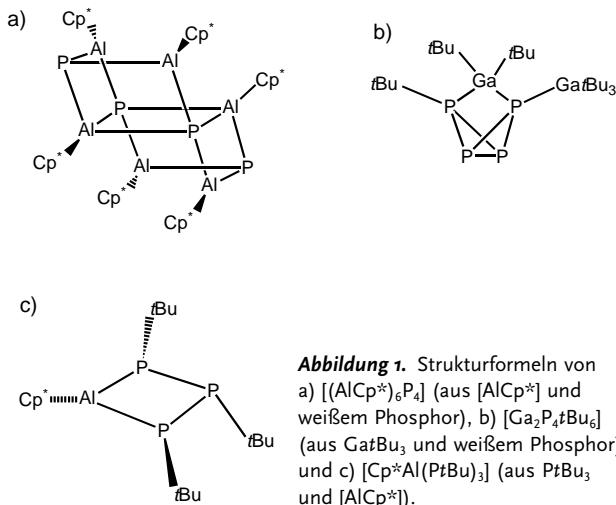


## Metalloide Galliumcluster

### [Ga<sub>16</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>10</sub>]: ein mit Galliumphosphid ummantelter Kern aus vier nackten Ga-Atomen?\*\*

Jochen Steiner, Gregor Stößer und Hansgeorg Schnöckel\*

Entsprechend der technischen Bedeutung von III/V-Halbleitermaterialien ist die Zahl der Publikationen über potentielle molekulare Vorstufen in den letzten Jahren explosionsartig gestiegen. Innerhalb der Strukturchemie solcher z. T. als Käfigverbindungen vorliegender Spezies<sup>[1–3]</sup> gibt es aus jüngster Zeit einige Beispiele mit ungewöhnlichen Strukturen (Abbildung 1a–c). Charakteristisch sind die aus [AlCp\*]<sup>\*</sup> und P<sub>4</sub> entstandene [(AlCp\*)<sub>6</sub>P<sub>4</sub>]-Einheit<sup>[4]</sup> (Abbildung 1a) und ein GaP<sub>4</sub>-Motiv<sup>[5]</sup> mit nahezu intaktem P<sub>4</sub>-Gerüst (Abbildung 1b). Beide Verbindungen sowie eine weitere Spezies mit AlP<sub>3</sub>-Ringgerüst<sup>[6]</sup> (Abbildung 1c) sind farblos oder schwach farbig.



**Abbildung 1.** Strukturformeln von a) [(AlCp\*)<sub>6</sub>P<sub>4</sub>] (aus [AlCp\*] und weißem Phosphor), b) [Ga<sub>2</sub>P<sub>4</sub>tBu<sub>4</sub>] (aus GaPBu<sub>3</sub> und weißem Phosphor) und c) [Cp\*Al(PtBu)<sub>3</sub>] (aus PtBu<sub>3</sub> und [AlCp\*]).

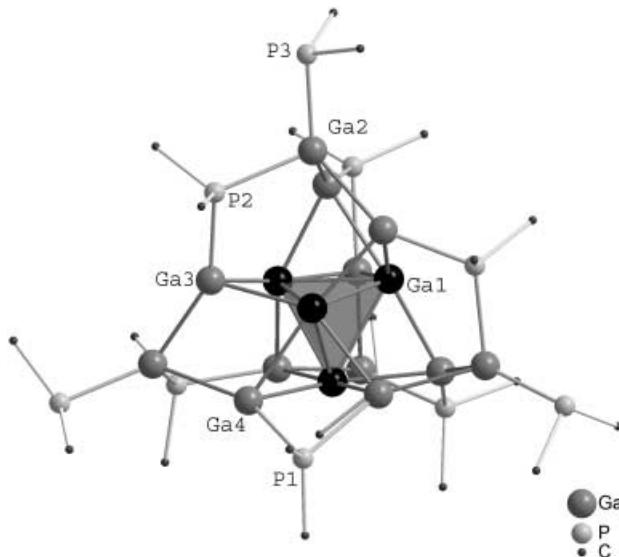
Um metallreiche Ga-P-Verbindungen zu erhalten, die bereits durch ihre dunkle Farbe und ihren metallischen Glanz auf andersartige Bindungsverhältnisse schließen lassen, wird ein anderer Syntheseweg eingeschlagen, der ausgehend von metastabilen AlX- und GaX-Lösungen (X = Cl, Br, I) bereits zu zahlreichen metalloiden Clusterverbindungen<sup>[7]</sup> geführt hat. Auf diesem Gebiet haben wir z. B. bei der Synthese von

