

# Molekulare subvalente Verbindungen mit direkten Metall-Metall-Bindungen: die Zn-Zn-Bindung in $[\text{Cp}^*\text{Zn}_2]**$

Andreas Schnepf\* und Hans-Jörg Himmel\*

## Stichwörter:

Metall-Metall-Wechselwirkungen · Metallocene · Subvalente Verbindungen · Zink

**M**olekulare Verbindungen mit direkten Metall-Metall-Bindungen sind schon immer von großem Interesse gewesen, wobei vor allem die Frage nach der Natur der Bindung, die sich zwischen den Metallzentren bildet, im Vordergrund steht. Auf diesem Gebiet sorgten in den letzten Jahren vor allem Clusterverbindungen der 13. und 14. Gruppe für Aufsehen, da in diesen Molekülen zum Teil neuartige Bindungssituationen (Mehrfachbindungen oder delokalisierte „metallartige“ Bindungen) gefunden wurden.<sup>[1]</sup>

Im Falle der Elemente der 12. Gruppe (Zn, Cd, Hg) sind Verbindungen mit direkten Metall-Metall-Bindungen vor allem beim schwersten Homologen Quecksilber zu finden, da Quecksilber stabile Verbindungen in der formalen Oxidationsstufe +I bildet.<sup>[2]</sup> Auch beim Cadmium sind mit  $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ <sup>[3]</sup> oder  $\text{Cd}_2(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2$ <sup>[4]</sup> ( $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  = Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat) Verbindungen mit direkter Cd-Cd-Bindung bekannt, wobei hier die formale Oxidationsstufe +I erwartungsgemäß weniger stabil ist. So zersetzt sich z. B. das  $[\text{Cd}_2]^{2+}$ -Ion in Wasser sofort unter Disproportionierung zu Cd und  $\text{Cd}^{2+}$ .<sup>[2]</sup>

Die Fähigkeit, Verbindungen mit direkter Metall-Metall-Bindung zu bil-

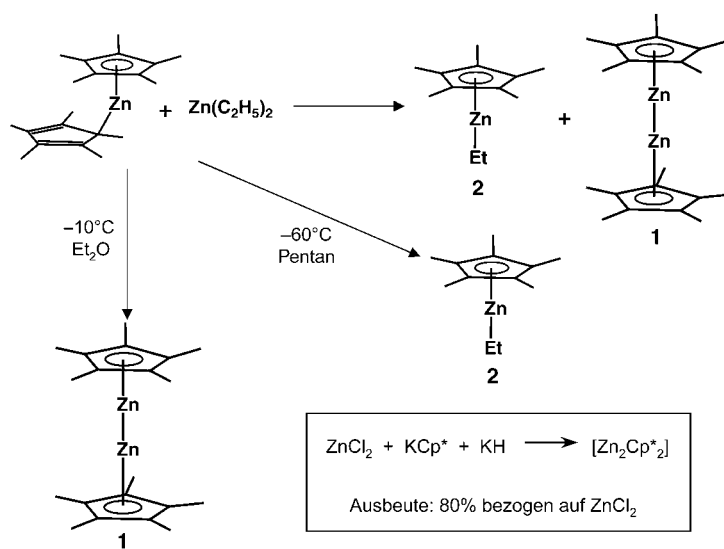
den, nimmt somit vom Quecksilber zum Cadmium wegen der zunehmenden Instabilität der formalen Oxidationsstufe +I stark ab. Vor diesem Hintergrund war es fraglich, ob eine stabile molekulare Verbindung mit direkter Zn-Zn-Bindung synthetisiert werden könnte, da beim Zink mit einer noch geringeren Stabilität der Oxidationsstufe +I zu rechnen ist.

Carmona et al. ist es nun mit der Synthese der Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{ZnZnCp}^*]$  (**1**;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) gelungen, diese Lücke zu schließen, wobei wie so oft bei ungewöhnlichen und herausragenden Entdeckungen der Zufall einen nicht unerheblichen Anteil hatte,<sup>[5]</sup> was von den Autoren auch durch die Beifügung „unerwartet“ zum Ausdruck gebracht wird.

