

Direkte Bindungen zwischen Metallatomen: Dimetallkomplexe von Zink, Cadmium und Quecksilber

Ernesto Carmona* und Agustín Galindo

Cadmium · Metall-Metall-Wechselwirkungen ·
Metallocene · Quecksilber · Zink

Die Synthese und Charakterisierung von $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$, einer stabilen Molekülverbindung mit einer Zn-Zn-Bindung und das erste Beispiel einer Dimetallocen-Struktur, öffnete ein neues Kapitel sowohl in der Organometallchemie des Zinks als auch in der Metallocenchemie. Die Existenz dieses Komplexes belegt, dass die $[\text{Zn-Zn}]^{2+}$ -Einheit – das leichteste Homologe des wohlbekannten $[\text{Hg-Hg}]^{2+}$ -Dikations innerhalb der Gruppe 12 – durch Liganden stabilisiert werden kann. Seit der Bestätigung dieser Struktur hat die Aktivität auf dem Gebiet in den vergangenen drei bis vier Jahren enorm zugenommen. So haben sich zahlreiche theoretische Studien mit den elektronischen, strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften dieser und ähnlicher Verbindungen beschäftigt, große Anstrengungen galten auch der Synthese und röntgenkristallographischen Charakterisierung neuer Koordinations- und Organometallverbindungen des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers mit direkten Metall-Metall-Bindungen. Dieser Kurzaufsatz gibt einen Überblick über die Aktivitäten auf diesem Gebiet während der vergangenen drei bis vier Jahre.

somit eine der wichtigsten und reizvollsten Verbindungstypen der modernen anorganischen Chemie darstellen.^[3,4]

1. Allgemeine Betrachtungen

Das Konzept der chemischen Bindung ist ein zentrales Thema in der Chemie und bildet den Grundstein, „auf dem ein ganzes chemisches Universum errichtet ist“.^[1] Seit der Hypothese der Elektronenpaarbindung, die Lewis 1916 formulierte,^[2] ist das Konzept gemeinsam genutzter Elektronenpaare durch vielfältige experimentelle Entdeckungen und theoretische Entwicklungen stets weiterentwickelt worden, und es ist auch heute noch Gegenstand grundlegender Betrachtungen.^[1] Besonders interessant aus bindungstheoretischer Sicht sind Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen, die

Traditionell richtet sich das Interesse an Metall-Metall-Bindungen vornehmlich auf die Übergangsmetalle, insbesondere auf Systeme mit Mehrfachbindungen zwischen den Metallatomen. Über Jahrzehnte lautete die Annahme, dass ein stabiles Molekül maximal eine Bindungsordnung von 3 haben könne, sodass der 1964 formulierte Vorschlag von Cotton und Mitarbeitern, dass eine Vierfachbindung zwischen den Rheniumatomen^[5] des Anions $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ vorliegt, eine grundlegende Entdeckung war, die ein neues Gebiet der anorganischen Chemie eröffnete.^[6] Die Vierfachbindung in diesem und anderen, später synthetisierten Molekülen kann qualitativ als $\sigma^2\pi^4\delta^2$ beschrieben werden.^[3-6]

Mit der Verfügbarkeit von s- und d-Orbitalen sind bei Übergangsmetallen zwei σ -Bindungen, ein Paar von π -Bindungen und ein Paar von δ -Bindungen möglich. Dies führt zu einer maximal möglichen Bindungsordnung von sechs, deren Vorliegen bei Mo_2 und insbesondere bei W_2 in der Tat angenommen wird.^[7] Die Vierbindigkeit zwischen zwei Metallatomen wurde kürzlich übertroffen: Power und Mitarbeiter synthetisierten eine stabile Verbindung $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2$), die eine Fünffachbindung zwischen den beiden Cr^1 -Zentren aufweist.^[8] Die Entdeckung dieses Kom-

[*] Prof. Dr. E. Carmona

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla,
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. Américo
Vespucio 49, Isla de la Cartuja, 41092 Sevilla (Spanien)
Fax: (+34) 95-446-0565
E-Mail: guzman@us.es

Prof. Dr. A. Galindo
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla
Apto. 1203, 41071 Sevilla (Spanien)

plexes zog eine interessante theoretische Diskussion nach sich.^[9] Die Fünffachbindung in $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$ resultiert aus fünf bindenden Metall-Metall-Molekülorbitalen, die durch eine σ -, zwei π - und zwei δ -Cr-Cr-Bindungen beschrieben werden können.