metalloiden Clusterverbindungen mit terminalen Al-N-Bindungen in den vergangenen Jahren Erfolge erzielt. So wurde u.a. eine metallisch glänzende Al<sub>77</sub>R<sub>20</sub>-Clusterverbindung erhalten,<sup>[8]</sup> deren Kern aus 57 nackten Aluminiumatomen mit 20 AlNR<sub>2</sub>-Resten umgeben ist, d.h., es liegen 20 terminale Al-N-Bindungen vor.

Ausschlaggebend bei diesen Synthesen ist das abgestimmte Wechselspiel von Disproportionierung der AlX- oder GaX-Verbindung hin zu metallreichen Spezies und Substitution des Halogenids durch sperrige Reste zur Abschirmung des Clusterkerns. Die Synthese von metalloiden Al- und Ga-Clustern beruht demgemäß auf der gezielten Disproportionierung von Al<sup>l</sup>- oder Ga<sup>l</sup>-Verbindungen, wobei die Struktur des nackten Al- oder Ga-Kerns von der Zahl und Art der umgebenden AIR- bzw. GaR-Reste bestimmt wird.

Nach zahlreichen erfolgreichen Synthesen metalloider Al- und Ga-Cluster mit terminalen Al-N- oder Ga-N-Bindungen erhielten wir jetzt den ersten metalloiden Ga-Cluster, der durch GaPR<sub>2</sub>-Reste geschützt ist. Es handelt sich um ein neutrales, metalloid [Ga<sub>16</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>10</sub>]-Moleköl (Abbildung 2), das aufgrund der beobachteten Ga-P-Stöchiometrie nur Platz für ein zentrales nacktes Ga<sub>4</sub>-Tetraeder lässt. 1 kann demzufolge als Modellintermediat der partiellen Oxidation von Galliummetall mit Phosphor aufgefasst werden. Eine (GaP)<sub>10</sub>-Hülle schützt den Ga<sub>4</sub>-Kern vor vollständiger Oxidation, und die tBu-Reste am Phosphor ermöglichen die Entstehung eines in Lösung stabilen und abgeschirmten Clusters.

Zur Synthese von [Ga<sub>16</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>10</sub>] wird in Toluol suspendiertes LiPtBu<sub>2</sub> bei –78 °C mit GaBr in geringem Unterschuss umgesetzt; GaBr wird zuvor in Form einer metastabilen Lösung in Toluol/THF mit einer Cokondensationstechnik



**Abbildung 2.** Kugel-Stab-Darstellung des Ga<sub>16</sub>P<sub>10</sub>-Clustergerüstes; der Übersicht halber sind von dem PtBu<sub>2</sub>-Liganden lediglich die P-Atome und die zentralen C-Atome der tBu-Gruppen dargestellt. Ausgewählte Abstände (min./max.) [pm] und Winkel [°]: Ga1-Ga1 268/277, Ga1-Ga2 251/256, Ga1-Ga4 260/267, Ga2-Ga3 251, Ga2-Ga4 261, P1-Ga4 248, P2-Ga3 252/242, P3-Ga2 241; Ga4-P1-Ga4 79.5, Ga2-P2-Ga3 108.

