

Fig. 1. Vergleich der He(I)-PE-Spektren (aufgenommen mit einem PS18-Spektrometer, Perkin-Elmer, bei Raumtemperatur) der Verbindungen 1 und 2 (links) und 3 und 4 (rechts).

entartete Niveaus infolge eines Jahn-Teller-Effekts zusätzlich verbreitert sind.

Eingegangen am 3. Dezember 1982,  
ergänzt am 17. Februar 1983 [Z 215]

- [1] M. B. Hall, I. H. Hillier, J. A. Connor, M. F. Guest, D. R. Lloyd, *Mol. Phys.* 30 (1975) 839; J. A. Connor, M. L. R. Derrick, I. H. Hillier, M. F. Guest, D. R. Lloyd, *ibid.* 31 (1976) 23; B. R. Higginson, D. R. Lloyd, S. Evans, A. F. Orchard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 71 (1975) 1913; C. Cauletti, J. C. Green, M. R. Kelly, P. Powell, J. van Tilborg, J. Robbins, J. Smart, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 19 (1980) 327.
- [2] M. C. Böhm, R. Gleiter, C. D. Batich, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 990.
- [3] M. C. Böhm, R. Gleiter, T. A. Albright, V. Sriyungyongwat, *Mol. Phys.*, im Druck.

### $(C_5H_5)_6Ni_2Zn_4$ – der erste heteronukleare Metallcluster mit Zink\*\*

Von Peter H. M. Budzelaar, Jaap Boersma und Gerrit J. M. van der Kerk\*

Dicyclopentadienylzink,  $Cp_2Zn$ , eignet sich, wie wir früher fanden, als Edukt für die Synthese von Cyclopentadienylzink-Übergangsmetall-Verbindungen<sup>[1]</sup>. Durch Umsetzung von  $Cp_2Zn$  mit  $Ni(cod)_2$  ( $cod = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) erhielten wir nun  $(C_5H_5)_6Ni_2Zn_4$  <sup>[2]</sup>, die erste Verbindung mit einer NiZn-Bindung. Dieser Cluster ist, insbesondere in Lösung, extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

Die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall von 1 ergab folgendes Bild: 1 kristallisiert tetragonal (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) mit zwei Molekülen pro Elementarzelle ( $a = 9.352(5)$ ,  $c = 16.32(1)$  Å). Das Molekülgerüst ist ein Oktaeder mit vier äquatorialen Zn-Atomen und zwei apicalen Ni-Atomen; jedes dieser Metallatome ist von einer  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienylgruppe koordiniert (Fig. 1a). In Übereinstimmung mit dieser symmetrischen Struktur ist das  $^1H$ -NMR-Spektrum (90 MHz; Solvens  $C_6D_6$ , TMS),

das zwei Singulets ( $\delta = 6.23$  und 4.64) im Intensitätsverhältnis 2:1 entsprechend den an Zn bzw. Ni gebundenen Cp-Gruppen enthält.

Figur 1b zeigt die Packung der Cluster in der Elementarzelle. Das Metall-Oktaeder, das eine nahezu perfekte

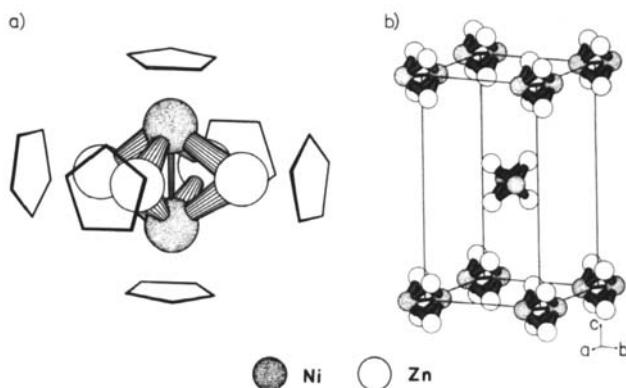


Fig. 1. a) Struktur von  $Cp_6Ni_2Zn_4$  1 im Kristall. Alle Cyclopentadienylgruppen sind fehlgeordnet; es ist jeweils nur eine Orientierung gezeigt. b) Packung der  $Ni_2Zn_4$ -Cluster von 1 in der Elementarzelle [5].

