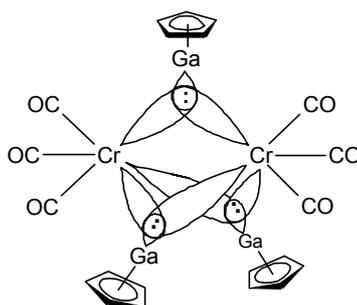
Ein Blick in die Abbildung zeigt, daß diese Orbitale sowohl Cr-Cr- also auch Cr-Ga-Cr-bindend sind. Das aus der Kombination der Fragmentorbitale mit  $a$ -Symmetrie (MO 36 und MO 54) resultierende MO 90 (s. Abb. 2.32) ist hauptsächlich über die peripheren CO-Liganden delokalisiert. Ihm kommt in Bezug auf die Cr-Cr-Wechselwirkung keine Bedeutung zu. Dagegen ist das ebenfalls aus dieser Kombination konstruierte MO 81 stark zwischen den beiden Chrom-Atomen lokalisiert und für eine direkte Cr-Cr-Wechselwirkung verantwortlich. Allerdings wird diese bindende Wechselwirkung durch die Besetzung des Cr-Cr-antibindenden HOMOs von **40'** stark abgeschwächt (s. Abb. 2.36). Dieses erklärt den durch die Populationsanalyse berechneten geringen WBI für die Cr-Cr-Wechselwirkung (0.33).



**Abb. 2.36:** HOMO von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **40'**.

Dies bedeutet, daß die beiden  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten in **40'** hauptsächlich durch die Cr-Ga-Cr-Brücken miteinander verbunden sind. Die für diese Brückenbindungen verantwortlichen Orbitale sind ebenfalls in Abbildung 2.35 gezeigt (MO 88 und MO 89). Die Natur dieser Brückenbindungen kann man sich verdeutlichen, wenn man den Komplex gedanklich aus

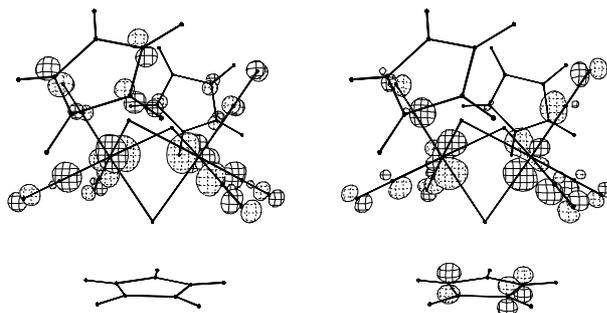
zwei  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten und drei verbrückenden CpGa-Liganden aufbaut. Gemäß dem Isolobal-Konzept von Hoffmann<sup>[78]</sup> stellt eine  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit (12 Valenzelektronen) ein Übergangsmetallfragment mit drei leeren Orbitallappen dar. Der Aufbau des Komplexes **40'** aus zwei derartigen Einheiten sowie drei als 2-Elektronendonor fungierenden CpGa-Systemen führt zu dem Schluß, daß es sich bei den Cr-Ga-Cr-Brückenbindungen um 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen handelt (Abb. 2.37).



**Abb. 2.37:** 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung der Cr-Ga-Cr-Einheit in Verbindung **40'**.

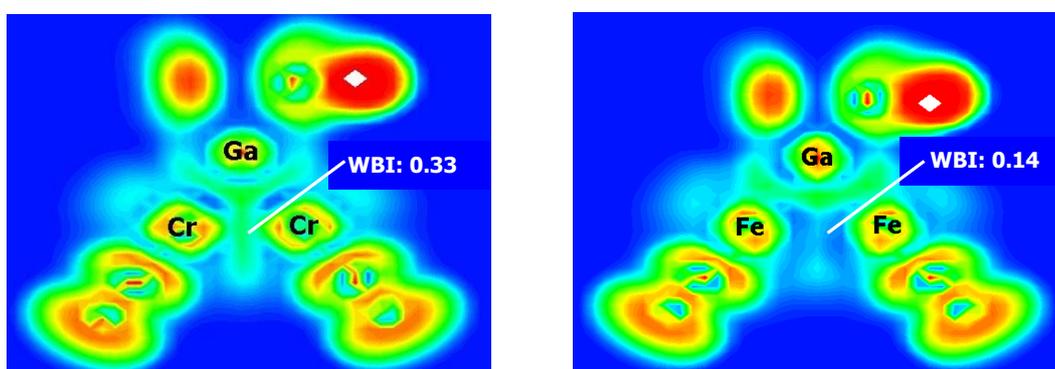
Damit sollte für die Cr-Ga-Bindung eine Bindungsordnung von 0.5 resultieren, was mit dem aus der NBO-Populationsanalyse ermittelten WBI von 0.40 für diese Bindung in Übereinstimmung steht.

Für den homologen Eisen-Komplex  $\text{Fe}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **28'** gleicht die Diskussion qualitativ der soeben geführten. Auf sie soll deshalb an dieser Stelle nicht noch einmal eingegangen werden. Allerdings ergeben sich aus der Besetzung von zwei weiteren, energetisch hoch liegenden MOs (s. Abb. 2.32) mit insgesamt vier Elektronen (Eisen besitzt im Vergleich zum Chrom zwei Valenzelektronen mehr) kleine Modifikationen in Bezug auf das für das Chrom-System vorgestellte Bindungsbild. Diese vier Elektronen besetzen zweifach entartete MOs, die die HOMOs von **28'** darstellen (Abb. 2.38).



**Abb. 2.38:** HOMOs von  $\text{Fe}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **28'**.

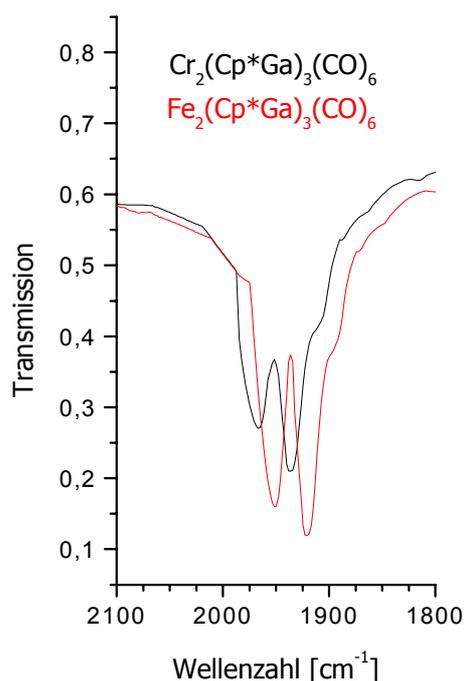
Diese energetisch hoch liegenden HOMOs von **28'** besitzen antibindenden Fe-Fe-Charakter. Dies ist der Grund für die im Vergleich zum Cr-Komplex (WBI<sub>Cr-Cr</sub>: 0.33) geringere Übergangsmetall-Übergangsmetall-Wechselwirkung (WBI<sub>Fe-Fe</sub>: 0.14). Zur Verdeutlichung der schwachen Cr-Cr- bzw. Fe-Fe-Wechselwirkung sind in Abbildung 2.39 die auf diesen MO-Berechnungen basierenden Darstellungen der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF (B3LYP/G-31g-Basissatz)<sup>[45]</sup> (s. Exkurs) von **40'** und **28'** gezeigt. Dargestellt ist jeweils ein zweidimensionaler Schnitt durch die Übergangsmetall-Gallium-Übergangsmetall-Ebene.



**Abb. 2.39:** 2D-ELF-Darstellungen (Schnitt durch die M-Ga-M-Ebene; M = Cr, Fe) der Komplexe Cr<sub>2</sub>(μ-CpGa)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **40'** (links) und Fe<sub>2</sub>(μ-CpGa)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **28'**.

Man erkennt deutlich, daß die Bereiche zwischen den Übergangsmetallzentren bzw. zwischen den Gallium- und Übergangsmetallatomen Gebiete (grüne Flächen mit geringer Punktdichte) geringer Elektronendichte darstellen.

Die im Vergleich zu Verbindung **40'** energetisch höher liegenden HOMOs von **28'** sind des weiteren für eine Rückbindung in die terminalen CO-Liganden verantwortlich. So sind die Atomorbitalkoeffizienten der Fe- und (C)O-Atome im Molekülorbital groß (Abb. 2.38), was zu einer effektiven Fe→(CO)-Rückbindung führt. Als Resultat dieser vergleichsweise stärkeren Rückbindung sollten die IR-Carbonyl-Banden in **28'** zu niederen Wellenzahlen verschoben sein. Dieser qualitativ aus den MO-Schemata abgeleitete Effekt kann für die Cp\*-substituierten Komplexe Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **40** und Fe<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **28** tatsächlich nachgewiesen werden. So sind die Carbonyl-Absorptionsbanden im IR-Spektrum von **28** im Vergleich zu denen von **40** um 14 cm<sup>-1</sup> in den kürzerwelligen Bereich verschoben. Abbildung 2.40 verdeutlicht dies anhand der IR-Spektren der beiden Verbindungen im CO-Bereich.



**Abb. 2.40:** IR-Spektren von **40'** (schwarz) und **28'** (rot) im CO-Bereich.

Da die Besetzung der entarteten HOMOs keinen Einfluß auf die Stärke der Brückenbindungen hat (s. Abb. 2.38), sollte die Fe-Ga-Fe-Bindung in Analogie zum Cr-System ebenfalls als 3Z/2e-Bindung interpretiert werden. Ein Vergleich der aus den NBO-Analysen erhaltenen WBIs der Übergangsmetall-Gallium-Bindung der Komplexe **40'** und **28'** (**40'**: 0.40; **28'**: 0.42) bestätigt dies.

Auf der Grundlage der hier vorgestellten quantenmechanischen Berechnungen lassen sich die Bindungssituation sowie die beobachteten Eigenschaften (Diamagnetismus/UV-Vis-Spektren) von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **40** gut verstehen. Der mit Hilfe einer DFT-Strukturberechnung für **40** ermittelte Cr-Cr-Abstand zeigt, daß Cr-Cr-Mehrfachbindungsanteile, die formal unter Anwendung der Elektronenzählregeln denkbar wären (s. Abb. 2.27), keine Rolle spielen. Das Raman-Spektrum der Verbindung stützt diese Sichtweise; hier werden keine Banden detektiert, die auf das Vorliegen einer Metall-Metall-Mehrfachbindung hinweisen würden. Die aus den MO- sowie Populationsuntersuchungen erhaltenen Ergebnisse für den Cp-substituierten Komplex  $\text{Cr}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **40'** zeigen zudem, daß es sich um eine sehr schwache Wechselwirkung handelt. Die Bindung zwischen den  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten in **40** bzw. **40'** erfolgt demnach durch die Cr-Ga-Cr-Brückenbindungen, die als 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen zu verstehen sind. Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren, daß Cp\*Ga ein

sehr flexibler Ligand ist, der sowohl terminale als auch verbrückende Positionen einnehmen kann. In Bezug auf die in Abbildung 2.27 vorgestellten Bindungssituationen für Verbindung **40** bleibt also festzuhalten, daß keine der dort dargestellten Strukturen der tatsächlichen elektronischen Situation gerecht wird.

## Abschlußbetrachtung

In diesem Kapitel kann gezeigt werden, daß die Synthese von oktaedrischen Komplexen mit einem (Mo(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **35**) oder zwei Cp\*Ga-Liganden (*cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **36**) gelingt. Das Synthesekonzept beruht auf der Substitution von schwach gebundenen Liganden (Olefine, CH<sub>3</sub>CN) durch **1** aus entsprechenden Vorläuferverbindungen. Eine DFT-Rechnung zeigt, daß die Bildung der dreifach Cp\*Ga-substituierten Spezies (*fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> **38**) möglich sein sollte. Allerdings entsteht bei Syntheseversuchen immer der zweikernige Komplex Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **40**. Die Darstellung eines vierfach Cp\*Ga-substituierten Übergangsmetall-Komplexes (Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> **39**) gelingt durch die Wahl einer tetraedrisch koordinierten Ausgangsverbindung.

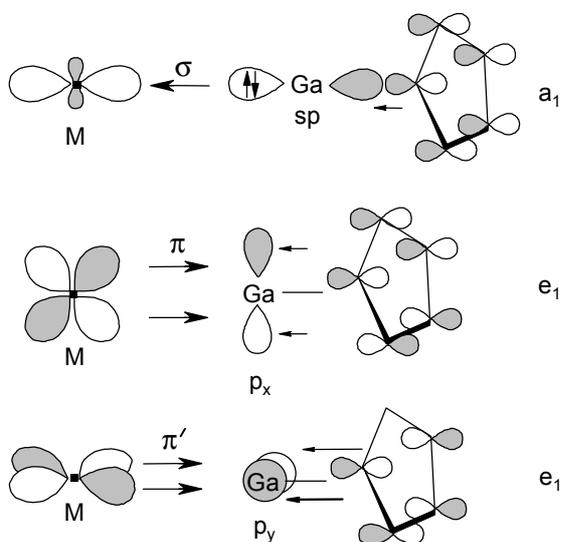
In allen vorgestellten Komplexen bleibt die η<sup>5</sup>-Bindung des Cp\*-Rings im Cp\*Ga nach der Koordination erhalten. Die aus Röntgenstrukturanalysen ermittelten Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstände sind verglichen mit dem des freien Cp\*Ga im Festkörper<sup>[35]</sup> bzw. in der Gasphase<sup>[36]</sup> verkürzt. Vor diesem Hintergrund ist ein Vergleich der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstände in den bislang dargestellten Übergangsmetall-Komplexen interessant. In Tabelle 2.8 sind die entsprechenden Daten von Komplexen mit einem, zwei oder mehreren terminalen Cp\*Ga-Liganden dem des freien Cp\*Ga gegenübergestellt.

Verbindung	Fe(Cp*Ga)(CO) <sub>4</sub> <b>27</b> Cr(Cp*Ga)(CO) <sub>5</sub> <b>26</b> W(Cp*Ga)(CO) <sub>5</sub> <b>31</b>	<i>cis</i> -Cr(Cp*Ga) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> <b>32</b> <i>cis</i> -Mo(Cp*Ga) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> <b>36</b>	Ni(Cp*Ga) <sub>4</sub> <b>39</b>	Cp*Ga <b>1</b>
d(Cp* <sub>Zentroid</sub> -Ga) [Å]	1.863(4) 1.910(4) 1.901(4)	1.913(4) (∅) 1.930(6) (∅)	2.003(4)	2.081(5)

Tab. 2.8: Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstände in Komplexen mit terminalem Cp\*Ga-Liganden.

Ein verkürzter Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstand deutet auf ein Gallium-Atom in einer vergleichsweise höheren Oxidationsstufe hin; um das durch die Koordination an das Übergangsmetall bedingte Elektronendefizit am Gallium-Zentrum auszugleichen, wird die Cp\*-Ga-Wechselwirkung verstärkt. Ein Blick in Tabelle 2.8 zeigt, daß Cp\*Ga sich an die jeweiligen elektronischen Bedürfnisse der einzelnen Akzeptorfragmente anpassen kann. So ist der Elektronentransfer in den mono-substituierten Verbindungen (**26**, **27**, **31**) stärker als in den zweifach Cp\*Ga-substituierten Komplexen (**32**, **36**). Den geringsten Transfer von Elektronendichte vom Gallium in Richtung des Übergangsmetalls beobachtet man in der homoleptischen Verbindung **39**.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen den vornehmlichen  $\sigma$ -Donorcharakter des Cp\*Ga an. Ein  $\pi$ -Akzeptor-Verhalten des Cp\*Ga-Liganden sollte zu einer Aufweitung der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstände führen; dieser Effekt kann in keinem der vorgestellten Komplexe beobachtet werden. In Abbildung 2.41 sind die  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Komponenten für eine Übergangsmetall-Ga-Cp\*-Wechselwirkung dargestellt.



**Abb. 2.41:** Darstellung der Übergangsmetall(M)-Ga-Cp\*-Wechselwirkung.<sup>[75]</sup>

Die in den Festkörperstrukturen ( $d(\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga})$ ,  $d[\text{M-C}(\text{CO})]$ ) und IR-Spektren beobachteten Effekte ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ) zeigen, daß Cp\*Ga in seinen elektronischen Eigenschaften mit Triorganophosphanen  $\text{R}_3\text{P}$  verglichen werden kann; diese gelten als starke  $\sigma$ -Donoren und schwache  $\pi$ -Akzeptoren.<sup>[44]</sup>

Die Ga-Übergangsmetall-Bindung in den hier vorgestellten Verbindungen kann als stark polarisiert angesehen werden. Dies zeigt ein Blick auf die Streckschwingungsfrequenzen in

den entsprechenden IR-Spektren. Sie liegen zwischen denen des Metallcarbonyls  $M(\text{CO})_{x+1}$  und des Carbonylmetallats  $M(\text{CO})_x^{2-}$ . Den ionischen Grenzstrukturen  $\text{Cp}^*\text{Ga}^+ \cdots M(\text{CO})_x^-$  bzw.  $\text{Cp}^*\text{Ga}^{2+} \cdots M(\text{CO})_x^{2-}$  sollte deshalb ein erheblicher Anteil am Gesamtresonanzhydrid zukommen (Abb. 2.42).



x = 4: M = Fe

x = 5: M = Cr, Mo, W

**Abb. 2.42:** Resonanzformeln für  $M(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_x$ -Komplexe.

Mittlerweile konnten DFT-Rechnungen dieses Bindungsbild bestätigen.<sup>[79]</sup>

Der räumliche Bedarf des Cp\*Ga innerhalb der einzelnen Komplexe kann mit Hilfe des von Tolman ursprünglich für Phosphane definierten Kegelwinkels  $\theta$  beschrieben werden.<sup>[30]</sup>

Tabelle 2.9 gibt eine Zusammenstellung der Kegelwinkel  $\theta$  sowie der  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga-M}$ -Winkel.

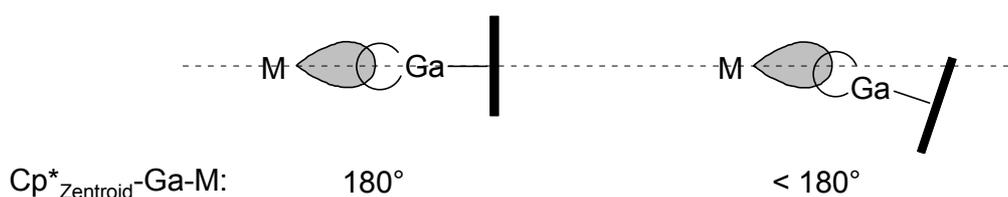
<b>Verbindung</b>	Fe(Cp*Ga)(CO) <sub>4</sub> <b>27</b> Cr(Cp*Ga)(CO) <sub>5</sub> <b>26</b> W(Cp*Ga)(CO) <sub>5</sub> <b>31</b>	<i>cis</i> -Cr(Cp*Ga) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> <b>32</b> <i>cis</i> -Mo(Cp*Ga) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> <b>36</b>	Ni(Cp*Ga) <sub>4</sub> <b>39</b>
<b>Kegelwinkel</b> <b><math>\theta</math> [°]</b>	112 112 108	111 107	112
<b>Cp*<sub>Zentr</sub>-Ga-M</b> <b>[°]</b>	168.4(4) 167.5(4) 168.0(4)	160.0(3)/171.9(3) 160.8(6)/172.2(6)	164.7(1)

**Tab. 2.9:**  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga-M}$ -Winkel von Komplexen mit terminalen Cp\*Ga-Liganden.

Aufgrund der unterschiedlich langen Übergangsmetall-Gallium- bzw. Gallium-Cp\*-Ringkohlenstoffatom-Abstände erhält man für  $\theta$  verschiedene Werte; diese liegen im Bereich von 107° - 112°.

Bei einem Blick in die Tabelle fällt auf, daß für die aufgeführten Verbindungen der  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}\text{-Ga-M}$ -Winkel von 180° abweicht. Diese Beobachtung läßt sich erklären, wenn

man die Symmetrie des freien Elektronenpaares von Cp\*Ga **1** betrachtet. Bei der Wechselwirkung des nahezu kugelsymmetrischen HOMOs von **1** mit einem Akzeptor-Orbital an M ist es plausibel anzunehmen, daß die energetischen Unterschiede zwischen einer linearen bzw. nahezu linearen Ausrichtung des Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-M-Vektors gering sind; die Überlappung der beteiligten Orbitale könnte in beiden Fällen nahezu gleich sein (Abb. 2.43). Da keine intramolekularen sterischen Gründe für die beobachteten Abweichungen des Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-M-Winkels von 180° verantwortlich gemacht werden können, sollten Packungseffekte im Kristall als Grund für das Phänomen angesehen werden.



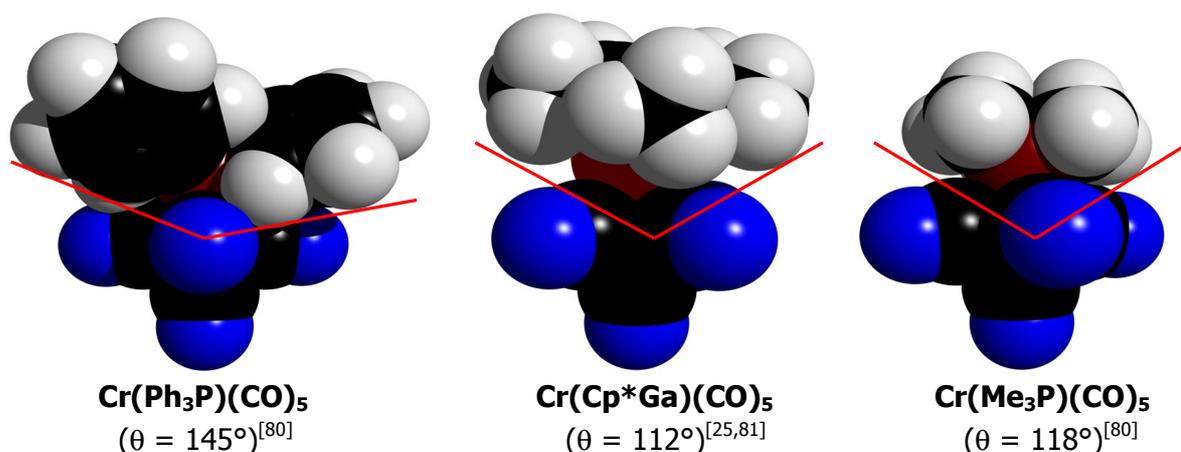
**Abb. 2.43:** Unterschiedlich große Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-M-Winkel bei gleicher bzw. ähnlicher Orbitalüberlappung.

Im Gegensatz dazu kann die in den Komplexen *cis*-M(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (M = Cr (**32**), Mo (**36**)) beobachtete Abweichung des Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Mo-Winkels von 180° durch intramolekulare sterische Wechselwirkungen der beiden Cp\*Ga-Liganden erklärt werden. Die Abwinkelung ist in diesem Fall darauf zurückzuführen, daß der für Cp\*Ga berechnete Kegelwinkel  $\theta$  mit 107° größer ist als die Winkel zwischen zwei *cis*-ständigen Liganden an einem oktaedrisch koordinierten Komplex (90°).

Die Winkel zwischen zwei benachbarten Liganden an einem ideal tetraedrisch koordinierten Übergangsmetall liegen mit 109.5° in der Größenordnung von  $\theta$ . Deshalb sollte man erwarten, daß für Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> **39** nur eine geringe Abwinkelung der Ni-Ga-Cp\*-Einheit beobachtet wird. Tatsächlich findet man einen Wert von 164.7° für den Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Ni-Winkel; eine intramolekulare sterische Wechselwirkung kann im Falle von **39** anhand von strukturellen Parametern ausgeschlossen werden. Dies bestätigt die schon bei den monosubstituierten Verbindungen beobachtete Flexibilität der Übergangsmetall-Gallium-Cp\*-Einheit.

Der durch den Kegelwinkel  $\theta$  zum Ausdruck gebrachte Raumanspruch von **1** ( $\theta = 112^\circ$ ) liegt in derselben Größenordnung wie der von PMe<sub>3</sub> ( $\theta = 118^\circ$ <sup>[80]</sup>). Cp\*Ga ist somit als vergleichsweise kleiner Ligand zu klassifizieren. In Bezug auf die elektronischen

Eigenschaften konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, daß **1** mit Triphenylphosphan zu vergleichen ist (Strukturvergleich: *cis*-Mo(L)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> mit L = Cp\*Ga, PPh<sub>3</sub>). Dieses Resultat wird durch die in Kapitel 3 erhaltenen Ergebnisse (Strukturvergleich: LB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit L = Cp\*Ga, PPh<sub>3</sub>) zusätzlich bestätigt. Allerdings unterscheiden sich Cp\*Ga und PPh<sub>3</sub> erheblich in ihrem sterischen Anspruch (PPh<sub>3</sub>:  $\theta = 145^\circ$ ;<sup>[80]</sup> Cp\*Ga:  $\theta = 112^\circ$ <sup>[25,81]</sup>). Abbildung 2.44 verdeutlicht diesen Sachverhalt anhand von Kalottenmodellen der Verbindungen vom Typ Cr(L)(CO)<sub>5</sub> (L = PPh<sub>3</sub>,<sup>[82]</sup> Cp\*Ga,<sup>[25,81]</sup> PMe<sub>3</sub><sup>[83]</sup>). Die zugehörigen Kegelwinkel sind in Rot eingezeichnet.



**Abb. 2.44:** Kalottenmodelle der Verbindungen Cr(L)(CO)<sub>5</sub> (L = PPh<sub>3</sub>, Cp\*Ga, PMe<sub>3</sub>) und zugehörige Kegelwinkel  $\theta$  (rot).

Trotz dieser Vergleiche von **1** mit Trialkylphosphanen muß auf einen wichtigen Unterschied der Ligandklassen hingewiesen werden. Von Trialkylphosphanen werden in der Regel terminale Ligand-Positionen eingenommen. Die erst kürzlich von Werner *et al.* vorgestellten zweikernigen Rhodium-Komplexe  $\text{ClRh}(\mu\text{-PR}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{RhCl}$  (R = Me, Et) und  $(\text{acac})\text{Rh}(\mu\text{-PMe}_3)(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\text{acac})$  mit  $\mu_2$ -verbrückendem PMe<sub>3</sub>- bzw. PEt<sub>3</sub>-Liganden stellen in diesem Zusammenhang eine Ausnahme dar.<sup>[84]</sup> Im Gegensatz dazu kann Cp\*Ga sowohl terminale als auch verbrückende Ligandpositionen einnehmen.

Ein Beispiel für eine Verbindung mit  $\mu_2$ -verbrückendem Cp\*Ga-Liganden stellt der Komplex  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **40** dar, der durch die Umsetzung des Cr(CO)<sub>3</sub>-Überträgers Cr(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> mit Cp\*Ga hergestellt werden konnte. Dies kann durch die für **40** erhaltenen analytischen Daten sowie durch einen Vergleich des IR-Spektrums der Verbindung mit dem des bekannten und strukturell charakterisierten Eisen-Komplexes  $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **28** belegt werden. Der mit Hilfe einer DFT-Strukturberechnung für **40** ermittelte Cr-Cr-Abstand zeigt, daß eine Cr-Cr-Mehrfachbindung, wie sie nach der

18 VE-Regel denkbar wäre, keine Rolle spielt. Die Ergebnisse einer NBO- und MO-Untersuchung der nicht methylierten Verbindungen  $M_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr } \mathbf{40}'$ ,  $\text{Fe } \mathbf{28}'$ ) stützen diesen Befund und ergeben außerdem, daß die Übergangsmetall-Übergangsmetall-Wechselwirkungen in derartigen Verbindungen sehr schwach sind. Als Grund erweist sich die Besetzung von energetisch hoch liegenden Molekülorbitalen mit antibindendem Charakter bezüglich der Cr-Cr- bzw. Fe-Fe-Bindung. Die  $M(\text{CO})_3$ -Einheiten in beiden Verbindungen sind durch 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen miteinander verbunden. Des weitern zeigen diese theoretischen Betrachtungen, daß Ga-Ga-Wechselwirkungen in den genannten Systemen keine Bedeutung zukommt. Insgesamt bleibt festzuhalten, daß sich die für die Verbindungen **40** und **28** beobachteten Eigenschaften (Diamagnetismus/UV-Spektren) auf der Basis der quantenchemischen Untersuchungen zufriedenstellend erklären lassen.

## Experimenteller Teil

### Allgemein

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt; die verwendeten Glasgeräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Norbornadientetracarbonylmolybdän,<sup>[85]</sup> und *fac*-Tris(acetonitril)tricarbonylchrom<sup>[86]</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. Alle anderen verwendeten Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

### Instrumentelle Analytik

#### Kernresonanzspektren:

- <sup>1</sup>H-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (500.1 MHz)  
interne Referenz: Resonanz undeuterierter Solvens-Anteile  
Routine <sup>1</sup>H-NMR: JOEL (60.0 MHz)
- <sup>13</sup>C-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (125.7 MHz)  
interne Referenz: Resonanz des Solvens

Meßtemperatur (sofern nicht anderes vermerkt): 300 K. Heterokernspektren sind, wenn nicht anders angegeben, protonenbreitband-entkoppelt gemessen. Alle Angaben erfolgen als  $\delta$ -Werte in ppm.

### **Schmelzpunkte:**

Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden in einer Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur in abgeschmolzenen Probenröhrchen gemessen.

### **IR-Spektroskopie:**

Bruker Vektor 22; die Proben wurden als Preßling (KBr) vermessen.

### **UV-Spektren:**

Perkin Elmer Lambda 40 UV/VIS-Spektrometer; die Proben wurden als Lösung in Benzol vermessen.

### **Magnetische Messungen:**

Die magnetischen Messungen wurden auf eine Suszeptibilitäts-Waage der Firma Johnson Matthey Alfa (Typ: Mark I) durchgeführt.

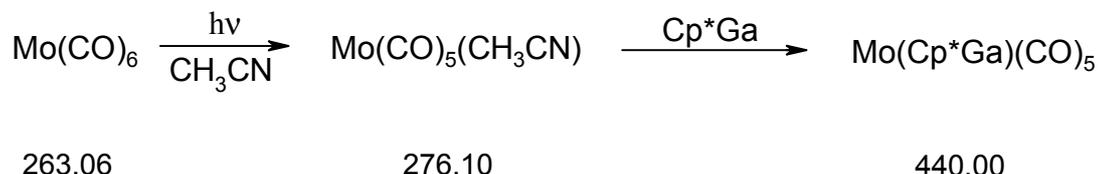
### **Elementaranalysen:**

Perkin-Elmer Elementaranalysator; Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

### **Massenspektren:**

VG Autospec: 70 eV EI, 200  $\mu$ A Emission; es werden nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung des Fragments. Die Werte in Klammern zeigen die relative Intensität des Signals (in Prozent [%]); normiert auf den Basispeak [100%]) an.

**Synthese von Mo(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> (35)**



Eine Lösung von 0.13 g (0.50 mmol) Mo(CO)<sub>6</sub> in 10 ml CH<sub>3</sub>CN wird unter kräftigem Rühren solange mit einer UV-Lampe (Hg-Hochdruckstrahler Hanau TQ 150, Spektralemission zwischen 297 und 577 nm) bestrahlt, bis sich ein Äquivalent CO (ca. 25 ml) entwickelt hat. Zu der gelben Lösung der Zwischenstufe Mo(CO)<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>CN) werden 0.10 g (0.50 mmol) Cp\*Ga zugetropft und die Lösung danach für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der verbleibende gelbe Feststoff in Toluol aufgenommen und filtriert. Kristallisation bei -60 °C liefert 0.14 g (0.33 mmol, 65 %) in Form gelber Kristalle.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.61 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.9 (Cp\*-Methyl), 114.9 (Cp\*-Ring), 196.5 (CO<sub>äq</sub>), 198.6 (CO<sub>ax</sub>).

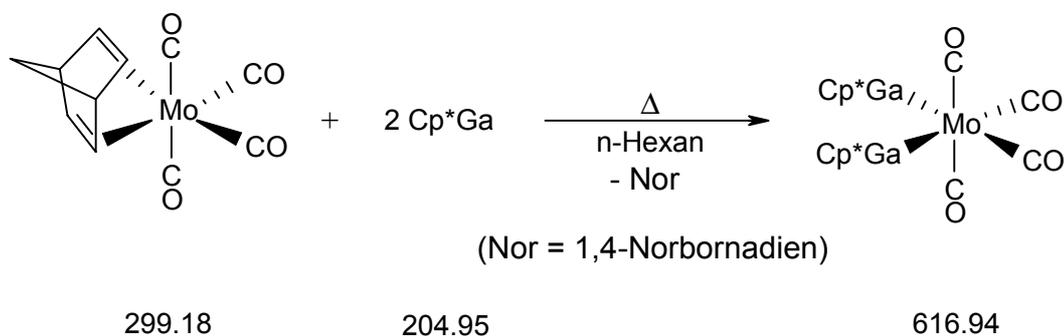
**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2962 (w), 2923 (w), 2870 (w), 2065 (m), 1986 (m), 1923 (s), 1897 (s), 1390 (w), 596 (w), 572 (m).

**Schmelzpunkt:** 152 °C (Zers.).

**C,H-Analyse** (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>GaMo) ber.: C: 40.95 % H: 3.44 %  
gef.: C: 41.23 % H: 3.51 %

**MS** (EI, 70 eV) [m/z (rel. Int.)]: 442 [M<sup>+</sup> (8)], 412 [M<sup>+</sup> - CO (1)], 384 [M<sup>+</sup> - 2CO (4)], 356 [M<sup>+</sup> - 3CO (4)], 330 [M<sup>+</sup> - 4CO (22)], 302 [M<sup>+</sup> - 5CO (9)], 204 [Cp\*Ga<sup>+</sup> (23)], 136 [Cp\*H<sup>+</sup> (45)], 119 [Cp\*H<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> (100)], 69 [Ga<sup>+</sup> (35)].

**Synthese von *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (36)**



Zu einer Lösung von 0.16 g (0.63 mmol) Mo(CO)<sub>4</sub>(Nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) in 20 ml n-Hexan werden 0.30 g (1.25 mmol) Cp\*Ga zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 3 h refluxiert. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird eingedunstet und bei -60 °C aufbewahrt. Man erhält 0.31 g (0.50 mmol, 80 %) *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> in Form von gelben Kristallen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):     δ = 1.81 (s, 30 H, Cp\*-Methyl).

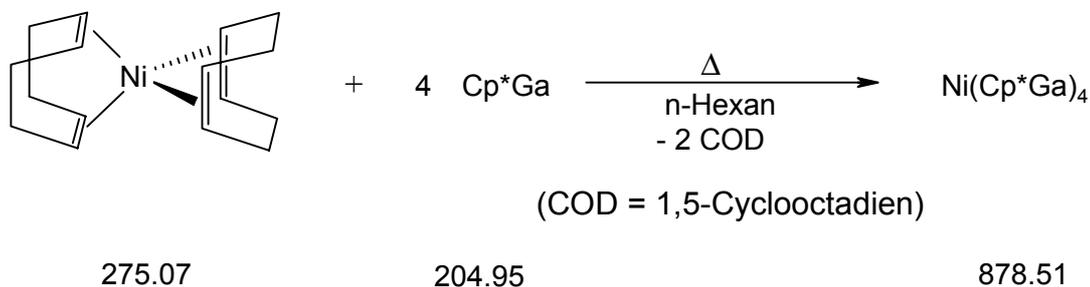
**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):     δ = 9.4 (Cp\*-Methyl), 114.6 (Cp\*-Ring), 211.3/216.1  
(CO<sub>ax/äq</sub>).

**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):      $\tilde{\nu}$  = 2963 (w), 2922 (w), 2864 (w), 2009 (m), 1910 (s, sh),  
1904 (s), 1872 (s), 1383 (w), 1097 (w), 1021 (w), 799 (w),  
608 (m), 580 (m).

**Schmelzpunkt:**     190 °C (Zers.).

**C,H-Analyse**            (C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>MoGa<sub>2</sub>)                      ber.:    C: 46.64 %    H: 4.89 %  
   gef.:    C: 46.48 %    H: 4.80 %

**Synthese von Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> (39)**



Zu einer Lösung von 0.21 g (0.76 mmol) Ni(COD)<sub>2</sub> in 30 ml n-Hexan werden 0.63 g (3.05 mmol) Cp\*Ga zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann für 3 h refluxiert. Dabei kommt es zu einer Farbänderung von orange nach dunkelbraun. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das verbleibende Produkt mit 10 ml Toluol versetzt; zum Auskristallisieren wird die Lösung bei -60 °C gelagert. Man erhält 0.47 g (0.53 mmol, 70 %) Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> in Form von orangen Kristallen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):     δ = 1.94 (s, 60 H, Cp\*-Methyl).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):     δ = 10.1 (Cp\*-Methyl), 112.9 (Cp\*-Ring).

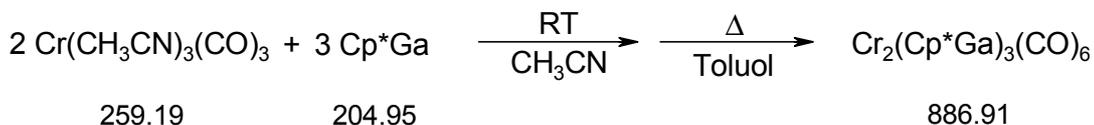
**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):      $\tilde{\nu}$  = 2967 (w), 2922 (w), 2857 (w), 1636 (w), 1443 (m), 1376 (m), 1261 (w), 1088 (m), 936 (w), 668 (m).