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, J. Steiner, Dipl.-Chem. G. Stößer  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: Hansgeorg.Schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

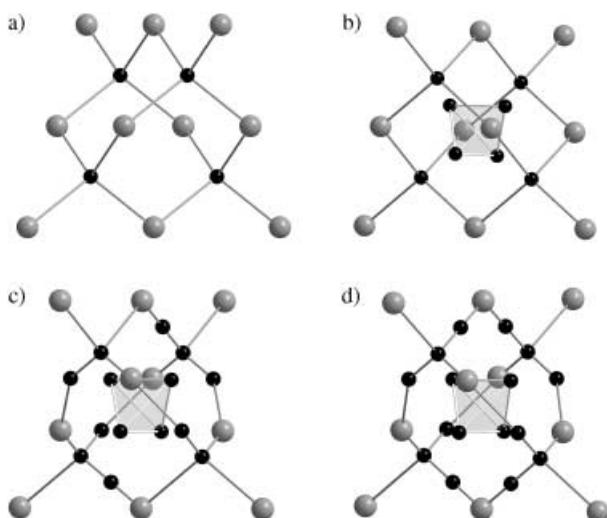
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

erhalten. Nach langsamem Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird ca. 1 h auf 50 °C erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Lösen des Rückstandes in Toluol wird LiBr abgetrennt, sodass anschließend **1** aus Toluol in Form schwarzer, kubischer Kristalle erhalten werden kann. Die Ausbeute beträgt ca. 10%, d.h., in der dunklen Restlösung sind noch weitere Spezies vorhanden, deren Isolierung Gegenstand laufender Untersuchungen ist.

Eine Kristallstrukturanalyse<sup>[9]</sup> von **1** zeigt, dass sich eine neutrale Ga<sub>16</sub>-Clusterverbindung mit einer verzerrt tetraedrischen Struktur gebildet hat (Abbildung 2) und die Tetraeder im Kristall nahezu kubisch-innenzentriert (allerdings tetragonal etwas verzerrt) angeordnet sind. Die kleinsten Abstände zwischen den Clusterzentren betragen 1522.7 pm.

Das Aufbauprinzip der einzelnen Ga<sub>16</sub>P<sub>10</sub>-Cluster ist in Abbildung 3 verdeutlicht: Vier Ga- und zehn P-Atome bilden ein Adamantan-förmiges Ga<sub>4</sub>P<sub>10</sub>-Gerüst, das als „inverses“ P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> aufgefasst werden kann (Abbildung 3 a) und bereits die Zinkblendestruktur von GaP erkennen lässt.<sup>[10]</sup> Im Zentrum dieser Einheit befindet sich ein Polyeder aus vier nackten, d.h. keine Liganden tragenden Ga-Atomen (Abbildung 3 b). Die sechs Kanten des Ga<sub>4</sub>P<sub>10</sub>-Tetraeders werden durch sechs weitere Ga-Atome verbrückt (Abbildung 3 c). In Abbildung 3 d ist der Einschub zweier weiterer Ga-Atome dargestellt, sodass letztlich zwei Kanten des Ga<sub>4</sub>P<sub>10</sub>-Tetraeders mit zwei Ga-Atomen und vier Kanten mit je einem Ga-Atom verbrückt werden, wodurch die  $T_d$ -Symmetrie gestört wird.

Die Ga-Ga-Abstände im zentralen Ga<sub>4</sub>-Tetraeder sind mit 268/277 pm größer als die Abstände zwischen den zentralen Ga-Atomen und den verbrückenden Ga-Atomen (251/256 pm). Die Ga-Ga-Abstände zu den vier terminalen Ga-Atomen betragen 251 bzw. 261 pm. Von den terminalen Ga-Atomen ausgehend wird auch die kürzeste Ga-P-Bindung geknüpft (241 pm, Koordinationszahl 3), sodass diese Bindung nur wenig länger ist als in kristallinem GaP (235 pm).



**Abbildung 3.** Idealisiertes Aufbauprinzip von **1**, ausgehend von kristallinem Galliumphosphid (Zinkblendestruktur). a) Ga<sub>4</sub>P<sub>10</sub> („inverses“ P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>); b) nackter Ga<sub>4</sub>-Tetraeder im Zentrum der Ga<sub>4</sub>P<sub>10</sub>-Einheit (der Deutlichkeit halber etwas verkleinert dargestellt); c) Insertion von sechs Galliumatomen in die sechs Kanten des Tetraeders; d) Einschub zweier weiterer Galliumatome unter Verzerrung der  $T_d$ -Symmetrie.