Bei Hauptgruppenelementen hat sich die Chemie der Metall-Metall-Bindungen etwas langsamer entwickelt, dennoch wurden in den letzten zwei Jahrzehnten bemerkenswerte Fortschritte erzielt. Zwei Substanzfamilien haben die Entwicklungen in diesem Bereich im Wesentlichen vorangetrieben: 1) Verbindungen mit delokalisierten, „metallartigen“ Bindungen und 2) Verbindungen von schwereren Elementen der Gruppen 13 und 14 mit Mehrfachbindungen zwischen den Metallzentren. Verbindungen der ersten Familie, von Schnepf und Schnöckel als „metalloide Cluster“ bezeichnet, enthalten ligandenkoordinierte sowie „nackte“ Metallatome (die nur an andere Metallatome gebunden sind),^[10] wobei im Allgemeinen mehr direkte Metall-Metall-Bindungen als Metall-Ligand-Bindungen vorliegen. Die zweite Familie umfasst Verbindungen mit mehrfachen Element-Element-Bindungen. Dieses Gebiet wurde mit der Synthese und Strukturaufklärung der ersten $\text{Sn}=\text{Sn}$ -Verbindung durch Lappert und Mitarbeiter eröffnet.^[11a] Viele Beiträge zu verwandten Molekülen folgten, darunter solche des Typs RMMR mit Dreifachbindungen zwischen den M-Atomen. Einige Beispiele sind in den Literaturhinweisen zu finden.^[11–13] Zu erwähnen ist, dass diese RMMR-Moleküle charakteristische planare *trans*-gewinkelte Geometrien haben. Atome der Hauptgruppen können nur eine σ - und zwei π -Bindungen aus den vorhandenen s- und p-Valenzatomorbitalen bilden. Theoretische Studien zu Molekülen dieser Art stützen das Konzept, dass die beiden M-Atome durch drei Elektronenpaare zusammengehalten werden. Die Bindung besteht aus der gewohnten σ - und einer π -Bindung, zuzüglich einer „versetzten“ π -Bindung, die aus dem großen Beitrag der p-Atomorbitale zur σ -Komponente resultiert. Insgesamt entsteht so eine *trans*-gewinkelte Geometrie.^[9c] Für $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$ schlagen dieselben Autoren^[9c] die bekannten σ -, zwei π - und δ -Bindungen zuzüglich einer aus sd-hybridisierten Orbitalen aufgebauten Side-on- δ -Bindung vor, die die beobachtete *trans*-gewinkelte Struktur dieses Moleküls ergibt.^[8] Da bei der Modellverbindung Cr_2Ph_2 die *trans*-gewinkelte planare Konformation nur um 1 kcal mol^{-1} energiereicher ist als die lineare Struktur, könnten auch sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Chromatomen und dem jeweils benachbarten Ar' -Ring zur

Stabilisierung der bevorzugten Geometrie von $\text{Cr}_2\text{Ar}'_2$ beitragen.^[9b]

Neben den oben genannten Entdeckungen auf dem Gebiet der Metall-Metall-Bindungen zwischen Übergangs- oder Hauptgruppenelementen gibt es einen weiteren wichtigen Meilenstein, mit dem wir uns nun hauptsächlich beschäftigen wollen: Die Synthese und Strukturaufklärung von Decamethylzinkocen, $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$, der ersten stabilen Verbindung mit einer Zn-Zn-Bindung.^[14a] Bis zur erstmaligen Beschreibung dieses Komplexes war die Bildung derartiger Bindungen mit dem Metall Zink unbekannt. Da bei den schwereren Homologen Cadmium und Quecksilber die Neigung zur Bildung direkter Metall-Metall-Bindungen von Hg zu Cd drastisch abnimmt, war die Existenz von Molekülverbindungen mit einer Zn-Zn-Bindung höchst fraglich. Die Isolierung des Dizinkocens $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ war zudem für den Bereich der Metallocenchemie von großer Bedeutung,^[15] denn mehr als 50 Jahre nach der Entdeckung des Ferrocens war $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ das erste Dimetalocen. $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ weist eine einzigartige Struktur auf, in der sich zwei Metallatome sandwichartig zwischen zwei parallelen Cyclopentadienylringen befinden und die Zink-Zink-Bindung senkrecht zu den C_5Me_5 -Ringern steht. Im Unterschied zu anderen Metallocen-Strukturen mit Metall-Metall-Bindungen, die für einige Übergangsmetalle bekannt sind,^[4] sind die Zinkatome an keine anderen Liganden als C_5Me_5 gebunden.