**Schmelzpunkt:**     192 °C (Zers.).

<b>C,H-Analyse</b>	(C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> NiGa <sub>4</sub> )	ber.:	C: 54.68 %	H: 6.88 %
		gef.:	C: 54.66 %	H: 6.72 %

**MS** (EI, 70 eV) [m/z (rel. Int.)]: 204 [Cp\*Ga<sup>+</sup> (20)], 136 [Cp\*H<sup>+</sup> (37)], 119 [Cp\*H<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> (100)], 69 [Ga<sup>+</sup> (31)].

**Synthese von Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> (40)**



Zu einer Lösung von 0.20 g (0.77 mmol) Cr(CH<sub>3</sub>CN)(CO)<sub>3</sub> in 15 ml Acetonitril werden 0.23 g (1.12 mmol) Cp\*Ga zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein braun-violetter Feststoff zurückbleibt. Nach Zufügen von 20 ml Toluol wird die Reaktionsmischung für 3 h refluxiert. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert von unlöslichem Feststoff ab. Das Filtrat wird eingeeengt und bei -60 °C gelagert. Man erhält 0.26 g (0.29 mmol, 75 %) Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> in Form eines tiefvioletten Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.22 (s, 45 H, Cp\*-Methyl).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.9 (Cp\*-Methyl), 116.6 (Cp\*-Ring), 228.6 (CO).

**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2980 (w), 2910 (w), 2851 (w), 1904 (s), 1867 (s), 1851 (s), 1382 (w), 1262 (m), 1023 (m), 800 (m).

**Raman** (cm<sup>-1</sup>, PE):  $\tilde{\nu}$  = 2544 (w), 2204 (w), 1997 (w), 1929 (w), 1603 (w), 1107 (w), 817 (w).

**UV** (nm, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): 558 (breit).

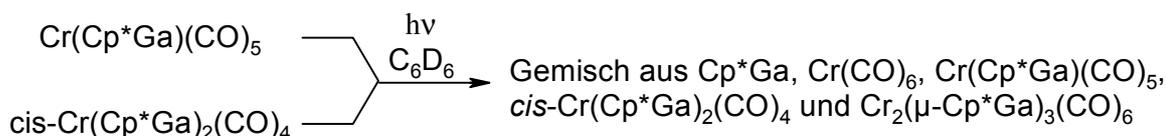
**Schmelzpunkt:** 280 °C (Zers.)

**C,H-Analyse** (C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>O<sub>6</sub>Cr<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>) ber.: C: 48.75 % H: 5.11 %  
gef.: C: 48.70 % H: 5.32 %

**MS** (EI, 70 eV) [m/z (rel. Int.)]: 886 [M<sup>+</sup> (14)], 830 [M<sup>+</sup> - 2CO (2)], 598 [Cr<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub><sup>+</sup> (12)], 570 [Cr<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup> (100)], 322 [CrCp\*<sub>2</sub><sup>+</sup> (45)], 256 [CrCp\*Ga<sup>+</sup> (33)], 204 [Cp\*Ga<sup>+</sup> (53)], 136 [Cp\*H<sup>+</sup> (14)], 119 [Cp\*H<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> (80)], 69 [Ga<sup>+</sup> (7)].

**Magnetische Messung:** Die magnetischen Messungen einer Lösung von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  in Benzol mit einer Suszeptibilitäts-Waage zeigt, daß die Verbindung diamagnetisch ist.

**Photolyse von  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_5$  und  $\text{cis-Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})_2(\text{CO})_4$**

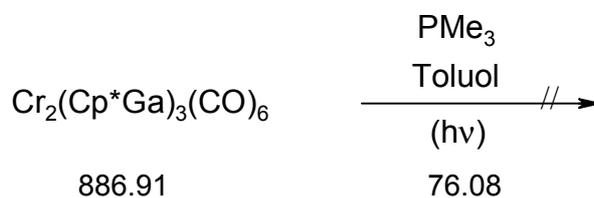


Eine Lösung von 0.20 g (0.50 mmol)  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_5$  **31** bzw. 0.20 g (0.35 mmol)  $\text{cis-Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})_2(\text{CO})_4$  **37** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird in einem NMR-Probenrohr 6 h bestrahlt (Hg-Hochdruckstrahler Hanau TQ 150, Spektralemission zwischen 297 und 577 nm). Man beobachtet eine Farbänderung der anfangs gelben Lösung nach rot. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen neben dem Signal der Ausgangsverbindung  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_5$  **31** bzw.  $\text{cis-Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})_2(\text{CO})_4$  **37** auch Signale für  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  **1**,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  sowie Spuren des zweikernigen Komplexes  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **47**.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 1.64$  (s, 15 H, Cp\*-Methyl, **31**),  
 1.83 (s, 30 H, Cp\*-Methyl, **37**),  
 1.92 (s, 15 H, Cp\*-Methyl, **1**),  
 2.21 (s, 45 H, Cp\*-Methyl, **47**).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 211.5$  (CO,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ),  
 10.1 ( $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Ga}$ ), 113.5 ( $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Ga}$ ), **1**  
 9.3 ( $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Ga}$ ), 114.9 ( $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Ga}$ ), 223.4/230.8 ( $\text{CO}_{\text{ax}}/\text{äq}$ ), **37**  
 8.9 ( $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Ga}$ ), 115.2 ( $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Ga}$ ), 219.0  $\text{CO}_{\text{äq}}$ , 224.3  $\text{CO}_{\text{ax}}$ , **47**

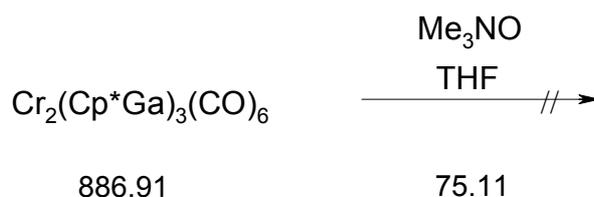
**Umsetzung von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  mit  $\text{PMe}_3$**



Ein Gemisch aus 0.25 g (0.28 mmol)  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  und 0.11 g (1.40 mmol)  $\text{PMe}_3$  in 30 ml Toluol wird für 3 h auf 50 °C erhitzt (bzw. für 3 h bei RT mit UV-Licht bestrahlt; Quecksilber-Hochdruckstrahler Hanau TQ 150, Spektralemission zwischen 297 und 577 nm). Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung entfernt man alle flüchtigen Komponenten im Vakuum und erhält 0.25 g eines violetten Feststoffes. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Feststoffes (0.25 g, 0.28 mmol) zeigt nur Resonanzen des Eduktes.

Analytische Daten: s. *Synthese von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$*  (40)

**Umsetzung von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  mit  $\text{Me}_3\text{NO}$**



Zu einer Suspension von 0.20 g (0.23 mmol)  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  in 30 ml THF gibt man 0.20 g (2.66 mmol)  $\text{Me}_3\text{NO}$ . Anschließend erwärmt man die Reaktionslösung für 2 h bis zur Siedetemperatur. Danach läßt man die Reaktionsmischung abkühlen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbleibende Feststoff wird mit 20 ml Benzol versetzt und filtriert. Die NMR-spektroskopischen Daten des nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum erhaltenen Feststoffes stimmen mit denen des eingesetzten Eduktes  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  überein (0.20 g, 0.23 mmol).

Analytische Daten: s. *Synthese von  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$*  (40)

## Literatur und Anmerkungen

- [\*] Die in dieser Arbeit präsentierten Kugel-Stab-Modelle wurden unter Verwendung der Programme ResView (Version 2.22) und Pov-Ray for Windows (Version 3.1) erstellt. Das Programm ResView diente zur Erstellung von Pov-Script Dateien, aus denen dann mit Hilfe des Programms Pov-Ray for Windows die abgebildeten Kugel-Stab-Modelle erzeugt wurden. Die Modelle sollen die Atomkonnektivitäten innerhalb der abgebildeten Moleküle verdeutlichen. Die einzelnen Atomradien entsprechen dabei nicht den für die jeweiligen Elemente bekannten Radien. Das gleiche gilt dementsprechend für die Radienverhältnisse von verschiedenen Elementen. Die den einzelnen Atomen zugeordneten Farben befinden sich im Anhang.
- [1] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401.
- [2] J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1998**, *109*, 95.
- [3] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594.
- [4] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828.
- [5] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94.
- [6] C. Dohmeier, H. Krautscheid, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2570.
- [7] C. Üffing, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 2373.
- [8] R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3003.
- [9] D. L. Reger, D. G. Garza, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 3624.
- [10] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4511.
- [11] a) F. A. Cotton, X. Feng, *Organometallics* **1998**, *17*, 128; b) R. Dagani, *Chem. Eng.* **1998**, 31.
- [12] R. Dagani, *Chem. Eng.* **1998**, 31.
- [13] W. Uhl, M. Benter, M. Prött, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 643.
- [14] W. Uhl, S. Melle, G. Frenking, M. Hartmann, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 750.
- [15] W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, *Organometallics* **1999**, *18*, 3778.

- [16] A. Schnepf, G. Stöber, D. Carmichael, F. Mathey, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1757.
- [17] W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1007.
- [18] W. Uhl, S. Melle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2043.
- [19] W. Uhl, S. U. Keimling, W. Hiller, M. Neumayer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1137.
- [20] W. Uhl, M. Pohlmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 2478.
- [21] W. Uhl, M. Pohlmann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 397.
- [22] W. Uhl, S. U. Keimling, M. Pohlmann, S. Pohl, W. Saak, W. Hiller, M. Neumayer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5478.
- [23] D. L. Reger, S. S. Mason, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, F. P. Arnold, *Organometallics* **1994**, *13*, 5049.
- [24] S. T. Haubrick, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2202.
- [25] G. Reumann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [26] L. O. Schebaum, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1998**.
- [27] a) P. Jutzi, F. X. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757; b) F. X. Kohl, E. Schlüter, P. Jutzi, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann, P. Stauffert, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1178; c) P. Jutzi, F. X. Kohl, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 81.
- [28] A. Sundermann, W. W. Schoeller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305.
- [30] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1997**, *77*, 313.
- [31] D. Weiss, T. Steinke, M. Winter, R. A. Fischer, N. Fröhlich, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 4583.
- [32] D. Weiß, M. Winter, R. A. Fischer, C. Yu, K. Wichmann, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2000**, 2495.
- [33] M. F. Guns, E. G. Claeys, G. P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.* **1979**, *53*, 45.
- [34] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763.
- [35] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894.
- [36] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 172.
- [37] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1964**, 245.

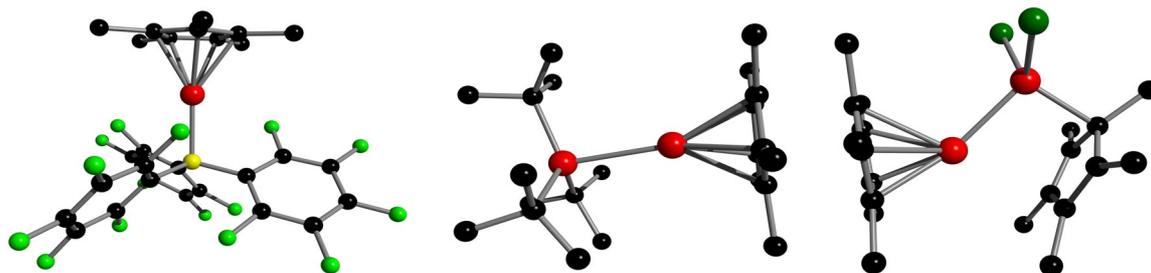
- [38] T. G. Hill, R. C. Haltiwanger, T. R. Prout, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3461.
- [39] F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, S. Klein, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2661.
- [40] F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, S. Klein, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 294.
- [41] D. L. Davies, F. I. Healey, J. Howarth, D. R. Russell, L. J. S. Sherry, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C31.
- [42] M. Watson, S. Woodward, G. Conole, M. Kessler, G. Sykara, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2455.
- [43] L. O. Brockway, R. V. G. Ewens, M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 1350.
- [44] M. Bochmann, *Metallorganische Chemie der Übergangselemente*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [45] D. Eisner, W. W. Schoeller, unveröffentlichte Ergebnisse. Nähere Angaben bezüglich der quantenchemischen Rechnungen befinden sich im Anhang.
- [46] a) W. Hieber, K. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *300*, 288; b) W. Hieber, K. Englert, K. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *300*, 304.
- [47] a) H. Werner, R. Prinz, E. Deckelmann, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 95; b) H. Werner, K. Deckelmann, U. Schönberger, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 2002.
- [48] P. R. Mitchell, R. V. Parish, *J. Chem. Ed.* **1969**, *46*, 811.
- [49] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter Berlin, **1995**, 1455.
- [50] J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C10.
- [51] L. B. Handy, J. K. Ruff, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7312.
- [52] R. D. Adams, D. E. Collins, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 749.
- [53] Y.-H. Chen, C.-C. Lee, C.-C. Wand, G.-H. Lee, S.-Y. Lai, F.-Y. Li, C. Y. Mou, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1999**, 1667.
- [54] G. Albrecht, D. Stock, *Z. Chem.* **1967**, *8*, 321.
- [55] F. A. Cotton, J. Czuchajowska, X. Feng, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4329.
- [56] D. J. Brauer, C. Krüger, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2511.
- [57] a) L. Knoll, K. Reiss, J. Schäfer, P. Klüffers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, C40; b) P. Klüffers, L. Knoll, C. Reiners, K. Reiß, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1825.

- [58] J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo, A. Efraty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1333.
- [59] J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2540.
- [60] F. A. Cotton, S. A. Koch, M. Millar, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2084.
- [61] F. A. Cotton, S. Koch, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2021.
- [62] A. Bino, F. A. Cotton, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3566.
- [63] F. A. Cotton, S. A. Koch, M. Millar, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2087.
- [64] F. A. Cotton, M. Millar, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2014.
- [65] M. C. Manning, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5311.
- [66] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, J. F. de Wet, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 501.
- [67] J. Krausse, G. Marx, G. Schödl, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 159.
- [68] J. J. H. Edema, S. Gambarotta, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *11*, 195.
- [69] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter Berlin, **1995**, 1839.
- [70] a) R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, *4*, 120; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, *169*, 41; c) J. E. Carpenter, PhD thesis, University of Wisconsin, **1987**; d) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211; e) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066; f) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, 1736; g) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; h) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; i) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, **1988**, 227.
- [71] a) T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 110; b) A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892.
- [72] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, 20.
- [73] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [74] Für weniger stark ausgeprägte Rückbindungen in Carbonyl-Systeme findet man WBIs für die Metall-(CO)-Bindung von ca. 0.40 - 0.60: W. W. Schoeller, mündliche Mitteilung.
- [75] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [76] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3821.
- [77] A. Barthel, C. Mealli, W. Uhl, J. Reinhold, *Organometallics* **2001**, *20*, 786.
- [78] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725.
- [79] C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12113.

- [80] D. White, N. Coville, *J. Adv. Organomet. Chem.* **1994**, 36, 95.
- [81] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1998**, 17, 1305.
- [82] H. J. Plastas, J. M. Stewart, S. O. Grim, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 265.
- [83] K. J. Lee, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 289.
- [84] T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4069.
- [85] a) H. Werner, R. Prinz, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 265; b) P. C. Lauterbur, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3266.
- [86] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Band, Enke Stuttgart **1981**, 1860.

## Kapitel 3

### Lewis-Säure/Base-Addukte von Cp\*Ga mit dreiwertigen Gruppe-13-Element Verbindungen

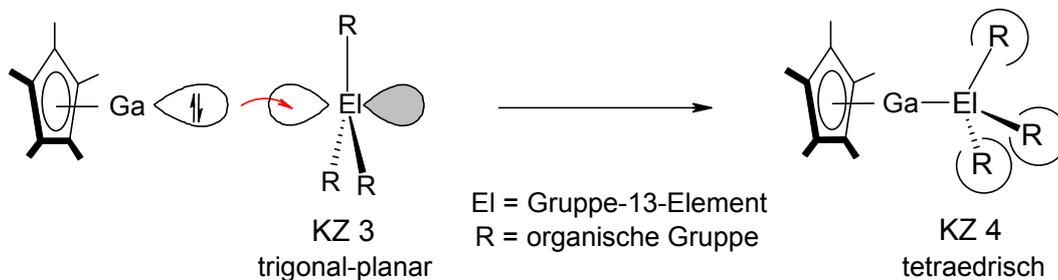


#### Einleitung

In Kapitel 2 wurde eingehend über das Ligandenpotential von Cp\*Ga **1** in der Übergangsmetallchemie berichtet. Die entsprechenden Übergangsmetallkomplex-Fragmente können dabei nach dem HSAB-Konzept von Pearson<sup>[1]</sup> als vergleichsweise weiche Säuren eingestuft werden. Dieses Kapitel beschäftigt sich dagegen mit der Reaktivität von **1** gegenüber harten Säuren aus dem Bereich der p-Block-Elemente. Als geeignete Akzeptor-Systeme kommen hier u. a. Triorgano-Spezies EIR<sub>3</sub> der Gruppe-13-Elemente in Frage. Im Gegensatz zu den entsprechenden Element-Trihalogeniden EIX<sub>3</sub> liegen die EIR<sub>3</sub>-Verbindungen in Lösung häufig nicht assoziiert vor und sollten deshalb ein ausreichend hohes Akzeptor-Potential besitzen, um die Bildung von Addukten des Typs Cp\*GaEIR<sub>3</sub> zu ermöglichen. Außerdem soll in diesem Zusammenhang auf eine Verbindung eingegangen werden, die überraschender Weise bei der Reaktion von **1** mit InCl erhalten werden konnte.

Der aus den Festkörperstrukturen ermittelte Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstand sollte auch hier ein Maß für die elektronische Situation des Cp\*Ga innerhalb der vorgestellten Verbindungsklasse darstellen. Dies ist besonders im Hinblick auf die Tatsache interessant, daß Rückbindungseffekte in derartigen Addukten keine Rolle spielen sollten. Cp\*Ga kann deshalb als „reiner Donor“ in solchen Verbindungen aufgefaßt werden. Als Vorteil in diesen Systemen erweist sich der mit der Koordination von **1** verbundene Übergang von

trigonal-planarer zu tetraedrischer Koordinationsgeometrie am Gruppe-13-Element. Dadurch weisen die drei Substituenten R vom koordinierenden Cp\*Ga-Fragment weg. Eine sterische Wechselwirkung, die zu einer Beeinflussung des Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstandes führen könnte, kann somit nahezu ausgeschlossen werden (Abb. 3.1).



**Abb. 3.1:** Koordination von Cp\*Ga an ein Lewis-saures EIR<sub>3</sub>-Molekül.

Vor diesem Hintergrund ist ein Vergleich der hier diskutierten Hauptgruppen- mit den bereits beschriebenen Übergangselement-Verbindungen (s. Kapitel 2) interessant.

## Bisheriger Kenntnisstand

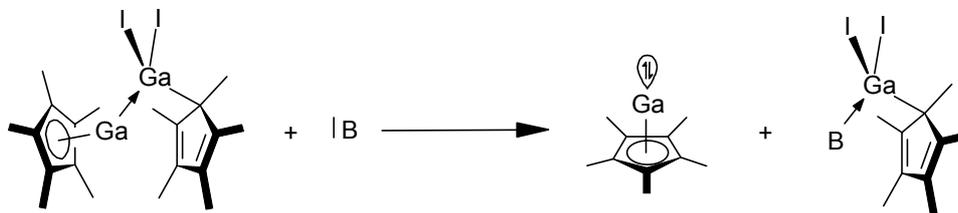
Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen und Strukturen der bislang bekannten Addukte von REI(I)-Spezies (EI = Gruppe-13-Element) an Lewis-acide Hauptgruppen-element-Verbindungen vorgestellt.

### Bor-Chemie:

Einen ungewöhnlichen Zugang zu Addukten mit Cp\*B-Liganden fanden Jutzi und Siebert.<sup>[2]</sup> In der Reaktion von Cp\*<sub>2</sub>Si oder Cp\*SiMe<sub>3</sub> mit B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> wird die Bildung der Addukte Cp\*BBCl<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> **2**<sup>[2,3]</sup> und Cp\*BBCl<sub>3</sub> **3** beobachtet. Die koordinierende Cp\*B-Einheit entsteht dabei erst durch eine Umlagerungsreaktion. Dabei kommt es zunächst unter Cp\*-Übertragung zur Bildung der Spezies Cp\*(Cl)B-BCl<sub>2</sub>, aus der das strukturell charakterisierte Reaktionsprodukt dann durch die Wanderung eines Chlor-Substituenten an das benachbarte Bor-Zentrum des Diborans entsteht. Abbildung 3.2 zeigt die Reaktionsfolge zur Bildung von **3**.



Der Zusatz von starken Basen B zur Verbindung Cp\*GaGa(I)<sub>2</sub>Cp\* **7** führt zur Substitution von Cp\*Ga (Abb. 3.5).



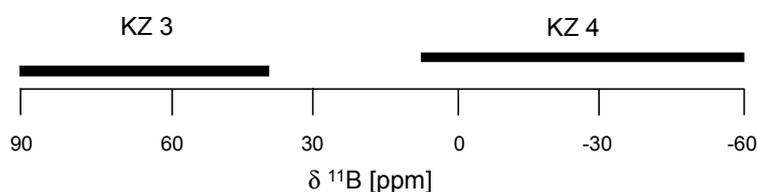
**Abb. 3.5:** Verdrängung von **1** aus Cp\*GaGa(I)<sub>2</sub>Cp\* durch den Zusatz stärkerer Basen.

Durch diese Verdrängungs-Experimente war erstmals eine Einordnung der Basenstärke von **1** möglich (THF < **1** < Pyridin).

## Ergebnisse und Diskussion

### Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

Als Lewis-saure Substrate für die Bildung von Cp\*Ga-Addukten kommen Triorganoborverbindungen in Frage. Mit der <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie steht zudem eine Methode zur Unterscheidung von dreifach bzw. vierfach koordiniertem Bor zur Verfügung. Abbildung 3.6 zeigt die Bereiche der chemischen Verschiebungen in der <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie, die für diese beiden Koordinationszahlen typisch sind.<sup>[8]</sup>



**Abb. 3.6:** <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen für drei- und vierfach koordiniertes Bor.

Die Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)bor (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) mit einem Äquivalent Cp\*Ga in Toluol bei Raumtemperatur führt zur Bildung des Donor-Akzeptor-Komplexes Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **8**. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kann **8** in 84 %iger Ausbeute in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden (Abb. 3.7).

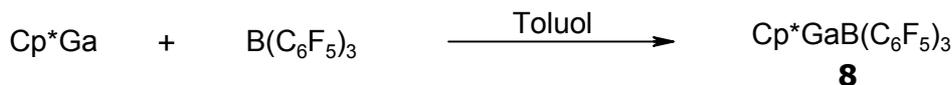


Abb. 3.7: Synthese von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **8**.

Die Verbindung ist in aprotischen unpolaren Solventien gut löslich. Im Festkörper zersetzt sich der Komplex bei 127 °C. Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer bei -60 °C gelagerten Lösung der Verbindung in Toluol erhalten werden. Eine ORTEP-Darstellung und ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Verbindung sowie eine Auswahl von wichtigen Bindungslängen und -winkeln ist in Abbildung 3.8 gezeigt.

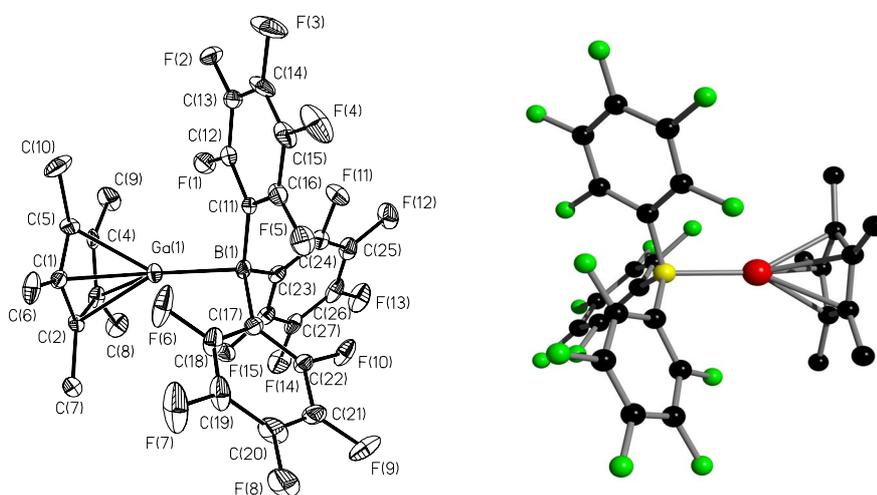


Abb. 3.8: ORTEP-Darstellung und Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Molekülstruktur von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **8** im Festkörper; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-B(1) 2.153(6); Ga(1)-C(1) 2.244(5); Ga(1)-C(2) 2.236(5); Ga(1)-C(3) 2.259(5); Ga(1)-C(4) 2.282(5); Ga(1)-C(5) 2.273(5); B(1)-C(11) 1.620(8); B(1)-C(17) 1.622(8); B(1)-C(23) 1.619(8); Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga 1.906(5); C(11)-B(1)-Ga(1) 103.9(3); C(17)-B(1)-Ga(1) 105.3(4); C(23)-B(1)-Ga(1) 103.9(4); C(11)-B(1)-C(17) 114.0(5); C(23)-B(1)-C(17) 113.1(5); C(23)-B(1)-C(11) 115.2(5); Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga(1)-B(1) 176.9.

Komplex **8** kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Der Ga-B-Abstand beträgt 2.153(6) Å. In der Literatur sind nur wenige Vergleichsdaten für Ga-B-Bindungen beschrieben; die Ga-B-Bindungslängen in Gallium-substituierten Carboranen sind im Bereich von 2.062(11) - 2.605(11) Å zu finden.<sup>[9]</sup> Innerhalb der Cp\*Ga-Einheit bleibt die η<sup>5</sup>-Bindung erhalten. So ist das Galliumatom praktisch in einer zentralen Position über dem Cp\*-Ring lokalisiert;

die zugehörigen Ga-C<sub>(Cp\*)</sub>-Abstände variieren nur zwischen 2.236(5) Å und 2.282(5) Å. Der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-B-Vektor ist nahezu linear (176.9°). Der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstand beträgt 1.906(5) Å und ist damit um 8% im Vergleich zum korrespondierenden Abstand von Cp\*Ga im Festkörper<sup>[10]</sup> bzw. in der Gasphase<sup>[11]</sup> verkürzt. Eine Verkürzung entspricht einem Galliumatom in einer vergleichsweise höheren Oxidationsstufe und deutet den vornehmlichen σ-Donor-Charakter des Cp\*Ga-Fragmentes an. Als Konsequenz der Cp\*Ga-Koordination hat sich die Koordinationsgeometrie am Boratom von trigonal-planar zu tetraedrisch verändert. Erker *et al.* konnten zeigen, daß die Winkelsumme Σ C<sub>Aryl</sub>-B-C<sub>Aryl</sub> in LB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukten mit der Donorstärke des Liganden L korreliert.<sup>[12]</sup> Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die entsprechenden Winkelsummen in LB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukten.

L in LB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>Aryl</sub> -B-C <sub>Aryl</sub> [°]
PH <sub>3</sub>	323.2 <sup>[13]</sup>
PH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	334.7 <sup>[14]</sup>
PPh <sub>3</sub>	339.9 <sup>[12]</sup>
Cp*Ga	342.3

**Tab. 3.1:** Σ C<sub>Aryl</sub>-B-C<sub>Aryl</sub> in Addukten des Typs LB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

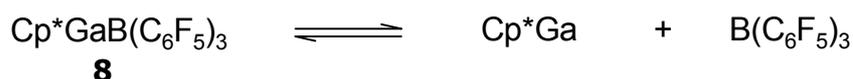
Wie aus Tab. 3.1 hervorgeht, ergibt sich für die Summe der C<sub>Aryl</sub>-B-C<sub>Aryl</sub>-Bindungswinkel in **8** ein Wert von 342.3(5)°. Dieser ist mit dem in Ph<sub>3</sub>PB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> gefundenen Winkel von 339.9(4)° vergleichbar.<sup>[12]</sup> Anhand der genannten strukturellen Parameter kann Cp\*Ga in seiner Donorstärke daher näherungsweise mit Triphenylphosphan verglichen werden. Dieses Resultat ist mit den in Kapitel 2 erhaltenen Ergebnissen konsistent (IR( $\tilde{\nu}_{CO}$ )- und Strukturvergleich: *cis*-Mo(L)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> mit L = Cp\*Ga, PPh<sub>3</sub>).

Die für Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **8** gefundenen NMR-Daten stehen mit der Festkörperstruktur im Einklang. Wie für ein η<sup>5</sup>-gebundenes Cp\*-Ringssystem zu erwarten ist, finden sich im <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nur eine Art von Cp\*-Methylgruppen (<sup>1</sup>H-NMR: 1.70 ppm; <sup>13</sup>C-NMR: 9.2 und 114.1 ppm). Die <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung liegt bei -19.6 ppm und damit im Bereich für tetrakoordinierte Boratome. Die <sup>19</sup>F-NMR-Verschiebungen sind mit denen anderer Lewis-Säure/Base-Komplexe mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> als Akzeptor vergleichbar.<sup>[12,13,15]</sup>

Mittlerweile haben Untersuchungen von Cowley *et al.* die gleichen strukturellen und analytischen Daten für Verbindung **8** ergeben.<sup>[16]</sup>

### Dissoziation von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in Lösung

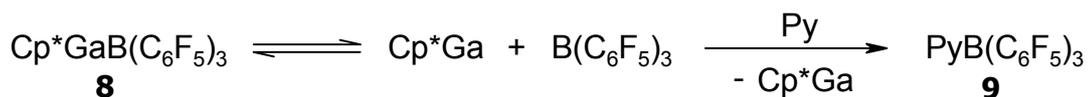
Werden Proben unterschiedlicher Konzentration von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **8** in Benzol-d<sub>6</sub> NMR-spektroskopisch vermessen, so variiert die Lage des <sup>1</sup>H-NMR-Signals. Daneben ist die chemische Verschiebung der Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auch von der Temperatur der Probe abhängig. Wird eine 0.5 molare Ausgangslösung zehnfach bzw. hundertfach verdünnt, so verschiebt sich das Signal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von ursprünglich 1.63 ppm über 1.70 ppm zu 1.82 ppm. Vermisst man NMR-Proben (Toluol-d<sub>8</sub>) im Temperaturintervall von -90 °C bis +100 °C, so beobachtet man eine sukzessive Änderung der Protonen-Resonanzen von 1.41 ppm bis 1.67 ppm. Mit zunehmender Verdünnung bzw. steigender Temperatur nähert sich die Lage des <sup>1</sup>H-NMR-Signals der des freien Cp\*Ga (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 1.92 ppm). Die Beobachtungen deuten also auf eine Dissoziation von Verbindung **8** in Lösung hin (Abb. 3.9).



**Abb. 3.9:** Dissoziation von Verbindung **8** in Lösung.

Das Vorliegen eines derartigen Dissoziationsgleichgewichtes in Lösung konnte durch zwei weitere Experimente gestützt werden. So läßt sich nach dem Zusatz eines Überschusses an Cp\*Ga (drei Äquivalente) zu einer in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelösten Probe von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> kein neues Signal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennen; dagegen kommt es zu einer Tieffeld-Verschiebung des entsprechenden Protonen-Resonanz (1.64 ppm → 1.70 ppm). Dies kann durch ein im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelles Gleichgewicht erklärt werden. Mit dem Cp\*Ga-Zusatz nähert sich das <sup>1</sup>H-NMR-Signal dem des freien Cp\*Ga.

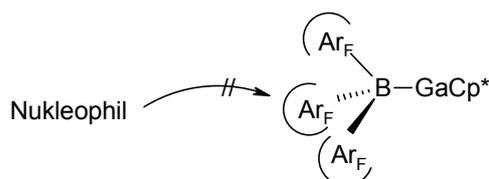
Bei Zusatz einer äquimolaren Menge Pyridin (Py) zu einer Lösung von **8** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wird Cp\*Ga dagegen glatt durch den Stickstoff-Donor verdrängt, und es kommt zur Bildung von PyB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **9** (Abb. 3.10).



**Abb. 3.10:** Bildung von PyB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **9**.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann die Bildung von freiem Cp\*Ga anhand der Resonanz bei 1.92 ppm beobachtet werden. Das Integralverhältnis zeigt eine vollständige Substitution an. Die Bildung einer neuen vierfach-kordinierten Bor-Verbindung läßt sich gut durch das

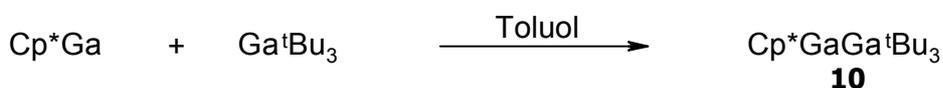
$^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei -4.07 ppm erkennen; im Vergleich zum Edukt **8** ( $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -19.6 ppm) ist es deutlich zu tiefem Feld verschoben. Plausibel erscheint aus mechanistischer Sicht ein vorgelagertes Dissoziations-Gleichgewicht (s. Abb. 3.10), da aus sterischen Gründen ein nukleophiler Rückseitenangriff ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) am Bor-Zentrum nicht möglich sein sollte (Abb. 3.11).



**Abb. 3.11:** Sterisch ungünstiger Rückseitenangriff eines Nucleophils an **8**.

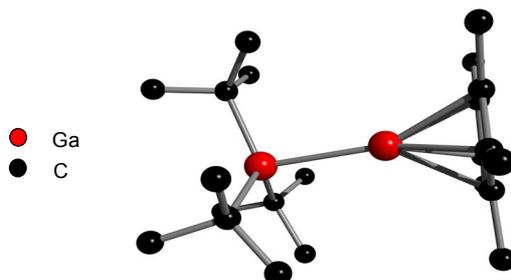
### Cp\*GaGa<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>

Durch Reaktion von Cp\*Ga mit einer äquimolaren Menge an Ga<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> in Toluol bei Raumtemperatur gelangt man in quantitativer Ausbeute zu Cp\*GaGa<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> **10**. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum kann das Addukt in Form eines farblosen Feststoffes isoliert werden (Abb. 3.12).



**Abb. 3.12:** Darstellung von Cp\*GaGa<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> **10**.

Der luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoff schmilzt unter Zersetzung bei 120 °C. Die Verbindung ist in allen gängigen aprotischen organischen Solventien gut löslich. Durch Kristallisation einer auf -30 °C gekühlten Lösung von **10** in Toluol konnten Kristalle erhalten werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. In Abbildung 3.13 ist ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur von **10** im Kristall gezeigt.



**Abb. 3.13:** Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur von Cp\*GaGa<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> **10** im Kristall.

Der aus dieser Untersuchung resultierende Datensatz weist allerdings nur eine geringe Qualität auf; aus diesem Grund können Bindungslängen und -winkel nur mit vergleichsweise hohen Standardabweichungen angegeben werden. Auf eine eingehende Diskussion wird deshalb an dieser Stelle verzichtet. Festzuhalten bleibt allerdings, daß durch die Addukt-Bildung die Koordinationsgeometrie am Ga(III)-Zentrum von trigonalplanar zu einer verzerrt tetraedrischen Situation bewirkt wurde; die  $\eta^5$ -Bindung des Cp\*-Ringes innerhalb der Cp\*-Ga-Einheit bleibt bei der Koordination erhalten.

Wie erwartet, wird die Bewegung des Cp\*-Ringsystems und der <sup>t</sup>Bu-Gruppen nicht durch sterische Wechselwirkungen eingeschränkt; so findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal für die Cp\*- und die <sup>t</sup>Bu-Protonen (Integralverhältnis: 15:27).

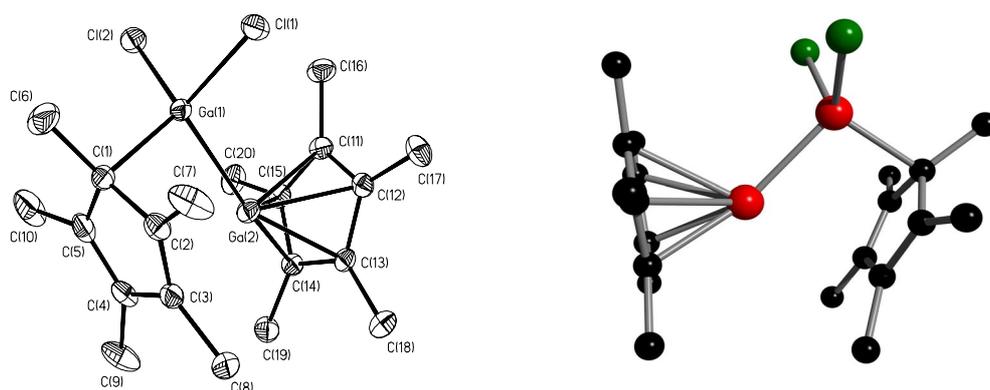
### Cp\*GaGa(Cl)<sub>2</sub>Cp\*

Die Umsetzung von Cp\*Ga mit einer äquimolaren Menge an InCl in Toluol führt quantitativ zur Addukt-Verbindung Cp\*GaGa(Cl)<sub>2</sub>Cp\* **11**. Dabei bildet sich Indiummetall. (Abb. 3.14).