Demzufolge werden die Ga-Ga-Wechselwirkungen in diesem Cluster beim Übergang von innen nach außen entsprechend der kürzer werdenden Abstände zunehmend kovalent.<sup>[11]</sup>

Die bei **1** erstmals beobachtete Besonderheit innerhalb der Gruppe der metalloiden Ga-Cluster beruht auf der Eigenschaft der PR<sub>2</sub>-Gruppen, zusätzlich verbrückend zu wirken, d.h. zusätzliche Ga-P-Bindungen zu bilden und damit den Clusterkern wie durch ein Korsett fester als z.B. bei einer Hülle aus GaNR<sub>2</sub>-Resten einzuschnüren. Hier liegt auch der entscheidende Unterschied zu metalloiden Ga-Clustern mit ausschließlich terminalen GaSiR<sub>3</sub>-Resten (z.B. R = tBu),<sup>[12,13]</sup> die, wie wir in zahlreichen Beispielen zeigen konnten, den Clusterkern ohne zusätzliche Ga-Si-Wechselwirkungen umgeben. Um diese Einschnürung des zentralen Ga<sub>4</sub>-Tetraeders in **1** zu verdeutlichen,<sup>[14]</sup> haben wir für drei Verbindungen mit jeweils tetraederartigen Ga<sub>4</sub>-Kernen die Volumina der Ga<sub>4</sub>-Einheit mithilfe von Einzelpunktrechnungen auf der Basis der experimentell ermittelten Strukturen berechnet:<sup>[15]</sup> a) [Ga<sub>4</sub>R<sub>4</sub>] (R = Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; **2**),<sup>[16]</sup> b) **1** und c) [Ga<sub>4</sub>(GaR)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (R = SiBu<sub>3</sub>; **3**).<sup>[17]</sup> Entsprechend dem Sinken der mittleren Oxidationszahl von +1 (**2**) über +0.625 (**1**) zu +0.6 (**3**) steigt das Volumen der Ga<sub>4</sub>-Tetraeder in der angegebenen Richtung von 163.5 über 172.1 zu 177.0 Å<sup>3</sup>.<sup>[18]</sup> Bei nahezu gleicher Oxidationszahl für **1** und **3** ist das Volumen für **1** durch den oben genannten Einschnüreffekt zusätzlich verkleinert.

Weitere Untersuchungen im Bereich metalloider Ga-Cluster mit PtBu<sub>2</sub>-Liganden müssen zeigen, ob sich auch größere Käfige innerhalb solcher GaP-Clusterhüllen bilden können, in denen auch polyedrische Ga-Cluster mit mehr als vier Atomen oder sogar Ga-zentrierte Einheiten Platz finden.

Wegen der Unlöslichkeit von **1** in organischen Lösungsmitteln konnte bisher kein NMR-Spektrum in Lösung erhalten werden. Für Festkörper-NMR-Messungen reichen die bislang erhaltenen Substanzmengen noch nicht aus, zumal die Synthese zwar reproduzierbar ist, aber nicht mit genügend hohen Ausbeuten verläuft. Wir haben deshalb zunächst für <sup>69</sup>Ga- und für <sup>31</sup>P-Kerne die chemischen Verschiebungen  $\delta$  (in ppm) berechnet<sup>[19]</sup> (Nummerierung wie Abbildung 2): Ga1 +414, Ga2 +393, Ga3 +527, Ga4 -54; P1 +125, P2 -2, P3 -8. Diese Ergebnisse zeigen, dass die elektronischen Verhältnisse in **1** weitaus komplexer sind, als es nach der oben beschriebenen Topologie erwartet wird. So zeigen nur vier der 16 Ga-Atome (Ga4) eine leichte Hochfeldverschiebung (-54 ppm). Diese Gruppe von 2 × 2 Ga-Atomen zeichnet sich dadurch aus, dass jeweils zwei Ga-Atome trotz der PR<sub>2</sub>-Überbrückung nur 2.99 Å voneinander entfernt sind,<sup>[20]</sup> sodass der Ga4-P1-Ga4-Winkel nur 79.5° beträgt. Es ist bemerkenswert, dass sich auch die <sup>31</sup>P-Verschiebung dieser verbrückenden PR<sub>2</sub>-Einheit mit +125 ppm deutlich von der anderen PR<sub>2</sub>-Liganden unterscheidet. Alle anderen Ga-Atome sind deutlich zu tiefem Feld in Richtung von metallischem Ga (z.B.  $\alpha$ -Ga ca. +4500 ppm) verschoben,<sup>[21]</sup> d.h. auch zu tieferem Feld als für kristallines GaP (<sup>69</sup>Ga: +307 ppm) beobachtet<sup>[22]</sup> wurde. Auch hinsichtlich der <sup>31</sup>P-Verschiebungen gibt es zwischen **1** und festem GaP (<sup>31</sup>P: +146 ppm)<sup>[23]</sup> keine augenfälligen Parallelen. Offenbar führt die polare Umgebung von vier Ga-Atomen mit je vier P-Atomen in festem GaP trotz z.T. ähnlicher Anordnung wie in