Die Veröffentlichung der $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ -Struktur zog mehrere theoretische Untersuchungen nach sich, die die Aufklärung der elektronischen Struktur und der Bindungseigenschaften dieser^[16–28] und ähnlicher Spezies^[29–31] zum Ziel hatten. Weiterhin folgten experimentelle Studien zu anderen Zn-Zn-Verbindungen,^[32–35] so wurde das erste Beispiel einer molekularen metallorganischen Spezies mit der $[\text{Cd-Cd}]^{2+}$ -Einheit, Cd_2Ar_2 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2$), beschrieben.^[36] Das analoge Hg_2Ar_2 wurde vor kurzem ebenfalls hergestellt.^[36a]

Im Folgenden fassen wir gut charakterisierte Molekülverbindungen von Elementen der Gruppe 12 zusammen, die M-M-Bindungen enthalten. Zunächst geben wir einen kurzen historischen Überblick über Verbindungen dieser Art und richten dann unsere Diskussion auf Dizinkocen und andere Zn-Zn-, Cd-Cd- und Hg-Hg-Verbindungen. Im letzten Teil dieses Kurzaufsatzes beschäftigen wir uns mit theoretischen Studien, die zur Aufklärung der elektronischen Strukturen und Bindungseigenschaften dieser Moleküle dienen.



Ernesto Carmona ist Professor für anorganische Chemie an der Universidad de Sevilla (Spanien). Seine Forschungsinteressen umfassen die Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen, Übergangsmetallkomplexe von Olefin-, Alkyl-, Allyl- und Carbenliganden und Metallocene der Übergangsmetall- und Hauptgruppenelemente. Er hielt vor kurzem die Sir Geoffrey Wilkinson Lecture (Royal Society of Chemistry) und erhielt die Luigi Sacconi Medaille der chemischen Gesellschaft Italiens.



Agustín Galindo promovierte unter der Anleitung von Prof. Ernesto Carmona (1986). Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. René Mathieu und Prof. Jean-Pierre Majoral in Toulouse kehrte er an die Universidad de Sevilla zurück, wo er 2001 zum Professor für anorganische Chemie ernannt wurde. Seine Forschungsinteressen gelten der Übergangsmetallchemie, der Anwendung von metallorganischen Verbindungen in der homogenen Katalyse und rechnergestützten Verfahren zur Aufklärung der chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen.

2. Experimentelle Studien zu Metall-Metall-Komplexen der Gruppe 12

In der Einleitung haben wir einige allgemeine Betrachtungen zur Chemie der Metall-Metall-Komplexe mit dem Verweis auf die Stellung der beteiligten Elemente im Periodensystem, d.h. ihrer Einordnung als Übergangs- oder Hauptgruppenelement angestellt. Es erscheint daher angebracht, diesen Kurzaufsatz mit einigen Anmerkungen zu beginnen, betreffend der Frage, zu welchem Elementblock Zn, Cd und Hg gehören.

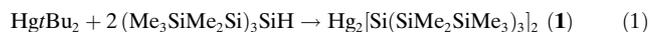
Tatsächlich ist diese Frage weit weniger eindeutig zu klären, als es den Anschein hat. In der neuesten Ausgabe von *Comprehensive Organometallic Chemistry*^[37] findet sich folgende Aussage: „It is best to consider zinc as a privileged element, in that it partakes of chemical characteristics of both main group and transition metals.“ Diese uneindeutige Zuordnung ist das Ergebnis sich widersprechender Betrachtungsweisen, wie sie in der chemischen Literatur tradiert wurden. Die beiden wichtigsten Lehrbücher der anorganischen Chemie, der „Cotton-Wilkinson“^[3] und der „Holleman-Wiberg“^[38] vertreten gegensätzliche Auffassungen: Während im ersten Fall Zn, Cd und Hg nachdrücklich als Hauptgruppenelemente behandelt werden, ordnet der „Holleman“ die Zn-Gruppe in die „II. Nebengruppe des Periodensystems“. Wir schließen uns dem Standpunkt von Cotton und Wilkinson an, den Jensen^[39] mit der klaren Vorstellung begründet, dass „ein d-Block-Element ein Element ist, das entweder (n-1)d-Elektronen oder leere (n-1)d-Orbitale zu seiner Bindung einsetzt“ (was implizit seine gewöhnlich auftretenden Oxidationsstufen einschließt).