Die erstmalige Synthese dieser  $\text{Zn}^{\text{I}}$ -Verbindung gelang durch Reaktion von

Decamethylzinkocen mit Diethylzink. Bei Raumtemperatur wird dabei ein Gemisch aus der zu erwartenden  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{ZnEt}]$  (**2**) und der unerwarteten  $\text{Zn}^{\text{I}}$ -Verbindung **1** erhalten. Durch Variation der Reaktionsbedingungen lässt sich die Reaktion so steuern, dass entweder **1** oder **2** als charakterisierbares Produkt erhalten wird (Schema 1). Eine neue Synthesever variante (Kasten in Schema 1) ermöglicht sogar die Synthese von **1** im Grammmaßstab, womit die Grundvoraussetzung für eine reichhaltige Folgechemie geschaffen wurde.<sup>[6]</sup>

Die Verbindung **1** wird als farbloser pyrophorer Feststoff isoliert. In der Molekülstruktur (Abbildung 1) findet man als zentrales Strukturelement eine  $\text{Zn}_2$ -Einheit ( $\text{Zn-Zn-Cp}^*_{\text{Zentroid}}$ -Winkel  $177.4^\circ$ ) mit einem sehr kleinen Zn-Zn-Abstand von 231 pm. Beide Zn-Atome sind des



Schema 1. Reaktionsmöglichkeiten zur Synthese von **1**.

[\*] Dr. A. Schnepf, Priv.-Doz. Dr. H.-J. Himmel  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße, Geb.30.45  
76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: schnepf@aac2.uni-karlsruhe.de  
himmel@aac2.uni-karlsruhe.de

[\*\*]  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ .

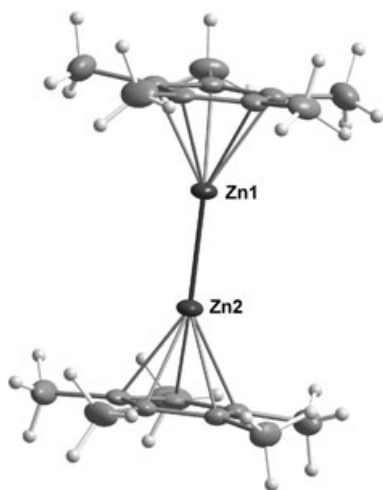


Abbildung 1. Molekülstruktur von 1.

Weiteren  $\eta^5$  an jeweils einen Cp\*-Liganden mit einem Zn-Cp\*<sub>zentroid</sub>-Abstand von 204 pm gebunden.

Aufgrund der Tatsache, dass die Verbindung 1 einen echten Durchbruch in der Chemie des Zinks bedeutet, war es besonders wichtig auszuschließen, dass es sich nicht etwa um wasserstoffverbrücktes  $[(\text{Cp}^*\text{Zn}(\mu\text{-H}))_2]$  handelt. Alle durchgeführten Untersuchungen (NMR, IR, MS) zeigen hierbei, dass keine verbrückenden Wasserstoffatome vorhanden sind. Dies wird auch deutlich durch einen Vergleich des Zn-Zn-Abstandes in 1 (231 pm) mit dem der wasserstoffverbrückten Verbindung  $[(\text{RZn}(\mu\text{-H}))_2]$  [R = HC(CMeNXyl)<sub>2</sub>; Xyl = 2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>],<sup>[7]</sup> in der ein Zn-Zn-Abstand von 245 pm gefunden wurde. Alle experimentellen Befunde sprechen also dafür, dass 1 die erste in Substanz isolierte Verbindung mit direkter Zn-Zn-Bindung ist.

Die Stammverbindung HZnZnH war bereits zuvor in Matrixisolationsexperimenten als Produkt der Dimerisierung zweier ZnH-Radikale in Ar-, Ne- oder H<sub>2</sub>-Matrices beobachtet worden.<sup>[8]</sup> Allerdings konnte bislang nur die antisymmetrische Zn-H-Valenzschwingung bei 1740.3 cm<sup>-1</sup> in Ar-, 1746.8 cm<sup>-1</sup> in Ne- und 1752.2 cm<sup>-1</sup> in H<sub>2</sub>-Matrix nachgewiesen werden. Der Zn-Zn-Abstand in der linearen Verbindung beträgt quantenchemischen MP2-Rechnungen zufolge ca. 238 pm,<sup>[9]</sup> ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit dem für 1 im Kristall bestimmten (ca. 231 pm) und berechneten (233 pm) Abstand ist. Die für HZnZnH und 1 durchgeführten

quantenchemischen Rechnungen sprechen zudem für eine ähnliche Dissoziationsenergie von ca. +250 kJ mol<sup>-1</sup> für die Dissoziation in zwei ZnH- bzw. Zn( $\eta^5$ -Cp\*)-Radikale.