**Abb. 3.14:** Synthese der Addukt-Verbindung Cp\*GaGa(Cl)<sub>2</sub>Cp\* **11**.

Cp\*Ga fungiert hier als Reduktionsmittel. Dabei kommt es zur Bildung von Indiummetall und Cp\*GaCl<sub>2</sub>. Dieses bildet mit der verbliebenen Menge an Cp\*Ga die Addukt-Verbindung **11**. Wie Reumann zeigen konnte, wird **11** auch durch Reaktion von Cp\*Ga mit Cp\*GaCl<sub>2</sub> gebildet (s. Abb. 3.14).<sup>[6,17]</sup> Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile kann das Reaktionsprodukt in Form eines gelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffes isoliert werden. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 135 °C. Kristalle, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren, konnten durch Lagerung einer gesättigten Toluol-Lösung bei -60 °C erhalten werden. Abbildung 3.15 zeigt eine ORTEP-Darstellung mit kristallographischer Numerierung der Atome sowie ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Molekülstruktur von Cp\*GaGa(Cl)<sub>2</sub>Cp\* **11** im Festkörper.



**Abb. 3.15:** ORTEP-Darstellung und Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Molekülstruktur von Cp\*GaGa(Cl<sub>2</sub>)Cp\* **11** im Festkörper.

Die strukturellen Merkmale für Verbindung **11** gleichen denen des von Reumann dargestellten homologen Iod-Komplexes Cp\*GaGa(I)<sub>2</sub>Cp\* **7**<sup>[6,17]</sup> (s. Tab. 3.2).

	<b>11</b>	<b>7</b>		<b>11</b>	<b>7</b>
Ga(1)-Ga(2)	2.4245(3)	2.437(2)	Ga(2)-C(11)	2.4141(19)	2.185(11)
Ga(1)-C(1)	2.0717(19)	2.080(12)	Ga(2)-C(12)	2.3393(19)	2.301(12)
Ga(1)-X(1)	2.2167(5)	2.586(2)	Ga(2)-C(13)	2.1916(18)	2.377(12)
Ga(1)-X(2)	2.2185(5)	2.583(2)	Ga(2)-C(14)	2.1740(18)	2.301(13)
			Ga(2)-C(15)	2.3190(18)	2.186(11)
C(1)-C(2)	1.469(3)	1.46(2)	C(11)-C(12)	1.423(3)	1.40(2)
C(2)-C(3)	1.369(3)	1.38(2)	C(12)-C(13)	1.426(3)	1.43(2)
C(3)-C(4)	1.461(3)	1.46(2)	C(13)-C(14)	1.451(3)	1.40(2)
C(4)-C(5)	1.369(3)	1.37(2)	C(14)-C(15)	1.433(3)	1.44(2)
C(5)-C(1)	1.468(3)	1.50(2)	C(15)-C(11)	1.421(3)	1.49(2)
C(1)-Ga(1)-Cl(1)	116.55(6)	115.5(3)	C(5)-C(1)-Ga(1)	98.87(13)	97.2(7)
C(1)-Ga(1)-Cl(2)	113.83(6)	116.9(3)	C(2)-C(1)-Ga(1)	97.29(12)	99.0(7)
Cl(1)-Ga(1)-Cl(2)	105.25(2)	103.34(6)	C(6)-C(1)-Ga(1)	107.23(14)	107.5(8)
			C(1)-Ga(1)-Ga(2)	98.62(5)	99.6(3)

**Tab. 3.2:** Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Addukte Cp\*GaGa(X)<sub>2</sub>Cp\* (X = Cl **11**, I **7**).

Unterschiede in den Strukturen der beiden Verbindungen sind im wesentlichen auf die verschiedenen Radien der Chlor- bzw. Iod-Atome zurückzuführen. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle auf eine eingehendere Diskussion verzichtet werden.

In Lösung wird für Verbindung **11** ein dynamisches Verhalten beobachtet. Auf der NMR-Zeitskala können die beiden Cp\*-Ringsysteme nicht unterschieden werden. So erhält man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein gemittelttes Signal bei 1.84 ppm. Selbst durch Aufnahme eines Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ( $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ) läßt sich keine Signalseparation beobachten. Entsprechend zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Signale für die Cp\*-Ring- bzw. für die Cp\*-Methyl-Kohlenstoffatome (10.5 ppm (Cp\*-Methyl); 117.9 ppm (Cp\*-Ring-C). In solchen Systemen kommt es zu schnellen entarteten Umlagerungen, die zur chemischen und magnetischen Äquivalenz der Cp\*-Fragmente auf der NMR-Zeitskala führen.<sup>[6,7]</sup>

## Abschlußbetrachtung

Ausgehend von Lewis-sauren Triorgano-Element-Verbindungen  $\text{EIR}_3$  der Gruppe 13 des Periodensystems lassen sich durch Umsetzung mit Cp\*Ga Addukte vom Typ Cp\*GaEIR<sub>3</sub> darstellen (**8**, **10**). Für Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **8** kann mit Hilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen gezeigt werden, daß die Verbindung in Lösung partiell zu Cp\*Ga und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> dissoziiert.

Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung von **8** zeigt, daß wie im Falle der in Kapitel 2 diskutierten Übergangselement-Komplexe mit Cp\*Ga-Liganden die  $\eta^5$ -Bindung des Cp\*-Ringes nach der Addukt-Bildung erhalten bleibt. Als Konsequenz der Cp\*Ga-Koordination kommt es am Bor-Zentrum zu einer Änderung der Koordinationsgeometrie von anfänglich trigonal-planar zu tetraedrisch. Die Stärke dieser Geometrie-Änderung hängt von der Donorstärke des an das Bor-Zentrum koordinierenden Liganden ab.<sup>[12]</sup> Auf dieser Basis läßt sich Cp\*Ga als ein System einstufen, daß in seinen Donor-Eigenschaften mit Ph<sub>3</sub>P verglichen werden kann. Dieses Resultat ist mit denen in Kapitel 2 erhaltenen Ergebnissen (Strukturvergleich: *cis*-Mo(L)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> mit L = Cp\*Ga, PPh<sub>3</sub>) konsistent. Der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstand in **8** ist um 8 % gegenüber dem des freien Cp\*Ga in der Gasphase bzw. im Festkörper verkürzt. Dies deutet den vornehmlichen  $\sigma$ -Donorcharakter von **1** an. Vor dem Hintergrund, daß Cp\*Ga in den hier beschriebenen Addukten als „reiner Donor“ fungieren sollte, ist ein Vergleich mit den korrespondierenden Abständen der in Kapitel 2 beschriebenen Übergangsmetall-Komplexe interessant. So findet man für **8** einen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung identischen Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstand wie für die

einfach Cp\*Ga-substituierten Verbindungen Cr(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> und W(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> (Tab. 3.3).

	Cp*GaB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <b>8</b>	Cr(Cp*Ga)(CO) <sub>5</sub>	W(Cp*Ga)(CO) <sub>5</sub>
d(Cp* <sub>Zentroid</sub> -Ga)	1.906(5)	1.910(4)	1.901(4)

**Tab. 3.3:** Vergleich der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstände der Verbindungen Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **8**, Cr(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> und W(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub>.

Dies zeigt, daß die Gallium-Element-Bindungen in den beschriebenen Verbindungen als stark polarisiert angesehen werden können. Mittlerweile konnte dieses Bindungsbild durch DFT-Rechnungen bekräftigt werden.<sup>[18]</sup>

## Experimenteller Teil

### Allgemein

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt; die verwendeten Glasgeräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Tris(*tert*-butyl)gallan<sup>[19]</sup> wurde nach Literaturangaben dargestellt. Alle anderen verwendeten Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

### Instrumentelle Analytik

#### Kernresonanzspektren:

- <sup>1</sup>H-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (500.1 MHz)  
interne Referenz: Resonanz undeuterierter Solvens-Anteile  
Routine <sup>1</sup>H-NMR: JOEL (60.0 MHz)
- <sup>11</sup>B-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (160.5 MHz)  
externe Referenz: B(OMe)<sub>3</sub>
- <sup>13</sup>C-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (125.7 MHz)  
interne Referenz: Resonanz des Solvens

**<sup>19</sup>F-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (470.6 MHz)  
externe Referenz: F<sub>3</sub>CCOOH

Meßtemperatur (sofern nicht anderes vermerkt): 300 K. Heterokernspektren sind, wenn nicht anders angegeben, protonenbreitband-entkoppelt gemessen. Alle Angaben erfolgen als δ-Werte in ppm.

**Schmelzpunkte:**

Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden in einer Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur in abgeschmolzenen Probenröhrchen gemessen.

**IR-Spektroskopie:**

Bruker Vektor 22; die Proben wurden als Preßling (KBr) vermessen.

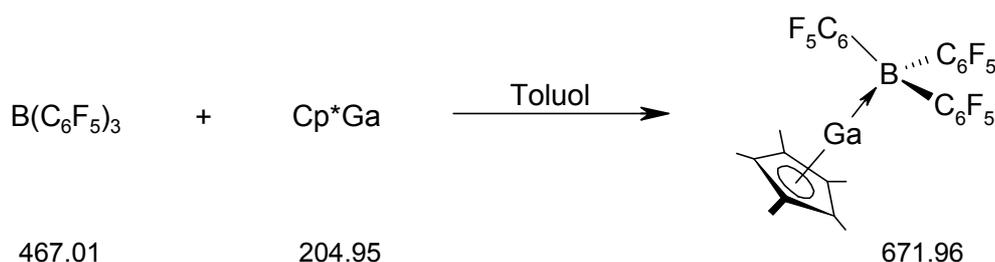
**Elementaranalysen:**

Perkin-Elmer Elementaranalysator; Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

**Massenspektren:**

VG Autospec: 70 eV EI, 200 µA Emission; es werden nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung des Fragments. Die Werte in Klammern zeigen die relative Intensität des Signals (in Prozent [%]); normiert auf den Basispeak [100%]) an.

**Synthese von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (8)**



Zu einer Lösung von 0.15 g (0.32 mmol) B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 20 ml Toluol werden bei Raumtemperatur langsam 66 mg (0.32 mmol) Cp\*Ga zugetropft und die Reaktionslösung danach für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der verbleibende farblose Feststoff in Toluol aufgenommen und filtriert. Kristallisation bei -60 °C liefert 0.18 g (0.27 mmol, 85 %) Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in Form farbloser Kristalle.

<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = 1.70 (s, 15 H, Cp*-Methyl).		
<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (Toluol-d <sub>8</sub> ):	δ = 1.55 (s, 15 H, Cp*-Methyl).		
<b><sup>11</sup>B-NMR</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = -19.6 (s, (Cp*Ga)B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ).		
<b><sup>11</sup>B-NMR</b> (Toluol-d <sub>8</sub> ):	δ = -16.5 (s, (Cp*Ga)B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ).		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = 9.2 (s, Cp*-Methyl), 114.1 (s, Cp*-Ring), 118.1 (s, arom. C), 137.6 (d, [ <sup>1</sup> J(C-F) = 251 Hz], arom. C), 140.3 (d, [ <sup>1</sup> J(C-F) = 252 Hz], arom. C), 147.4 (d, [ <sup>1</sup> J(C-F) = 237 Hz], arom. C).		
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (Toluol-d <sub>8</sub> ):	δ = 8.6 (s, Cp*-Methyl), 114.9 (s, Cp*-Ring), 118.3 (s, arom. C), 137.7 (d, [ <sup>1</sup> J(C-F) = 267 Hz], arom. C), 140.6 (d, [ <sup>1</sup> J(C-F) = 252 Hz], arom. C), 147.6 (d, [ <sup>1</sup> J(C-F) = 237 Hz], arom. C).		
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):	δ = 155.7 (s, (Cp*Ga)B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ), 162.4 (s, (Cp*Ga)B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ), 187.7 (s, (Cp*Ga)B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ).		
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (Toluol-d <sub>8</sub> ):	δ = 155.5 (s, (Cp*Ga)B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ), 162.6 (s, (Cp*Ga)B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ), 187.7 (s, (Cp*Ga)B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ).		
<b>IR</b> (cm <sup>-1</sup> , KBr):	ν̃ = 2964 (w), 2927 (w), 2868 (w), 1646 (w), 1517 (s), 1465 (s), 1377 (w), 1288 (w), 1186 (m), 979 (m), 772 (w), 668 (w).		
<b>Schmelzpunkt:</b>	126-128 °C.		
<b>C,H-Analyse</b>	(C <sub>28</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>15</sub> Ga)	ber.:	C: 46.91 %    H: 2.11 %
		gef.:	C: 46.76 %    H: 2.15 %

**Temperaturabhängige NMR-Spektroskopie von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (8)**



671.96

In einem NMR-Probenröhrchen werden 0.34 g (0.50 mmol) Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 1.0 ml Toluol-d<sub>8</sub> gelöst. Die Probe wird im Anschluß daran in 20 °C-Schritten im Temperaturintervall von -80 °C bis +100 °C NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; +100 °C): δ = 1.67 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; + 80 °C): δ = 1.63 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; + 60 °C): δ = 1.60 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; + 40 °C): δ = 1.57 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; + 20 °C): δ = 1.54 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; + 0 °C): δ = 1.52 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; - 20 °C): δ = 1.49 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; - 40 °C): δ = 1.46 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; - 60 °C): δ = 1.43 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; - 80 °C): δ = 1.42 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>; - 90 °C): δ = 1.41 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

**Verdünnungsreihe von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (8)**



671.96

Für eine Verdünnungsreihe wird eine Ausgangslösung von 0.17 g (0.25 mmol) Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 1.00 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> verwendet. Danach wird die Probe NMR-spektroskopisch vermessen. Im Anschluß daran wird die Lösung auf 1/10 der Ausgangskonzentration verdünnt, indem man mit Hilfe einer Mikroliterpipette 0.10 ml entnimmt und zusammen

mit 0.90 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in ein NMR-Probenröhrchen füllt. Zur Darstellung einer 100fach verdünnten Lösung verfährt man mit der zweiten Lösung analog wie oben beschrieben.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; Ausgangslösung): δ = 1.63 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 1/10): δ = 1.70 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 1/100): δ = 1.82 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

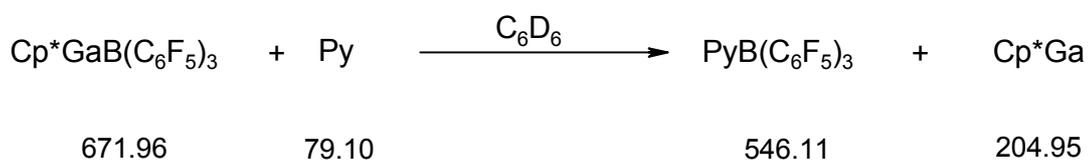
### Zusatz von Cp\*Ga zu einer Lösung von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Zu einer NMR-spektroskopisch untersuchten Ausgangslösung von 0.12 g (0.18 mmol) Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in ca. 0.7 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> fügt man 0.11 g (0.54 mmol) Cp\*Ga bei Raumtemperatur hinzu. Danach wird die Reaktionslösung für 3 h bei Raumtemperatur gelagert und anschließend NMR-spektroskopisch vermessen.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; vor der Cp\*Ga-Zugabe): δ = 1.63 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; nach der Cp\*Ga-Zugabe): δ = 1.70 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

### Reaktion von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit Pyridin



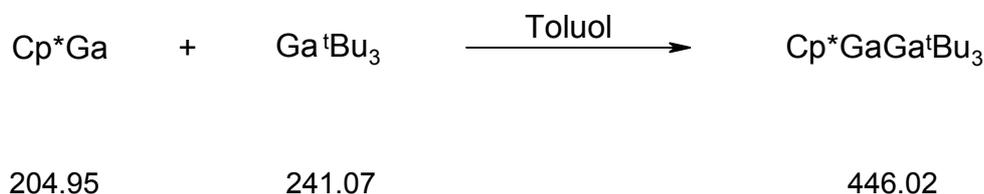
0.42 g (0.62 mmol) Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> werden in 1.0 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Dazu fügt man 0.05 g (0.62 mmol) Pyridin tropfenweise hinzu. Danach wird die Reaktionslösung für 3 h bei Raumtemperatur gelagert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 1.92 (s, 15 H, Cp\*Ga).

<sup>11</sup>B-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = -4.1 (s, (Pyridin)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

- <sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 9.8 (s, Cp\*-Methyl), 113.6 (s, Cp\*-Ring), 118.5 (s, arom. C), 124.1 (Pyridin-C), 137.7 (d, [<sup>1</sup>J(C-F) = 258 Hz], arom. C), 140.7 (d, [<sup>1</sup>J(C-F) = 252 Hz], arom. C), 142.1 (Pyridin-C), 146.5 (Pyridin-C), 148.4 (d, [<sup>1</sup>J(C-F) = 244 Hz], arom. C).
- <sup>19</sup>F-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 155.9 (s, (Cp\*Ga)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 162.8 (s, (Cp\*Ga)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 187.7 (s, (Cp\*Ga)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

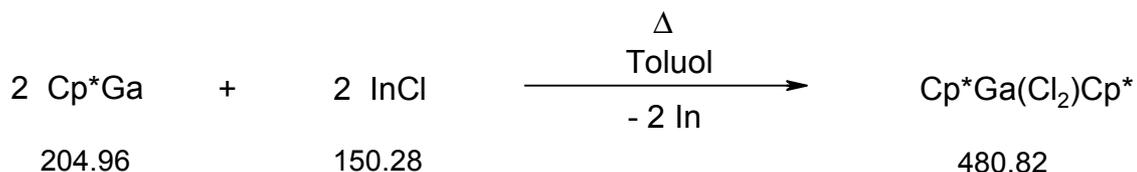
### Synthese von Cp\*GaGa<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (10)



Eine Lösung von 0.40 g (1.95 mmol) Cp\*Ga in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer Lösung von <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Ga in 20 ml Toluol gegeben und die Reaktionsmischung anschließend für 5 h gerührt. Danach werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Durch sofortiges Umkristallisieren des so erhaltenen Rohproduktes aus Toluol (-30 °C) erhält man 0.85 g (1.91 mmol; 98 %) Cp\*GaGa<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> in Form von gelben Kristallen.

- <sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.26 (s, 27 H, <sup>t</sup>Bu-H), 1.79 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).
- <sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.5 (Cp\*-Methyl), 27.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 113.9 (Cp\*-Ring).
- IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2967 (w), 2922 (w), 2857 (w), 1636 (m), 1443 (w), 1376 (m), 1261 (m), 1088 (m), 936 (w), 668 (w).
- Schmelzpunkt:** 120 °C (Zers.).
- C,H-Analyse** (C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>Ga<sub>2</sub>)
- |       |            |           |
|-------|------------|-----------|
| ber.: | C: 59.25 % | H: 9.49 % |
| gef.: | C: 58.96 % | H: 9.41 % |

**Synthese von Cp\*GaGa(Cl<sub>2</sub>)Cp\* (11)**



Zu einer Suspension von 0.23 g (1.51 mmol) InCl in 20 ml Toluol fügt man eine Lösung von 0.31 g (1.51 mmol) Cp\*Ga in 10 ml Toluol tropfenweise hinzu. Anschließend wird die Reaktionslösung für 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernt man alle flüchtigen Komponenten im Vakuum. Den verbleibenden Rückstand nimmt man in 20 ml Toluol auf und filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab. Kristallisation bei -60 °C liefert 0.29 g (0.61 mmol, 80 %) Cp\*GaGa(Cl)<sub>2</sub>Cp\* in Form gelber Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.84 (s, 30 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 1.85 (s, 30 H, Cp\*-Methyl).

<sup>1</sup>H-NMR (- 80 °C/Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 1.76 (s, 30 H, Cp\*-Methyl).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 10.5 (s, Cp\*-Methyl), 117.9 (s, Cp\*-Ring).

<sup>13</sup>C-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 10.1 (s, Cp\*-Methyl), 117.3 (s, Cp\*-Ring).

<sup>13</sup>C-NMR (- 80 °C/Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 10.4 (s, Cp\*-Methyl), 117.8 (s, Cp\*-Ring).

IR (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2958 (w), 2910 (w), 2858 (w), 1431 (m), 1376 (m), 1088 (m), 1019 (m).

Schmelzpunkt: 135 °C (Zers.).

<b>C,H-Analyse</b>	(C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> Ga <sub>2</sub> )	ber.:	C: 49.96 %	H: 6.29 %
		gef.:	C: 50.12 %	H: 6.24 %

**Literatur und Anmerkungen**

[\*] Die in dieser Arbeit präsentierten Kugel-Stab-Modelle wurden unter Verwendung der Programme ResView (Version 2.22) und Pov-Ray for Windows (Version 3.1)

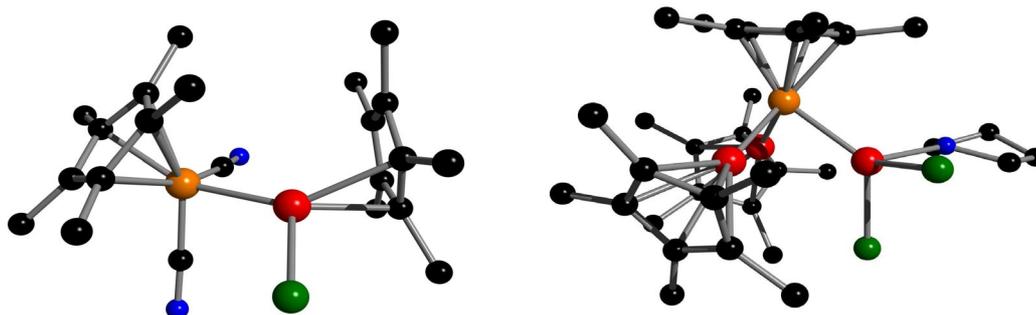
erstellt. Das Programm ResView diene zur Erstellung von Pov-Script Dateien, aus denen dann mit Hilfe des Programms Pov-Ray for Windows die abgebildeten Kugel-Stab-Modelle erzeugt wurden. Die Modelle sollen die Atomkonnektivitäten innerhalb der abgebildeten Moleküle verdeutlichen. Die einzelnen Atomradien entsprechen dabei nicht den für die jeweiligen Elemente bekannten Radien. Das gleiche gilt dementsprechend für die Radienverhältnisse von verschiedenen Elementen. Die den einzelnen Atomen zugeordneten Farben befinden sich im Anhang.

- [1] R. G. Pearson, *Chemical Hardness – Applications from Molecules to Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [2] P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kühler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1927.
- [3] T. Kühler, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2000**.
- [4] J. D. Gordon, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950.
- [5] J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 75.
- [6] G. Reumann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [7] A. Sundermann, W. W. Schoeller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Bruker, *Almanac* **2001**, 11.
- [9] a) R. N. Grimes, W. J. Rademaker, M. L. Denniston, R. F. Bryan, P. T. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1865; b) D. M. Schubert, M. A. Bandman, W. S. Rees, C. B. Knobler, P. Lu, W. Nam, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1990**, *9*, 2046; c) N. S. Hosmane, K.-J. Lu, H. Zhang, L. Jia, A. H. Cowley, M. A. Mardones, *Organometallics* **1991**, *10*, 963; d) N. S. Hosmane, A. K. Saxena, K.-J. Lu, J. A. Maguire, H. Zhang, Y. Wang, C. J. Thomas, B. Zhu, B. R. Grover, T. G. Grav, J. F. Eintracht, H. Isom, A. H. Cowley, *Organometallics* **1995**, *14*, 5104; e) N. S. Hosmane, K.-J. Lu, H. Zhang, J. A. Maguire, *Organometallics* **1997**, *16*, 5163; f) A. K. Saxena, H. Zhang, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 378.
- [10] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894.
- [11] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 172.
- [12] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724.

- [13] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, M. Motavalli, Z. Dao-Hong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 7.
- [14] D. C. Bradley, I. S. Harding, A. D. Keefe, M. Motevalli, D. H. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3931.
- [15] a) D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, S. Kotila, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 518, 17; b) D. C. Bradley, I. S. Harding, A. D. Keefe, M. Motevalli, D. H. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3931; c) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9440; d) D. J. Parks, W. E. Piers, M. Parvez, R. Atencio, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, 17, 1369.
- [16] N. J. Hardman, P. P. Power, J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 1866.
- [17] a) P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stammer, *Organometallics* **2001**, 20, 2854.
- [18] C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 12113.
- [19] R. A. Kovar, G. Loaris, H. Derr, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1476.

## **Kapitel 4**

### **Zur Reaktivität von Cp\*Ga gegenüber Übergangsmetall-Halogen-Bindungen**



#### **Einleitung**

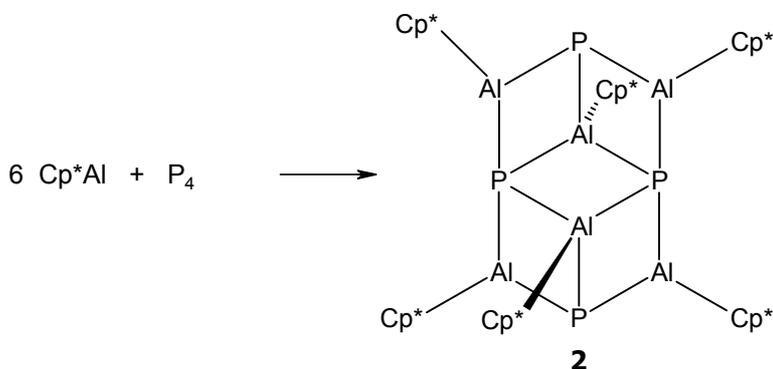
Für Cp\*Ga **1** sollte die Überführung in die stabile Oxidationsstufe +III günstig sein. Der carbenoide Charakter von **1**<sup>[1]</sup> läßt in diesem Zusammenhang Insertions-Reaktionen besonders aussichtsreich erscheinen. Cp-Verbindungen der Hauptgruppenelemente unterliegen leicht haptotropen Umlagerungen;<sup>[2]</sup> vor diesem Hintergrund würde ein Haptizitätswechsel  $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$  innerhalb des Cp\*Ga die p-Orbitale am Gallium-Atom zugänglich machen. Dadurch könnte eine einem Carben entsprechende Bindungssituation entstehen. Daneben wäre eine Carben-artige Konstellation dann denkbar, wenn ionische Bindungsanteile für **1** (Cp\*-Anion/Ga<sup>+</sup>-Kation) dominieren würden. Bevor auf die in diesem Zusammenhang durchgeführten Reaktionen von **1** eingegangen wird, sollen in einem Überblick die bislang bekannten Insertionsreaktionen von REI(I)-Spezies (EI = Gruppe-13-Element; R = organische Gruppe) vorgestellt werden.

## Bisheriger Kenntnisstand

### Insertionen von REI(I)-Verbindungen in unpolare Element-Element-Bindungen

Beispiele für das oben beschriebene Reaktionsverhalten von REI(I)-Spezies stellen Umsetzungen mit Gruppe-15-Elementen bzw. organisch substituierten Derivaten dieser Elemente dar.

Schnöckel und Mitarbeiter berichteten 1994 über die Reaktion von Cp\*Al mit weißem Phosphor, wobei die Käfig-Verbindung  $[P_4(Cp^*Al)_6]$  **2** in 87 %iger Ausbeute isoliert werden konnte (Abb. 4.1).<sup>[3]</sup>

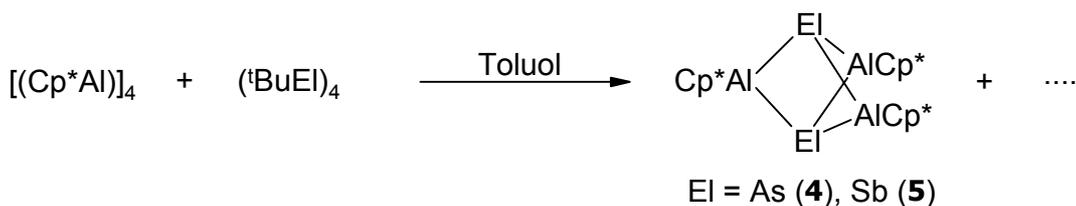


**Abb. 4.1:** Reaktion von Cp\*Al mit weißem Phosphor.

Strukturell kann Verbindung **2** durch zwei flächenverknüpfte, verzerrte  $Al_4P_4$ -Würfel beschrieben werden, denen an den diametralen Eckpunkten zwei P-Atome fehlen. Je nachdem, ob die Aluminiumatome mit zwei oder drei Phosphoratomen benachbart sind, findet man  $\eta^5$ - bzw.  $\eta^1$ -gebundene Cp\*-Gruppen.

Im Gegensatz dazu kann bei der Umsetzung von Cp\*Al mit  $(^tBuP)_4$  auch beim Erwärmen keine Reaktion beobachtet werden.<sup>[4]</sup> Das stärker gespannte Cyclotriphosphan  $(^tBuP)_3$  hingegen reagiert mit Cp\*Al zu der cyclischen Verbindung  $[Cp^*Al(P^tBu)_3]$  **3**.<sup>[4]</sup>

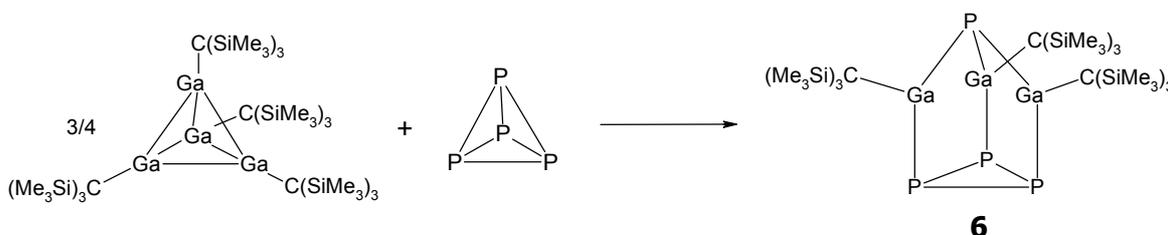
In diesem Zusammenhang sei auch auf die Reaktionen von Cp\*Al mit den schwereren Homologen  $(^tBuEI)_4$  (EI = As **4**,<sup>[5]</sup> Sb **5**<sup>[6]</sup>) verwiesen (Abb. 4.2).



**Abb. 4.2:** Reaktion von Cp\*Al mit  $(^tBuEI)_4$  (EI = As, Sb).

Wird Cp\*Al mit der Arsen-Verbindung (<sup>t</sup>BuAs)<sub>4</sub> umgesetzt, so beobachtet man im Gegensatz zur Reaktion mit dem Phosphor-Derivat (<sup>t</sup>BuP)<sub>4</sub> die Abspaltung von 2-Methylpropan und Isobuten. Dabei kommt es zur Bildung von (Cp\*Al)<sub>3</sub>As<sub>2</sub> **4**. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß das Zentrum von **4** durch ein Al<sub>3</sub>As<sub>2</sub>-Gerüst mit D<sub>3h</sub>-Symmetrie gebildet wird. Dagegen verläuft die Reaktion mit der homologen Antimon-Verbindung nicht stöchiometrisch; es kommt zur Bildung von (Cp\*Al)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> **5**, <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Sb, elementarem Antimon sowie nicht näher charakterisierten Zersetzungsprodukten.

Insertions-Reaktionen von einwertigen Organometall-Verbindungen der Elemente Gallium und Indium sind durch die Arbeiten aus dem Arbeitskreis Uhl bekannt worden. Die Reaktion der tetraedrischen Gallium(I)-Verbindung Ga<sub>4</sub>[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> mit P<sub>4</sub> führt zur Käfigverbindung P<sub>4</sub>(Ga[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])<sub>3</sub> **6**.<sup>[7]</sup> Abbildung 4.3 zeigt die Synthese von **6**.

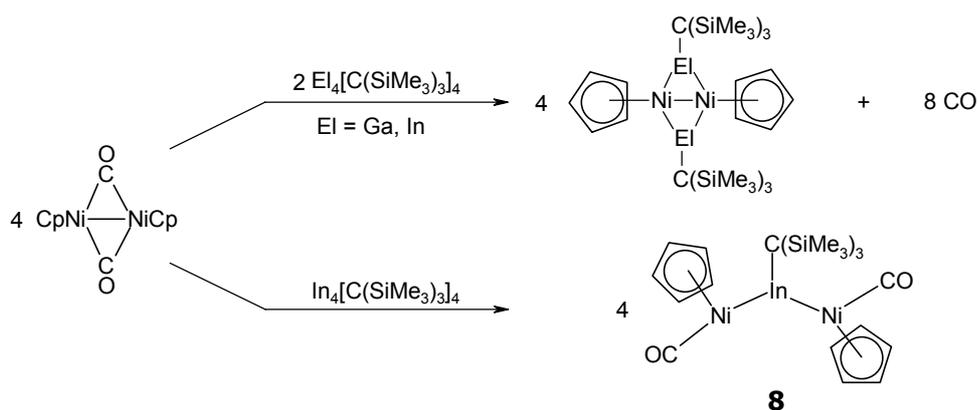


**Abb. 4.3:** Darstellung von P<sub>4</sub>(Ga[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])<sub>3</sub> **6**.

Die Bildung von **6** kann durch die Insertion von drei monomeren RGa(I)-Molekülen in drei der sechs P-P Bindungen des P<sub>4</sub>-Tetraeders beschrieben werden.

Analog zu der weiter oben für das Cp\*Al bereits erwähnten Reaktion führt auch die Umsetzung von tetramerem [RGa(I)]<sub>4</sub> (R = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) mit (<sup>t</sup>BuP)<sub>3</sub> zur Einschließung einer RGa(I)-Einheit in das Cyclotriphosphan; unter Ringerweiterung entsteht die Verbindung [RGa(P<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] **7** in hohen Ausbeuten.<sup>[8]</sup>

Erst kürzlich wurden die Ergebnisse der Reaktion des Nickelkomplexes Ni<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-CO)<sub>2</sub> mit El<sub>4</sub>[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (El = Ga, In) vorgestellt.<sup>[9]</sup> Bei der Wahl einer 2:1 Stöchiometrie kommt es unter Bildung von Ni<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(μ-EIR)<sub>2</sub> zur Substitution der verbrückenden CO-Substituenten durch die REI(I)-Einheit. Wird dagegen ein 4:1 Verhältnis der Reaktanden gewählt, beobachtet man im Falle des Indiums die oxidative Addition in die zentrale Ni-Ni-Bindung unter Bildung von Cp(CO)Ni[In(C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)]Ni(CO)Cp **8** (Abb. 4.4).

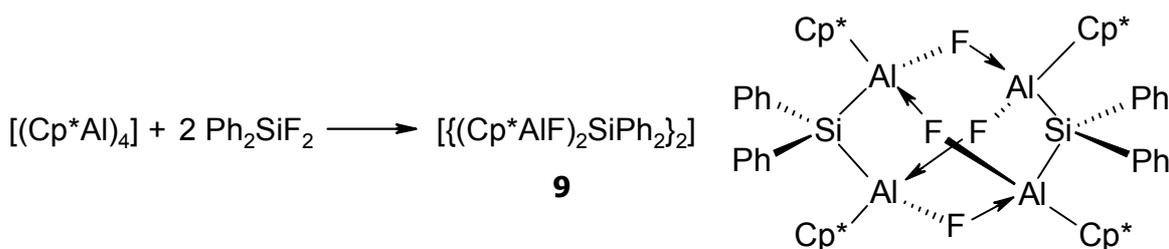


**Abb. 4.4:** Insertion von  $(Me_3Si)_3CI_n$  in die zentrale Ni-Ni-Bindung von  $Ni_2Cp_2(\mu-CO)_2$ .

Mit der Insertion von  $REI(I)$ -Spezies in die unpolare Bindungen der Gruppe-15-Elemente ( $El_4$ ;  $El = P, As$ ) bzw. deren organisch substituierte Derivate ( $[REI]_4$ ) ist eine Verringerung der Ringspannung verbunden. Die oben beschriebenen Reaktionen führen deshalb alle in hohen Ausbeuten zu den vorgestellten Produkten. Im Gegensatz dazu verlaufen Insertionsreaktionen in polare Bindungen meist nicht selektiv ab. Im folgenden soll auf die wenigen bislang bekannten Beispiele eingegangen werden, in denen die oxidative Addition von  $REI$ -Einheiten nachgewiesen werden konnte bzw. angenommen wurde.

#### *Insertionen von $REI(I)$ -Verbindungen in polare Bindungen*

Die Arbeitsgruppe um Roesky hat über die Umsetzung von  $Cp^*Al$  mit  $Ph_2SiF_2$  berichtet.<sup>[6]</sup> Dabei kommt es zur Insertion der Aluminiumatome des  $Cp^*Al$  in die Si-F-Bindungen. Im Festkörper liegt das erhaltene Produkt in Form von Dimeren  $[{(Cp^*AlF)_2SiPh_2}]_2$  **9** vor. Abbildung 4.5 zeigt die Reaktionsgleichung zur Darstellung sowie eine schematische Zeichnung von **9**.

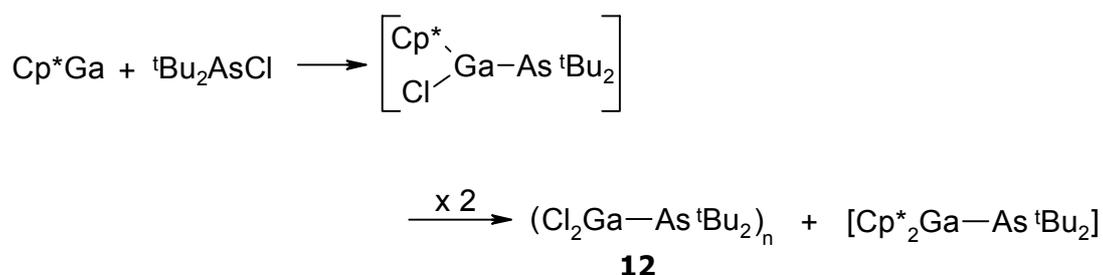


**Abb. 4.5:** Insertion von  $Cp^*Al$  in die Si-F-Bindungen von  $Ph_2SiF_2$ .



Produkten führt. Statt dessen konnte die Bildung von Addukten des Typs Cp\*GaGa(X)<sub>2</sub>Cp\*<sup>[12]</sup> **11** (X = Cl, Br, I) beobachtet werden (Abb. 4.7).