2.1. Frühere Studien zu M-M-Komplexen der Gruppe 12

Der häufigste Oxidationszustand der drei Elemente der Zinkgruppe ist M^I. Der M^I-Zustand tritt beim Quecksilber ebenfalls häufig auf, seltener aber beim Zink und Cadmium (in M₂²⁺-Ionen). Der Grund für das Auftreten des M^I-Zustand bei Hg ist die hohe Ionisationsenthalpie des Hg-Atoms als Folge der relativistischen Stabilisierung seines 6s-Atomorbitals. Daher resultiert eine starke Hg-Hg-Bindung, wenn sich zwei Hg⁺-Ionen ein Paar 6s-Elektronen teilen.^[3,38]

Nach Pascals *Traité de Chimie Minérale*^[40] könnte Hg₂Cl₂ bereits im 14. Jahrhundert bekannt gewesen sein. Die anderen Diquecksilberdihalogenide wurden später hergestellt, und ausführliche Syntheseverfahren für die vier Hg₂X₂-Verbindungen waren im 19. Jahrhundert vorhanden.^[40] Viele Jahre dachte man, dass die Hg₂²⁺-Spezies kaum Koordinationsverbindungen bilden würde, weil die Reaktion zwischen den Diquecksilber(I)-Salzen und Lewis-Basen häufig zu einer Disproportionierung führt, bei der metallisches Quecksilber und eine Quecksilber(II)-Verbindung entstehen. Dennoch konnte eine beträchtliche Zahl von Diquecksilber(I)-Komplexen in einkristalliner Form synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden.^[41] Metallorganische Derivate des Hg₂²⁺-Ions sind ungewöhnlich, obgleich bei dem salzartigen Komplex [Hg₂(C₆Me₆)₂](AlCl₄)₂ eine Wechselwirkung zwischen dem Dikation und dem elektronenreichen

aromatischen C₆Me₆-Ring nachgewiesen wurde.^[42] Bis vor kurzem waren keine σ-gebundenen Organoquecksilber(I)-Verbindungen des Typs Hg₂R₂ (R = Hydrocarbylgruppe) bekannt (siehe Abschnitt 2.3), außer einem molekularen σ-gebundenen Silylderivat **1**, das vor einigen Jahren nach Gleichung (1) hergestellt wurde.^[43]



Röntgenstrukturuntersuchungen ließen eine Hg-Hg-Bindungslänge von ca. 2.66 Å innerhalb einer Si-Hg-Hg-Si-Einheit erkennen (Abbildung 1). Zur weiteren Charakterisie-

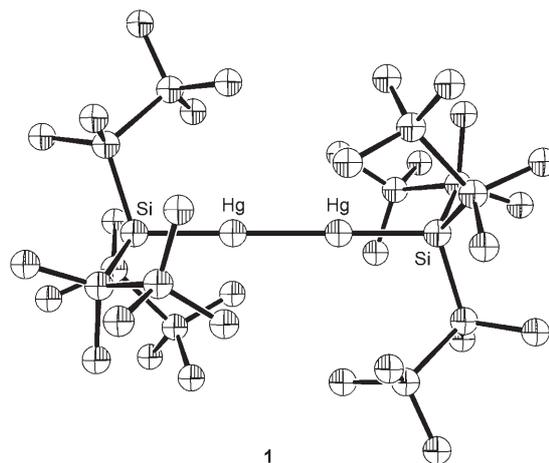


Abbildung 1. Molekülstruktur von Hg₂[Si(SiMe₂SiMe₃)₃]₂ (**1**) (Wasserstoffatome nicht gezeigt).