4/mmm-Symmetrie hat, ist gestaucht; der NiZn-Abstand beträgt 2.40 Å, der NiNi-Abstand 2.56 Å und der ZnZn-Abstand 2.79 Å. Dieser letzte Abstand ist fast genauso groß wie der in  $(CpZn)_2Co(Cp)PPh_3$ <sup>[1]</sup>, in dem keine bindenden ZnZn-Wechselwirkungen auftreten. Einfaches Elektronenzählungen ergibt, ähnlich wie bei dem IrCu-Cluster  $Ir_2Cu_4(PPh_3)_2(C \equiv CPh)_8$ <sup>[3]</sup>, daß das Metallskelett in 1 durch fünf Bindungen zusammengehalten wird. Da der NiNi-Abstand mit 2.56 Å länger als im metallischen Nickel (2.50 Å) ist, muß angenommen werden, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden Ni-Atomen nicht sehr stark ist. Für die acht NiZn-Bindungen ergibt sich folglich eine Bindungsordnung von 0.50–0.63. In Anbetracht der ähnlichen Kovalenzradien von Ni und Co sollte die NiZn-Einfachbindung ähnlich lang sein wie eine CoZn-Bindung in  $(CpZn)_2Co(Cp)PPh_3$ <sup>[1]</sup> oder  $Zn[Co(CO)_4]_2$  (2.30 Å)<sup>[4]</sup>.

[\*] Prof. Dr. G. J. M. van der Kerk, Drs. P. H. M. Budzelaar, Dr. J. Boersma  
Department of Organic Chemistry, University of Utrecht  
Croesestraat 79, NL-3522 AD Utrecht (Niederlande)

[\*\*] Dr. A. L. Spek danken wir für Hilfe bei der Röntgen-Strukturanalyse.

Die beträchtlich größere Bindungslänge in 1 ist daher in Einklang mit der geringen Bindungsordnung.

Eingegangen am 9. November 1982 [Z 199]

- [1] P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3777.  
[2] 2.2 g (11.3 mmol) Cp<sub>2</sub>Zn werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1 g (3.64 mmol) Ni(cod), in 30 mL Benzol gegeben; unter Röhren wird innerhalb 1 h auf 70 °C erwärmt. Dabei entsteht eine dunkelgrüne

Lösung, aus der sich beim Abkühlen dunkelgrüne Kristalle abscheiden. Die Mutterlauge wird abgetrennt und der Rückstand mit heißem Cyclohexan gewaschen, um überschüssiges Cp<sub>2</sub>Zn zu entfernen. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb.: 0.93 g (67%); Fp > 200 °C.

- [3] M. R. Churchill, S. A. Bezman, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1418.  
[4] B. Lee, J. M. Burlitch, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6362.  
[5] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50328, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## NEUE BÜCHER

**Elektronenstruktur organischer Moleküle. Grundbegriffe quantenchemischer Betrachtungsweisen.** Von Martin Klessinger. Verlag Chemie, Weinheim 1982. XV, 331 S., geb. DM 78.00.

Das Buch von *M. Klessinger* ist der erste Band einer sechsteiligen Serie „Physikalische Organische Chemie“ und behandelt in neun Kapiteln (sowie in einem ausführlichen Anhang) gebräuchliche quantenchemische Modelle der theoretischen Organischen Chemie. Das erste Kapitel setzt sich mit dem Orbitalbegriff in atomaren und molekularen Systemen auseinander, im zweiten wird das HMO(Hückel-Molekül-Orbital)-Modell für einfache Systeme vorgestellt und im dritten wird eine knappe Einführung in gruppentheoretische Grundlagen und Symmetrien von Fermion-Systemen gegeben. Im vierten Kapitel werden Wechselwirkungen zwischen Orbitalen in einer Reihe von organischen Molekülen diskutiert und mit experimentellen Befunden (Photoelektronen-Spektroskopie) korrigiert. Die wichtigsten Aspekte von störungstheoretischen Ansätzen werden daran anschließend erörtert. Grundzüge von SCF(self-consistent-field)-Modellen und verschiedene Arten von Korrelationsdiagrammen (Orbital-Korrelationsdiagramme, Konfigurations- und Zustands-Diagramme) werden in den nächsten beiden Kapiteln vorgestellt. Abschließend werden wichtige MO-Modelle der theoretischen Chemie sowie quantenmechanische Hilfsmittel zur Analyse dieser Modelle (Populationsanalyse, Energiefragmentierung, Lokalisierungsverfahren usw.) behandelt.