Für Umsetzungen von Cp\*Ga mit Arsen trihalogeniden bzw. Organo-Arsenhalogeniden sind einige wenige Beispiele bekannt. In der von Pilotek untersuchten Reaktion von **1** mit AsCl<sub>3</sub> werden neben elementarem Arsen nur nicht näher charakterisierte Zersetzungsprodukte erhalten.<sup>[13]</sup> Im Gegensatz dazu konnten bei der Umsetzung von **1** mit <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>AsCl wenige Kristalle der Verbindung <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>AsGaCl<sub>2</sub> **12** isoliert werden.<sup>[13]</sup> Der Mechanismus, der zur Bildung dieses Reaktionsproduktes führt, ist nicht eindeutig geklärt. Als Vorschlag wird die oxidative Addition des Cp\*Ga in die As-Cl-Bindung angenommen. Unter Ligandenaustausch und Eliminierung von Cp\*<sub>2</sub>GaAs<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> könnte es dann zur Bildung von **12** kommen (Abb. 4.8).



**Abb. 4.8:** Umsetzung von Cp\*Ga mit <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>AsCl.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für REI(I)-Verbindungen bislang vor allem Insertionen in unpolare Bindungen beobachtet werden konnten. Die von Reumann und Pilotek an Systemen mit polaren Bindungen durchgeführten Untersuchungen zeigen zudem, daß die Reaktivität von **1** gegenüber derartigen Verbindungen stark von den am Hauptgruppenelement vorhandenen Substituenten abhängt. Zwar lassen die bei diesen Untersuchungen isolierten Produkte den Schluß zu, daß Cp\*Ga zu Insertionen befähigt ist, ein direkter Nachweis gelang allerdings nicht.

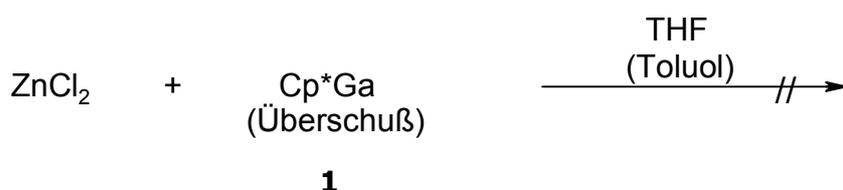
## Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Umsetzung von Cp\*Ga mit den Metaldichloriden der Gruppe-12-Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber

Ausgangspunkt für die im folgenden Unterkapitel vorgestellten Untersuchungen sind die von Theil durchgeführten Reaktionen von Decamethylsilicocen (Cp\*<sub>2</sub>Si) mit Quecksilberdihalogeniden HgX<sub>2</sub> (X = Cl, Br).<sup>[14]</sup> Dabei konnten die Insertionsprodukte (Cp\*<sub>2</sub>SiX)HgX bzw. (Cp\*<sub>2</sub>SiX)<sub>2</sub>Hg erhalten werden.<sup>[14]</sup> Für die möglich Insertion des mit Cp\*<sub>2</sub>Si verwandten Cp\*Ga könnten deshalb die Dihalogenide der Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber geeignete Ausgangsverbindungen darstellen.

#### Umsetzung von Cp\*Ga mit ZnCl<sub>2</sub>

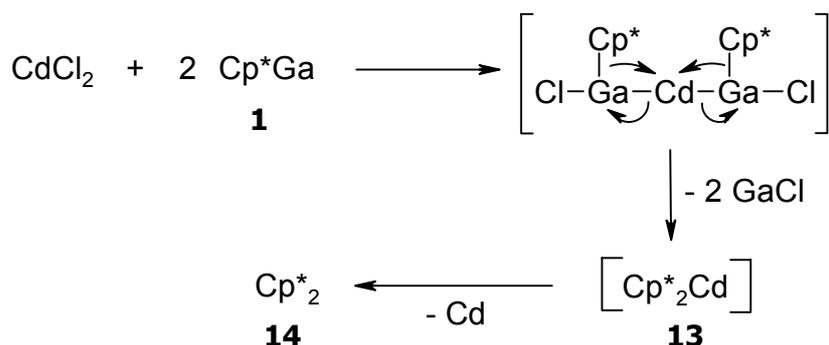
Setzt man ZnCl<sub>2</sub> mit einem Überschuß an **1** in THF um, wird keine Reaktion beobachtet. So kann nach der Aufarbeitung das eingesetzte Cp\*Ga nahezu vollständig zurückgewonnen werden. Auch Versuche im unpolaren Lösungsmittel Toluol führen zu keiner Reaktion (Abb. 4.9).



**Abb. 4.9:** Versuch der Umsetzung von ZnCl<sub>2</sub> mit Cp\*Ga (Überschuß).

#### Umsetzung von Cp\*Ga mit CdCl<sub>2</sub>

Die Reaktion von CdCl<sub>2</sub> mit 2 Äquivalenten Cp\*Ga **1** in THF bei Raumtemperatur führt dagegen quantitativ zur Bildung von Cp\*<sub>2</sub> **14**. Abbildung 4.10 zeigt einen plausiblen Vorschlag für die dabei ablaufenden Reaktionsschritte.

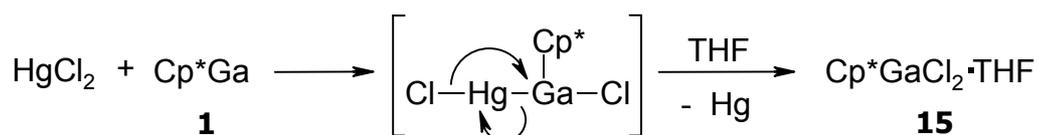


**Abb. 4.10:** Bildung von Cp\*<sub>2</sub> **14** durch Reaktion von Cp\*Ga **1** mit CdCl<sub>2</sub>.

Unter Cp\*-Übertragung vom Cp\*Ga auf das Cadmium kann intermediär die Bildung von Cp\*<sub>2</sub>Cd **13** angenommen werden. Für den Mechanismus der dabei ablaufenden Reaktion ist es plausibel anzunehmen, daß Cp\*Ga in die Cd-Cl-Bindungen des CdCl<sub>2</sub> insertiert. Unter Bildung von Cp\*<sub>2</sub>Cd wird anschließend GaCl eliminiert, welches unter den Reaktionsbedingungen zu elementarem Gallium und Galliumtrichlorid disproportioniert. Die Abscheidung von elementarem Cadmium aus dem instabilen Intermediat **13** führt dann zum beobachteten Reaktionsprodukt Cp\*<sub>2</sub> **14**.

#### Umsetzung von Cp\*Ga mit HgCl<sub>2</sub>

Bei der Reaktion von HgCl<sub>2</sub> mit **1** in THF beobachtet man die Bildung von elementarem Quecksilber, das in Form von kleinen Kugeln abgeschieden wird. Nach der Filtration und dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum kann als Reaktionsprodukt das Addukt Cp\*GaCl<sub>2</sub>·THF **15** in Form eines gelben Feststoffes isoliert werden. Cp\*Ga fungiert also als Reduktionsmittel. Auch hier läßt sich die Bildung des beobachteten Reaktionsproduktes erklären, wenn man die Insertion von Cp\*Ga in die Hg-Cl-Bindung annimmt.

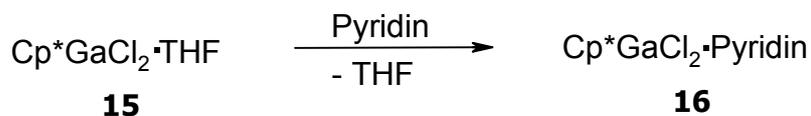


**Abb. 4.11:** Umsetzung von HgCl<sub>2</sub> mit Cp\*Ga **1**.

Das Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 163 °C. Verbindung **15** konnte allerdings nicht analysenrein erhalten werden. Die Werte der Elementaranalyse hängen von der Zeit ab,

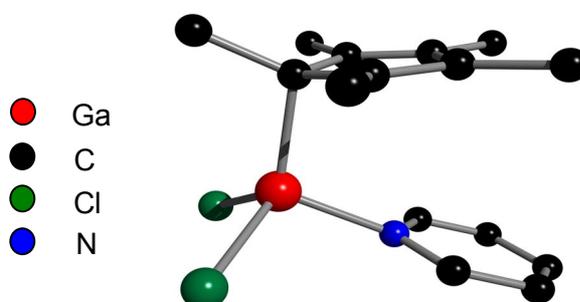
mit der das Reaktionsprodukt im Vakuum getrocknet wird; sie deuten auf einen partiellen Verlust des koordinativ gebundenen Lösungsmittels hin. Diese Befunde sprechen dafür, daß das THF nur schwach an das Galliumzentrum koordiniert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei 1.94 ppm, was den Cp\*-Methylprotonen zuzuordnen ist. Daneben finden sich zwei Resonanzen für das koordinativ gebundene THF (1.24 ppm/3.59 ppm (Verhältnis 1:1)). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale für die jeweils äquivalenten Cp\*-Methyl- und Cp\*-Ringkohlenstoffatome (12.0 ppm/120.2 ppm) detektiert.

Ein stabileres Addukt erhält man, wenn man Verbindung **15** in THF mit einer äquimolaren Menge an Pyridin umsetzt. Dabei kommt es zur spontanen Bildung eines gelben kristallinen Niederschlages, der in allen gängigen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist. Aus diesem Grund können von dem erhaltenen Produkt keine NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden. Allerdings zeigt das Resultat der Elementaranalyse, daß es sich um das Addukt Cp\*GaCl<sub>2</sub>·Pyridin **16** handelt (s. Abb. 4.12).



**Abb. 4.12:** Addition von Pyridin zum Addukt **16**.

Dieses Ergebnis kann durch eine röntgenographische Untersuchung des bei der Umsetzung erhaltenen kristallinen Materials bestätigt werden. Abbildung 4.13 zeigt ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Verbindung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die kristallographischen Daten sowie die Atomkoordinaten befinden sich im Anhang.



**Abb. 4.13:** Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur von Cp\*GaCl<sub>2</sub>·Pyridin **16** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-Cl(1) 2.2006(9); Ga(1)-N(1) 1.996(4); Ga(1)-C(1) 2.012(5); C(1)-C(2) 1.496(4); C(2)-C(3) 1.366(4);

$C(3)-C(3A)$  1.449(7);  $C(3A)-C(2A)$  1.366(4);  $C(2A)-C(1)$  1.496(4);  $Cl(1)-Ga(1)-Cl(1A)$  105.13(5);  $N(1)-Ga(1)-Cl(1)$  104.36(7);  $Ga(1)-C(1)-C(4)$  109.2(3);  $C(1)-C(4)-Cp^*_{Ebene}$  33.00(5).

Das Pyridin-Addukt **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$ . Das zentrale Galliumatom ist tetraedrisch von den vier Liganden umgeben. Verbindung **16** ist auf einer kristallographischen Spiegelebene lokalisiert (durch Ga, N und  $Cp^*_{Zentroid}$ ); die Ga-Cl-Bindungslängen (2.2006(9) Å) ähneln denen anderer  $GaCl_2$ (Donor)-Einheiten.<sup>[15-17]</sup> Der Wert für den Ga-N-Atomabstand liegt mit 1.996(4) Å im zu erwartenden Bereich.<sup>[18]</sup> Für den an das Gallium gebundenen  $Cp^*$ -Ring findet sich ein  $\eta^1(\sigma)$ -Bindungsmodus (Ga-C(1): 2.012(5) Å) mit der typischen C-C-Bindungslängenalternanz.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß in den Umsetzungen von **1** mit den Metalldichloriden  $MCl_2$  der Gruppe-12-Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber ein unterschiedliches Reaktionsverhalten beobachtet wird. Mit  $ZnCl_2$  reagiert **1** nicht. Die Bildung der in der Reaktion von **1** mit  $CdCl_2$  bzw.  $HgCl_2$  isolierten Produkte ( $Cp^*_2$  **14** bzw.  $Cp^*GaCl_2 \cdot THF$  **15**) läßt sich in beiden Fällen erklären, wenn man die Insertion von  $Cp^*Ga$  in die entsprechende M-Cl-Bindung annimmt. Die dabei denkbaren Intermediate konnten allerdings weder beobachtet noch isoliert werden.

## 4.2 Insertionen von $Cp^*Ga$ in Komplexe mit Übergangsmetall-Halogen-Bindung

In Kapitel 1 wurde erwähnt, daß „ $GaI$ “ in Übergangsmetall-Halogen-Bindungen von Cyclopentadienyl(carbonyl)metallhalogen-Komplexen  $Cp^x(CO)_nM-X$  ( $Cp^x = Cp$  bzw.  $C_5H_4Me$ ;  $M = Fe$  bzw.  $Mo$ ) insertieren kann.<sup>[19]</sup> Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll anzunehmen, daß Komplexe dieses Typs geeignete Substrate für die mögliche Insertion von  $Cp^*Ga$  sind.

### Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl

Cp\*Ga **1** reagiert mit Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeCl bei Raumtemperatur unter Bildung von Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl **17** (Abb. 4.14).

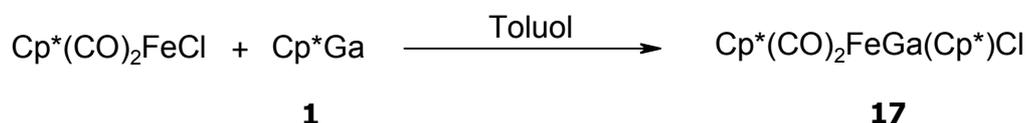


Abb. 4.14: Synthese von Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl **17**.

Bei **17** handelt es sich um einen gelben, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff, der in unpolaren Solventien gut löslich ist. Die Verbindung schmilzt bei 163 °C, zersetzt sich aber langsam unter diesen Bedingungen. Durch Kristallisation aus einer auf -60 °C gekühlten Lösung in n-Hexan können Einkristalle von **17** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Abbildung 4.15 zeigt eine ORTEP-Darstellung sowie ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur von Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl **17** im Kristall.

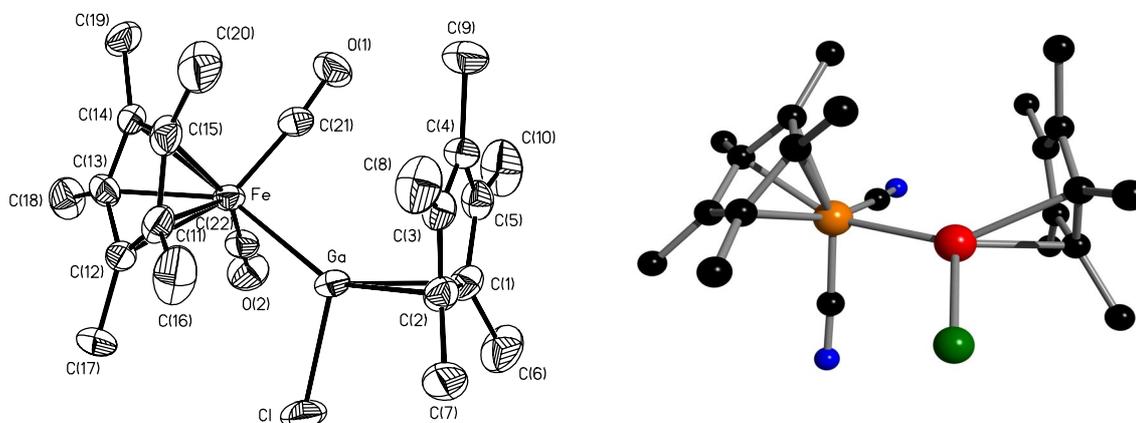


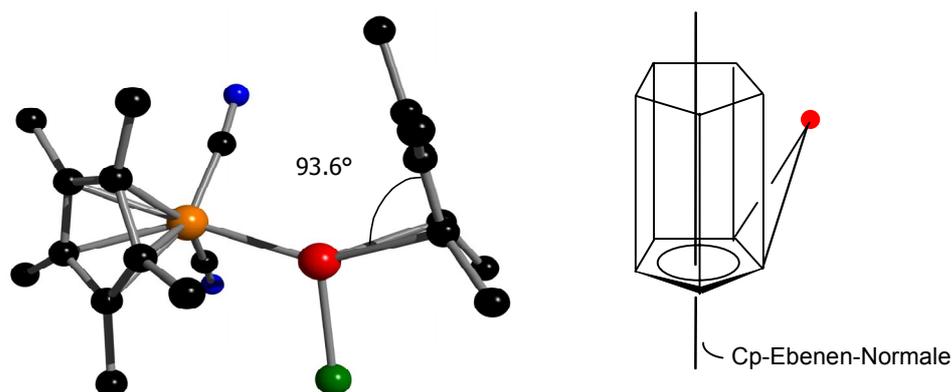
Abb. 4.15: ORTEP-Darstellung und Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur von Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl **17** im Festkörper; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-Ga 2.3355(10); Ga-Cl 2.2861(15); Ga-C(1) 2.168(5); Ga-C(2) 2.212(4); Ga-C(3) 2.804(4); Ga-C(4) 3.083(4); Ga-C(5) 2.756(5); C(1)-C(2) 1.450(6); C(2)-C(3) 1.397(6); C(3)-C(4) 1.407(6); C(4)-C(5) 1.411(7); C(5)-C(1) 1.405(6); Fe-C(21) 1.765(4); Fe-C(22) 1.745(5); C(21)-O(1) 1.148(5); C(22)-O(2) 1.166(6); C(1)-Ga-Fe 138.31(13); C(2)-Ga-Fe 140.50(12); C(21)-Fe-C(22) 95.3(2); Cl-Ga-Fe 112.86(5); (Ga-C(1)-C(2))<sub>Ebene</sub>-Cp\*<sub>Ebene</sub> 93.6(4).

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Geometrie um das Eisen-Zentrum kann als "pseudooktaedrisch" beschrieben werden. Der Abstand des Eisenatoms zu den Carbonyl-Kohlenstoffatomen beträgt 1.745(4) Å bzw. 1.765(4) Å; für die C-O-Bindungslängen findet man Werte von 1.148(6) Å bzw. 1.166(6) Å. Diese sind kürzer (Fe-C) bzw. länger (C-O) als die in Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeCl<sup>[20]</sup> und deuten an, daß die Ga(Cp\*)Cl-Einheit ein vergleichsweise stärkerer Elektronendonator ist. Tabelle 4.1 stellt die gerade diskutierten Strukturparameter zur besseren Übersicht noch einmal gegenüber.

	d(Fe-C(CO))	d(C-O)
Cp*(CO) <sub>2</sub> FeCl <sup>[20]</sup>	1.774(4) 1.802(4)	1.055(5) 1.132(5)
Cp*(CO) <sub>2</sub> FeGa(Cp*)Cl <b>17</b>	1.745(4) 1.765(4)	1.148(5) 1.166(6)

**Tab. 4.1:** Ausgewählte Strukturparameter [Å] für Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeCl und Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl **17**.

Die Fe-Ga-Bindungslänge beträgt 2.3355(10) Å und ist somit signifikant größer als die entsprechenden Abstände in den Komplexen Fe(Cp\*Ga)(CO)<sub>4</sub> (2.2731(4) Å)<sup>[21]</sup> und (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Is<sub>2</sub>)GaFe(CO)<sub>4</sub> (2.2248(7) Å).<sup>[22]</sup> Die Ga-Cp\*-Bindung innerhalb der Ga(Cp\*)Cl-Einheit wird am besten als η<sup>2</sup>-Wechselwirkung beschrieben. Für die an der η<sup>2</sup>-Bindung beteiligten Cp\*-Ringkohlenstoffatome C(1) und C(2) muß allerdings eine leichte Umhybridisierung von sp<sup>2</sup> nach sp<sup>3</sup> angenommen werden. Als Konsequenz beobachtet man für die an diese Kohlenstoffatome gebundenen Methyl-Gruppen eine Auslenkung aus der Cp\*-Ringebene um ca. 16° und eine im Vergleich zu den übrigen C<sub>Ring</sub>-C<sub>Ring</sub>-Atomabständen (1.397(6) - 1.411(7) Å) größere C-C-Bindungslänge (1.450(6) Å). Des weiteren erklärt sich so die Lage des Galliumatoms. Dieses liegt außerhalb des durch den C<sub>5</sub>-Ring gehenden pentagonalen Zylinders, der in Richtung der Cp\*-Ebenen-Normale verläuft; so beträgt der Winkel zwischen der Cp\*-Ringebene und der Ga-C(1)-C(2)-Ebene 93.6(4)°. Abbildung 4.16 verdeutlicht diesen Sachverhalt anhand eines Kugel-Stab-Modells<sup>[\*]</sup> und einer Schemazeichnung.



**Abb. 4.16:**  $\eta^2$ -Bindung in Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl.

In Lösung bleibt die im Festkörper beobachtete statische  $\eta^2$ -Bindung des Cp\*-Ringes im Ga(Cp\*)Cl-Fragment nicht erhalten. Schnelle haptotrope Verschiebungen führen auf der NMR-Zeitskala zu gemittelten Signalen für die Cp\*-Methylgruppen bzw. für die Cp\*-Ringkohlenstoffatome. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können die Protonen der Cp\*-Ringe bei 1.50 (Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Methyl) bzw. 2.09 ppm (Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Methyl) beobachtet werden. Entsprechend zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die Methyl- und Ringkohlenstoffatome der am Eisen (10.2/95.2 ppm) bzw. Gallium (12.0/121.7 ppm) gebundenen Cp\*-Ringe. Auffällig ist dabei die Resonanzlage der Ringkohlenstoffatome des an das Gallium gebundenen Cp\*-Rings (121.7 ppm). Sie ist gegenüber der des freien Cp\*Ga deutlich zu tiefem Feld verschoben (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Ga<sup>[11,21]</sup>: 113.1 ppm). Die beiden Carbonyl-Liganden werden durch ein <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei 215.5 ppm charakterisiert. Der ausgeprägte Elektronen-schiebende Effekt der Ga(Cp\*)Cl-Einheit wird durch das IR-Spektrum von **17** bestätigt. Hier werden zwei Banden im Carbonyl-Bereich beobachtet (1978, 1924 cm<sup>-1</sup>). Diese Absorptionsbanden sind im Vergleich zu Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeCl<sup>[23]</sup> zu kleineren Wellenzahlen verschoben und gleichen denen von Alkyl-substituierten Verbindungen des Typs Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeR (R = n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>).<sup>[24]</sup> Tabelle 4.2 faßt die genannten IR-Daten noch einmal zusammen.

	Cp*(CO) <sub>2</sub> FeCl <sup>[23]</sup>	Cp*(CO) <sub>2</sub> FeGa(Cp*)Cl <b>17</b>	Cp*(CO) <sub>2</sub> Fe(n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sup>[24]</sup>
$\tilde{\nu}$ (CO)	2024	1978	1987
	1967	1924	1933

**Tab. 4.2:** IR-Banden im Carbonyl-Bereich [cm<sup>-1</sup>] für Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeCl, Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl **17** und Cp\*(CO)<sub>2</sub>Fe(n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>).

Aufgrund der thermischen Stabilität kann **17** mit Hilfe von Standard EI-MS-Techniken untersucht werden. Hier beobachtet man das Molekülion mit dem korrekten Isotopenmuster bei  $m/z = 486$ . Die weitere Fragmentierung ist vor allem durch den Verlust des am Gallium lokalisierten Cp\*-Ringes gekennzeichnet.

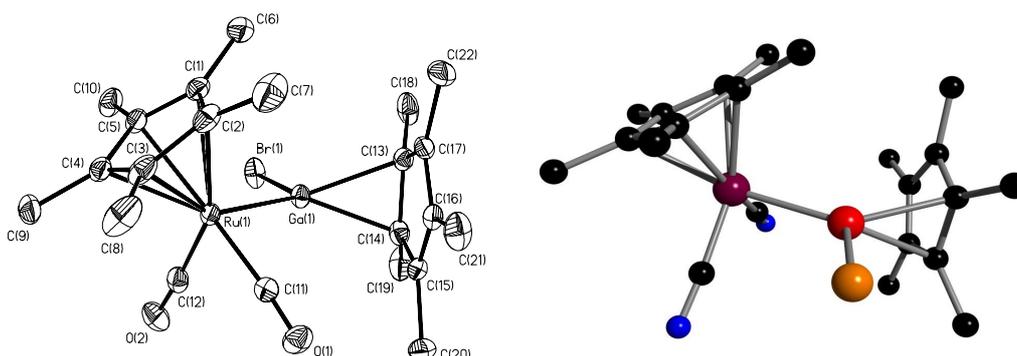
### Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuGa(Cp\*)Br

Die Synthese eines mit Verbindung **17** vergleichbaren Ruthenium-Komplexes **18** gelingt gemäß Abbildung 4.17 durch die Reaktion von **1** mit Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuBr in Toluol.



**Abb. 4.17:** Synthese von Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuGa(Cp\*)Br **18**.

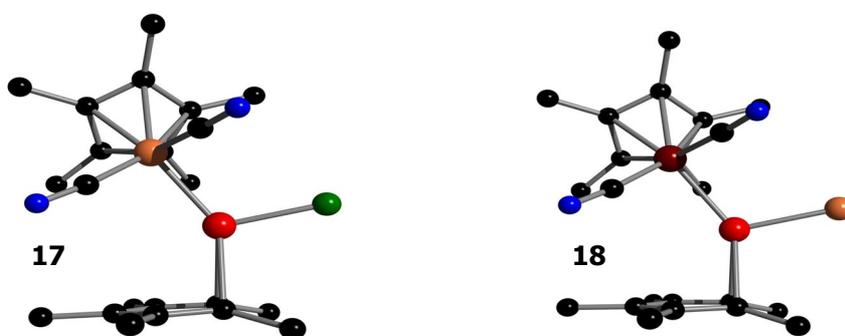
Aus der orange-gelben Reaktionslösung kann **18** analysenrein durch wiederholte Umkristallisation aus Toluol in Form von luftempfindlichen gelben Kristallen (Smp.: 158 °C (Zers.)) isoliert werden. Die röntgenographisch ermittelte Struktur von **18** im Festkörper ist in Abbildung 4.18 wiedergegeben. Da sie im Vergleich zur Struktur von Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl **17** keine Besonderheiten aufweist, wird an dieser Stelle auf eine detailliertere Diskussion verzichtet.



**Abb. 4.18:** ORTEP-Darstellung und Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> von Verbindung **18** im Festkörper; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru(1)-Ga(1) 2.4319(2); Ga(1)-Br(1) 2.4438(3); Ga(1)-C(13) 2.198(5); Ga(1)-C(14) 2.175(5); Ga(1)-C(15) 2.745(5); Ga(1)-C(16) 3.042(5); Ga(1)-C(17) 2.767(5); C(13)-C(14) 1.465(3); C(14)-C(15) 1.427(3); C(15)-C(16) 1.398(3); C(16)-C(17) 1.408(2);

$C(17)-C(13)$  1.416(3);  $Ru(1)-C(11)$  1.885(2);  $Ru(1)-C(12)$  1.874(2);  $C(11)-O(1)$  1.143(2);  $C(12)-O(2)$  1.150(2);  $Br(1)-Ga(1)-Ru(1)$  112.20(9);  $C(13)-Ga(1)-Ru(1)$  140.13(5);  $C(14)-Ga(1)-Ru(1)$  138.17(5);  $C(11)-Ru(1)-C(12)$  91.69(8);  $(Ga(1)-C(1)-C(2))_{Ebene-Cp^*Ebene}$  91.80(8).

Aufgrund des im Vergleich zum Eisen (1.26 Å)<sup>[25]</sup> größeren Radius des Ruthenium-Atoms (1.325 Å)<sup>[25]</sup> sind die Ru-Ga und Ru-C<sub>(CO)</sub>-Abstände in **18** entsprechend größer. Genau wie in Verbindung **17** weist der am Gallium lokalisierte Cp\*-Ring einen η<sup>2</sup>-Bindungsmodus auf; auch in **18** liegt das Galliumatom außerhalb des durch den C<sub>5</sub>-Ring verlaufenden pentagonalen Zylinders, der parallel zur Cp\*-Ebenen-Normale verläuft (Abb. 4.19).



**Abb. 4.19:** η<sup>2</sup>-Bindungsmodus der Cp\*-Ringe in **17** und **18**.

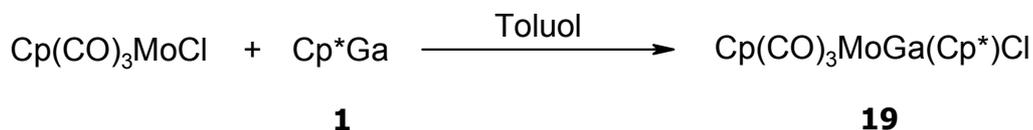
Die NMR-spektroskopischen (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) Daten für Verbindung **18** weisen die gleichen Charakteristika auf wie sie bereits für Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl **17** diskutiert worden sind. Auffällig ist wiederum die im Vergleich zum freien Cp\*Ga beobachtete Tieffeld-Resonanzlage der Ringkohlenstoffatome der Ga-Cp\*-Einheit (121.2 ppm). Mit der Insertion ist keine Veränderung der lokalen Symmetrie am Ruthenium-Zentrum verbunden. Dies zeigt ein Vergleich der IR-Spektren von **18** mit dem des Eduktes Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuBr.<sup>[23]</sup> Hier können jeweils zwei Absorptionsbanden im CO-Bereich beobachtet werden, wobei diejenigen von **18** bei kleineren Wellenzahlen zu finden sind (Tab. 4.3).

	Cp*(CO) <sub>2</sub> RuBr <sup>[23]</sup>	Cp*(CO) <sub>2</sub> RuGa(Cp*)Br <b>18</b>
$\tilde{\nu}$ (CO)	2013 1955	1983 1941

**Tab. 4.3:** IR-Banden im Carbonyl-Bereich [cm<sup>-1</sup>]  
für Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuBr und Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuGa(Cp\*)Br **18**.

**Cp(CO)<sub>3</sub>MoGa(Cp\*)Cl**

Wird Cp(CO)<sub>3</sub>MoCl mit Cp\*Ga in Toluol im Verhältnis 1:1 umgesetzt, so bildet sich in guter Ausbeute der Komplex Cp(CO)<sub>3</sub>MoGa(Cp\*)Cl **19**.



**Abb. 4.20:** Synthese von Cp(CO)<sub>3</sub>MoGa(Cp\*)Cl **19**.

Das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum führt zu einem luftempfindlichen gelben Pulver, das bei 145 °C schmilzt. Die Verbindung ist in aprotischen aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol gut löslich. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können die Protonen des Cp\*- bzw. Cp-Ringes bei 2.07 bzw. 4.67 ppm beobachtet werden. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzen für die Methyl- und Ringkohlenstoffatome des Cp\*-Rings (11.5 und 122.2 ppm); die Signallage der Ringkohlenstoffatome ist gegenüber der des freien Cp\*Ga zu tiefem Feld verschoben (<sup>13</sup>C-NMR ((C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ga)<sup>[21]</sup>: 113.1 ppm). Für die C-Atome des Cp-Liganden findet sich ein Signal bei 91.3 ppm. Die drei Carbonyl-Liganden werden durch Resonanzen bei 225.9 und 230.2 ppm charakterisiert. Im Carbonyl-Bereich des IR-Spektrums von **19** können zwei Absorptionsbanden beobachtet (2007 und 1898 cm<sup>-1</sup>) werden. In diesem Punkt gleicht die Verbindung den Alkylsubstituierten Komplexen Cp(CO)<sub>3</sub>MoR (R = Et,<sup>[26]</sup> iPr<sup>[27]</sup>), unterscheidet sich aber vom Spektrum des Eduktes Cp(CO)<sub>3</sub>MoCl,<sup>[23]</sup> in dem drei Infrarot-Banden für die CO-Liganden beobachtet werden. Die Absorptionsbanden von **19** sind gegenüber denen von Cp(CO)<sub>3</sub>MoCl zu kleineren Wellenzahlen verschoben. In Tabelle 4.4 sind die angesprochenen Daten der als KBr-Preßlinge vermessenen Substanzen zusammengefaßt.

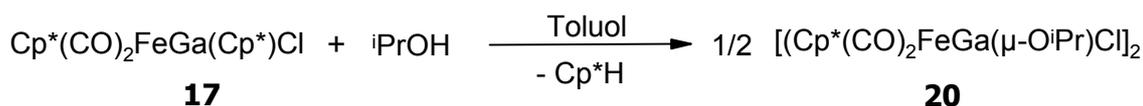
	Cp(CO) <sub>3</sub> MoCl <sup>[23]</sup>	<b>19</b>	Cp(CO) <sub>3</sub> MoEt <sup>[26]</sup>	Cp(CO) <sub>3</sub> Mo <sup>i</sup> Pr <sup>[27]</sup>
$\tilde{\nu}(\text{CO})$	2045 1973 1934	2007 1898	2016 1932	2010 1930

**Tab. 4.4:** Vergleich der IR-CO-Banden von Cp(CO)<sub>3</sub>MoCl, Cp(CO)<sub>3</sub>MoGa(Cp\*)Cl **19** sowie der Komplexe Cp(CO)<sub>3</sub>MoEt und Cp(CO)<sub>3</sub>Mo<sup>i</sup>Pr.

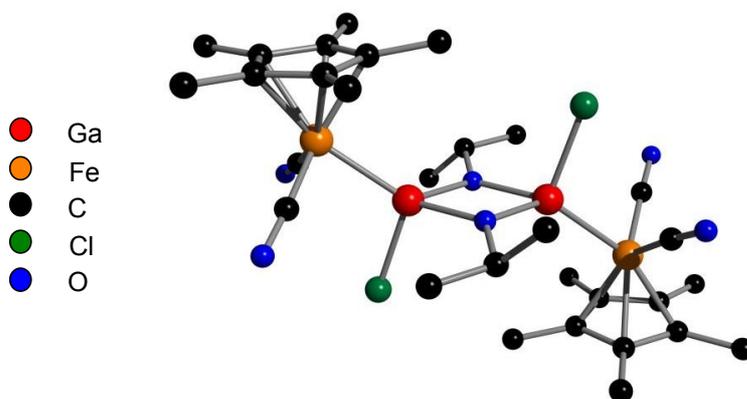
**[Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(μ-O<sup>i</sup>Pr)Cl]<sub>2</sub>**

Wie aus den Strukturen von Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl und Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuGa(Cp\*)Br im Festkörper zu erkennen ist, ist mit der Insertion des Cp\*Ga in die Übergangsmetall-Halogen-Bindung ein Haptizitätswechsel des Cp\*-Liganden von η<sup>5</sup> nach η<sup>2</sup> verbunden. Dies sollte eine Schwächung der Cp\*-Ga-Wechselwirkung zur Folge haben. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob sich der von Cp-Derivaten der Hauptgruppenelemente bekannte Abgangsgruppen-Charakter des Cp\*-Restes<sup>[28]</sup> für die vorgestellten Komplexe bestätigen läßt. Ein interessanter Aspekt ist in diesem Zusammenhang die Konkurrenz zwischen der Ga-Halogen- und Ga-Cp\*-Bindungsspaltung.

Aus diesem Grund wird exemplarisch Verbindung **17** mit einer äquimolaren Menge an Isopropanol in Toluol umgesetzt. Aus der gelben Reaktionslösung kann nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum ein gelber Feststoff erhalten werden, der bei 184 °C unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung ist nur schlecht in aromatischen Solventien löslich. Anhand geeigneter Kristalle (Kristallisation aus Toluol bei -30 °C) konnte die Struktur des Reaktionsproduktes durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Abbildung 4.21 zeigt die auf diesem Ergebnis basierende Reaktionsgleichung der beschriebenen Umsetzung; in Abbildung 4.22 ist das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung anhand eines Kugel-Stab-Modells<sup>[\*]</sup> präsentiert.



**Abb. 4.21:** Synthese von [Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(μ-O<sup>i</sup>Pr)Cl]<sub>2</sub> **20**.



**Abb. 4.22:** Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Molekülstruktur von [Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(μ-O<sup>i</sup>Pr)Cl]<sub>2</sub> **20** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-

Fe(1) 2.3669(9); Ga(1)-O(3) 1.962(3); Ga(1)-O(3A) 1.951(3); Ga(1)-Cl(1) 2.2651(12); C(1)-C(2) 1.426(6); C(2)-C(3) 1.439(6); C(3)-C(4) 1.422(6); C(4)-C(5) 1.445(6); C(5)-C(1) 1.430(6); O(3)-C(13) 1.443(5); C(13)-C(14) 1.480(7); C(13)-C(15) 1.510(7); Fe(1)-C(11) 1.748(5); C(11)-O(1) 1.166(5); Fe(1)-C(12) 1.762(5); C(12)-O(2) 1.147(5); Ga(1)-O(3)-Ga(1A) 103.25(12); O(3)-Ga(1)-O(3A) 76.75(12); Fe(1)-C(11)-O(1) 175.9(4); Fe(1)-C(12)-O(2) 175.6(4); Fe(1)-Ga(1)-Cl(1) 108.86(4); Fe(1)-Ga(1)-O(3) 130.26(8); Fe(1)-Ga(1)-O(3A) 129.03(8).