rung von **1** wurden spektroskopische Methoden verwendet. Die charakteristische rote Farbe entspricht dem Vorliegen dreier Banden im UV/Vis-Spektrum bei 334, 434 und 530 nm. Da Hg(SiR₃)₂-Verbindungen und das gemischte Hg[Si(SiMe₂SiMe₃)₃]tBu, das vermutlich als Zwischenstufe in der Synthese von **1** gemäß Gleichung (1) auftritt, zwei UV/Vis-Banden im Bereich 300–400 nm aufweisen, wurde die Adsorption bei 530 nm der Hg-Hg-Einheit zugeordnet. In gleicher Weise wurde eine stark entschirmte ¹⁹⁹Hg-NMR-Resonanz von **1** bei δ = 1142.3 ppm als charakteristisch für die [Hg-Hg]²⁺-Einheit eingeschätzt. Dies gründet sich darauf, dass das offenbar am stärksten entschirmte Signal eines Hg^{II}-Silylderivats – von Hg[Si(SiMe₃)₃]₂ – nur bei δ = 987 ppm liegt.^[43] Ein interessantes Tp^{Me2}-Derivat (Tp = Trispyrazolylborat) von Hg₂²⁺ wurde ebenfalls beschrieben, jedoch ohne Röntgenstrukturanalyse.^[44] Die Reaktion verschiedener HgX₂-Salze mit KTp^{Me2} liefert die Hg^{II}-Verbindungen [Hg(Tp^{Me2})₂] und [HgTp^{Me2}(X)], während die Behandlung von Hg₂(ClO₄)₂·4H₂O mit KTp^{Me2} zu [Hg₂(Tp^{Me2})₂] führt, das außerdem auch durch Zersetzung einiger der Hg^{II}-Derivate entstehen kann. Die ¹⁹⁹Hg-NMR-Resonanz der Hg^I-Verbindung war bezüglich konventioneller Hg^{II}-Derivate um 300–600 ppm entschirmt.^[44]

Die Existenz von M^I-Verbindungen der leichteren Elemente Zn und Cd wurde erst in der zweiten Hälfte des 20.

Jahrhunderts nachgewiesen. Die erste Cd_2^{2+} -Verbindung wurde durch Corbett und Mitarbeiter isoliert und charakterisiert.^[45] Beim Auflösen von metallischem Cd in geschmolzenen Cadmiumhalogeniden entstehen dunkelrote Schmelzen, von denen man annimmt, dass sie durch Halogenidbrücken verknüpfte Cd^{I} - und Cd^{II} -Spezies enthalten. Die Zugabe des stark aciden AlCl_3 zu solchen Schmelzen führte zu stabilen Cd^{I} -Verbindungen. Phasenuntersuchungen an $\text{Cd}/\text{CdCl}_2/2\text{AlCl}_3$ -Schmelzen offenbarten die Bildung von $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ (**2**), das isoliert und analysiert werden konnte. Die dimere Struktur dieser Verbindung wurde auf der Grundlage seines diamagnetischen Verhaltens vorgeschlagen. Die Trennung von der Cd^{II} -Verbindung $\text{Cd}(\text{AlCl}_4)_2$ gelang, indem man in Benzol am Rückfluss erhitzte, woraufhin das zweikernige $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ in Form flacher Tafeln oder Blätter anfiel, die aus der Mischung handverlesen wurden. Wie sich zeigte, unterliegt die Cd^{I} -Verbindung **2** nicht nur einer Disproportionierung in den üblichen basischen Lösungsmitteln wie H_2O und NH_3 , sondern auch in Xylol, Acetonitril und Tetrahydrofuran. Nachfolgende Raman-,^[45d] UV/Vis-^[45f] und elektrochemische^[45e] Untersuchungen lieferten weitere Informationen, und rund zwanzig Jahre später gelang die endgültige Strukturaufklärung von **2**.^[46a,b] Die Struktur von **2** besteht aus Cd_2^{2+} -Kationen und annähernd tetraedrischen, isolierten AlCl_4^- -Anionen. Das $[\text{Cd}-\text{Cd}]^{2+}$ -Ion hat mit einer Bindungslänge von 2.576(1) Å eine längere Bindung als die Hg-Hg-Einheit in den Dihalogeniden Hg_2X_2 (2.49–2.54 Å).^[46c]

Die erste Molekülverbindung mit einer Cd-Cd-Bindung, $[\text{Cd}_2(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ (**3**), wurde 1993 durch Reger und Mason durch die Reduktion von CdCl_2 mit LiBHET_3 in Gegenwart von $\text{TiTp}^{\text{Me}_2}$ hergestellt.^[47] Die Kristallstruktur ließ sich nicht bestimmen, durch Massenspektrometrie und Beobachtung einer extrem großen ^{111}Cd - ^{113}Cd -Kopplungskonstanten von 20646 Hz (charakteristisch für eine Einfachbindung) konnte das Molekül aber eindeutig identifiziert werden. Die Erweiterung dieser Synthesemethode auf Zink-Zink-Verbindungen wurde damals für realisierbar gehalten,^[47] bis heute aber fehlt $[\text{Zn}_2(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ in der homologen Reihe von $[\text{M}_2(\text{Tp}^{\text{Me}_2})_2]$ -Komplexen.