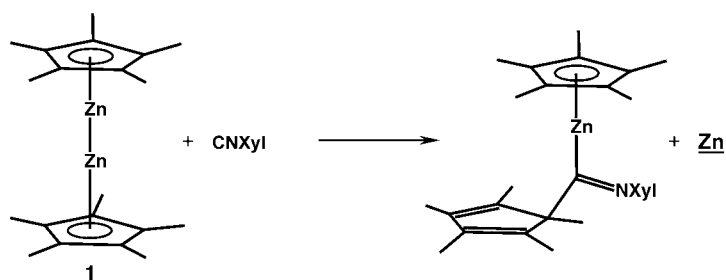
Durch Austausch der H-Atome in HZnZnH gegen elektroneigere Reste erhöht sich die Bindungsenergie weiter. So ist im FZnZnF mit einer um ca. 15 kJ mol<sup>-1</sup> höheren Dissoziationsenergie zu rechnen. Es wurde jedoch bereits darauf hingewiesen, dass Disproportionierungen von größerer Bedeutung sind, wenn die Stabilität abgeschätzt werden soll. Im Falle von HZnZnH ist die berechnete Gasphasen-Disproportionierung in ZnH<sub>2</sub>-Moleküle und Zn-Atome mit ca. -31 kJ mol<sup>-1</sup> exotherm. Die entsprechende Disproportionierung von FZnZnF oder ClZnZnCl scheint hingegen endotherm zu sein (+37 bzw. +30 kJ mol<sup>-1</sup>). Leider fehlen bislang entsprechende Rechnungen für [Cp\*ZnZnCp\*]. Die Ergebnisse lassen allerdings vermuten, dass eine geschickte Wahl der Liganden sehr wichtig ist, um die Reaktion in die richtige Richtung zu lenken.

Angesichts der geglückten Synthese von [Cp\*ZnZnCp\*] stellt sich nun die Frage, ob auch Derivate von HMgMgH im präparativen Maßstab zugänglich sind. Dieses Molekül sollte ebenfalls über eine hohe Metall-Metall-Bindungsenergie verfügen. So erfordert quantenchemischen Rechnungen zufolge die Dissoziation in zwei MgH-Radikale eine Energie von 197 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[10]</sup> HMgMgH und sein Isomer Mg( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Mg, das eine um ca. 63 kJ mol<sup>-1</sup> höhere Energie hat, wurden bereits in Matrixisolationsexperimenten beobachtet.<sup>[10]</sup> Die antisymmetrische Mg-H-Valenzschwingung im HMgMgH liegt bei 1491.2 cm<sup>-1</sup> (in Ar). Problematisch ist jedoch, dass der Gasphasen-Zerfall von HMgMgH zu Mg<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> mit ca.

-24 kJ mol<sup>-1</sup> exotherm ist. Das heißt, dass es neben der Disproportionierung noch weitere mögliche Zerfallswege für derartige Verbindungen gibt, die eine Stabilisierung erschweren können. Glücklicherweise besteht angesichts der relativ niedrigen Reaktionsenergien jedoch auch in diesem Fall berechnete Zuversicht, diese Zerfallsreaktionen durch geschickte Wahl der Liganden ausschalten oder zumindest eindämmen zu können.