Im Festkörper von **20** finden sich Sauerstoff-verbrückte dimere [Cp\*(CO)<sub>2</sub>Fe-Ga(μ-O<sup>i</sup>Pr)Cl]<sub>2</sub>-Einheiten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. Die planare, rautenförmige Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einheit liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Innerhalb des Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierringes finden sich stumpfe Ga-O-Ga-Winkel (103.25(12)°) und spitze O-Ga-O-Winkel (76.75(12)°). Die Ga-O-Bindungslängen betragen 1.962(3) Å bzw. 1.951(3) Å. Vergleichbare strukturelle Parameter findet man in der Reihe der Dialkyl(μ-alkoxy)- bzw. Dialkyl(μ-hydroxy)gallane, deren Festkörperstrukturen ebenfalls Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ringe enthalten.<sup>[29-33]</sup> Tabelle 4.5 gibt eine detaillierte Gegenüberstellung der in den genannten Systemen vorhandenen und hier diskutierten Bindungslängen und -winkel.

Verbindung	Ga-O(1)-Abstand/ Ga-O(1A)-Abstand	O-Ga-O-Winkel/ Ga-O-Ga-Winkel	Lit.
[Cp*(CO) <sub>2</sub> FeGa(μ-O <sup>i</sup> Pr)Cl] <sub>2</sub> <b>20</b>	1.962(3)/1.951(3)	76.75(12)   103.25(12)	-
[ <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Ga(μ-OMe)] <sub>2</sub>	1.955(3)/1.955(3)	76.5(1)   103.5(1)	[29]
[ <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Ga(μ-O <sup>n</sup> Pr)] <sub>2</sub>	1.947(7)/1.958(5)	76.5(3)   103.5(3)	[29]
[ <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Ga(μ-O <sup>t</sup> Bu)] <sub>2</sub>	1.990(2)/1.989(2)	76.1(1)   103.9(1)	[29]
[ <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Ga(μ-O <sup>n</sup> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )] <sub>2</sub>	1.969(7)/1.948(7)	76.5(3)   103.1(2)	[29]
[ <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Ga(μ-OC(H)Et <sub>2</sub> )] <sub>2</sub>	1.956(3)/1.956(3)	76.5(1)   103.5(1)	[29]
[ <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> Ga(μ-O <sup>t</sup> Bu)] <sub>2</sub>	1.990(2)/1.989(2)	76.1(1)   103.9(1)	[30]
[dipp(SiMe <sub>3</sub> )NGa(Et)μ-OEt] <sub>2</sub>	1.919(8)/1.934(7)	77.2(3)   102.8(3)	[31]
[Et <sub>2</sub> Ga(OC <sub>18</sub> H <sub>13</sub> )] <sub>2</sub>	1.998(2)/2.034(2)	75.99(7)   105.27(8)	[32]
[R <sub>2</sub> Ga(μ-OH)] <sub>2</sub>	1.963(4)/1.976(4)	77.9(2)   102.1(2)	[33]

**Tab. 4.5:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindungen mit Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring.

Der Abstand der Galliumatome im Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring beträgt 3.068(5) Å und unterschreitet damit deutlich die Summe der van der Waals-Radien zweier Ga-Atome<sup>[25]</sup> (3.80 Å). Für das Vorliegen einer Ga-Ga-Bindung, für die in Organodigallanen Bindungslängen von

2.333(1) Å<sup>[34]</sup> bis 2.599(4) (1) Å<sup>[35]</sup> gefunden werden, gibt es jedoch keine Hinweise. Der verhältnismäßig geringe Abstand der Atome sollte auf die durch den Vierring bedingten geometrischen Zwänge zurückgeführt werden. Die Werte für die übrigen Bindungslängen und -winkel sind in einem für sie zu erwartenden Bereich zu finden. So beträgt der Gallium-Chlor-Atomabstand 2.2651(12) Å; dieser ist mit den entsprechenden Abständen in (R<sub>3</sub>Ge)ClGa(μ-OEt)<sub>2</sub>GaCl(GeR<sub>3</sub>) (R = SiMe<sub>3</sub>) (2.196(1) Å)<sup>[36]</sup> und [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si(Cl)Ga(μ-OH)]<sub>2</sub> (2.223(2) Å)<sup>[37]</sup> vergleichbar. Innerhalb der η<sup>5</sup>-Cp\*(CO)<sub>2</sub>Fe-Gruppierung findet man Fe-C(CO)-Abstände von 1.748(5) Å und 1.762(5) Å; die zugehörigen C-O-Bindungslängen betragen 1.166(5) Å bzw. 1.147(5) Å. Sie ähneln stark den für Verbindung **17** gefundenen korrespondierenden Strukturdaten.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **20** beobachtet man ein Singulett für den η<sup>5</sup>-gebundenen Cp\*-Ring am Eisenatom (1.54 ppm). Des weiteren findet man ein Dublett bei 1.34 ppm sowie ein breites Multiplett bei 4.12 ppm für die O<sup>i</sup>Pr-Substituenten (Integralverhältnis: 6:1). Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten stehen in Übereinstimmung mit diesen Befunden.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß Cp<sup>x</sup>(CO)<sub>n</sub>M-X Verbindungen (Cp<sup>x</sup> = Cp, Cp\*; M = Mo, Fe, Ru) in der Tat geeignete Substrate für eine Insertion von **1** in die M-X-Bindung darstellen. Mit der Insertion ist ein Wechsel des am Gallium gebundenen Cp\*-Ringes von η<sup>5</sup> nach η<sup>2</sup> verbunden. Die exemplarisch durchgeführte Umsetzung eines derartigen Produktes Cp<sup>x</sup>(CO)<sub>n</sub>MGa(Cp\*)X mit Isopropanol zeigt, daß die Alkohololyse der Ga-C(Cp\*)-Bindung gegenüber der der Ga-X-Bindung bevorzugt ist. Dies ist ein weiterer Beleg für die gute Abgangsgruppen-Qualität des Cp\*-Substituenten.

### 4.3 Reaktion von Cp\*Ga mit FeCl<sub>2</sub>

Im letzten Unterkapitel konnte demonstriert werden, daß **1** in Übergangsmetall-Halogen-Bindungen von Cyclopentadienyl(carbonyl)halogen-Komplexen der Elemente Molybdän, Eisen und Ruthenium insertieren kann. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, wie **1** mit einer MCl<sub>2</sub>-Verbindung der dort beschriebenen Elemente reagiert. Als Modellsubstanz für die im folgenden vorgestellte Untersuchung wird FeCl<sub>2</sub> gewählt.

### Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF

Die Reaktion von FeCl<sub>2</sub> mit drei Äquivalenten Cp\*Ga in siedendem THF führt in 65 %iger Ausbeute überraschenderweise zur Bildung des Komplexes Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF **21** (Abb. 4.23). Der Fortgang der Reaktion läßt sich durch einen Farbwechsel von anfänglich gelb nach violett verfolgen.

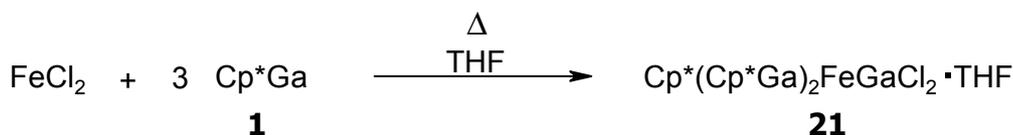


Abb. 4.23: Synthese von Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF **21**.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kann **21** in Form eines schwach gelben Pulvers erhalten werden, das gut in THF löslich ist. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 143 °C. Kristalle, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren, konnten durch Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung auf -30 °C erhalten werden. Abbildung 4.24 zeigt eine ORTEP-Darstellung sowie ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Struktur von Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF im Kristall.

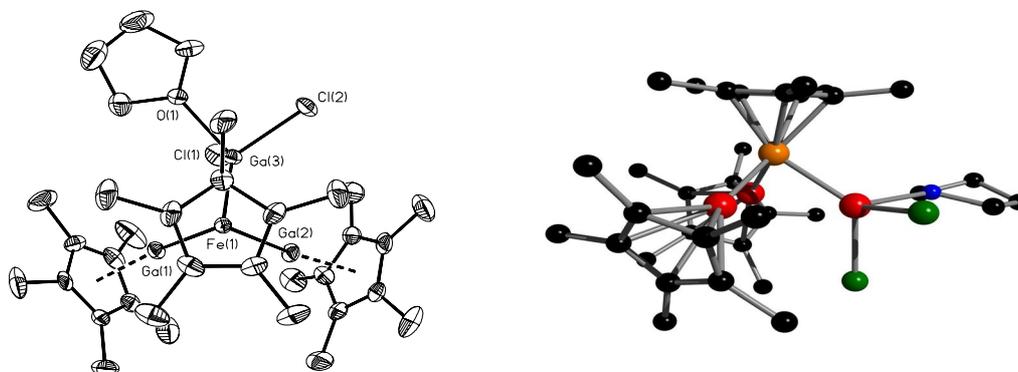


Abb. 4.24: ORTEP-Darstellung und Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> der Molekülstruktur von Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF **21** im Festkörper; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-Fe(1) 2.2790(15); Ga(2)-Fe(1) 2.2764(15); Ga(3)-Fe(1) 2.3208(17); Ga(3)-Cl(1) 2.272(3); Ga(3)-Cl(2) 2.286(2); Ga(3)-O(1) 2.157(5); Ga(1)-C(1) 2.273(8); Ga(1)-C(2) 2.308(8); Ga(1)-C(3) 2.320(8); Ga(1)-C(4) 2.393(7); Ga(1)-C(5) 2.398(7); Ga(2)-C(11) 2.291(7); Ga(2)-C(12) 2.251(7); Ga(2)-C(13); 2.307(8); Ga(2)-C(14) 2.382(8); Ga(2)-C(15) 2.375(8); Cp\*<sub>zentroid</sub>-Ga<sup>1</sup> 2.007(7); Cp\*<sub>zentroid</sub>-Ga<sup>2</sup> 1.986(7); Fe(1)-Ga(3)-Cl(1) 126.42(8); Fe(1)-Ga(3)-Cl(2) 121.63(8); Fe(1)-Ga(3)-O(1) 118.22(16); Cl(1)-Ga(3)-Cl(2) 100.01(9).

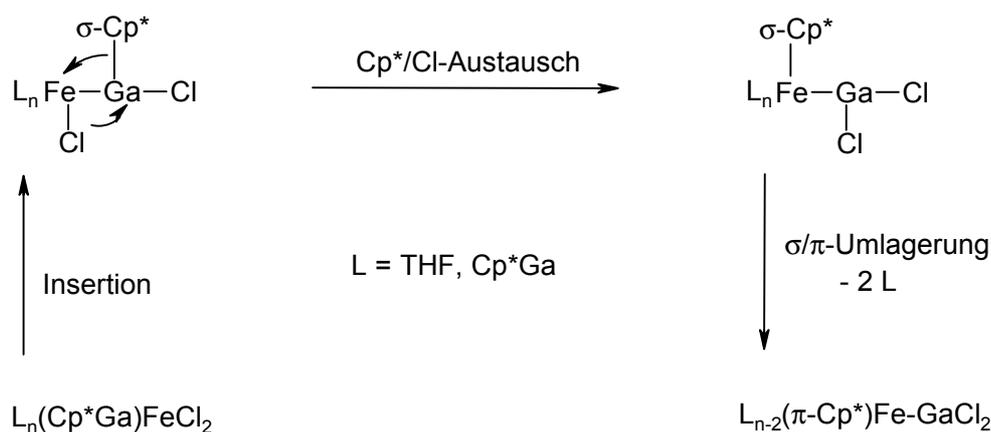
In Verbindung **21** ist das Eisenatom „pseudooktaedrisch“ von einem  $\eta^5$ -gebundenem Cp\*-Ring, zwei Cp\*Ga-Liganden und einem GaCl<sub>2</sub>·THF-Fragment koordiniert. Die Ga-Fe-Abstände betragen 2.2790(15) Å bzw. 2.2764(15) Å. Diese Werte sind mit dem in Fe(Cp\*Ga)(CO)<sub>4</sub> gefundenen Abstand von 2.2731(4) Å vergleichbar,<sup>[21]</sup> aber signifikant länger als der entsprechende Abstand im „Ferrogallin“ (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Mes\*<sub>2</sub>)GaFe(CO)<sub>4</sub> (2.2248(7) Å).<sup>[22]</sup> Innerhalb der Cp\*Ga-Einheiten bleibt die  $\eta^5$ -Bindung der Cp\*-Ringe erhalten. Der Abstand des Eisens zum Galliumatom (Ga(3)) der GaCl<sub>2</sub>·THF-Gruppe ist nur wenig länger (2.3208(17) Å). Die Koordinationsgeometrie am Ga(3) weicht erheblich von der idealen tetraedrischen Anordnung ab (Cl-Ga(3)-O: 90.66(17)°, 90.89(15)°; Fe-Ga-Cl: 126.42(8)°, 121.63(8)°); vergleichbare strukturelle Parameter sind auch in anderen Übergangsmetall-Komplexen mit GaCl<sub>2</sub>·THF-Gruppe zu finden.<sup>[15-17]</sup> Die Substituenten an der GaCl<sub>2</sub>·THF-Einheit nehmen die sterisch begünstigte gestaffelte Konformation ein. Die Ga(3)-O(1) Bindungslänge beträgt 2.157(5) Å, was in einem Bereich liegt, der typisch für derartige Untereinheiten ist.<sup>[15-17]</sup>

In Lösung führen schnelle dynamische Prozesse innerhalb der an den Galliumatomen lokalisierten Cp\*-Einheiten zu gemittelten NMR-Signalen (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR). Dasselbe Phänomen wird für den am Eisenatom gebundenen Cp\*-Ring beobachtet. Die NMR-Resonanzen der THF-Protonen in **21** (1.15 ppm bzw. 3.52 ppm) unterscheiden sich von denen des freien, nicht koordinierenden THF (1.41 ppm bzw. 3.56 ppm; Lösungsmittel: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

Im Reaktionsprodukt Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF **21** ist ein ursprünglich vom Cp\*Ga stammender Cp\*-Ring an das Fe-Zentrum gebunden; die Chloratome des FeCl<sub>2</sub> befinden sich dagegen am Ga(3)-Atom. Anhand der vorliegenden Ergebnisse läßt sich ein Mechanismus für die beschriebene Umsetzung formulieren.

Aus Lösungen von FeCl<sub>2</sub> in THF konnte die Verbindung FeCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> isoliert werden.<sup>[38]</sup> Es ist daher plausibel anzunehmen, daß **1** mit einem Addukt des Typs „FeCl<sub>2</sub>(THF)<sub>x</sub>“ reagiert. Da Cp\*Ga im Vergleich zu THF als stärkerer Donor einzustufen ist<sup>[11]</sup> (siehe auch Kapitel 2 und 3), scheint es sinnvoll, daß es in einem ersten Reaktionsschritt zu einer zumindest teilweisen Verdrängung des Tetrahydrofurans kommt (s. Abb. 4.25: L<sub>n</sub>(Cp\*Ga)FeCl<sub>2</sub>; L = THF, Cp\*Ga). Vermutlich besteht der nächste Schritt in der Insertion von **1** in die Fe-Cl-Bindung; daß dies prinzipiell möglich ist, konnte durch die in Kapitel 4.2 vorgestellten Reaktionen gezeigt werden. Ob die Insertion durch das bereits an das Fe-Atom koordinierte Cp\*Ga (intramolekularer Mechanismus) oder durch sich noch in Lösung

befindliche Moleküle von **1** geschieht (intermolekularer Mechanismus), wurde im Rahmen der vorgestellten Untersuchungen nicht geklärt. Wie im Falle von Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl **17** bereits demonstriert, könnte auch hier mit der Insertion von **1** eine Schwächung der Ga-Cp\*-Bindungen verbunden sein. So kommt es dann zu einem intramolekularen Cp\*/Cl-[1,2]<sup>2</sup>-Austausch.<sup>[39]</sup> Reaktionen dieser Art mit Beteiligung von Cp\*-Substituenten sind in der Chemie des Siliciums bekannt.<sup>[40]</sup> Im Falle eines konzertierten Prozesses werden derartige Reaktionen allgemein als dyotrope Umlagerungen bezeichnet. Letztlich führt dann eine Ligandenverdrängung mit anschließender σ/π-Umlagerung des Cp\*-Rings am Eisen-Zentrum zur Bildung von **21**. An dieser Stelle sei angemerkt, daß eine vergleichbare Cp\*-Wanderung bereits in der Chemie des Phosphors beobachtet werden konnte.<sup>[41]</sup> Die vorgeschlagenen Schritte sind zur Veranschaulichung in Abbildung 4.25 gezeigt.



**Abb. 4.25:** Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF **21**.

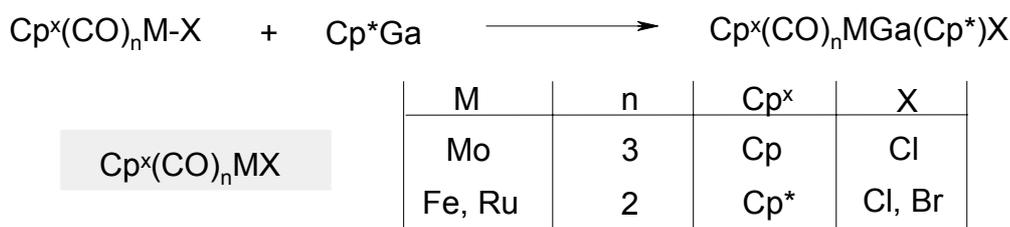
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die komplexe Reaktion von Cp\*Ga mit FeCl<sub>2</sub> mit Hilfe des vorgestellten Mechanismus befriedigend erklärt werden kann. Zur Aufklärung tragen dabei sowohl die Untersuchungen zum Donorpotential des Cp\*Ga (Kapitel 2 und 3) als auch die in diesem Kapitel vorgestellten Reaktionen von **1** gegenüber Verbindungen mit Metall-Halogen-Bindungen bei.

## Abschlußbetrachtung

Bei der Umsetzung von Cp\*Ga **1** mit den Metalldichloriden MCl<sub>2</sub> der Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber werden sehr unterschiedliche Reaktivitäten beobachtet. Mit ZnCl<sub>2</sub> erfolgt keine Reaktion. Die Bildung der in der Umsetzung von **1** mit CdCl<sub>2</sub> bzw.

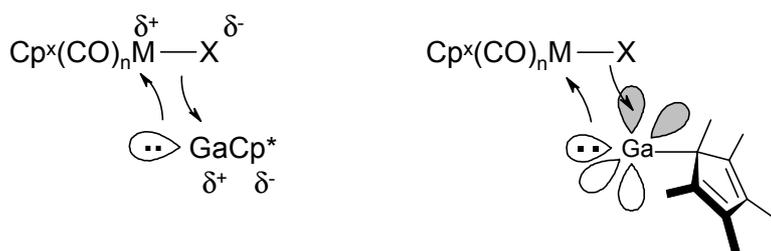
HgCl<sub>2</sub> resultierenden Produkte (Cp\*<sub>2</sub> **14** bzw. Cp\*GaCl<sub>2</sub>·THF **15**) läßt unter der Annahme erklären, daß Cp\*Ga in die entsprechende M-Cl-Bindung inseriert. Die dabei denkbaren Intermediate konnten allerdings weder beobachtet noch isoliert werden.

Die Insertion von **1** läßt sich allerdings in der Umsetzung mit Cyclopentadienyl-(carbonyl)metallhalogen-Komplexen der Elemente Molybdän, Eisen und Ruthenium nachweisen (Abb. 4.26).



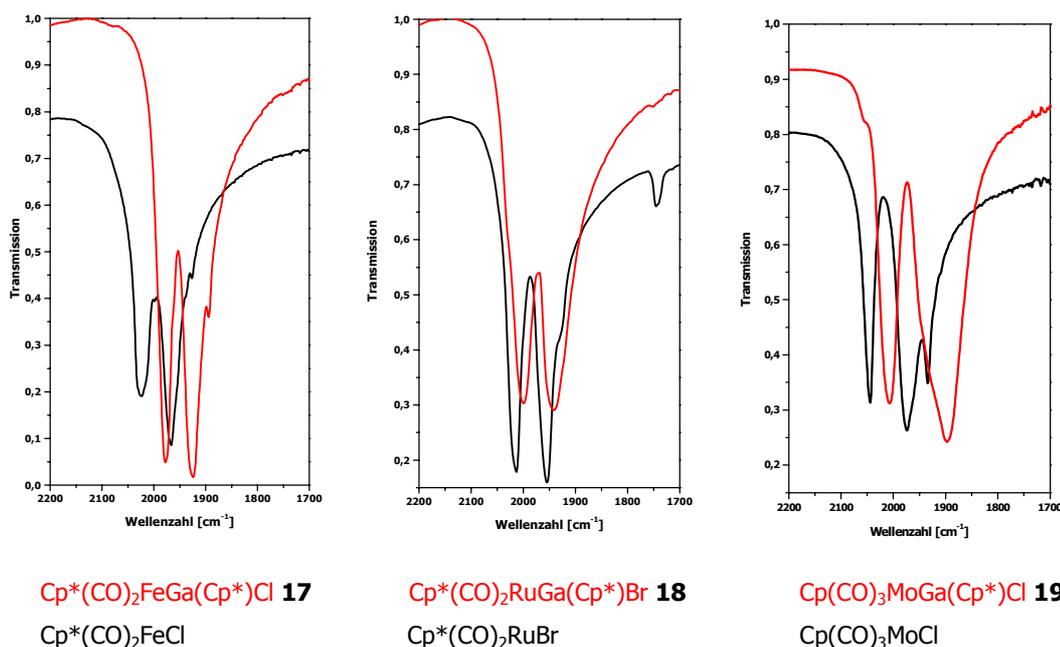
**Abb. 4.26:** Insertion von Cp\*Ga **1** in Übergangsmetall-Halogen-Bindungen.

Für die Insertion ist eine Carben-artige Bindungssituation am Cp\*Ga notwendig. Da Cp-Verbindungen von Hauptgruppenelementen leicht haptotropen Umlagerungen unterliegen,<sup>[2]</sup> könnte ein Haptizitätswechsel  $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$  innerhalb des Cp\*Ga eine derartige Konstellation erzeugen. Durch die so zugänglichen p-Orbitale würden freie Koordinationsstellen am Gallium entstehen; damit könnte das Gallium-Zentrum sowohl als Donor als auch als Akzeptor fungieren. Neueste DFT-Rechnungen<sup>[42]</sup> zeigen, daß die Cp\*El-Verbindungen (El = B, Al, Ga, In) einen Singulett-Grundzustand besitzen. Die Singulett-Triplett-Energiebarriere ist mit ca. 60 kcal mol<sup>-1</sup> vergleichsweise groß. Es ist daher plausibel anzunehmen, daß **1** als Singulett-Spezies und nicht als Diradikal (Triplett-System) reagiert. In Analogie zu den bei Singulett-Carbenen gemachten Erfahrungen<sup>[43]</sup> könnte deshalb für **1** die Insertion in Übergangsmetall-Halogen-Bindungen nach einem konzertierten Mechanismus verlaufen; die Ausbildung der Übergangsmetall-Gallium- bzw. Gallium-Chlor-Bindung würde in diesem Fall synchron erfolgen (Abb. 4.27).



**Abb. 4.27:** Zur Insertion von Cp\*Ga in Übergangsmetall-Halogen-Bindungen.

Mit der Insertion ist ein Wechsel der Haptizität des am Gallium gebundenen Cp\*-Ringes verbunden. So liegt der Cp\*-Ring in den Verbindungen **17**, **18** und vermutlich auch in **19**  $\eta^2$ -gebunden vor. Die IR-Spektren dieser Verbindungen lassen erkennen, daß die Insertion zu einem Nettotransfer von Elektronendichte in Richtung des Übergangsmetalls führt. So sind in allen Verbindungen die Carbonyl-Banden gegenüber denen der Edukte zu kleineren Wellenzahlen verschoben (Abb. 4.28).



**Abb. 4.28:** Vergleich der IR-Banden der Verbindungen **17**, **18** und **19** (rot) mit denen ihrer jeweiligen Edukte (schwarz) im CO-Bereich.

Die exemplarisch mit Verbindung **17** durchgeführte Umsetzung mit Isopropanol führt zur Bildung der Verbindung [Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa( $\mu$ -O<sup>i</sup>Pr)Cl]<sub>2</sub> **20**. Dies ist ein weiterer Beleg für den Abgangsgruppen-Charakter des Cp\*-Restes, da es ausschließlich zur Spaltung der Ga-Cp\*-Bindung kommt.

Die Bildung des aus der Umsetzung von **1** mit FeCl<sub>2</sub> resultierenden Produktes Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF **21** (Lösungsmittel: THF) läßt sich anhand eines mehrstufigen Mechanismus erklären. Schlüsselschritte der Reaktionsfolge sind: I) Cp\*Ga-Insertion in die Fe-Cl-Bindung II) Cp\*/Cl-[1,2]<sup>2</sup>-Austausch III)  $\sigma/\pi$ -Umlagerung des Cp\*-Rings.

## Experimenteller Teil

### Allgemein

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt; die verwendeten Glasgeräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Chloro(tricarbonyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän,<sup>[44]</sup> Chloro(dicarbonyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)eisen<sup>[45]</sup> und Bromo(dicarbonyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium<sup>[45]</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. Alle anderen verwendeten Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

### Instrumentelle Analytik

#### Kernresonanzspektren:

- <sup>1</sup>H-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (500.1 MHz)  
interne Referenz: Resonanz undeuterierter Solvens-Anteile  
Routine <sup>1</sup>H-NMR: JOEL (60.0 MHz)
- <sup>13</sup>C-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (125.7 MHz)  
interne Referenz: Resonanz des Solvens

Meßtemperatur (sofern nicht anderes vermerkt): 300 K. Heterokernspektren sind, wenn nicht anders angegeben, protonenbreitband-entkoppelt gemessen. Alle Angaben erfolgen als  $\delta$ -Werte in ppm.

#### Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden in einer Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur in abgeschmolzenen Probenröhrchen gemessen.

#### IR-Spektroskopie:

Bruker Vektor 22; die Proben wurden als Preßling (KBr) vermessen.

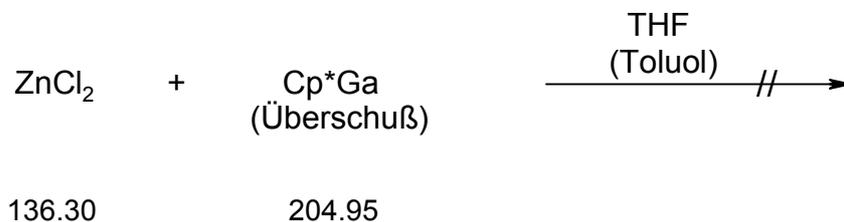
#### Elementaranalysen:

Perkin-Elmer Elementaranalysator; Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

**Massenspektren:**

VG Autospec: 70 eV EI, 200  $\mu$ A Emission; es werden nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung des Fragments. Die Werte in Klammern zeigen die relative Intensität des Signals (in Prozent [%]); normiert auf den Basispeak [100 %]) an.

**Umsetzung von Cp\*Ga mit ZnCl<sub>2</sub>**

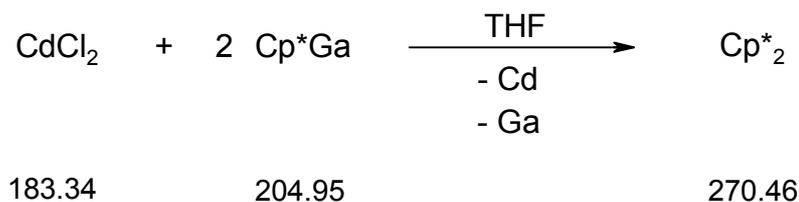


0.10 g (0.74 mmol) ZnCl<sub>2</sub> werden in 10 ml THF bzw. Toluol gelöst und 0.61 g (3.0 mmol) Cp\*Ga bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung für 2 h refluxiert. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbleibende Rückstand zeigt nur die für Cp\*Ga charakteristischen Resonanzen.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.92$  (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 10.1$  (Cp\*-Methyl), 113.5 (Cp\*-Ring).

**Umsetzung von Cp\*Ga mit CdCl<sub>2</sub>**



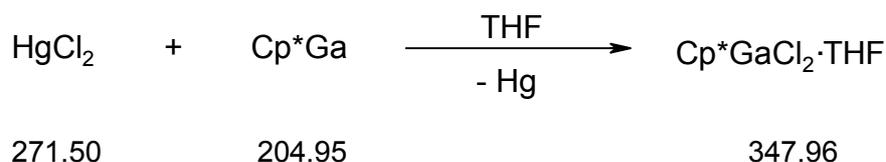
0.23 g (1.25 mmol) CdCl<sub>2</sub> werden in 10 ml THF gelöst und 0.51 g (2.5 mmol) Cp\*Ga bei Raumtemperatur zugetropft. Dabei kommt es zur spontanen Bildung eines grauen Niederschlags. Man filtriert vom Niederschlag ab und entfernt alle flüchtigen Komponenten im Vakuum. Man erhält 0.33 g (1.23 mmol; 98 % bezogen auf Cd) Cp\*<sub>2</sub>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.15 (s, 6 H, 1,1'-CH<sub>3</sub>), 1.69 und 1.77 (s, 24 H, 2,2'-, 3,3'-, 4,4'-, 5,5'-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 12.9, 14.3, 51.8, 60.2, 133.6, 142.1.

**MS** (EI, 70 eV) [m/z (rel. Int.)]: 270 [M<sup>+</sup> (3)], 255 [(0.2)], 137 [(12)], 136 [(32)], 135 [M<sup>+</sup>2 (100)], 134 [(27)], 119 [Cp\*H<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> (100)], 105 [(11)], 91 [(6)].

### **Umsetzung von Cp\*Ga mit HgCl<sub>2</sub>**



Zu einer Lösung von 0.14 g (0.50 mmol) Quecksilber(II)chlorid in 5 ml THF wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 0.10 g (0.50 mmol) Cp\*Ga in 5 ml THF getropft. Dabei kommt es zur Bildung eines grauen Niederschlags. Man läßt absetzen und trennt vom Niederschlag durch Filtration ab. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Man erhält 0.15 g (43 mmol, 86 %) Cp\*GaCl<sub>2</sub>·THF in Form eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.24 (s, 4 H, THF), 1.94 (s, 15 H, Cp\*-Methyl), 3.59 (s, 4 H, THF).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 12.0 (Cp\*-Methyl), 25.2 (THF), 71.2 (THF), 120.2 (Cp\*-Ring).

**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2960 (w), 2910 (w), 2857 (w), 1978 (s), 1924 (s), 1074 (w), 1032 (w).

**Schmelzpunkt:** 163 °C (Zers.).



verbleibende orange Rückstand wird in n-Hexan gelöst und filtriert. Kristallisation bei -60 °C liefert 0.34 g (0.70 mmol, 90 %) Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl in Form gelber Kristalle.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.50 (s, 15 H, Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Methyl), 2.09 (s, 15 H, Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Methyl).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 1.56 (s, 15 H, Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Methyl), 2.06 (s, 15 H, Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Methyl).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 10.2 (Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Methyl), 12.0 (Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Methyl), 95.2 (Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Ring), 121.7 (Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Ring), 215.5 (CO).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 10.2 (Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Methyl), 11.9 (Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Methyl), 95.2 (Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Ring), 121.6 (Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Ring), 215.4 (CO).

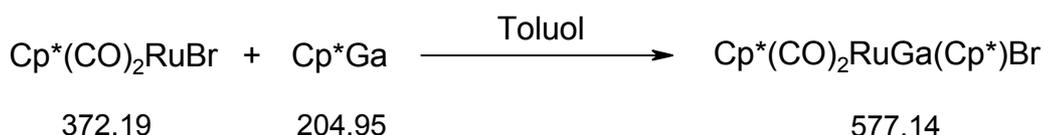
**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2960 (w), 2910 (w), 2857 (w), 1978 (s), 1924 (s), 1074 (w), 1032 (w).

**Schmelzpunkt:** 163 °C (Zers.).

<b>C,H-Analyse</b>	(C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> ClFeGaO <sub>2</sub> )	ber.:	C: 54.20 %	H: 6.20 %
		gef.:	C: 53.92 %	H: 6.03 %

**MS** (EI, 70 eV) [m/z (rel. Int.)]: 486 [M<sup>+</sup> (1)], 451 [Cp\*<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>FeGa<sup>+</sup> (5)], 351 [Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGaCl<sup>+</sup> (36)], 295 [Cp\*(CO)<sub>2</sub>GaCl (13)], 247 [Cp\*(CO)<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup> (89)], 219 [Cp\*(CO)Fe<sup>+</sup> (64)], 191 [Cp\*Fe<sup>+</sup> (76)], 136 [Cp\*H<sup>+</sup> (100)].

### Synthese von Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuGa(Cp\*)Br (18)



Eine Lösung von 0.26 g (0.69 mmol) Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuBr und 0.14 g (0.69 mmol) Cp\*Ga in 15 ml Toluol wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei kommt es zu einer Farbänderung von orange nach gelb. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im

Vakuum entfernt. So erhält man 0.36 g (0.62 mmol; 90 %) Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuGa(Cp\*)Br in Form eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.67 (s, 15 H, Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Methyl), 2.08 (s, 15 H, Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Methyl).

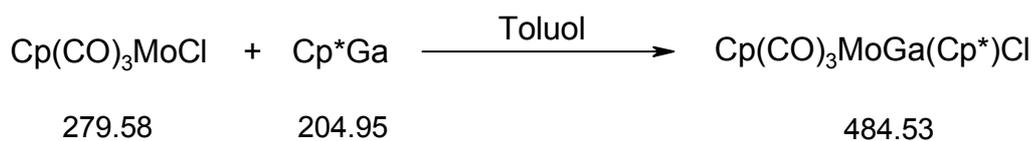
**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 10.6 (Cp\*<sub>(Ru)</sub>-Methyl), 12.1 (Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Methyl), 99.6 (Cp\*<sub>(Ru)</sub>-Ring), 121.2 (Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Ring), 202.5 (CO).

**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (w), 2908 (w), 2863 (w), 1983 (s), 1941 (s), 1069 (w), 1028 (w).

**Schmelzpunkt:** 158 °C (Zers.).

<b>C,H-Analyse</b>	(C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> BrGaRuO <sub>2</sub> )	ber.:	C: 45.78 %	H: 5.24 %
		gef.:	C: 45.60 %	H: 5.03 %

### Synthese von Cp(CO)<sub>3</sub>MoGa(Cp\*)Cl (19)



Man tropft eine Lösung aus 0.16 g (0.79 mmol) Cp\*Ga in 5 ml Toluol zu einer Lösung von 0.22 g (0.79 mmol) Cp(CO)<sub>3</sub>MoCl in 15 ml Toluol. Dabei kommt es zu einem Farbumschlag von rot nach gelb. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man 0.26 g (0.54 mmol; 68 %) Cp(CO)<sub>3</sub>MoGa(Cp\*)Cl in Form eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.07 (s, 15 H, Cp\*), 4.67 (s, 15 H, Cp).

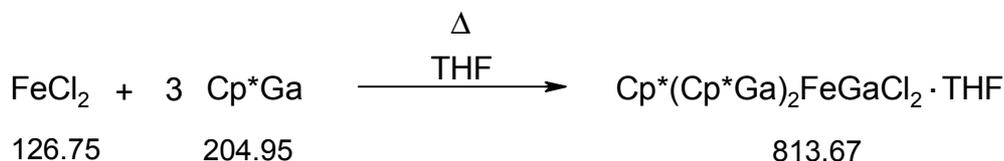
**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 11.5 (Cp\*-Methyl), 91.3 (Cp-Ring), 122.2 (Cp\*-Ring), 225.9/230.2 (CO).

**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2961 (w), 2905 (w), 2874 (w), 2007 (s), 1945 (s), 1898 (s), 1062 (w), 1030 (w).

**Schmelzpunkt:** 145 °C (Zers.).

**C,H-Analyse** (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>ClGaMoO<sub>3</sub>) ber.: C: 44.62 % H: 4.16 %  
gef.: C: 44.51 % H: 3.98 %

### **Synthese von Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF (21)**



Eine Lösung von 0.24 g (1.18 mmol) Cp\*Ga in 5 ml THF wird langsam zu einer stark gerührten Lösung von 0.05 g (0.39 mmol) FeCl<sub>2</sub> in 30 ml THF getropft. Während die Reaktionslösung für 3 h refluxiert wird, ändert sich die Farbe von anfänglich gelb nach violett. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Der so erhaltene violette Rückstand wird in 10 ml THF gelöst und filtriert. Das Filtrat wird eingengt und bei -30 °C gelagert. Auf diese Weise erhält man 0.21 g (0.25 mmol; 65 %) Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF in Form von violetten Kristallen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.15 (t, 4 H, THF), 1.52 (s, 15 H, Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Methyl), 1.68 (s, 30 H, Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Methyl), 3.52 (t, 4 H, THF).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.4 (Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Methyl), 10.5 (Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Methyl), 24.8 (THF), 68.1 (THF), 95.4 (Cp\*<sub>(Fe)</sub>-Ring), 115.8 (Cp\*<sub>(Ga)</sub>-Ring).

**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2958 (w), 2906 (m), 2855 (m), 1422 (w), 1375 (w), 1098 (w), 1015 (w).