1963 beschrieb Kerridge die Bildung von Zn_2X_2 durch Reaktion von Zn mit den Halogeniden ZnX_2 im gasförmigen Zustand.^[48a] Er stellte fest, dass die Flüchtigkeit des metallischen Zinks zwischen 285 und 350 °C in Gegenwart von ZnX_2 -Dampf höher ist als im Vakuum und erhielt Hinweise, die für die Bildung der molekularen Spezies $(\text{ZnX})_2$ sprachen, die bei Abkühlung auf Raumtemperatur disproportioniert. In weiteren Studien^[48b] wurde die Löslichkeit von Zn in geschmolzenem ZnCl_2 im Temperaturbereich zwischen 500 und 700 °C untersucht, wobei durch schnelles Einfrieren der gesättigten Schmelzen ein gelbes Glas erhalten wurde, das eine reduzierte Zinkspezies enthielt. Beim Erwärmen auf rund 80 °C löste sich das gelbe Glas in gesättigter wässriger Zinkchlorid-Lösung und ergab eine stabile grüngelbe Lösung. In reinem Wasser entstand dagegen eine farblose Lösung, die rasch Zinkpartikel abschied. Das gelbe Glas war gleichermaßen in wasserfreiem Methanol, Aceton und Ethylacetat löslich, allerdings trat hier eine schnelle Ausfällung von Zink auf. Sämtliche Befunde sind in Einklang mit der Bildung von Zn_2Cl_2 , hinzu kommt der diamagnetische Charakter des gel-

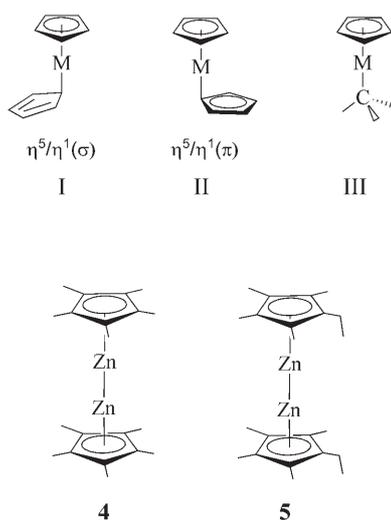
ben Glases und die Beobachtung einer Raman-Streuung von Etherlösungen bei $175 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Etwa vierzig Jahre später fand man, dass die Bestrahlung mit einer Mikrowellenentladungslampe eine effektive Methode bietet, um Zink- und Cadmiumatome für eine Umsetzung mit H_2 zu aktivieren. In einer festen Argonmatrix wurden so verschiedene Zinkhydride erhalten, darunter das lineare Dizinkdihydrid Zn_2H_2 ,^[49a] das vermutlich durch Dimerisierung des Monohydrid ZnH gebildet wird. Das deutere Homologe wurde ebenfalls gewonnen. Beide Spezies wurden mithilfe der IR-Spektroskopie untersucht und auf MP2-Niveau berechnet. Zn_2H_2 entsteht ebenfalls, wenn laserabgetragene Zinkatome mit molekularem Wasserstoff bei 4.5 K reagieren.^[49b]