Hinzu kommt, dass es vor kurzem gelungen ist, Derivate der Stammverbindung HGaGaH, die eine wesentlich schwächere Metall-Metall-Bindung haben, zu kristallisieren.<sup>[11]</sup> Vorausgegangen war auch in diesem Fall die Herstellung und Charakterisierung durch Matrixexperimente.<sup>[12]</sup> Die Schwingungsspektren belegen bereits, dass sich die Ga-Ga-Bindung in HGaGaH am besten als relativ schwache Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen zwei GaH-Molekülen verstehen lässt. Dementsprechend ist der Ga-Ga-Abstand dieser *trans*-gewinkelten Moleküle mit ca. 263 pm (gemessen für ArGaGaAr, Ar = 2,6-Dipp<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Dipp = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sup>[11]</sup> relativ groß, und Fragmentierung der Stammverbindung HGaGaH in zwei GaH-Moleküle erfordert eine Energie von ca. 57 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[13]</sup> Anders als bei HMgMgH und HZnZnH ist für HGaGaH das *D<sub>2h</sub>*-symmetrische Isomer Ga( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Ga um ca. 50–60 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler als das *C<sub>2h</sub>*-symmetrische, *trans*-gewinkelte HGaGaH.<sup>[12]</sup>

Zusammenfassend wurde mit der Synthese von [Cp\*ZnZnCp\*] ein neues Kapitel in der Zinkchemie aufgeschlagen, wobei noch vielfältige Fragen, z. B. bezüglich des Reaktionsweges, zu klären sind. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist hierbei vor dem Hintergrund einer möglicherweise breiteren Anwendbarkeit dieser Reaktion



Schema 2. Reaktion von 1 mit CNXyl.

etwa im Bereich der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle von besonderem Interesse.<sup>[14]</sup> Da die neue Verbindung in guten Ausbeuten isoliert werden kann, lässt die Zukunft eine reichhaltige Folgechemie dieser neuen Substanzklasse erwarten. Hierbei eröffnet die bei ersten Reaktionsversuchen beobachtete Disproportionierung zu  $\text{Zn}^{2+}$  und elementarem Zink (Schema 2) möglicherweise einen Zugang zu Zink-reichen Clusterverbindungen, ein Reaktionsweg, der im Falle der 13. und 14. Gruppe schon zu einer Vielzahl metalloider Clusterverbindungen geführt hat.<sup>[1]</sup>

Online veröffentlicht am 21. April 2005

- 
- [1] a) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532; b) A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 664; c) L. Pu, A. D. Philips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626.
- [2] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen und Allgemeinen Chemie*, 101. Aufl. (Hrsg.: N. Wiberg), deGruyter, Berlin, **1995**.
- [3] R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 7, 517.
- [4] D. L. Reger, S. S. Mason, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10406.
- [5] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science*, **2004**, *305*, 1136.
- [6] D. del Rio, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244.
- [7] H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bai, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 12, 1118.
- [8] a) T. M. Greene, W. Brown, L. Andrews, A. J. Downs, G. V. Chertihin, N. Runeberg, P. Pyykkö, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7925; b) X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11006.
- [9] M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4179.
- [10] T. J. Tague, Jr., L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8611.
- [11] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842.
- [12] a) H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 796; b) H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4448.
- [13] H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 748.
- [14] Es wäre z. B. zu klären, welche Spezies während der Reaktion oxidiert wird. Kommt es möglicherweise zuerst zu einer reduktiven Eliminierung ( $[\text{R}_2\text{Zn}] \rightarrow \text{Zn} + \text{R-R}$ ) unter Bildung von Zn-Atomen, die dann mit  $[\text{Cp}_2^*\text{Zn}]$  im Sinne einer Komproportionierung zu **1** reagieren könnten? Die Tatsache, dass während der Reaktion Ethan entsteht, deutet zwar auf das Auftreten von Radikalen hin, jedoch würde man nach dem obigen Mechanismus Butan als Nebenprodukt erwarten. Auch die Frage, welchen Einfluss der sterische Anspruch des  $\text{Cp}^*$ -Liganden auf die Reaktion hat, ist noch offen. Dass der Raumanspruch des Liganden einen Einfluss hat, ist offensichtlich, da die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Zn}]$  mit  $[\text{Et}_2\text{Zn}]$  glatt zur Halbsandwichverbindung  $[\text{CpZnEt}]$  führt.<sup>[15]</sup> Nach Klärung dieser Fragen dürfte in Zukunft mit weiteren aufregenden Ergebnissen auf dem Gebiet der subvalenten Metallverbindungen zu rechnen sein.
- [15] J. T. B. H. Jastrzebski, J. Boersma, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 263.
-