**1** (z.B. für P2) mit seinen beiden weitgehend unpolaren P-C-Bindungen zu einer deutlich veränderten lokalen Elektronenstruktur.

Trotz der erwartet komplexen Elektronenstruktur von **1** kann dessen singuläre Struktur mit einem nackten Ga<sub>4</sub>-Kern, der von einer Hülle aus GaP umgeben ist, wobei die terminalen P-Atome durch *t*Bu-Gruppen abgesättigt sind, strukturell nach den hier vorliegenden Ergebnissen als Intermediat bei der Oxidation einer Ga<sub>n</sub>-Partikel mit Phosphor angesehen werden.

Falls es gelingt, die einzelnen Moleküle von **1**, die im Kristall wie zahlreiche andere hoch symmetrische Spezies nahezu kubisch-innenzentriert angeordnet sind, thermisch so zu fragmentieren, dass sich die *t*Bu-Gruppen ohne Zersetzung des Clusterkerns entfernen lassen, dann würde unserer Auffassung nach ein Traum in der Nanochemie verwirklicht: eine definierte Anordnung von Metallatomclustern, die von einer halbleitenden Schutzhülle in topologisch definierter Weise umgeben sind. Experimente in dieser Richtung sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

## Experimentelles

235 mg (1.5 mmol) LiPtBu<sub>2</sub> werden in 25 mL Toluol suspendiert und auf -78°C gekühlt. Mit einer Edelstahlkanüle werden 5 mL einer 0.26 M GaBr-Lösung (1.3 mmol) in Toluol/THF (3:1) tropfenweise zugegeben. Diese Mischung wird unter Röhren innerhalb von 6 h auf Raumtemperatur erwärmt, und man erhält eine tiefschwarze Lösung. Danach wird die Lösung mit leichtem Unterdruck etwa 1 h auf 50°C erwärmt, wobei sich ein heller Feststoff abscheidet (LiBr). Das Lösungsmittel wird im Vakuum bis auf einen dunklen ölichen Rückstand entfernt, der mit 20 mL Toluol aufgenommen wird. Anschließend wird der Toluolextrakt mit einer Filterkanüle vom ausgefallenen LiBr abgepresst und zur Kristallisation bei +7°C aufbewahrt. Man erhält nach mehreren Wochen kleine schwarze Kristalle von **1** (21 mg, 0.008 mmol). Folgende in Lösung verbleibende Spezies konnten mit <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) nachgewiesen werden: HPtBu<sub>2</sub> ( $\delta$  = 20.17 ppm), P<sub>2</sub>Bu<sub>4</sub> ( $\delta$  = 40.19 ppm), [Ga(PtBu<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] ( $\delta$  = 54.92 ppm).

Eingegangen am 31. Oktober 2002,  
veränderte Fassung am 27. Dezember 2002 [Z50461]

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Gallium · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Phosphide · Strukturaufklärung

- [1] a) R. L. Wells, A. P. Purdy, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 281; b) A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. L. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1543; c) O. T. Beachley, Jr., J. P. Kopasz, H. Zhang, W. E. Hunter, J. T. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 69; d) C. G. Pitt, K. T. Higa, A. T. McPhail, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2483; e) K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3385.
- [2] a) K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1699; b) R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3660.
- [3] R. L. Wells, A. P. Purdy, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 487.
- [4] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 225–227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 199.