**Schmelzpunkt:** 143 °C (Zers.).

<b>C,H-Analyse</b>	(C <sub>34</sub> H <sub>53</sub> Cl <sub>2</sub> FeGa <sub>3</sub> O)	ber.:	C: 50.18 %	H: 6.56 %
		gef.:	C: 50.07 %	H: 6.30 %

## Literatur und Anmerkungen

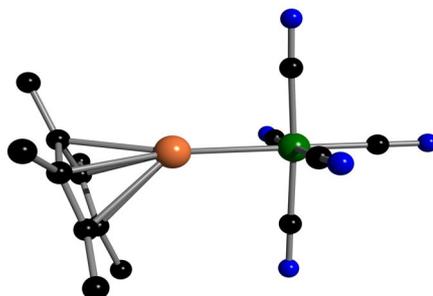
- [\*] Die in dieser Arbeit präsentierten Kugel-Stab-Modelle wurden unter Verwendung der Programme ResView (Version 2.22) und Pov-Ray for Windows (Version 3.1) erstellt. Das Programm ResView diente zur Erstellung von Pov-Script Dateien, aus denen dann mit Hilfe des Programms Pov-Ray for Windows die abgebildeten Kugel-Stab-Modelle erzeugt wurden. Die Modelle sollen die Atomkonnectivitäten innerhalb der abgebildeten Moleküle verdeutlichen. Die einzelnen Atomradien entsprechen dabei nicht den für die jeweiligen Elemente bekannten Radien. Das gleiche gilt dementsprechend für die Radienverhältnisse von verschiedenen Elementen. Die den einzelnen Atomen zugeordneten Farben befinden sich im Anhang.
- [1] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141.
- [2] D. Braga, F. Grepioni, A. G. Orpen, *Organometallics* **1993**, *12*, 1481.
- [3] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225.
- [4] C. Uffing, C. von Hänisch, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1557.
- [5] C. K. F. von Hänisch, C. Uffing, M. A. Junker, A. Ecker, B. O. Kneisel, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3003.
- [6] S. Schulz, T. Schoop, H. W. Roesky, L. Häming, A. Steiner, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1015.
- [7] W. Uhl, M. Benter, *Chem. Commun.* **1999**, 771.
- [8] W. Uhl, M. Benter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3133.
- [9] W. Uhl, S. Melle, G. Frenking, M. Hartmann, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 750.
- [10] C. Uffing, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2488.
- [11] G. Reumann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [12] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **2001**, *20*, 2854.
- [13] S. Pilotek, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.

- [14] M. Theil, P. Jutzi, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2000**, *19*, 2937.
- [15] G. N. Harakas, B. R. Whittlesey, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2704.
- [16] R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3003.
- [17] a) R. A. Fischer, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 37; b) J. C. Vanderhooft, R. D. Ernst, F. W. Cagle, Jr., R. J. Neustadt, T. H. Cymbaluk, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1876.
- [18] G. Reumann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**, 81.
- [19] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763.
- [20] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1671.
- [21] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305.
- [22] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4511.
- [23] Die Substanz wurde als KBr-Preßling vermessen.
- [24] R. O. Hill, C. F. Marais, J. R. Moss, K. J. Naidoo, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 28.
- [25] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter Berlin, **1995**, 1840.
- [26] M. J. Bennett, R. Mason, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 273.
- [27] T. S. Pieper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104.
- [28] a) P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 123; b) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969; c) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237.
- [29] W. M. Cleaver, A. R. Barron, A. R. McGufey, S. G. Bott, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2831.
- [30] M. B. Power, W. M. Cleaver, A. W. Apblett, A. R. Barron, *Polyhedron* **1992**, *11*, 477.
- [31] G. Linti, R. Frey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 531.
- [32] M. Webster, D. J. Browning, J. M. Corker, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, 2439.
- [33] W. Uhl, I. Hahn, M. Koch, M. Layh, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 33.
- [34] D. S. Brown, A. Decken, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5421.
- [35] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 593.

- [36] F. Schwan, S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4183.
- [37] G. Linti, R. Frey, W. Köstler, H. Urban, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 561.
- [38] S. Herzog, K. Gustav, E. Krüger, H. Berender, R. Schuster, *Z. Chem.* **1963**, 11, 428.
- [39] a) Die Bezeichnung dieser Umlagerung als [1,2]<sup>2</sup>-Umlagerung wurde von Paetzold eingeführt: P. Paetzold, H. Grundke, *Synthesis* **1973**, 635; b) M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 33.
- [40] T. Kühler, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2000**.
- [41] a) P. Jutzi, U. Meyer, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 559; b) P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, 279; c) D. Gudat, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 10; d) D. Gudat, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 39, 277.
- [42] C. L. B. MacDonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 12113.
- [43] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, 1. Aufl., VCH Weinheim, **1995**, 1269.
- [44] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Enke Stuttgart, **1981**, 1947.
- [45] Die Verbindungen Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeCl und Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuBr wurden analog der zu Cp(CO)<sub>2</sub>FeCl beschriebenen Synthese hergestellt: G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Enke Stuttgart, **1981**, 1953.

## Kapitel 5

### Zum Donorpotential von Cp\*In und Cp\*TI



#### Einleitung

Aufgrund des am Gruppe-13-Element (EI) lokalisierten „lone-pairs“ können REI(I)-Spezies (R = organische Gruppe) als Lewis-Basen fungieren.<sup>[1]</sup> Das Liganden-Potential von Cp\*Al und Cp\*Ga **1** ist in diesem Zusammenhang bereits ausführlich in Kapitel 2 und 3 behandelt worden. Erst kürzlich wurde die Synthese von Komplexen vorgestellt, die einen Cp\*B-Liganden enthalten.<sup>[2,3,4]</sup> Das Donor-Potential der höheren Homologen Cp\*In **2** und Cp\*TI **3** ist dagegen bislang noch nicht Gegenstand der Forschung gewesen.

Im folgenden soll ein kurzer Überblick über alle bislang bekannten Komplexe mit Cp\*EI-Liganden der Elemente Bor, Aluminium und Gallium gegeben werden; zusätzlich soll dabei auf die Bereiche der Chemie eingegangen werden, in denen **2** und **3** bisher Verwendung gefunden haben.

In Tabelle 5.1 sind zur Übersicht alle bislang bekannten Komplexe aufgelistet, in denen eine  $\eta^5$ -Cp\*EI-Einheit (EI = B, Al, Ga) an ein Metallzentrum koordiniert. Dabei soll zwischen terminaler und verbrückender Bindungssituation des Cp\*EI-Liganden unterschieden werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe finden in der Auflistung ebenfalls Berücksichtigung und sind gekennzeichnet (♦).

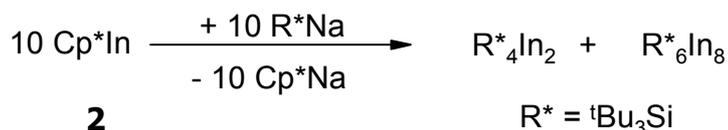
Bindungsart der Cp*EI-Liganden	B-Chemie	Al-Chemie	Ga-Chemie
<i>terminal</i>	Fe(Cp*B)(CO) <sub>4</sub> <sup>[2]</sup>	Fe(Cp*Al)(CO) <sub>4</sub> <sup>[5]</sup>	Fe(Cp*Ga)(CO) <sub>4</sub> <sup>[12,13]</sup>
		Cr(Cp*Al)(CO) <sub>5</sub> <sup>[6]</sup>	Cr(Cp*Ga)(CO) <sub>5</sub> <sup>[12,13]</sup>
			Mo(Cp*Ga)(CO) <sub>5</sub> <sup>[14]♦</sup>
			W(Cp*Ga)(CO) <sub>5</sub> <sup>[15]</sup>
		[(dcpe)Pt(AlCp*) <sub>2</sub> ] <sup>[7]</sup>	[(dcpe)Pt(GaCp*) <sub>2</sub> ] <sup>[7]</sup>
			<i>cis</i> -Cr(Cp*Ga) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> <sup>[15,16]</sup>
			<i>cis</i> -Mo(Cp*Ga) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> <sup>[14,16]♦</sup>
			Ni(Cp*Ga) <sub>4</sub> <sup>[14,16]♦</sup>
		Cp*BBCl <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub> <sup>[4]</sup>	Cp*(Cp*Ga) <sub>2</sub> FeGaCl <sub>2</sub> ·THF <sup>[17]♦</sup>
		Cp*BBCl <sub>3</sub> <sup>[3,4]</sup>	Cp*GaB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[18]♦</sup>
		Cp*GaGa(X) <sub>2</sub> Cp* <sup>[13,18]</sup> X = Cl, ♦ Br, I	
<i>terminal/verbrückend</i>			[Pt(Cp*Ga) <sub>2</sub> (μ-Cp*Ga) <sub>3</sub> ] <sup>[19]</sup>
<i>verbrückend</i>		Co <sub>2</sub> (μ-Cp*Al) <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> <sup>[10]</sup>	Co <sub>2</sub> (μ-Cp*Ga) <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> <sup>[12,13]</sup>
		[(CpNi) <sub>2</sub> (μ-Cp*Al) <sub>2</sub> ] <sup>[11]</sup>	Fe <sub>2</sub> (μ-Cp*Ga) <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> <sup>[12,13]</sup>
			Ni <sub>4</sub> (μ-Cp*Ga) <sub>4</sub> (CO) <sub>6</sub> <sup>[12,13]</sup>
			Cr <sub>2</sub> (μ-Cp*Ga) <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> <sup>[14]♦</sup>

**Tab. 5.1:** Bislang bekannte Verbindungen, in denen ein terminaler bzw. verbrückender η<sup>5</sup>-Cp\*EI-Ligand (EI = B, Al, Ga) an ein Metall koordiniert.

Ein Blick in die Tabelle zeigt, daß eine ganze Reihe von Komplexen mit Cp\*B-, Cp\*Al- und Cp\*Ga-Einheiten hergestellt werden konnte. Deshalb ist es umso überraschender, daß bislang noch keine Verbindungen mit Cp\*In- bzw. Cp\*Tl-Liganden bekannt sind.

Die Chemie der schwereren Homologen Cp\*In **2** und Cp\*Tl **3** durch die vergleichsweise schwache Cp\*-EI-Wechselwirkung geprägt. Verbindung **2** und **3** sind sehr bzw. extrem lichtempfindlich.<sup>[20,21]</sup> Außerdem besitzen sie nur eine eingeschränkte thermische Stabilität, was im Falle von **2** zur Abscheidung von elementarem Indium im Rahmen eines Tief-Temperatur-MOCVD-Prozesses ausgenutzt wird.<sup>[22]</sup> Aufgrund der schwachen Cp\*-Tl-Bindung wird **3** als nützliches Reagens zur Übertragung von Cp\*-Substituenten auf

Übergangsmetalle verwendet.<sup>[23-28]</sup> Auch für Cp\*In konnte ein derartiges Reaktionsverhalten beobachtet werden, allerdings gegenüber Alkalimetallen. So führt die Umsetzung von **2** mit einer äquimolaren Menge an R\*Na (R\* = <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Si) zur Synthese der Cluster-Verbindungen R\*<sub>4</sub>In<sub>2</sub> und R\*<sub>6</sub>In<sub>8</sub> (Abb. 5.1).<sup>[29]</sup>



**Abb. 5.1:** Reaktion von Cp\*In mit <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>SiNa.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß für die bisherigen Anwendungen von Cp\*In **2** und Cp\*Tl **3** zwei Phänomene von Bedeutung sind: a) Die leichte homolytische Spaltbarkeit der Cp\*-Ei-Bindung und b) Die Fähigkeit zum Transfer von anionischen Cp\*-Gruppen.

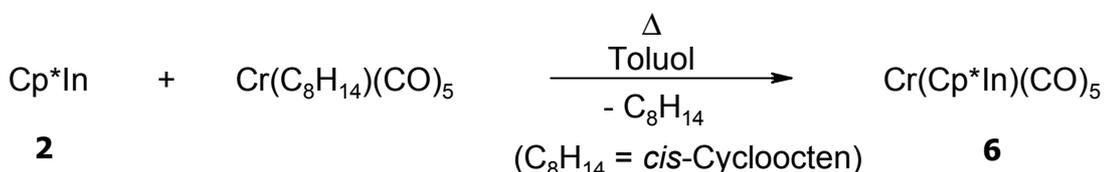
Vor diesem Hintergrund stellt sich deshalb die Frage, ob die Synthese von Komplexen mit Cp\*In- bzw. Cp\*Tl-Einheit überhaupt möglich ist. Für **3** kommt hinzu, daß die Cp\*-Tl-Bindung vornehmlich ionischen Charakter besitzt. So zeigt die Kristallstruktur von Cp\*Tl<sup>[21]</sup> (s. Exkurs) im Gegensatz zu denen der verwandten Systeme Cp\*Ei (Ei = Al,<sup>[30]</sup> Ga,<sup>[31]</sup> In<sup>[20]</sup>) einen Aufbau, wie er für Verbindungen des Typs CpM mit hohem ionischen Bindungsanteil typisch ist. Für die Synthese eines Komplexes mit einem Cp\*In- oder Cp\*Tl-Liganden sollte ein Substrat gewählt werden, das die Umsetzung mit **2** oder **3** unter milden Reaktionsbedingungen ermöglicht. Deshalb wird für die im folgenden vorgestellten Untersuchungen zum Donorpotential von Cp\*In und Cp\*Tl der Übergangsmetall-Komplex Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub> (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> = *cis*-Cycloocten) gewählt. Ein Vorteil ist die leichte Substituierbarkeit des Olefins; so erweist sich der Komplex als geeignetes Edukt für die Synthese der Cr(Cp\*Ei)(CO)<sub>5</sub>-Verbindungen **4** und **5** der Elemente Aluminium<sup>[6]</sup> und Gallium<sup>[12,13]</sup>. Des weiteren wäre im Falle einer strukturellen Charakterisierung eines entsprechenden Cr(Cp\*Ei)(CO)<sub>5</sub>-Komplexes der Elemente Indium bzw. Thallium ein Vergleich der Donorstärken der Systeme Cp\*Ei (Ei = Al, Ga, In, Tl) möglich.

## Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Cp\*In als Donor in der Übergangsmetallchemie

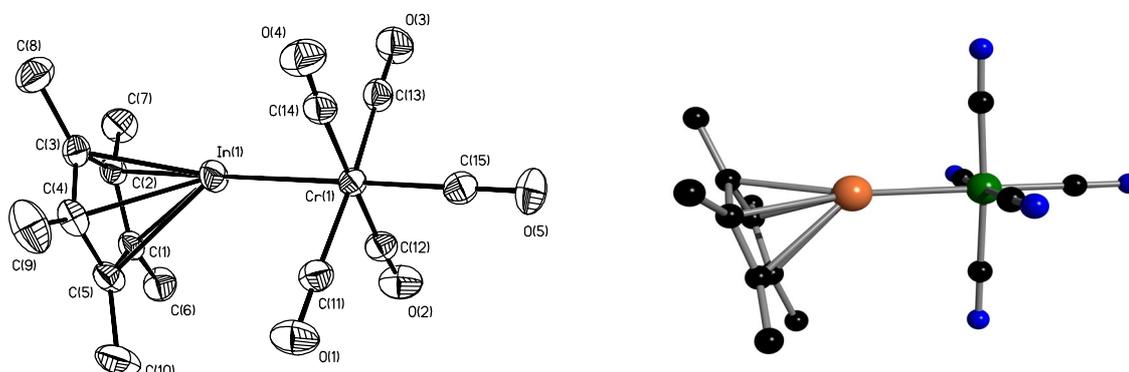
#### Cr(Cp\*In)(CO)<sub>5</sub>

Wird eine Lösung äquimolarer Mengen an Cp\*In **2** und Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub> (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> = *cis*-Cycloocten) in Toluol unter Rückfluß erhitzt, so kommt es zur Substitution des Alkens durch Cp\*In, und es bildet sich der Komplex Cr(Cp\*In)(CO)<sub>5</sub> **6** (Abb. 5.2). Der Fortgang der Reaktion läßt sich anhand des zu beobachtenden Farbumschlags von gelb nach orange verfolgen.



**Abb. 5.2:** Synthese von Cr(Cp\*In)(CO)<sub>5</sub> **6**.

Nachdem alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt sind, verbleibt **6** in Form eines gelben, sehr luftempfindlichen Pulvers. Die Verbindung ist in aprotischen Solventien gut löslich. Durch Umkristallisieren aus Toluol (-30 °C) erhält man orange Kristalle (85 % Ausbeute); diese schmelzen unter Zersetzung bei 150 °C. Eine röntgenographische Untersuchung liefert die Struktur von **6** im Kristall. Abbildung 5.3 zeigt eine ORTEP-Darstellung und ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> von der Verbindung.



**Abb. 5.3:** ORTEP-Darstellung und Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> von Cr(Cp\*In)(CO)<sub>5</sub> **6**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: In(1)-Cr(1) 2.5854(13); In(1)-C(1) 2.500(3); In(1)-C(2) 2.406(3); In(1)-C(3) 2.435(3); In(1)-C(4) 2.524(4); In(1)-C(5) 2.561(4); Cr(1)-C(11) 1.901(4); Cr(1)-C(12) 1.899(4); Cr(1)-C(13)

1.909(4); Cr(1)-C(14) 1.908(4); Cr(1)-C(15) 1.861(4); O(1)-C(11) 1.146(4); O(2)-C(12) 1.149(5); O(3)-C(13) 1.146(5); O(4)-C(14) 1.143(5); O(5)-C(15) 1.146(4); C(14)-Cr(1)-C(12) 179.23(15); C(11)-Cr(1)-C(13) 176.00(15); C(15)-Cr(1)-In(1) 179.31(12).

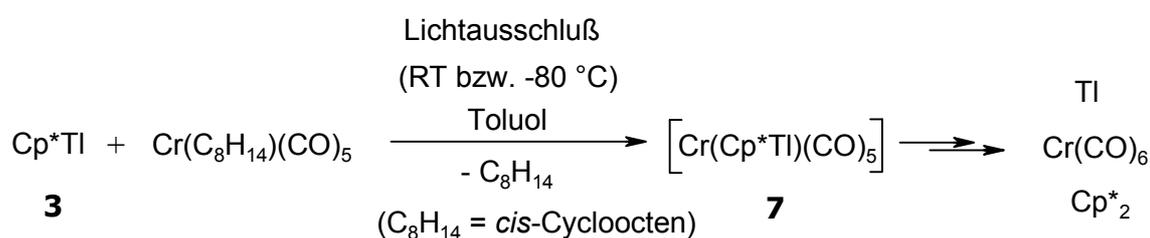
Das Chromatom in Verbindung **6** ist oktaedrisch von fünf Carbonyl- und einem Cp\*In-Liganden umgeben. Die In-Cr-Bindungslänge beträgt 2.5854(13) Å; sie ist damit signifikant kürzer als im Komplex [InCl(py)(Cr(CO)<sub>3</sub>Cp)<sub>2</sub>] (2.760(1)/2.785(1) Å)<sup>[32]</sup> und gleicht dem für (THF)BrInCr(CO)<sub>5</sub> (2.5542 Å)<sup>[33]</sup> gefundenen Wert. Obwohl die In-C(Cp\*)-Abstände leicht variieren (Mittelwert: 2.485(3) Å), ist die In-Cp\*-Wechselwirkung als η<sup>5</sup>-Bindung zu beschreiben. Interessanterweise weicht der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-In-Cr-Winkel (157.7°) deutlich von einer linearen Ausrichtung ab. Der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-In-Abstand in **6** ist im Vergleich zum korrespondierenden Abstand des Cp\*In im Festkörper<sup>[20]</sup> bzw. in der Gasphase<sup>[20]</sup> um 6% verkürzt. Eine Verkürzung entspricht einem Indiumatom in einer vergleichsweise höheren Oxidationsstufe und deutet den vornehmlichen σ-Donor-Charakter des Cp\*In-Fragmentes an. Dies kann anhand von Strukturparametern aus der Cr(CO)<sub>5</sub>-Einheit bekräftigt werden. Im Gegensatz zu den äquatorialen Carbonyl-Liganden wird der axiale mehr vom *trans*-ständigen Cp\*In beeinflusst. So ist die axiale Cr-C(CO)-Bindung (1.861(4) Å) signifikant kürzer als der entsprechende äquatoriale Cr-C(CO)-Abstand (1.904(4) Å).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird ein Singulett für die 15 Methylprotonen beobachtet (1.71 ppm). In Übereinstimmung mit diesem Befund zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nur zwei Resonanzen für den Cp\*-Ring (9.5 ppm (Cp\*-Me); 116.5 ppm (Cp\*-Ring-C)). Zusätzlich findet man zwei Signale für die äquatorialen bzw. axialen CO-Liganden (219.1 ppm CO<sub>äq</sub>; 225.3 ppm CO<sub>ax</sub>). Das IR-Spektrum von Verbindung **6** zeigt 4 Banden im Carbonyl-Bereich (2050, 1977, 1919, 1894 cm<sup>-1</sup>). Drei dieser Banden sind auf der Grundlage einer lokalen C<sub>4v</sub>-Symmetrie zu erwarten; das Auftreten der IR-verbotenen B<sub>1</sub>-Mode bei 1977 cm<sup>-1</sup> ist auf die Symmetrierniedrigung durch den Cp\*-Ring zurückzuführen. Aufgrund der thermischen Stabilität gelingt die Charakterisierung von Verbindung **6** mit Hilfe der EI-Massenspektrometrie. Allerdings kann im MS das Molekülion nicht detektiert werden. Als höchste beobachtbare Masse findet man ein Cp\*InCr(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion, welches durch Abspaltung von 3 CO-Liganden aus dem Molekülion hervorgegangen ist.

## 5.2 Zum Ligandenpotential von Cp\*Ti

### Umsetzung von Cp\*Ti mit Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub> (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> = *cis*-Cycloocten)

Wird eine 1:1 Mischung an Cp\*Ti **3** (Synthese nach der Methode von Schrock *et al.*)<sup>[34]</sup> und Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub> in Toluol unter Lichtausschluß gelöst (Cp\*Ti ist photolabil), kommt es zu einer spontanen Rot-Färbung der Reaktionsmischung. Beim weiteren Rühren bei Raumtemperatur fällt ein grauer Niederschlag (Ti, Cr(CO)<sub>6</sub>) aus, dessen Bildung sich auch durch die Durchführung der Reaktion bei -80 °C nicht verhindern läßt (Abb. 5.4).



**Abb. 5.4:** Umsetzung von Cp\*Ti **3** mit Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub>.

Nach anschließender Filtration und dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum erhält man einen farblosen Feststoff; dieser kann mit Hilfe der NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) und der Massenspektrometrie als Cp\*<sub>2</sub> identifiziert werden. Des weiteren läßt sich aus dem Rückstand Cr(CO)<sub>6</sub> durch Sublimation abtrennen. Die Mengen an gebildetem Cp\*<sub>2</sub> und Cr(CO)<sub>6</sub> deuten auf eine vollständige Zersetzung des Reaktionsansatzes hin.

Im Bezug auf das Donorpotential von Cp\*Ti **3** ist im diesem Zusammenhang zu klären, ob die beobachteten Reaktionsprodukte auf eine einfache Zersetzung der eingesetzten Edukte Cp\*Ti (thermo- und photolabil) und Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub> zurückzuführen sind oder ob sie aus einem möglichen instabilen Cr(Cp\*Ti)(CO)<sub>5</sub>-Komplex **7** hervorgegangen sind. Einen Hinweis erhält man durch eine massenspektrometrische Untersuchung des nach der Filtration erhaltenen farblosen Feststoffes. Neben den für Cp\*<sub>2</sub> beobachteten Peaks kann hier in geringer Intensität bei m/z = 448 ein Cr(Cp\*Ti)(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>-Fragment mit dem korrekten Isotopenmuster detektiert werden. Interessanterweise stellt dieses Cr(Cp\*El)(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion genau wie im Falle des Indiums (s. Kap. 5.1) das Fragment mit der höchsten beobachteten Masse dar. Zusätzlich können für die homologen Verbindungen Cr(Cp\*Al)(CO)<sub>5</sub> **4**<sup>[6]</sup> und Cr(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **5**<sup>[12,13]</sup> noch die durch den Verlust von fünf CO-Gruppen aus dem Molekülion hervorgegangenen Ionen Cr(Cp\*El)<sup>+</sup> (Basispeak) im Massenspektrum detektiert werden.

Obwohl diese massenspektrometrischen Untersuchungen Hinweise auf die Bildung von Komplex **7** geben, lassen sich in den zugehörigen  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren keine Signale für diese Verbindung detektieren. Dies läßt die Vermutung zu, daß die Verbindung instabil ist und sich unter Bildung von  $\text{Cp}^*_2$ , elementarem Thallium und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  zersetzt (Abb 5.4).

Die vorgestellten Umsetzungen zeigen, daß der Komplex  $\text{Cr}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{CO})_5$  ( $\text{C}_8\text{H}_{14}$  = *cis*-Cycloocten) eine geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese von  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{El})(\text{CO})_5$ -Verbindungen ist. Trotz der vergleichsweise schwachen  $\text{Cp}^*\text{-El}$ -Bindung (El = In, TI) ist die Darstellung von  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{In})(\text{CO})_5$  **6** möglich. Die entsprechende  $\text{Cp}^*\text{TI}$ -Verbindung erweist sich allerdings in Lösung als so instabil, daß ein  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{TI})(\text{CO})_5$ -Komplex **7** nicht isoliert werden kann. Da von **6** eine röntgenographische Untersuchung vorgenommen werden konnte, ist ein Vergleich mit den Strukturen der homologen Systeme  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Al})(\text{CO})_5$  **4**<sup>[6]</sup> und  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_5$  **5**<sup>[12,13]</sup> interessant. Daraus lassen sich Informationen über das Donor-Potential von  $\text{Cp}^*\text{In}$  gewinnen. Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die wichtigsten Daten.

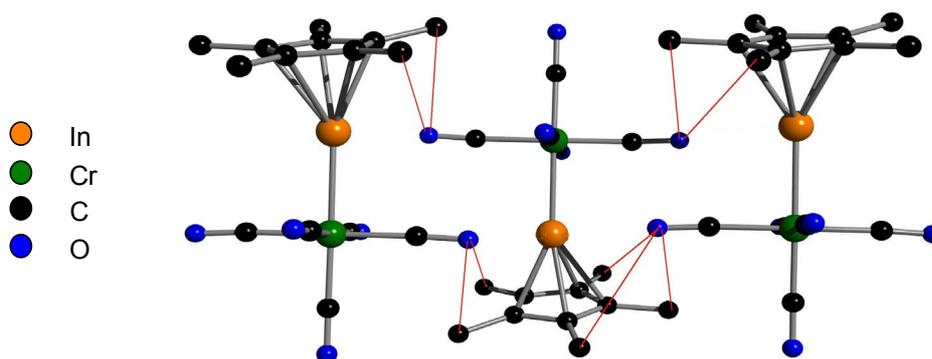
El	$\text{Cp}^*\text{-Zentroid-El}$	$\text{El-Cr}$	$\theta$	$\text{Cp}^*\text{-Zentroid-El-Cr}$	$\text{Cr-(CO)}_{\text{ax}}$	$\text{Cr-(CO)}_{\text{äq}}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$			
Al	1.819(2)	2.3761(6)	113	171.7	1.861(2)	1.887(3)	2039	1983	1965	1902
Ga	1.910(4)	2.4046(7)	110	167.5	1.858(4)	1.899(4)	2052	1982	1918	1902
In	2.168(4)	2.5854(1)	102	157.7	1.861(4)	1.904(4)	2050	1977	1919	1894

**Tab. 5.2:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], -winkel [ $^\circ$ ] und IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] für  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{El})(\text{CO})_5$  (El = Al, Ga, In).

Die Verbindungen **4** - **6** kristallisieren alle in der Raumgruppe P-1 und sind vom kristallographischen Standpunkt aus gesehen isostrukturell. Gemäß den unterschiedlichen Kovalenzradien von Aluminium ( $1.25 \text{\AA}$ ),<sup>[35]</sup> Gallium ( $1.26 \text{\AA}$ )<sup>[35]</sup> und Indium ( $1.44 \text{\AA}$ )<sup>[35]</sup> sind die  $\text{Cp}^*\text{-Zentroid-El}$ - und  $\text{El-Cr}$ -Abstände genauso wie die Kegelwinkel  $\theta$  unterschiedlich, spiegeln aber vergleichbare Bindungssituationen wider. So sind die  $\text{Cp}^*\text{-Zentroid-El}$ -Abstände in allen  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{El})(\text{CO})_5$ -Komplexen gegenüber denen der freien, nicht koordinierenden Liganden  $\text{Cp}^*\text{El}$  im Festkörper bzw. in der Gasphase (El = Al,<sup>[30,36]</sup> Ga,<sup>[31,37]</sup> In<sup>[20]</sup>) um 6 - 8% verkürzt. Dies zeigt, daß  $\text{Cp}^*\text{In}$  genau wie  $\text{Cp}^*\text{Al}$  und  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  als vornehmlicher  $\sigma$ -Donor angesehen werden kann; das durch die Koordination an das  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment bedingte Elektronendefizit am Gruppe-13-Element wird durch die Verstärkung der  $\text{Cp}^*\text{-El}$ -

Wechselwirkung kompensiert. Diese Einordnung kann durch Strukturparameter der Cr(CO)<sub>5</sub>-Einheit bestätigt werden. Hier zeigt sich deutlich der Einfluß des Cp\*El-Liganden auf die M-CO-Abstände der *trans*-ständigen Carbonyl-Systeme. Die hier beobachteten Werte ( $d(\text{Cr}-(\underline{\text{CO}})_{\text{ax}}) / d(\text{Cr}-(\underline{\text{CO}})_{\text{äq}})$ ) sind innerhalb der Fehlergrenzen der Messung für **4** - **6** identisch. Cp\*In weist demnach eine vergleichbare Donorstärke wie die leichteren Homologen Cp\*Al und Cp\*Ga auf.

Für alle drei Verbindungen findet man Abweichungen des Cp\*<sub>Zentroid</sub>-El-Cr-Winkels von 180°. Als Grund können die bereits in Kapitel 2 für Komplexe des Cp\*Ga mit Übergangsmetallfragmenten aufgeführten Kriterien angenommen werden (s. Kapitel 2 - Resümee). Interessanterweise ähneln sich die Cp\*<sub>Zentroid</sub>-El-Cr-Winkel der Aluminium- und Gallium-Verbindungen **4** (171.7°) und **5** (167.5°), unterscheiden sich aber erheblich vom korrespondierenden Wert des Indium-Komplexes **6** (157.7°). Ein Blick auf die Kristallstrukturen kann diesen Unterschied erklären (Abb 5.5).



**Abb. 5.5.:** Darstellung der intermolekularen Wechselwirkung die für die starke Abwinkelung des Cp\*<sub>Zentroid</sub>-In-Cr-Einheit in Verbindung **6** verantwortlich ist (rote Linien).

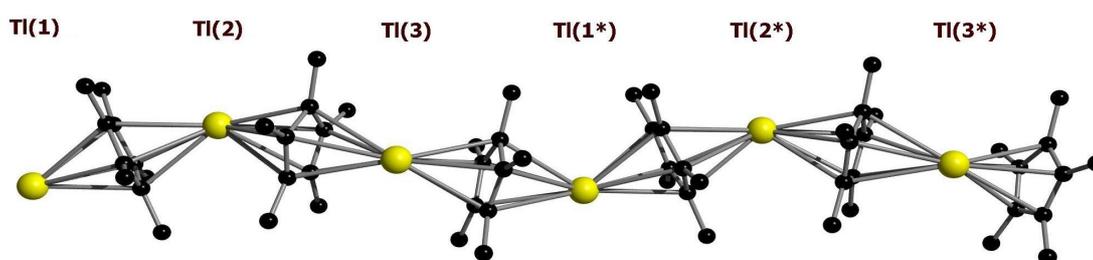
In der Festkörperstruktur von Cr(Cp\*In)(CO)<sub>5</sub> **6** findet man im Gegensatz zu denen der Verbindungen **4** und **5** besonders große intermolekulare van der Waals-Kontakte zwischen Cp\*-Methyl-Gruppen und den sie im Festkörper umgebenden äquatorialen CO-Gruppen benachbarter Moleküle. Sie sind in Abbildung 5.5 durch die roten Linien angedeutet. So beträgt der kürzeste beobachtete Abstand zwischen den Carbonyl-Sauerstoff-Atomen und den Cp\*-Methyl-Kohlenstoffatomen zweier im Kristall benachbarter Moleküle 3.573 Å; dies liegt im Bereich der Summe der van der Waals-Radien eines Sauerstoffatoms (1.5 Å)<sup>[35]</sup> und einer Methyl-Gruppe (2.0 Å).<sup>[38]</sup> Für die entsprechenden Cp\*Al- bzw. Cp\*Ga-Verbindungen finden sich dagegen Werte von 3.798 Å

(4) bzw. 3.775 Å (5), so daß die oben diskutierten Wechselwirkungen in diesen Systemen keine Rolle spielen sollten.

**Exkurs:** Kristallstruktur von Cp\*Tl

Im Jahr 1986 stellten Werner *et al.* die Festkörperstruktur von Cp\*Tl **3** vor,<sup>[21]</sup> allerdings weist der Datensatz der Röntgenstrukturanalyse aufgrund der Zersetzung der photolabilen Substanz während der Messung nur geringe Qualität auf (R-Wert = 24.1 %). Die Lage der Kohlenstoffatome ist nicht eindeutig bestimmt; deshalb sind nur die Thalliumatome anisotrop verfeinert worden.<sup>[21]</sup> Da im Rahmen der hier präsentierten Untersuchungen Kristalle von **3** erhalten werden konnten, wurde eine erneute röntgenographische Untersuchung der Verbindung vorgenommen. Das Ergebnis dieser Analyse (R = 3.5 %; sowohl die C- als auch die Tl-Atome konnten anisotrop verfeinert werden) soll im folgenden vorgestellt werden.

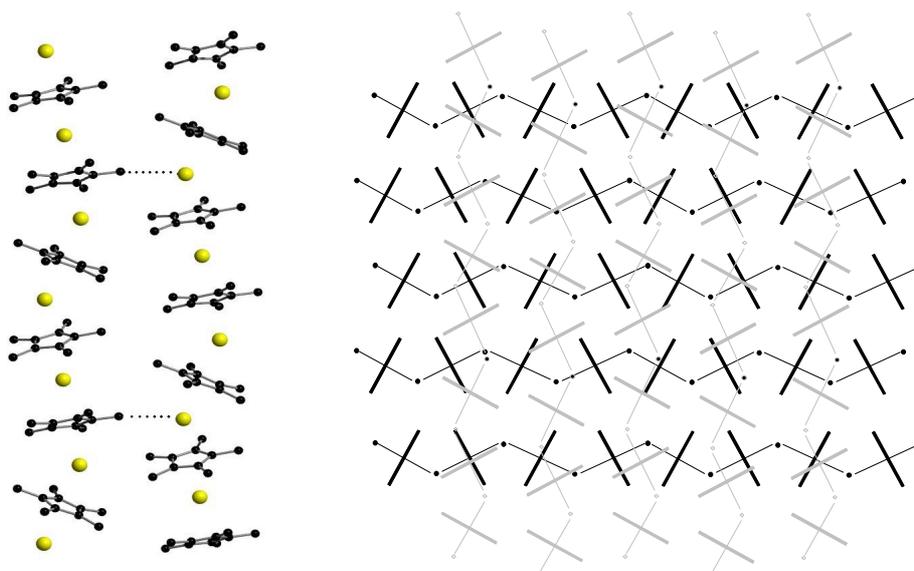
Die Darstellung von Cp\*Tl **3** erfolgt nach der von Schrock beschriebenen Methode.<sup>[34]</sup> Einkristalle der Verbindung konnten aus einer bei -30 °C gelagerten gesättigten Lösung in THF erhalten werden. Abbildung 5.6 zeigt ein Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> eines Ausschnittes der Festkörperstruktur von Cp\*Tl.



**Abb. 5.6:** Kugel-Stab-Modell<sup>[\*]</sup> eines Ausschnittes der Struktur von Cp\*Tl **3** im Festkörper; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Cp\*(1)<sub>Ring</sub> = C(1) - C(5), Cp\*(2)<sub>Ring</sub> = C(11) - C(15)): Tl(2)-C(1) 2.917; Tl(2)-C(2) 3.028; Tl(2)-C(3) 3.076; Tl(2)-C(4) 2.991; Tl(2)-C(5) 2.897; Tl(2)-C(11) 2.917; Tl(2)-C(12) 2.924; Tl(2)-C(13) 2.967; Tl(2)-C(14) 2.968; Tl(2)-C(15) 2.946; Tl(1)-Tl(2): 5.404; Tl(2)-Tl(3): 5.419; Tl(3)-Tl(1\*): 5.400; Tl(1)-Tl(2)-Tl(3) 145°.