Alle Kapitel sind didaktisch hervorragend aufgebaut; die thematischen Schwerpunkte werden jeweils in einer kurzen Einführung vorgestellt. Die Anforderungen an den Leser werden in jedem Abschnitt kontinuierlich gesteigert, ohne daß die Diskussion merkliche Lücken oder Sprünge aufweist. Die vielen Übungsaufgaben am Ende eines jeden Kapitels ermöglichen die stetige Kontrolle des verarbeiteten Textes. Dies dürfte den potentiellen Leserkreis über die theoretisch oder physikalisch interessierten Organiker hinaus erweitern. Die stoffliche Auswahl umfaßt auf der einen Seite quantenchemische Fundamentalprinzipien (Variationsverfahren, Störungstheorie, Hellmann-Feynman-Relation), bringt auf der anderen Seite nahezu vollständig alle wichtigen Modelle der angewandten theoretischen (Organischen) Chemie, die in den letzten 50 Jahren entwickelt worden sind. Viele Themenkreise werden dabei mit einer Intensität behandelt, die in vergleichbaren Lehrbüchern nicht zu finden ist. Besonders gelungen sind die Erläuterung der Korrelationstechniken (mit einer Vielzahl neuerer Literaturzitate), die Behandlung von Reaktionen im Grundzustand und photochemischen Reaktionen, eine Gegenüberstellung von MO- und VB-Resultaten bei reaktiven Systemen sowie eine Diskussion über verschiedene Typen von Reaktionshyperflächen. Die Gliederung des Buches ließe sich eventuell durch Kombination des sechsten und achten Kapitels noch übersichtlicher gestalten.

In jedem Fall läßt sich das vorliegende Lehrbuch einem weiten Leserkreis uneingeschränkt empfehlen. Der Aufbau des Buches, die graphischen Darstellungen sowie die Formelschemata zeichnen sich durch eine kaum zu übertreffende Sorgfalt aus. Dies erleichtert besonders die Verarbeitung der mathematischen und quantenmechanischen Gleichungen. Positiv zu bewerten ist auch der günstige Preis im Verhältnis zur Informationsbreite. Es ist zu wünschen, daß die folgenden Bände der „Physikalischen Organischen Chemie“ von vergleichbar hoher didaktischer Qualität sind und damit helfen werden, ein beträchtliches Informationsdefizit in der Chemie abzubauen. Mit dem Buch von *M. Klessinger* ist ein positiver Anfang gemacht, der hoffentlich eine breite Resonanz bei Lehrbuchsammlungen und privaten Bibliotheken findet.

Michael C. Böhm [NB 583]

**Protein-Protein Interactions.** Herausgegeben von C. Frieden und L. W. Nichol. John Wiley & Sons, New York 1981. 403 S., geb. £ 36.95.

Wechselwirkungen von Proteinen mit gleich- oder verschiedenartigen Proteinen oder Wechselwirkungen von Proteinen mit anderen Biopolymeren oder kleinen Liganden sind von zentraler Bedeutung für Funktion und Regulation biochemischer Prozesse. In den letzten zehn bis zwanzig Jahren sind Fortschritte sowohl experimenteller als auch konzeptioneller Art erzielt worden, die unser Verständnis von Wechselwirkungen in makromolekularen Systemen wesentlich erweitert und vertieft haben. Im hier besprochenen Buch behandeln elf namhafte Autoren die wichtigsten neuen Entwicklungen bis 1979/80.

Im einführenden Kapitel entwickelt und definiert *L. W. Nichol* allgemeine thermodynamische und kinetische Eigenschaften von Proteinsystemen. Ausgehend vom Verhalten eines nicht interagierenden Proteins in Lösung werden Wechselwirkungen gleicher Moleküle und heterologe Wechselwirkungen sowie Zwei- und Mehrkomponentensysteme behandelt.

Im zweiten Kapitel besprechen *L. J. Banaszak, J. J. Birktoft* und *C. D. Barry* im Detail strukturelle und energetische Aspekte von Protein-Protein-Wechselwirkungen. Die in die Tiefe gehende, kritische Behandlung von Experiment und Theorie der Strukturanalyse von Biopolymern, der interatomaren Kräfte und der Voraussage der Konformation machen dieses Essay zu einem Höhepunkt des Buches. Da die Autoren Kristallographen sind, legen sie das Hauptgewicht auf Röntgen-Kristallographie. Die Bearbeitung der Hierarchie der Proteinstrukturen ist auf modernstem Stand: Super-Sekundärstrukturen, Domänen, symmetrische und nichtsymmetrische Assoziate etc. werden besprochen. In einem Anhang sind Energieminimierung, empirische Strukturvorhersage, Monte-Carlo-Berechnungen, Umgebungseffekte, molekulare Dynamik und Proteinfaltung etc. berücksichtigt.