Zinkcluster vom Typ Zn_x^{2+} ($x \geq 2$) können innerhalb der Kavitäten eines Zn-ausgetauschten Zeolith Y stabilisiert werden. Letzterer wird präpariert, indem man Zinkmetall-dampf bei 120 °C durch ein zylindrisches Bett von wasserfreiem Zeolith HY leitet. Die genaue Zusammensetzung des Polyzinkkations konnte nicht bestimmt werden, Zn_2^{2+} wurde aber als die wahrscheinlichste Spezies angesehen.^[50] Ein weiterer wichtiger Fortschritt stammt von Seff und Mitarbeitern, die durch Einkristallröntgenbeugung die Produkte der Reaktion von Zinkdampf mit vollständig dehydratisiertem und vollständig Ti^+ -ausgetauschtem Zeolith X bei 450 und 500 °C untersuchten. Demnach bilden sich bei der ersten Temperatur einatomige Zn^+ -Ionen durch Reduktion von Ti^+ -Ionen durch $\text{Zn}(\text{g})$.^[51] Ein weiterer Befund, der auf der Existenz von Mikroporen mit Oxidationszentren in Zeolithen und Al_2O_3 -Phosphaten gründet, ist die Bildung von Zn^+ durch Reaktion von $\text{Zn}(\text{g})$ mit H^+ des Brønsted-sauren Zentrums eines SiO_2 - Al_2O_3 -Phosphats mit charakteristischer Chabazit-Struktur (SAPO-CHA).^[52] Hierbei werden während der chemischen Gasphasenreaktion sämtliche Protonen der ursprünglichen SAPO-CHA-Struktur durch die erzeugten Zn^+ -Ionen ersetzt, deren Vorhandensein durch ESR-Spektroskopie und anhand der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität eindeutig nachzuweisen war.^[52]

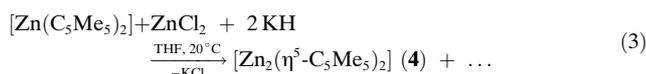
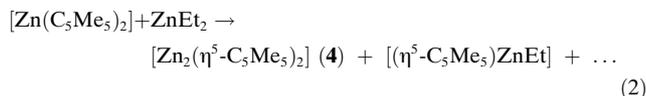
2.2. Die Dizinkocene $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ und $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$

Wie an anderer Stelle im Detail dargelegt ist,^[53] knüpfte die Chemie der Cyclopentadienyl-Zinkkomplexe, die unerwartet in der Synthese von **4** gipfelte, an früheren Arbeiten über Beryllocene (BeCp_2) an.^[54] Unsere Absicht war die strukturelle Charakterisierung eines Zinkocens mit einer starren, bei binären Metallocenen unbekanntem $\eta^5, \eta^1(\sigma)$ -Struktur (**I**) als Alternative zur „versetzten“ $\eta^5, \eta^1(\pi)$ -Sandwichgeometrie (**II**), wie sie die Mehrzahl der heute bekannten Beryllocene und Zinkocene aufweist. Die offensichtliche Ähnlichkeit zwischen den Strukturen **I** und **III** – letztere wird von Alkyl- oder (allgemeiner) Hydrocarbylderivaten einiger $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zn}\}$ -Spezies eingenommen – legte eine Komproportionierungsreaktion zwischen $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ und verschiedenen Organozinkverbindungen ZnR_2 nahe. Während die Reaktionen der Zn^{II} -Reagentien mit $\text{R} = \text{Me}$, $i\text{Pr}$ und C_6H_2 -2,4,6- Me_3 nur die erwarteten Halbsandwichprodukte $[\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{R}]$ ergaben,^[14b,55] zeigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der



Umsetzungen von $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ mit ZnEt_2 oder $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ überraschenderweise ein Singulett bei $\delta = 2.02$ ppm, das den C_5Me_5 -Protonen eines unbekanntes Komplexes zuzuordnen war. Einkristalle des neuen Komplexes wurden durch Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse untersucht, die die besondere Dimetallozenstruktur **4** ergaben.

Die Synthese von **4** aus $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ und ZnEt_2 [Gl. (2)] ergab bessere Ergebnisse, wenn die Reaktion in Et_2O bei -40°C ausgeführt wurde. Die Zugabe von 1,4-Cyclohexadien und des freien Radikals TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy) hinderte die Bildung von **4**, was auf die Beteiligung von Radikalen am Bildungsmechanismus des Dimetallozens hinweist.^[14b] In anderen Ansätzen wurde das Dizinkocen **4** durch die Reduktion von $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ mit KH und aus Mischungen von $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$, KH und ZnCl_2 erzeugt [Gl. (3)].