- [5] M. B. Power, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1403–1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1353–1354.
- [6] C. Üffing, C. von Hänisch, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1557–1560.
- [7] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 6000–6021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3533–3554.
- [8] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379.
- [9] Kristallstrukturdaten von [Ga<sub>16</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>10</sub>]:  $M_r = 2567.46$ . Kristallabmessungen  $0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm, tetragonal, Raumgruppe  $P\bar{4}2(1)c$ ,  $a = 17.792(3)$  Å,  $c = 17.157(3)$  Å,  $V = 5431.3(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.560$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu_{\text{Mo}} = 4.078$  mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max.}} = 20.81^\circ$ , 45703 gemessene Reflexe, 2854 unabhängige Reflexe ( $R(\text{int.}) = 0.2759$ ), Absorptionskorrektur: numerisch (min./max. Transmission 0.6845/0.7362),  $R_1 = 0.0637$ ,  $wR_2 = 0.0788$ . Stoe IPDS-Diffraktometer (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, ( $\lambda = 0.71073$  Å), 150 K). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxtl (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). CCDC-196943 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Quantenchemische Untersuchungen molekularer, isolierter Ga<sub>16</sub>P<sub>12</sub>-Spezies zeigen, dass tatsächlich Strukturen mit Tetraedergeometrie bevorzugt sind. V. Tozzini, F. Buda, A. Fasolino, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4554–4557.
- [11] Dieser Sachverhalt wird besonders dadurch deutlich, dass nach quantenchemischen Rechnungen (siehe Lit. [15]) das mittlere Atomvolumen der zentralen vier Ga-Atome je 43 Å<sup>3</sup>, das der gesamten 16 Ga-Atome jedoch im Mittel nur 34 Å<sup>3</sup> beträgt.
- [12] A. Donchev, A. Schnepf, G. Stößer, E. Baum, H. Schnöckel, T. Blank, N. Wiberg, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3348.
- [13] A. Rodig, G. Linti, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2952.
- [14] Die Analyse der Molekülorbitale von **1** zeigt, dass die vier MOs der zentralen Ga<sub>4</sub>-Einheit (analog zu **2**) tatsächlich deutlich von den benachbarten MOs separiert sind.
- [15] Die Molekülvolumina wurden mit dem Programm paket Gaussian 98 auf SCF-Niveau mit einem 3-21G\*-Basisatz berechnet. Hierzu wurden Einzelpunktrechnungen basierend auf den experimentell bestimmten Geometrien von **1**, **2** und **3** ausgeführt, bei denen mit dem „IPCM solvation model“ eine Hülle gleicher Elektronendichte ( $4 \times 10^{-3}$  e Å<sup>-3</sup>) um die Ga<sub>4</sub>-Einheit gelegt wurde. a) IPCM: J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Noonan, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16098. b) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [16] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 107; G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127; N. Wiberg, K. Ameluxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 574, 246.

- [17] M. Kehrwald, W. Köstler, A. Rodig, G. Linti, T. Blank, N. Wiberg, *Organometallics* **2001**, *20*, 860.
- [18] Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurde **3** analog zu **1** und **2** als neutrale Spezies berechnet.
- [19] Die  $^{69}\text{Ga}$ -NMR-Verschiebungen wurden zunächst auf die berechnete Verschiebung in  $\text{GaCp}$  bezogen und anschließend in Beziehung zum normalen Standard ( $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) gesetzt. Die Rechnungen wurden in der Punktgruppe S4 mit dem MPSHIFT-Modul des Programm pakets Turbomole mit DFT (BP86-Funktional, SVP-Basis) ausgeführt. a) Turbomole: O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) BP86-Funktional: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822; c) RIDFT: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119; d) GIAO mit DFT: G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606; GIAO mit SCF: M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weiss, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.
- [20] In kristallinem GaP beträgt der Ga-Ga-Abstand 3.85 Å. In **1** wird mit einem Abstand von 4.01 Å zwischen  $\text{Ga}_2$  und  $\text{Ga}_3$  ein ähnlicher Wert gefunden.
- [21] O. N. Bakharev, N. Zelders, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jong, *Eur. Phys. J.*, eingereicht.
- [22] O. H. Han, H. K. C. Timken, E. Oldfield, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6046.
- [23] L. J. Humphries, R. E. J. Sears, *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, *36*, 1149.