Im Kristall von **3** liegen polymere „Zick-Zack“-Ketten von Cp\*Tl-Einheiten vor. Die Cp\*-Ringe in den Ketten sind nicht parallel zueinander angeordnet; der gemittelte Tl-Tl-Tl-Winkel beträgt 145° und ist damit etwas größer als der in CpTl **8**<sup>[39]</sup> gefundene Wert von

137°. Die Cp\*-Ringe sind  $\mu_2\eta^5$  an die TI-Atome gebunden; für die TI-C-Abstände werden Werte im Bereich zwischen 2.897 Å und 3.055 Å (gemittelter Abstand: 2.965 Å) gefunden. Die einzelnen TI-Atome liegen fast genau in der Mitte zwischen den sie umgebenden Cp\*-Ringen (TI(2)-Cp\*(1)<sub>Zentroid</sub>: 2.726 Å; TI(2)-Cp\*(2)<sub>Zentroid</sub>: 2.685 Å) derselben Kette. Der kürzeste beobachtete TI-TI-Abstand zwischen verschiedenen polymeren Ketten in **3** liegt bei 5.410 Å. Da dies deutlich größer als die Summe der van der Waals-Radien zweier Thalliumatome ist (4.0 Å)<sup>[35]</sup>, spielen TI-TI-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **3** keine Rolle. Im Gegensatz dazu kommt es zu TI-Cp\*-Methyl-Wechselwirkungen. Um dies zu verstehen, ist ein Blick auf die Festkörperstruktur von Verbindung **3** notwendig. Hier findet man Schichten von zueinander parallel orientierten Cp\*TI-„Zick-Zack“-Ketten. Aufgrund dieser „Zick-Zack“-Geometrie haben die TI-Atome eine exponierte Lage und können deshalb die oben beschriebenen Wechselwirkungen mit Cp\*-Methylgruppen von Nachbarsträngen eingehen. Diese sind gegeneinander versetzt (s. Abb. 5.7), so daß der kürzeste TI-C(CH<sub>3</sub>) Abstand bei 3.550 Å liegt; dies ist kleiner als die Summe der van der Waals-Radien eines Thallium-Atoms (2.0 Å)<sup>[35]</sup> und einer Methylgruppe (2.0 Å).<sup>[38]</sup> Außerdem kommt es zu TI-Cp\*-Methyl-Wechselwirkungen (3.866 Å) mit den polymeren Strängen benachbarter Schichten, deren Strangrichtungen um 90° verdreht sind. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 5.7 zwei gegeneinander versetzte, parallel verlaufende Cp\*TI-Stränge innerhalb einer Schicht, sowie eine schematische Darstellung der Orientierung der Stränge innerhalb benachbarter Schichten.



**Abb. 5.7:** Orientierung der Cp\*TI-Ketten innerhalb einer Schicht (links) und Ausrichtung der Cp\*TI-Stränge verschiedener (grau bzw. schwarz) Schichten (rechts).

Die für **3** im Kristall beobachteten polymeren „Zick-Zack“-Ketten stellen auch das strukturelle Grundmotiv in den CpM-Spezies der Elemente Kalium,<sup>[40]</sup> Rubidium,<sup>[41]</sup> Caesium<sup>[42]</sup> und Thallium<sup>[39]</sup> dar und zeigen den hohen ionischen Bindungsanteil im Cp\*TI an.

---

### Abschlußbetrachtung

Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, daß Cp\*In **2** und Cp\*TI **3** als Liganden in der Übergangsmetall-Chemie fungieren können. Als geeignetes Edukt für die Synthese derartiger Verbindungen erweist sich dabei der Komplex  $\text{Cr}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{CO})_5$  ( $\text{C}_8\text{H}_{14}$  = *cis*-Cycloocten). Die Gegenüberstellung der strukturellen ( $\text{Cr}(\underline{\text{CO}})_{\text{ax}}/\text{Cr}(\underline{\text{CO}})_{\text{äq}}$ ) sowie IR-spektroskopischen Daten ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ) von  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{In})(\text{CO})_5$  **6** mit denen der homologen Komplexe  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Al})(\text{CO})_5$  **4** und  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_5$  **5** zeigt, daß Cp\*In ein ähnlich starker  $\sigma$ -Donor wie Cp\*Al und Cp\*Ga ist.

Im Gegensatz dazu läßt sich mit der für das Cp\*In erfolgreichen Methode kein analoger Cp\*TI-Komplex darstellen. Massenspektrometrische Untersuchungen deuten darauf hin, daß bei der Reaktion von Cp\*TI mit dem  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Überträger  $\text{Cr}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{CO})_5$  der Komplex  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{TI})(\text{CO})_5$  **7** gebildet wird. Die Verbindung ist allerdings so instabil, daß es zur Zersetzung in elementares Thallium,  $\text{Cp}^*_2$  und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  kommt.

### Experimenteller Teil

#### Allgemein

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt; die verwendeten Glasgeräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Pentamethylcyclopentadienylindium,<sup>[20]</sup> Pentamethylcyclopentadienylthallium<sup>[34]</sup> und *cis*-Cyclooctenpentacarbonylchrom<sup>[43]</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. Alle anderen

verwendeten Chemikalien standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

### Instrumentelle Analytik

#### Kernresonanzspektren:

- <sup>1</sup>H-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (500.1 MHz)  
interne Referenz: Resonanz undeuterierter Solvens-Anteile  
Routine <sup>1</sup>H-NMR: JOEL (60.0 MHz)
- <sup>13</sup>C-NMR:** Bruker Avance DRX 500 (125.7 MHz)  
interne Referenz: Resonanz des Solvens

Meßtemperatur (sofern nicht anderes vermerkt): 300 K. Heterokernspektren sind, wenn nicht anders angegeben, protonenbreitband-entkoppelt gemessen. Alle Angaben erfolgen als  $\delta$ -Werte in ppm.

#### Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden in einer Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparatur in abgeschmolzenen Probenröhrchen gemessen.

#### IR-Spektroskopie:

Bruker Vektor 22; die Proben wurden als Preßling (KBr) vermessen.

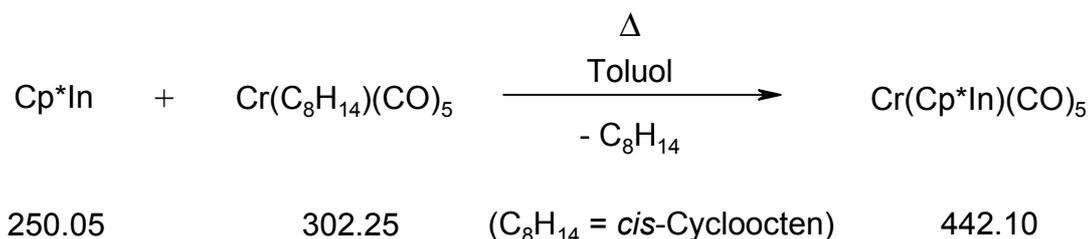
#### Elementaranalysen:

Perkin-Elmer Elementaranalysator; Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

#### Massenspektren:

VG Autospec: 70 eV EI, 200  $\mu$ A Emission; es werden nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. Die Massenzahlen beziehen sich auf das Maximum der Isotopenverteilung des Fragments. Die Werte in Klammern zeigen die relative Intensität des Signals (in Prozent [%]); normiert auf den Basispeak [100%]) an.

**Synthese von Cr(Cp\*In)(CO)<sub>5</sub> (6)**



0.10 g (0.33 mmol) Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub> und 0.08 g (0.33 mmol) Cp\*In werden in 10 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird anschließend für 20 min refluxiert. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung von anfänglich gelb nach orange. Man entfernt alle flüchtigen Komponenten im Vakuum und nimmt den verbleibenden gelben Feststoff in Toluol auf. Die Kristallisation bei -30 °C liefert 0.12 g (0.26 mmol, 85 %) Cr(Cp\*In)(CO)<sub>5</sub> in Form gelber Kristalle.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.73 (s, 15 H, Cp\*-Methyl).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.53 (Cp\*-Methyl), 116.52 (Cp\*-Ring), 219.13 (CO<sub>äquatorial</sub>), 225.31 (CO<sub>axial</sub>).

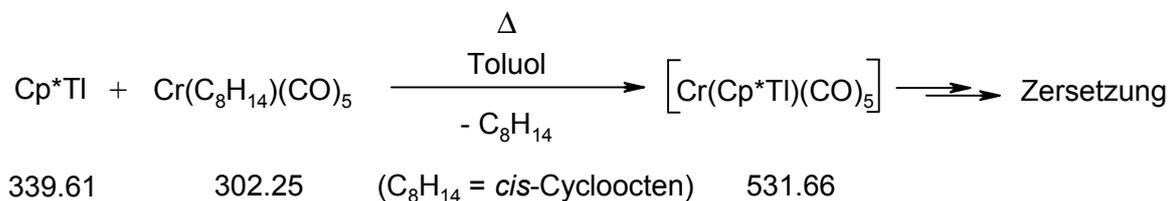
**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2986 (w), 2923 (w), 2851 (w), 2050 (s,  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ , A<sub>1</sub>(2)), 1977 (s, sh,  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ , B<sub>1</sub>), 1919 (vs,  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ , A<sub>1</sub>(1)), 1894 (vs,  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ , E), 1388 (w), 1261 (w), 659 (s), 649 (s).

**Schmelzpunkt:** 150 °C (Zers.).

**C,H-Analyse** (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>CrIn) ber.: C: 40.75 % H: 3.41 %  
gef.: C: 40.55 % H: 3.34 %

**MS** (EI, 70 eV) [m/z (rel. Int.)]: 358 [M<sup>+</sup> - 3CO (7)], 330 [M<sup>+</sup> - 4CO (4)], 302 [M<sup>+</sup> - 5CO (1)], 136 [Cp\*H<sup>+</sup> (40)], 119 [Cp\*H<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> (9)], 115 [In<sup>+</sup> (100)].

**Umsetzung von Cp\*Ti mit Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub> (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> = cis-Cycloocten)**



0.10 g (0.33 mmol) Cr(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(CO)<sub>5</sub> und 0.11 g (0.33 mmol) Cp\*Ti werden (unter Ausschluß von Licht!) in 10 ml Toluol gelöst. Beim weiteren Rühren der Lösung bei Raumtemperatur (bzw. -80 °C) kommt es zur Bildung eines schwarz-grauen Niederschlages. Man filtriert die Reaktionsmischung und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Dabei erhält man 0.04 g (15 mmol) Cp\*<sub>2</sub> sowie Spuren von Cr(Cp\*Ti)(CO)<sub>5</sub> (s. MS). Aus dem in Toluol unlöslichen Rückstand lassen sich durch Sublimation (10<sup>-3</sup> mbar / 50 °C) 0.06 g Cr(CO)<sub>6</sub> (28 mmol) isolieren.

Analytische Daten von Cp\*<sub>2</sub> und Cr(Cp\*Ti)(CO)<sub>5</sub>:

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.15 (s, 6 H, 1,1'-CH<sub>3</sub>), 1.69 und 1.77 (s, 24 H, 2,2'-, 3,3'-, 4,4'-, 5,5'-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 12.9, 14.3, 51.8, 60.2, 133.6, 142.1.

**MS** (EI, 70 eV) [m/z (rel. Int.)]: 448 Cr(Cp\*Ti)(CO)<sub>2</sub> [M<sup>+</sup> - 3 CO (1)], 270 [M<sup>+</sup>(Cp\*<sub>2</sub>) (3)], 255 [(0.2)], 205 Ti<sup>+</sup> [(20)], 137 [(12)], 136 [(32)], 135 [M<sup>+</sup>\2 (100)], 134 [(27)], 119 [Cp\*H<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> (100)], 105 [(11)], 91, [(6)].

Analytische Daten von Cr(CO)<sub>6</sub>:

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 211.52 (Cr(CO)<sub>6</sub>).

**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1995 (s).

## Literatur und Anmerkungen

- [\*] Die in dieser Arbeit präsentierten Kugel-Stab-Modelle wurden unter Verwendung der Programme ResView (Version 2.22) und Pov-Ray for Windows (Version 3.1) erstellt. Das Programm ResView diente zur Erstellung von Pov-Script Dateien, aus denen dann mit Hilfe des Programms Pov-Ray for Windows die abgebildeten Kugel-Stab-Modelle erzeugt wurden. Die Modelle sollen die Atomkonnectivitäten innerhalb der abgebildeten Moleküle verdeutlichen. Die einzelnen Atomradien entsprechen dabei nicht den für die jeweiligen Elemente bekannten Radien. Das gleiche gilt dementsprechend für die Radienverhältnisse von verschiedenen Elementen. Die den einzelnen Atomen zugeordneten Farben befinden sich im Anhang.
- [1] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141.
- [2] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401.
- [3] P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kühler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1927.
- [4] T. Kühler, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2000**.
- [5] J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1998**, *109*, 95.
- [6] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94.
- [7] D. Weiss, T. Steinke, M. Winter, R. A. Fischer, N. Fröhlich, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 4583.
- [8] J. D. Gordon, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950.
- [9] J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 75.
- [10] C. Üffing, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 2373.
- [11] C. Dohmeier, H. Krautscheid, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2570.
- [12] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305.
- [13] G. Reumann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1999**.
- [14] Diese Arbeit; Kapitel 2.
- [15] L. O. Schebaum, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1998**.
- [16] P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462.

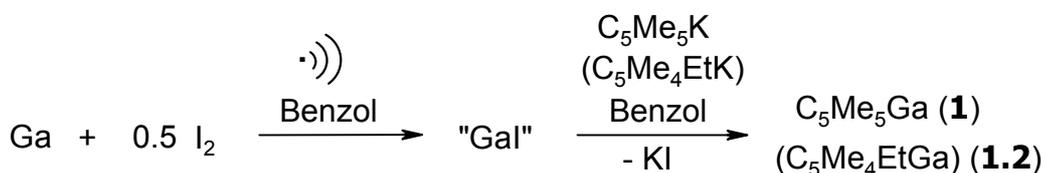
- [17] P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stämmler, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **2000**, 19, 1445.
- [18] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **2001**, 20, 2854.
- [19] D. Weiß, M. Winter, R. A. Fischer, C. Yu, K. Wichmann, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2000**, 2495.
- [20] O. T. Beachley Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faigri Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, 8, 346.
- [21] H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, C57.
- [22] H. J. Jang, *Diss. Abstr. Int. B* **1995**, 56(7), 3829.
- [23] A. Salzer, H. Schmalke, R. Stauber, S. Streiff, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 403.
- [24] U. Kölle, T.-Z. Ding, H. Keller, B. L. Ramakrishna, E. Raabe, C. Krüger, G. Raabe, J. Fleischhauer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 227.
- [25] O. Andell, R. Goddard, S. Holle, P. W. Jolly, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Polyhedron* **1989**, 8, 203.
- [26] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, 323.
- [27] J. W. Hachgenei, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 359.
- [28] H.-J. Kraus, H. Werner, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38B(6), 733.
- [29] N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2745.
- [30] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594.
- [31] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 894.
- [32] L. M. Clarkson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, L. J. Farrugio, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2241.
- [33] H. Behrens, M. Moll, E. Sixtus, G. Thiele, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32 b, 1109.
- [34] G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, J. D. Fellmann, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6236.
- [35] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter Berlin, **1995**, 1839.
- [36] A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **1995**, 14, 3116.

- [37] A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 172.
- [38] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1964**, 245.
- [39] a) E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature* **1963**, *199*, 1087; b) J. F. Berar, G. Calvarin, C. Pommier, D. Weigel, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 386.
- [40] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855.
- [41] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, P. W. Stephens, *Acta Cryst., Sect B* **1997**, *53*, 153.
- [42] R. E. Dinnebier, F. Ohlbrich, G. Bendele, *Acta Cryst., Sect. C* **1997**, *53*, 699.
- [43] R. W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in den ersten vier Kapiteln mit der Chemie von Pentamethylcyclopentadienylgallium (Cp\*Ga **1**). In **Kapitel 1** wird eine vorteilhafte neue Synthesvariante beschrieben, die nicht an einen hohen apparativen Aufwand gekoppelt ist und ohne empfindliche Zwischenprodukte auskommt. Verbindung **1** gehört zu den wenigen bislang bekannten stabilen Gallium-Organen der Oxidationsstufe +I; als 8-Valenzelektronen-Spezies besitzt Cp\*Ga eine besondere Stabilität. Es kommt zur Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen zwischen dem Cp\*-Ringsystem und den am Gallium lokalisierten p-Orbitalen. Dadurch wird der elektrophile Charakter des Galliumzentrums unterdrückt. Reaktionen von **1** finden deshalb primär mit dem am Galliumatom lokalisierten „lone-pair“ statt. In den **Kapiteln 2 und 3** werden Übergangsmetall- und Hauptgruppenelement-Komplexe mit Cp\*Ga-Liganden beschrieben. In diesem Zusammenhang wird auf den sterischen Anspruch und die elektronische Situation von **1** in den genannten Systemen eingegangen. **Kapitel 4** stellt Einschubreaktionen von **1** in Metall-Halogen-Bindungen vor. Die zum Teil komplexen Reaktionswege werden diskutiert. Das abschließende **Kapitel 5** beschäftigt sich mit dem Donorpotential der schwereren Homologen Cp\*In **5.2** und Cp\*Tl **5.3**.

Um die Chemie von **1** eingehender untersuchen zu können, gab es Bedarf für eine einfachere Synthese. Die neuartige Variante basiert auf der Umsetzung von „GaI“ mit Cp\*K. Des weiteren kann mit der beschriebenen Methode die unsymmetrisch ringsubstituierte Ga(I)-Verbindung C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>EtGa **1.2** erhalten werden (Abb. Z.1).

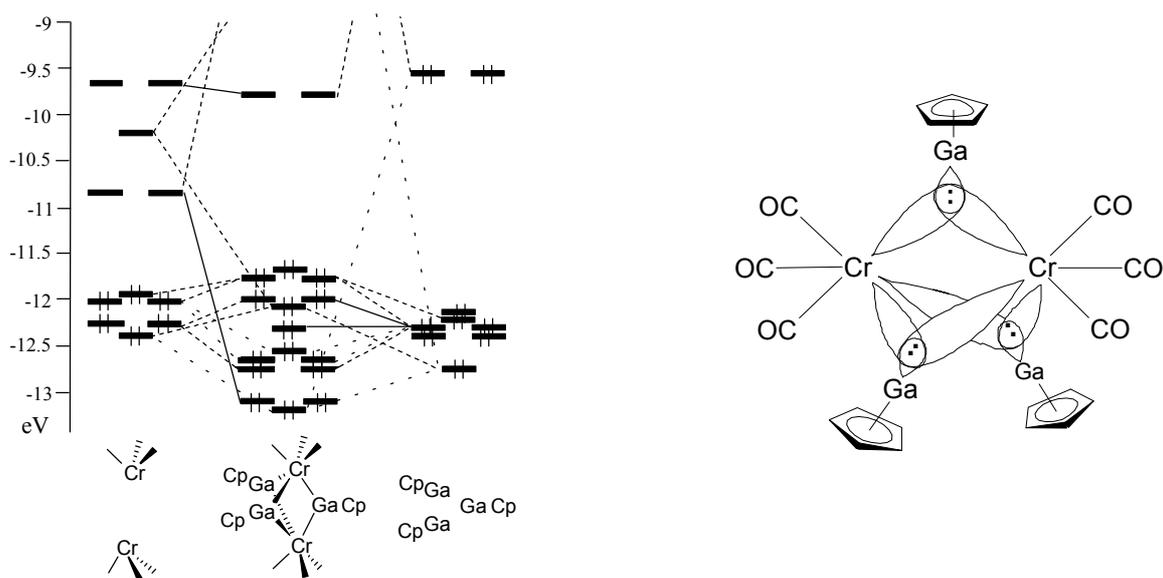


**Abb. Z.1:** Darstellung von „GaI“ in Benzol und Umsetzung mit C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>K bzw. C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>EtK.

Das am Galliumatom von **1** lokalisierte „lone-pair“ erlaubt die Bildung von Addukten mit Cp\*Ga als Elektronendonator. Es werden Komplexe mit Übergangsmetall-Fragmenten bzw. dreiwertigen Gruppe-13-Element-Verbindungen als Akzeptor-Systemen vorgestellt.

Durch die Substitution schwach gebundener Liganden können die einkernigen Übergangsmetall-Komplexe Mo(Cp\*Ga)(CO)<sub>5</sub> **2.35**, *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **2.36** und

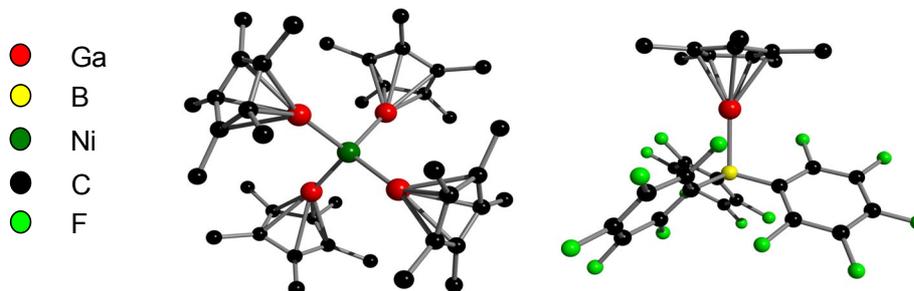
$\text{Ni}(\text{Cp}^*\text{Ga})_4$  **2.39** erhalten werden. Eine DFT-Rechnung zeigt, daß die Synthese einer dreifach  $\text{Cp}^*\text{Ga}$ -substituierten Verbindung  $\text{fac-Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_3$  **2.38** aufgrund sterischer Wechselwirkungen durchaus möglich sein sollte. Bei Versuchen zur Darstellung eines derartigen Komplexes entsteht allerdings das zweikernige System  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  **2.40**. Zur Klärung der Bindungssituation wird in Zusammenarbeit mit D. Eisner eine ausführliche quantenchemische Analyse (DFT-, NBO-, MO-Analyse) der nicht methylierten Verbindung **2.40'** durchgeführt. Diese Rechnung zeigt, daß einer Cr-Cr-Wechselwirkung nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt. Die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten sind in erster Linie durch Cr-Ga-Cr-Brückenbindungen miteinander verbunden, die als 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen aufzufassen sind. Insgesamt lassen sich auf der Grundlage der quantenchemischen Rechnungen die für die Verbindung beobachteten Eigenschaften (UV-Vis-Spektrum/Magnetismus) gut verstehen. Abbildung Z.2 zeigt das aus den MO-Untersuchungen resultierende Wechselwirkungsschema und verdeutlicht die Bindungssituation in **2.40'**.



**Abb. Z.2:** MO-Wechselwirkungsschema und Bindungssituation in **2.40'**.

Durch die Umsetzung von **1** mit Lewis-sauren Triorgano-Verbindungen  $\text{EIR}_3$  der Gruppe-13-Elemente können die Donor-Akzeptor-Addukte  $\text{Cp}^*\text{GaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **3.8** und  $\text{Cp}^*\text{GaGa}^t\text{Bu}_3$  **3.10** erhalten werden. Zu der Verbindung  $\text{Cp}^*\text{GaGa}(\text{Cl})_2\text{Cp}^*$  **3.11** gelangt man durch die Umsetzung von **1** mit  $\text{InCl}$ . Für  $\text{Cp}^*\text{GaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **3.8** kann mit Hilfe NMR-spektroskopischer Untersuchungen gezeigt werden, daß die Verbindung in Lösung partiell zu  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  dissoziiert. Exemplarisch für diese Übergangsmetall- bzw. Hauptgruppenelement-

Verbindungen mit Cp\*Ga-Liganden sind in Abbildung Z.3 Kugel-Stab-Modelle von Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> **2.39** und Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **3.8** gezeigt.

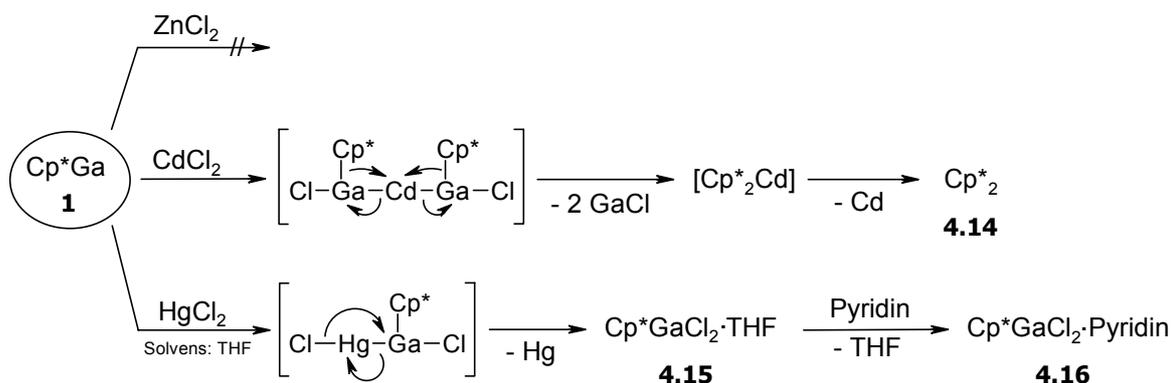


**Abb. Z.3:** Kugel-Stab-Modelle der Strukturen von Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> **2.39** und Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **3.8** im Kristall.

Anhand von spektroskopischen Daten ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ) und Strukturparametern für die verschiedenen Komplexe kann eine Charakterisierung des Cp\*Ga-Liganden vorgenommen werden. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

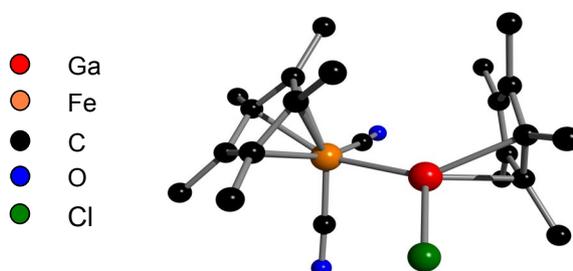
- **1** kann als vornehmlich  $\sigma$ -donierendes System beschrieben werden, das in seinen elektronischen Eigenschaften mit einem Ph<sub>3</sub>P-Molekül verglichen werden kann. Der Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-Abstand spiegelt die Donor-Stärke des Cp\*Ga in den einzelnen Verbindungen wider. Dabei passt sich **1** an die elektronischen Bedürfnisse des jeweiligen Akzeptorzentrums an. Da die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Cp\*Ga nur schwach ausgeprägt ist, kann die Ga-Element-Bindung als stark polar (Ga <sup>$\delta^+$</sup>  - El <sup>$\delta^-$</sup> ) angesehen werden. Der sterische Anspruch von **1** läßt sich mit Hilfe des Kegelwinkels  $\theta$  abschätzen. Für  $\theta$  läßt sich ein gemittelter Wert von 110° in einkernigen Komplexen errechnen. Cp\*Ga ist somit ein vergleichsweise kleiner Ligand, dessen Raumanpruch dem von Me<sub>3</sub>P ähnelt.
- Cp\*Ga kann als sehr flexibler Ligand aufgefaßt werden, der sowohl terminale als auch verbrückende Positionen (in der Übergangsmetallchemie) einnehmen kann. Die durch den hohen s-Orbitalcharakter bedingte „Kugel-Symmetrie“ des „lone-pairs“ erlaubt ungewöhnliche Geometrien. So wird für die Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Ga-El-Winkel eine zum Teil erhebliche Abweichung von 180° beobachtet.

Vor dem Hintergrund eines potentiell carbenoiden Charakters von **1** erscheinen oxidative Additionsreaktionen als aussichtsreich. Wählt man die Metalldichloride der Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber als Partner, so kann ein sehr unterschiedliches Reaktionsverhalten beobachtet werden. Mit  $\text{ZnCl}_2$  reagiert **1** nicht. Die Bildung der in der Reaktion von **1** mit  $\text{CdCl}_2$  bzw.  $\text{HgCl}_2$  isolierten Produkte läßt sich erklären, wenn man die Insertion von  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  in die entsprechende M-Cl-Bindung annimmt. Abbildung Z.4 faßt das beobachtete Verhalten von **1** gegenüber den oben genannten Substraten zusammen.



**Abb. Z.4:** Reaktionen von **1** mit  $\text{MCl}_2$ -Verbindungen der Elemente Zn, Cd und Hg.

Die Umsetzung von **1** mit Cyclopentadienyl(carbonyl)metall-Halogen-Komplexen ( $\text{Cp}^x(\text{CO})_n\text{MX}$  mit  $\text{Cp}^x = \text{Cp}^*$  bzw.  $\text{Cp}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{Fe}, \text{Ru}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) führt zur Bildung von Insertionsprodukten. Die Verbindungen  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeGa}(\text{Cp}^*)\text{Cl}$  **4.17**,  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{RuGa}(\text{Cp}^*)\text{Br}$  **4.18** und  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoGa}(\text{Cp}^*)\text{Cl}$  **4.19** sind die bislang einzigen bekannten Beispiele für die Insertion von monovalenten Gruppe-13-Element-Organyle in Übergangsmetall-Halogen-Bindungen. Abbildung Z.5 zeigt exemplarisch die Molekülstruktur von **4.17** im Kristall anhand eines Kugel-Stab-Modells.

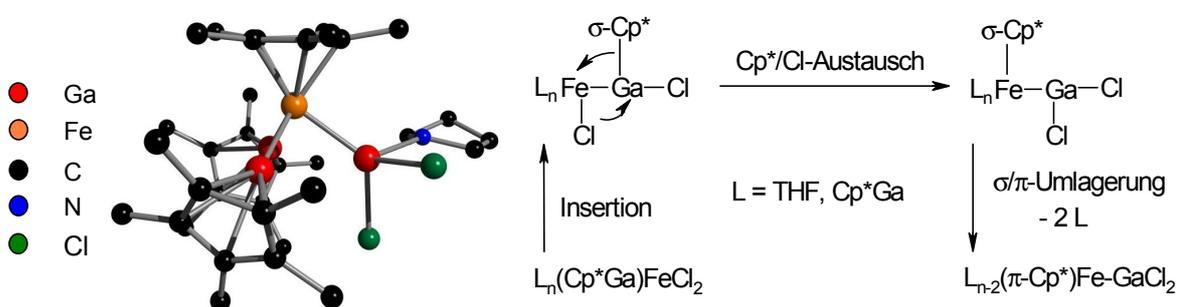


**Abb. Z.5:** Molekülstruktur von  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeGa}(\text{Cp}^*)\text{Cl}$  **4.17** im Kristall.

Es kann gezeigt werden, daß mit der Insertion von **1** ein Wechsel der Haptizität des am Gallium gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Ringes verbunden ist. Die exemplarisch mit **4.17** durchgeführte

Alkoholyse bestätigt die Reaktivität der Ga-Cp\*-Bindung. Das dabei entstehende Produkt liegt im Kristall in Form von Sauerstoff-verbrückten Dimeren  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeGa}(\mu\text{-O}^i\text{Pr})\text{Cl}]_2$  **4.20** vor.

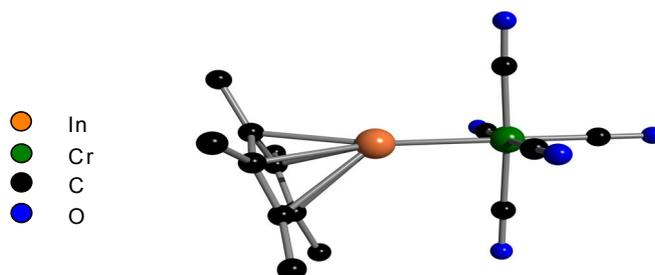
Mit  $\text{FeCl}_2$  reagiert **1** in THF überraschend zu der Verbindung  $\text{Cp}^*(\text{Cp}^*\text{Ga})_2\text{FeGaCl}_2 \cdot \text{THF}$  **4.21**. Die Bildung des strukturell charakterisierten Produktes kann mit einer komplexen Reaktionsfolge erklärt werden, die durch die im vorherigen Abschnitt erläuterten Ergebnisse gestützt wird. Abbildung Z.6 zeigt ein Kugel-Stab-Modell der Struktur von **4.21** im Kristall sowie die Schlüsselschritte, die zur Bildung der Verbindung führen.



**Abb. Z.6:** Kugel-Stab-Modell sowie Schlüsselschritte bei der Bildung von  $\text{Cp}^*(\text{Cp}^*\text{Ga})_2\text{FeGaCl}_2 \cdot \text{THF}$  **4.21**.

Es kommt zunächst zur Insertion von **1** in eine Fe-Cl-Bindung. Das Produkt der Insertion unterliegt anschließend einem Cp\*/Cl-Austausch. Dieser Prozeß läßt sich als  $[1,2]^2\text{-Cp}^*/\text{Cl}$ -Verschiebung beschreiben. Letztlich kommt es dann zu einer Ligandenverdrängung mit  $\sigma/\pi$ -Umlagerung des Cp\*-Ringes am Eisen-Zentrum.

Das abschließende Kapitel befaßt sich mit Untersuchungen zum Donorpotential von  $\text{Cp}^*\text{In}$  **5.2** und  $\text{Cp}^*\text{Tl}$  **5.3**. Durch Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{In}$  mit  $\text{Cr}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{CO})_5$  ( $\text{C}_8\text{H}_{14}$  = *cis*-Cycloocten) erfolgt die Substitution des Alkens gegen **5.2**. Abbildung Z.7 zeigt die Struktur des Produktes  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{In})(\text{CO})_5$  **5.6** im Kristall.

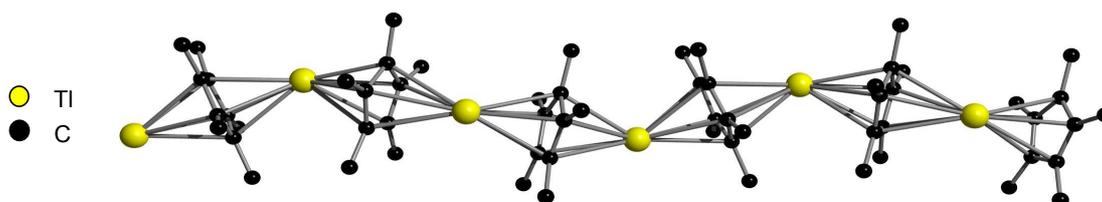


**Abb. Z.7:** Struktur von **5.6** im Kristall.

Eine Gegenüberstellung von strukturellen ( $\text{Cr}(\text{CO})_{ax}/\text{Cr}(\text{CO})_{aq}$ ) und IR-spektroskopischen Daten ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ) mit denen der homologen Komplexe  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Al})(\text{CO})_5$  **5.4** und  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_5$  **5.5** zeigt, daß  $\text{Cp}^*\text{In}$  ein ähnlich starker  $\sigma$ -Donor wie  $\text{Cp}^*\text{Al}$  und  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  ist.

Im Gegensatz dazu läßt sich mit der für das  $\text{Cp}^*\text{In}$  erfolgreichen Methode kein analoger  $\text{Cp}^*\text{Tl}$ -Komplex darstellen. Massenspektrometrische Untersuchungen deuten darauf hin, daß bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{Tl}$  mit dem  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Überträger  $\text{Cr}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{CO})_5$  der Komplex  $\text{Cr}(\text{Cp}^*\text{Tl})(\text{CO})_5$  **5.7** gebildet wird. Dieser ist allerdings so instabil, daß es zur Zersetzung in elementares Thallium,  $\text{Cp}^*_2$  und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  kommt.

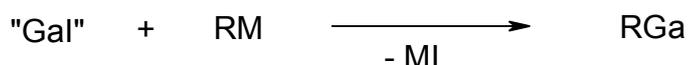
Im Zuge der vorgestellten Studien konnte erstmals die Kristallstruktur von  $\text{Cp}^*\text{Tl}$  **5.3** vollständig gelöst werden. Im Kristall von **3** liegen polymere „Zick-Zack“-Ketten von  $\text{Cp}^*\text{Tl}$ -Einheiten vor. Die  $\text{Cp}^*$ -Ringe sind  $\mu_2\eta^5$  an die Tl-Atome gebunden. Abbildung Z.8 zeigt einen Ausschnitt der Struktur von  $\text{Cp}^*\text{Tl}$  im Kristall.



**Abb. Z.8:** Ausschnitt der Struktur von  $\text{Cp}^*\text{Tl}$  **5.3** im Kristall.

## Ausblick

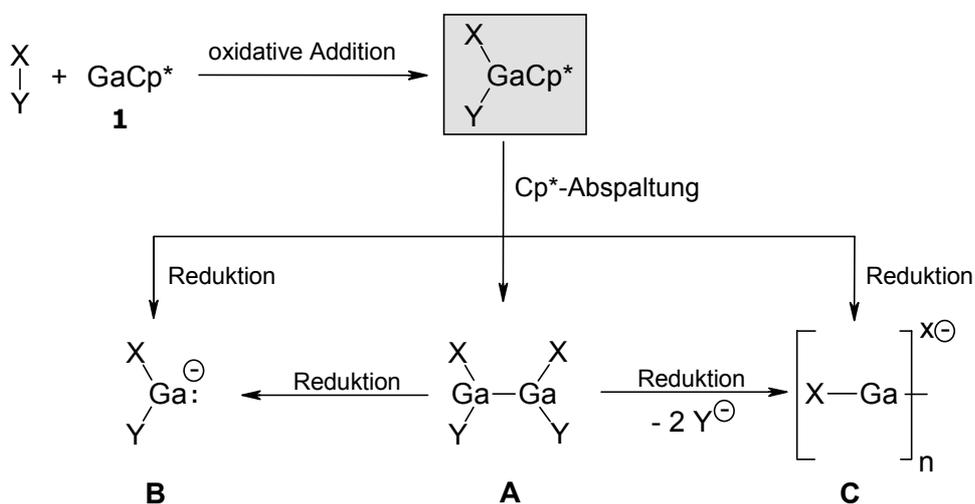
Mit den in Kapitel 1 beschriebenen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß das Green'sche „GaI“ ein ausgezeichnetes Substrat für die Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  sowie der unsymmetrisch ringsubstituierten Verbindung  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtGa}$  ist. Vor diesem Hintergrund sollte die Synthese weiterer  $\text{RGa}(\text{I})$ -Systeme durch die Umsetzung von „GaI“ mit metallierten organischen Verbindungen  $\text{RM}$  auf einfachem Wege möglich sein (Abb. Z.9).



**Abb. Z.9:** Verwendung von Green'schem „GaI“ zur Darstellung neuer metallorganischer  $\text{Ga}(\text{I})$ -Verbindungen.

Die Übergangsmetall- bzw. Hauptgruppenelement-Komplexe mit Cp\*Ga-Liganden (Kapitel 2 und 3) zeigen, daß **1** ein sehr flexibler Donor ist. Von Vorteil bei den beschriebenen Synthesen sind die vergleichsweise schonenden Bedingungen, mit denen Ga-El-Bindungen aufgebaut werden können. Damit sind auch Systeme zugänglich, die mit den bislang bekannten Synthesemethoden nicht hätten hergestellt werden können. Durch die Anwendung der vorgestellten Synthesestrategien sollte die Ausweitung der präsentierten Chemie auf viele weitere Elemente des s-, p- und d-Blocks möglich sein. Dabei sind interessante Systeme mit neuartigen Eigenschaften zu erwarten.

Ein weiterer Aspekt der Chemie von **1** betrifft den Abgangsgruppen-Charakter des Cp\*-Systems. Dieser konnte für die in Kapitel 4 präsentierten Insertionsprodukte von **1** bereits nachgewiesen werden. Unter Verwendung von geeigneten Edukten (X-Y), die eine oxidative Addition an Cp\*Ga ermöglichen, wäre durch eine Cp\*-Abspaltung die Synthese von neutralen Digallanen **A** denkbar. Die gleichzeitige bzw. nachträgliche Reduktion derartiger Verbindungen könnte zu anionischen Spezies vom Typ **B** oder **C** führen. Gerade die Darstellung der zuletzt genannten Systeme **C** mit einem Gallium-Cluster-Kern erscheint in diesem Zusammenhang wünschenswert (Abb. Z.10).



**Abb. Z.10:** Vorschläge zur Chemie von Cp\*Ga.

Der leichte Zugang zu Cp\*Ga **1** sowie die beschriebenen Reaktionen dieser Verbindung lassen für die Zukunft eine interessante Chemie erwarten.

## Anhang

### Quantenchemische Rechnungen

#### DFT-Rechnungen

**Zusatzinformationen zu den quantenchemischen Berechnungen:** Die Molekülstrukturen von *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> **2.38** und Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **2.40** wurden durch eine Dichtefunktionalrechnung bestimmt. Dabei wurden verwendet:

#### Dichtefunktional:

Das verwendete Dichtefunktional ist ein Drei-Parameter-Funktional nach Becke (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648), B3LYP. In diesem Funktional sind verschiedene Funktionale für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Austausch und Korrelation) durch empirisch bestimmte Parameter gewichtet miteinander verknüpft. Testrechnungen bestätigen, daß dieses Funktional als eines der zur Zeit besten gelten kann.

#### Basissatz:

Bei dem verwendeten Basissatz handelt es sich im Falle von **2.38** um den LANL2DZ-Satz; für Verbindung **2.40** wurde ein 6-31g(d)-Basissatz gewählt. Für nähere Informationen siehe: T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, E. H. F. Schaefer, III, Vol. 3, 1; P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284; P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

#### Programm:

Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket *Gaussian 98* durchgeführt (M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gilt, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A. 1* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**).

Die Molekülstrukturen von *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> **2.38** und Cr<sub>2</sub>(μ-Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> **2.40** wurden unter der Annahme einer C<sub>3v</sub>- bzw. C<sub>1</sub>-Symmetrie optimiert.

### NBO-Populationsanalysen

#### Programm:

Das Programmpaket *Gaussian 98* beinhaltet das zur Durchführung der NBO-Populationsanalysen notwendige Programm: NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.

Alle Analysen wurden mit dem B3LYP/LANL2MB-Satz vorgenommen. Nähere Informationen finden sich unter: a) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, 169, 41; b) J. E. Carpenter, PhD thesis, University of Wisconsin, **1987**; c) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211; d) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4066; e) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, 1736; f) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735; g) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899; h) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, **1988**, 227.

### Molekülorbitalrechnungen (Extended Hückel-Methode)

#### Programm:

Die Molekülorbitalrechnungen für die Verbindungen  $\text{Cr}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **2.40'** und  $\text{Fe}_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  **2.28'** wurden mit folgendem Programmpaket durchgeführt: G. A. Landrum, *YAeHMOP - Hückel Molecular Orbital Package*, Version 2.0, Cornell University **1997**. Es ist unter folgender Adresse im Internet erhältlich: <http://yaehmop.sourceforge.net>

Zur Darstellung der Molekülorbital-Plots wurde das Programm C.A.C.A.O. verwendet. Für weitergehende Informationen siehe: C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Ed.* **1990**, 67, 399.

### Elektronenlokalisierungsfunktion

#### Programm:

Die ELF-Plots zur Darstellung der Elektronendichteverteilung wurden mit einem im Arbeitskreis von Herrn Prof. W. W. Schoeller selbst entwickelten Programm erhalten: A. Sundermann, ELF, Universität Bielefeld, **1997**, unveröffentlichte Ergebnisse.

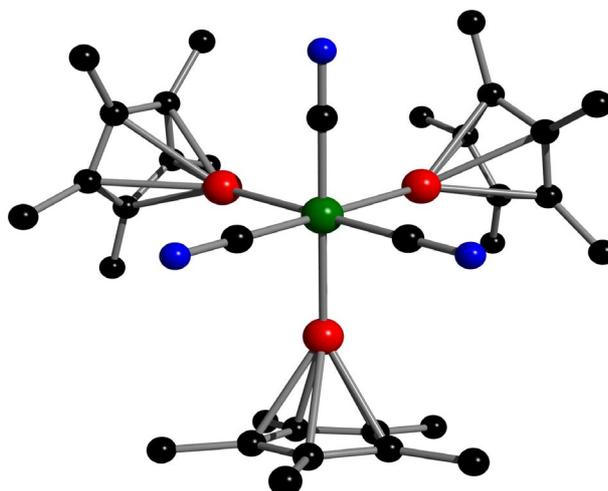
Nähere Informationen zur Elektronenlokalisierungsfunktion finden sich in: a) T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, 31, 110; b) A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892.

Die vollständigen Datensätze der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Rechnungen befinden sich auf der dieser Arbeit beigelegten CD-ROM. Zusätzlich können sie unter Angabe der Verbindungsnamen bei Prof. Dr. W. W. Schoeller angefordert werden.

Prof. Dr. W. W. Schoeller  
Universität Bielefeld  
Fakultät für Chemie  
Theoretische Chemie I

Universitätsstraße 25  
33615 Bielefeld  
Tel.: 0521 / 106 2078  
E-Mail: wolfgang.schoeller@uni-bielefeld.de

### DFT-Strukturberechnung von *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>



*fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> (2.38)

**Table 1:** Atomic coordinates of *fac*-Cr(Cp\*Ga)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>

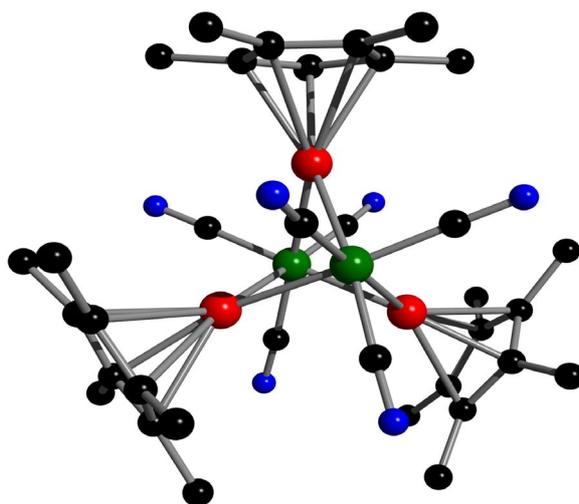
	Atom-No.	x	y	z
Cr(1)	1	0.0000000	0.0000000	-0.1296916
C(31)	2	0.0007195	-0.1517508	-0.2308648
O(1)	3	0.0012644	-0.2504974	-0.2988587
C(32)	4	1.1317798	0.0752523	-0.2308648
O(2)	5	-0.2175693	0.1241537	-0.2988587
C(33)	6	0.1310603	0.0764985	-0.2308648
O(3)	7	0.2163049	0.1263437	-0.2988587
Ga(1)	8	0.0000000	0.2031297	0.0026951
Ga(2)	9	-0.1759155	-0.1015649	0.0026951
Ga(3)	10	0.1759155	-0.1015649	0.0026951
C(1)	11	0.1058643	0.4174971	0.0028434
C(2)	12	-0.0262198	0.4350234	-0.0526026
C(3)	13	-0.1226735	0.4013024	0.0493508
C(4)	14	-0.0502955	0.3625534	0.1685077
C(5)	15	0.0914403	0.3726022	0.1395623
C(6)	16	0.2357752	0.4477999	-0.0680249
H(1)	17	0.2342634	0.4147772	-0.1725615
H(2)	18	0.3208563	0.3985609	-0.0195592
H(3)	19	0.2561131	0.5558792	-0.0678734
C(7)	20	-0.0583098	0.4858862	-0.1911080
H(4)	21	-0.1465201	0.4365340	-0.2336303
H(5)	22	0.0249400	0.4694197	-0.2604103
H(6)	23	-0.0787043	0.5939658	-0.1893589
C(8)	24	-0.2725567	0.4138720	0.0361323
H(7)	25	-0.3254128	0.3479402	0.1060837
H(8)	26	-0.3066000	0.3891680	-0.0651296
H(9)	27	-0.3052912	0.5167054	0.0574383
C(9)	28	-0.1112338	0.3313345	0.3031181
H(10)	29	-0.0467440	0.2659640	0.3630915
H(11)	30	-0.2087897	0.2820975	0.2935542
H(12)	31	-0.1270144	0.4234254	0.3611953
C(10)	32	0.2034133	0.3525712	0.2389261
H(13)	33	0.2961646	0.3203954	0.1900215
H(14)	34	0.1780093	0.2775657	0.3148600
H(15)	35	0.2257510	0.4462489	0.2920851
C(11)	36	-0.4144953	-0.1170674	0.0028434
C(12)	37	-0.3636314	-0.2402186	-0.0526026
C(13)	38	-0.2862013	-0.3068896	0.0493508
C(14)	39	-0.2888327	-0.2248339	0.1685077
C(15)	40	-0.3684031	-0.1071115	0.1395623
C(16)	41	-0.5056937	-0.0197126	-0.0680249

## Anhang

---

H(16)	42	-0.4763392	-0.0045106	-0.1725615
H(17)	43	-0.5055920	0.0785892	-0.0195592
H(18)	44	-0.6094621	-0.0561391	-0.0678734
C(17)	45	-0.3916349	-0.2934409	-0.1911080
H(19)	46	-0.3047894	-0.3451571	-0.2336303
H(20)	47	-0.4189993	-0.2131112	-0.2604103
H(21)	48	-0.4750373	-0.3651428	-0.1893589
C(18)	49	-0.2221453	-0.4429770	0.0361323
H(22)	50	-0.1386187	-0.4557858	0.1060837
H(23)	51	-0.1837294	-0.4601073	-0.0651296
H(24)	52	-0.2948345	-0.5227426	0.0574383
C(19)	53	-0.2313272	-0.2619986	0.3031181
H(25)	54	-0.2069596	-0.1734635	0.3630915
H(26)	55	-0.1399087	-0.3218659	0.2935542
H(27)	56	-0.3031900	-0.3217104	0.3611953
C(20)	57	-0.4070423	-0.0001246	0.2389261
H(28)	58	-0.4255529	0.0962884	0.1900215
H(29)	59	-0.3293836	0.0153777	0.3148600
H(30)	60	-0.4993384	-0.0276184	0.2920851
C(21)	61	0.3086310	-0.3004298	0.0028434
C(22)	62	0.3898512	-0.1948047	-0.0526026
C(23)	63	0.4088748	-0.0944128	0.0493508
C(24)	64	0.3391282	-0.1377195	0.1685077
C(25)	65	0.2769628	-0.2654907	0.1395623
C(26)	66	0.2699185	-0.4280873	-0.0680249
H(31)	67	0.2420759	-0.4102666	-0.1725615
H(32)	68	0.1847357	-0.4771501	-0.0195592
H(33)	69	0.3533489	-0.4997401	-0.0678734
C(27)	70	0.4499447	-0.1924453	-0.1911080
H(34)	71	0.4513095	-0.0913768	-0.2336303
H(35)	72	0.3940594	-0.2563085	-0.2604103
H(36)	73	0.5537416	-0.2288230	-0.1893589
C(28)	74	0.4947020	0.0291050	0.0361323
H(37)	75	0.4640315	0.1078456	0.1060837
H(38)	76	0.4903293	0.0709394	-0.0651296
H(39)	77	0.6001256	0.0060372	0.0574383
C(29)	78	0.3425610	-0.0693359	0.3031181
H(40)	79	0.2537036	-0.0925005	0.3630915
H(41)	80	0.3486984	0.0397685	0.2935542
H(42)	81	0.4302044	-0.1017150	0.3611953
C(30)	82	0.2036290	-0.3524467	0.2389261
H(43)	83	0.1293883	-0.4166838	0.1900215
H(44)	84	0.1513743	-0.2929435	0.3148600
H(45)	85	0.2735874	-0.4186305	0.2920851

**DFT-Strukturberechnung von  
 $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$**



**$\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$  (2.40)**

**Table 2:** Atomic coordinates of  $\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$ 

	Atom-No.	x	y	z
Cr(1)	1	-0.971319	-0.280107	-0.703706
C(1)	2	-1.385388	-1.951586	-1.284003
C(2)	3	-2.705062	0.010055	-0.243290
C(3)	4	-1.279609	0.392926	-2.363232
Ga(1)	5	-0.537391	2.059196	-0.009064
Ga(2)	6	-0.705419	-1.275883	1.550376
Ga(2)	7	1.335846	-0.756484	-1.473909
Cr(2)	8	1.039340	0.299722	0.752986
O(1)	9	-1.670675	-3.040122	-1.678052
O(2)	10	-3.848637	0.188385	0.043080
O(2)	11	-1.501226	0.827171	-3.451298
C(4)	12	-2.113064	3.589474	-0.742025
C(5)	13	-2.043088	3.640634	0.700275
C(6)	14	-0.725508	4.100038	1.068270
C(7)	15	0.029268	4.306356	-0.145794
C(8)	16	-0.825454	3.983593	-1.261754
C(9)	17	-2.372586	-2.768059	2.146777
C(10)	18	-1.095079	-3.440140	2.210213
C(11)	19	-0.307367	-2.807463	3.240610
C(12)	20	-1.086850	-1.725607	3.795768
C(13)	21	-2.357870	-1.697437	3.114733
C(14)	22	1.471684	-1.690576	-3.588324
C(15)	23	2.231710	-0.461895	-3.567202
C(16)	24	3.329079	-0.630401	-2.645316
C(17)	25	3.231968	-1.953706	-2.074666
C(18)	26	2.081118	-2.604006	-2.651510
C(19)	27	2.379071	1.449074	0.288191
C(20)	28	0.954045	1.064312	2.408296
C(21)	29	2.274473	-0.896283	1.366125
C(22)	30	-3.328299	3.259006	-1.555000
C(23)	31	-3.140608	3.273649	1.656514
C(24)	32	-0.250575	4.386776	2.461668
C(25)	33	1.420308	4.859291	-0.240250
C(26)	34	-0.436384	4.060837	-2.709694
C(27)	35	-3.533470	-3.159862	1.283194
C(28)	36	-0.652682	-4.590076	1.352568
C(29)	37	1.049543	-3.245893	3.705272
C(30)	38	-0.692067	-0.850630	4.948250
C(31)	39	-3.470609	-0.726234	3.383892
C(32)	40	0.304004	-1.990257	-4.479195
C(33)	41	1.934302	0.780337	-4.355891
C(34)	42	4.420891	0.364407	-2.385233
C(35)	43	4.211117	-2.584260	-1.129511
C(36)	44	1.615144	-3.995521	-2.334607
O(4)	45	3.263331	2.197925	0.020784
O(5)	46	0.934311	1.553868	3.491875
O(6)	47	3.101099	-1.647000	1.775165
H(1)	48	-4.002835	2.583147	-1.023488
H(2)	49	-3.070156	2.779157	-2.503142
H(3)	50	-3.896177	4.168921	-1.792467
H(4)	51	-2.733074	2.913447	2.607624

## Anhang

---

H(5)	52	-3.773792	2.474484	1.261148
H(6)	53	-3.789146	4.129737	1.884784
H(7)	54	0.836067	4.301510	2.547076
H(8)	55	-0.672632	3.693982	3.194603
H(9)	56	-0.527504	5.404575	2.768477
H(10)	57	1.980081	4.429389	-1.075709
H(11)	58	2.003426	4.653950	0.660962
H(12)	59	1.399851	5.948687	-0.380788
H(13)	60	-1.005608	3.355542	-3.320667
H(14)	61	0.623263	3.822098	-2.854116
H(15)	62	-0.600009	5.066045	-3.120749
H(16)	63	-3.208945	-3.648965	0.361375
H(17)	64	-4.140897	-2.297254	0.995433
H(18)	65	-4.191943	-3.862071	1.812474
H(19)	66	0.435113	-4.590842	1.221647
H(20)	67	-1.091357	-4.543143	0.351937
H(21)	68	-0.927440	-5.558459	1.791134
H(22)	69	1.613647	-2.421600	4.149890
H(23)	70	1.662959	-3.633308	2.887397
H(24)	71	0.967657	-4.037089	4.462927
H(25)	72	-1.081877	0.166263	4.847603
H(26)	73	0.393211	-0.758352	5.037870
H(27)	74	-1.069536	-1.257854	5.896215
H(28)	75	-4.090966	-0.564876	2.498531
H(29)	76	-3.084124	0.254439	3.683248
H(30)	77	-4.127130	-1.075218	4.192206
H(31)	78	-0.249631	-1.085885	-4.743564
H(32)	79	-0.404800	-2.678144	-4.009859
H(33)	80	0.639481	-2.454870	-5.416431
H(34)	81	2.291025	1.675394	-3.834297
H(35)	82	0.860538	0.913820	-4.514364
H(36)	83	2.416781	0.765510	-5.342091
H(37)	84	4.866978	0.230060	-1.396135
H(38)	85	4.060052	1.395742	-2.423079
H(39)	86	5.225328	0.266311	-3.126848
H(40)	87	3.724971	-3.262432	-0.422475
H(41)	88	4.738221	-1.838065	-0.529736
H(42)	89	4.967025	-3.163198	-1.677587
H(43)	90	0.537513	-4.105398	-2.480833
H(44)	91	1.822270	-4.260693	-1.291781
H(45)	92	2.115245	-4.744038	-2.963736

**Natural Bond Orbital-Analysen von  $M_2(\mu\text{-CpGa})_3(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr, Fe}$ )**

Im folgenden Abschnitt sind ausgewählte Daten von Parametern der Natural Bond Orbital (NBO)-Analysen zusammengestellt.

**$\text{Cr}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$**

**Table 3: (Populationsanalyse) Natural Charges für ausgewählte Atome**

Atom	Natural Charge
Cr	-0.06
( <u>C</u> O)	+0.20
(C <u>O</u> )	-0.18
Ga	-0.08

**Table 4: Wiberg Bindungsindizes (WBI) für ausgewählte Atome**

Bindung	WBI
Cr-( <u>C</u> O)	0.90
(C-O)	2.19
Ga-Cr	0.40
Cr-Cr	0.33
Ga-Ga	0.06

**$\text{Fe}_2(\mu\text{-Cp}^*\text{Ga})_3(\text{CO})_6$**

**Table 5: (Populationsanalyse) Natural Charges für ausgewählte Atome**

Atom	Natural Charge
Fe	-0.07
( <u>C</u> O)	+0.24
(C <u>O</u> )	-0.16
Ga	-0.15

**Table 6: Wiberg Bindungsindizes (WBI) für ausgewählte Atome:**

Bindung	WBI
Fe-( <u>C</u> O)	0.78
(C-O)	2.22
Ga-Fe	0.36/0.42
Fe-Fe	0.14
Ga-Ga	0.11/0.15

### Röntgenstrukturanalysen

Die kristallographischen Daten und Atomkoordinaten für die Verbindungen Cp\*GaCl<sub>2</sub>·Pyridin **4.16**, Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuGa(Cp\*)Br **4.18**, [Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(μ-O<sup>i</sup>Pr)Cl]<sub>2</sub> **4.20** und Cp\*Ti **5.3** sind in den Tabellen 7-14 aufgelistet.

Die Kristallstrukturdaten von Cr(Cp\*In)(CO)<sub>5</sub> **5.6** sind publiziert in:

„Pentamethylcyclopentadienylindium (Cp\*In) as Terminal Ligand in the Chemistry of Chromium“, P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 2550.

Die Kristallstrukturdaten von *cis*-Mo(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> **2.36** und Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> **2.39** sind publiziert in:

„Steric Demand of the Cp\*Ga Ligand: Synthesis and Structure of Ni(Cp\*Ga)<sub>4</sub> and of *cis*-M(Cp\*Ga)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (M = Cr, Mo)“, P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462.

Die Kristallstrukturdaten von Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF **4.21** und Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(Cp\*)Cl **4.17** sind publiziert in:

„Unexpected Reactivity of Cp\*Ga toward Fe-Cl Bonds: Synthesis and Structure of Cp\*(Cp\*Ga)<sub>2</sub>FeGaCl<sub>2</sub>·THF and of Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(η<sup>2</sup>-Cp\*)Cl“, P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1445.

Die Kristallstrukturdaten von Cp\*GaB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> **2.8** und Cp\*GaGa(Cl)<sub>2</sub>Cp\* **2.11** sind publiziert in:

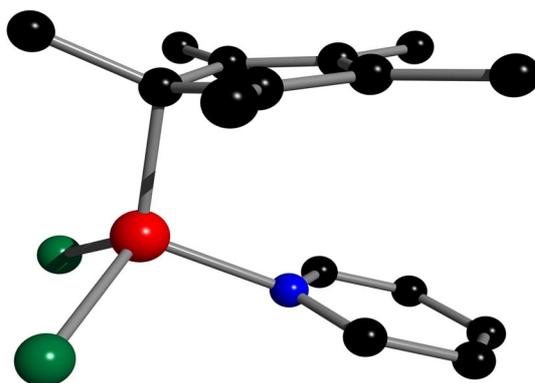
„Lewis Acid-Base Adducts of Pentamethylcyclopentadienylgallium (Cp\*Ga) with Trivalent Group 13-Element Compounds“, P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2001**, *20*, 2854.

Die übrigen Strukturdaten 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

Universitätsstraße 25  
33615 Bielefeld  
Tel.: 0521 / 106 6165  
E-Mail: georg.stammler@uni-bielefeld.de

**Kristallographische Daten  
und Atomkoordinaten von  
Cp\*GaCl<sub>2</sub> · Pyridin**



**Cp\*GaCl<sub>2</sub> · Pyridin (4.16)**

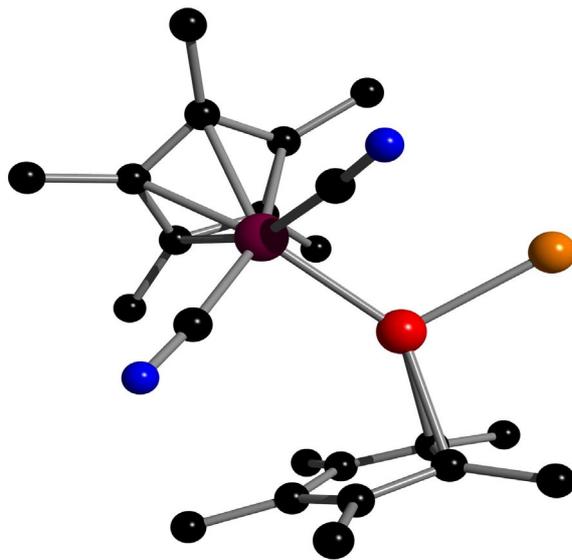
**Table 7:** Crystal data and structure refinement for Cp\*GaCl<sub>2</sub> · Pyridin

Identification code	lars12	
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer	
Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> GaN	
Formula weight	353.93	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic	P2(1)/m
Unit cell dimensions	a = 8.0030(10) Å b = 13.015(2) Å c = 8.3230(10) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 108.260(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	823.26(19) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.428 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.982 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	362	
Crystal size, colour and habit	0.5 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup> , colourless needles	
Theta range for data collection	2.58 to 30.00°	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 18, -11 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected / unique	2659 / 2501 [R(int) = 0.0264]	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2501 / 0 / 96	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.061	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1158 [1838]	
R indices (all data)	R1 = 0.0827, wR2 = 0.1292	
Largest diff. peak and hole	0.769 and -1.302 e x Å <sup>-3</sup>	
remarks	-	

**Table 8:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Cp}^*\text{GaCl}_2 \cdot \text{Pyridin}$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	4104(1)	2500	535(1)	21(1)
Cl(1)	5122(1)	1157(1)	2153(1)	36(1)
N(1)	5442(5)	2500	-1126(5)	23(1)
C(1)	1519(6)	2500	-760(5)	24(1)
C(2)	1409(4)	1593(3)	-1892(4)	25(1)
C(3)	1422(4)	1943(3)	-3436(4)	27(1)
C(4)	463(7)	2500	491(6)	35(1)
C(5)	1255(5)	502(3)	-1371(5)	36(1)
C(6)	1427(6)	1297(4)	-4938(5)	43(1)
C(7)	5784(5)	1610(3)	-1784(4)	29(1)
C(8)	6452(5)	1586(3)	-3114(5)	38(1)
C(9)	6804(7)	2500	-3783(7)	40(1)

**Kristallographische Daten  
und Atomkoordinaten von  
 $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{RuGa}(\text{Cp}^*)\text{Br}$**



**$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{RuGa}(\text{Cp}^*)\text{Br}$  (4.18)**

## Anhang

---

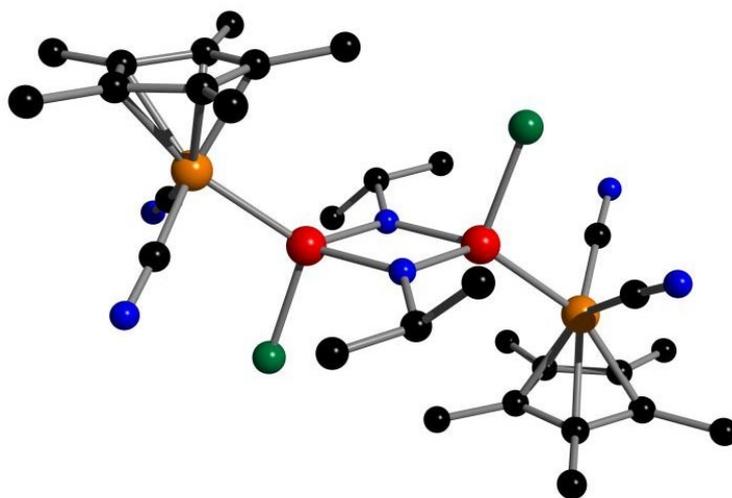
**Table 9:** Crystal data and structure refinement for Cp\*(CO)<sub>2</sub>RuGa(Cp\*)Br

Identification code	lars16	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> BrGaO <sub>2</sub> Ru	
Formula weight	577.16	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 14.8580(2) Å b = 8.6370(1) Å c = 17.9330(3) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95.0190(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2292.49(6) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.672 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.590 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1152	
Crystal size, colour and habit	0.3 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup> , colourless needle	
Theta range for data collection	2.91 to 29.99°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected / unique	12635 / 6650 [R(int) = 0.0179]	
Completeness to θ = 29.99	99.7 %	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.7154 and 0.4122	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6650 / 0 / 254	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.057	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0237, wR2 = 0.0530 [5833]	
R indices (all data)	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0560	
Largest diff. peak and hole	0.987 and -0.833 e x Å <sup>-3</sup>	
remarks	-	

**Table 10:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{RuGa}(\text{Cp}^*)\text{Br}$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru(1)	2067(1)	910(1)	2073(1)	15(1)
Br(1)	1232(1)	3704(1)	337(1)	27(1)
Ga(1)	2449(1)	2073(1)	907(1)	17(1)
O(1)	3990(1)	1136(2)	2774(1)	27(1)
O(2)	1633(1)	4159(2)	2556(1)	31(1)
C(1)	1260(1)	-983(2)	1426(1)	22(1)
C(2)	1903(1)	-1669(2)	1963(1)	24(1)
C(3)	1682(1)	-1199(2)	2698(1)	25(1)
C(4)	920(1)	-195(2)	2609(1)	22(1)
C(5)	667(1)	-36(2)	1815(1)	20(1)
C(6)	1139(2)	-1326(3)	602(1)	33(1)
C(7)	2613(2)	-2835(3)	1794(2)	39(1)
C(8)	2147(2)	-1761(3)	3428(1)	39(1)
C(9)	426(1)	508(3)	3223(1)	33(1)
C(10)	-145(1)	810(3)	1461(1)	28(1)
C(11)	3278(1)	1075(2)	2476(1)	19(1)
C(12)	1819(1)	2943(2)	2357(1)	21(1)
C(13)	3261(1)	1593(2)	-34(1)	20(1)
C(14)	3648(1)	2889(2)	413(1)	20(1)
C(15)	4298(1)	2243(2)	958(1)	19(1)
C(16)	4313(1)	637(2)	863(1)	18(1)
C(17)	3689(1)	231(2)	258(1)	18(1)
C(18)	2748(1)	1746(3)	-797(1)	33(1)
C(19)	3624(2)	4558(3)	169(2)	36(1)
C(20)	4877(2)	3183(3)	1518(1)	33(1)
C(21)	4890(1)	-514(3)	1319(1)	30(1)
C(22)	3551(2)	-1354(2)	-67(1)	30(1)

**Kristallographische Daten  
und Atomkoordinaten von  
[Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(μ-O<sup>i</sup>Pr)Cl]<sub>2</sub>**



**[Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(μ-O<sup>i</sup>Pr)Cl]<sub>2</sub> (4.20)**

## Anhang

---

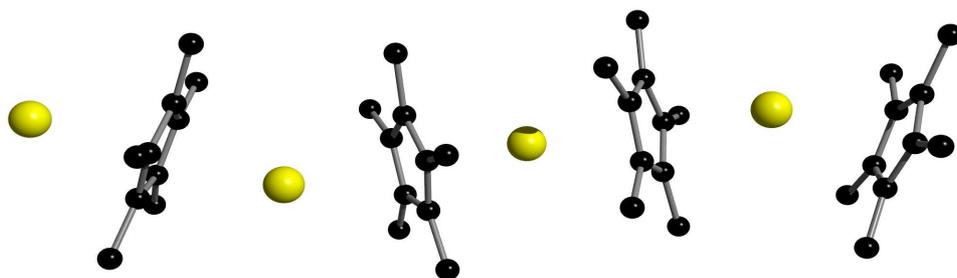
**Table 11:** Crystal data and structure refinement for [Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeGa(μ-O<sup>i</sup>Pr)Cl]<sub>2</sub>

Identification code	lars8	
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer	
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
Formula weight	822.69	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 11.286(3) Å b = 12.670(4) Å c = 11.837(3) Å	α = 90° β = 93.02(2)° γ = 90°
Volume	1690.3(8) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.616 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.615 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	840	
Crystal size, colour and habit	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup> , colourless irregular	
Theta range for data collection	2.36 to 27.00°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected / unique	3870 / 3687 [R(int) = 0.0383]	
Absorption correction	Empirical from ψ-scans	
Max. and min. transmission	0.357 and 0.302	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3687 / 0 / 197	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0794 [2636]	
R indices (all data)	R1 = 0.0784, wR2 = 0.0897	
Largest diff. peak and hole	0.490 and -0.484 e x Å <sup>-3</sup>	
remarks	-	

**Table 12:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeGa}(\mu\text{-O}^i\text{Pr})\text{Cl}]_2$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	559(1)	5909(1)	9357(1)	16(1)
Fe(1)	1860(1)	7372(1)	9532(1)	15(1)
Cl(3)	-191(1)	5814(1)	7547(1)	30(1)
O(1)	2906(3)	6555(3)	7512(3)	38(1)
O(2)	-65(3)	8612(3)	8481(3)	41(1)
O(3)	815(2)	4424(2)	9774(2)	18(1)
C(1)	2315(4)	7139(3)	11280(3)	20(1)
C(2)	3337(4)	7044(3)	10629(3)	21(1)
C(3)	3517(4)	8034(3)	10067(3)	20(1)
C(4)	2588(4)	8727(3)	10355(4)	22(1)
C(5)	1829(4)	8172(3)	11101(4)	21(1)
C(6)	1907(4)	6343(4)	12113(4)	32(1)
C(7)	4173(4)	6124(4)	10628(4)	36(1)
C(8)	4558(4)	8307(4)	9394(4)	33(1)
C(9)	2468(5)	9865(3)	9999(4)	33(1)
C(10)	810(4)	8654(4)	11686(4)	31(1)
C(11)	2448(4)	6867(3)	8307(4)	23(1)
C(12)	676(4)	8088(3)	8876(4)	26(1)
C(13)	1573(4)	3647(4)	9290(4)	30(1)
C(14)	2402(5)	4125(5)	8507(5)	50(2)
C(15)	2252(5)	3066(5)	10230(5)	59(2)

**Kristallographische Daten  
und Atomkoordinaten von  
Cp\*Ti**



**Cp\*Ti (5.3)**

**Table 13:** Crystal data and structure refinement for Cp\*TI

Identification code	lars19	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> TI	
Formula weight	339.59	
Temperature	122(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P c	
Unit cell dimensions	a = 10.87500(10) Å b = 10.6950(10) Å c = 14.3400(2) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 110.7480(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1559.69(3) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	6, 2.169 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	15.474 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	936	
Crystal size, colour and habit	0.22 x 0.16 x 0.14 mm <sup>3</sup> , orange plate	
Theta range for data collection	2.99 to 34.95°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected / unique	51921 / 13342 [R(int) = 0.058]	
Completeness to θ = 27.49	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.2206 and 0.1320	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	13342 / 2 / 314	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0605 [12404]	
R indices (all data)	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0629	
Absolute structure parameter	0.471(8)	
Largest diff. peak and hole	1.692 and -1.996 e x Å <sup>-3</sup>	



### Informationen zur Erzeugung der Kugel-Stab- und van der Waals-Modelle

Die in dieser Arbeit präsentierten Kugel-Stab-Modelle wurden unter Verwendung der Programme ResView (Version 2.22) und Pov-Ray for Windows (Version 3.1) erstellt. Das Programm ResView diente zur Erstellung von Pov-Script Dateien, aus denen dann mit Hilfe des Programms Pov-Ray for Windows die abgebildeten Kugel-Stab-Modelle erzeugt wurden. Die Modelle sollen die Atomkonnektivitäten innerhalb der abgebildeten Moleküle verdeutlichen. Die einzelnen Atomradien entsprechen dabei nicht den für die jeweiligen Elemente bekannten Radien. Das gleiche gilt dementsprechend für die Radienverhältnisse von verschiedenen Atomsorten. Für die in den jeweiligen Kapiteln vorgestellten Modelle gilt dabei der folgende Farben-Schlüssel:

Atom	Farbe
Wasserstoff	Weiß
Bor	Gelb
Kohlenstoff	Schwarz
Stickstoff	Dunkelblau
Sauerstoff	Blau
Fluor	Hellgrün
Silicium	Hellblau
Phosphor	Oliv
Chlor	Dunkelgrün
Chrom	Grün
Eisen	Orange
Cobalt	Violett
Nickel	Grün
Gallium	Rot
Brom	Orange
Molybdän	Orange
Ruthenium	Weinrot
Indium	Orange
Thallium	Gelb

Die van der Waals-Radien für die in der Arbeit verwendeten Kalottenmodelle wurden der folgenden Literaturstelle entnommen: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter Berlin, **1995**, 1839.

### Lebenslauf

#### Persönliche Daten

Name: Lars Oliver Schebaum  
Adresse: Brockhagener Straße 76  
33803 Steinhagen  
Geburtsdatum: 12. November 1971  
Geburtsort: Bielefeld

#### Schulbildung

08/1978 – 06/1982 Grundschule Steinhagen  
08/1982 – 06/1991 Kreisgymnasium Halle/Westf.  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

#### Wehrdienst

07/1991 – 06/1992 Grundwehrdienst bei der Nachschubkompanie 210 in Augustdorf

#### Hochschulstudium

10/1992 – 07/1998 Studium der Chemie an der Universität Bielefeld  
10/1994 Diplom-Vorprüfung  
01/1998 – 07/1998 Diplomarbeit an der Universität Bielefeld unter der Betreuung von Prof. Dr. P. Jutzi mit dem Thema: „Pentamethylcyclopentadienylgallium(I) als Ligand in Übergangsmetallkomplexen“  
Abschluß: Diplom-Chemiker  
09/1998 – 01/2002 Dissertation an der Universität Bielefeld unter der Betreuung von Prof. Dr. P. Jutzi mit dem Thema: „Ein Beitrag zur Chemie monovalenter Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen (Cp\*E1) der Gruppe-13-Elemente Gallium, Indium und Thallium“

#### Auslandsaufenthalt

03/1996 – 09/1996 Forschungsaufenthalt im Arbeitskreis von Prof. T. Don Tilley an der University of California in Berkeley