Der Syntheseweg in Gleichung (3) ist ein praktisches und unkompliziertes Verfahren, das das Produkt **4** in Mengen von 1 g oder darüber liefert. Eine Anwendung dieses Verfahrens zur Synthese der analogen C_5H_5 -Spezies misslang – die Einwirkung von NaH oder KH auf äquimolare Mischungen von $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ und ZnCl_2 ergab stattdessen die M^+ -Salze der Zinkate $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^-$ und $[\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^-$.^[56] Auch die Dizinkocene der substituierten Cyclopentadienyle $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{tBu}$ und $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$ ließen sich nicht isolieren. Dagegen wurde ein zweites Dizinkocen, $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$ (**5**), erhalten, wenn eine Mischung aus $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$ und ZnCl_2 mit KH reduziert wurde. Verbindung **5** zeigt eine beträchtlich geringere thermische Stabilität als **4**.

Die Struktureigenschaften von **4** und **5**, vor allem ihre Formulierung als formale Zn^1 -Derivate mit $[\text{Zn-Zn}]^{2+}$ -Einheit, wurden durch verschiedene experimentelle Methoden

und Untersuchungen der chemischen Reaktivität bestätigt.^[14] Abbildung 2 zeigt ORTEP-Darstellungen der Moleküle **4** und **5**. Die beiden Cyclopentadienylringe sind jeweils parallel

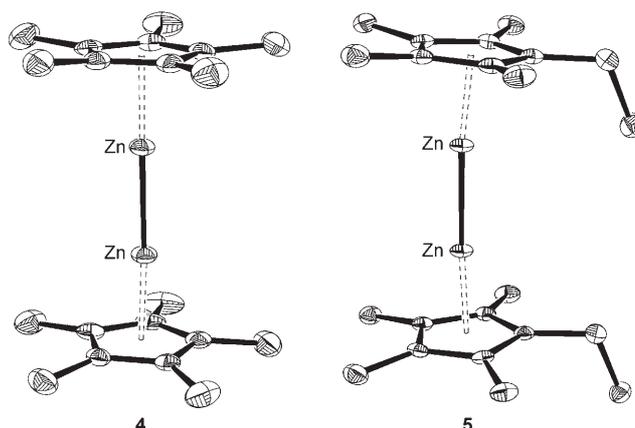
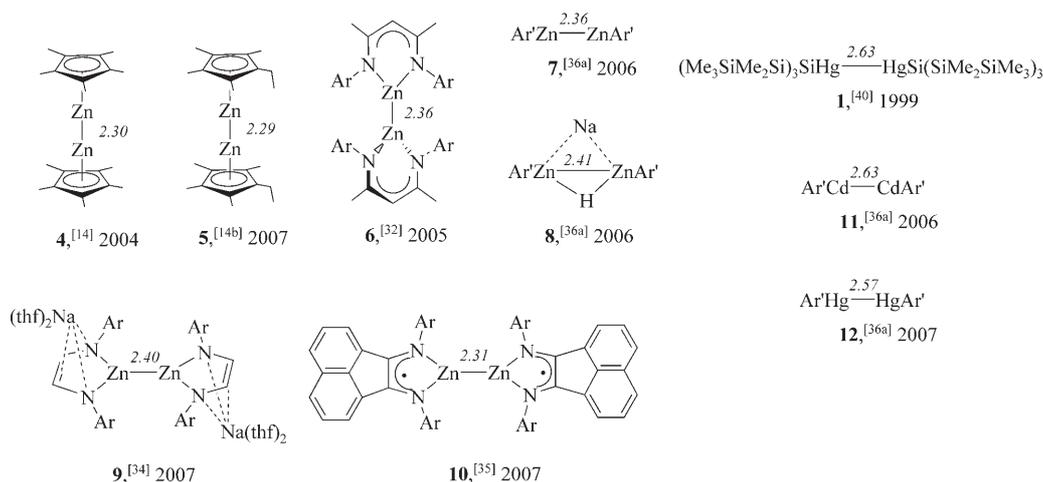


Abbildung 2. ORTEP-Darstellungen der Dizinkocene $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ (**4**) und $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$ (**5**) (Wasserstoffatome nicht gezeigt).

in einem Abstand von ca. 6.4 \AA angeordnet, wodurch sie eine ekliptische Geometrie ohne sterische Wechselwirkungen zwischen den Me- oder Et-Substituenten einnehmen können. Die beiden Cp' -Ringe ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_5$ oder $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) schließen zwei direkt miteinander verbundenen Zn-Atome in einer zuvor unbekanntes sandwichartigen Dimetallozenstruktur ein. Die $\text{Zn-C}_{\text{Ring}}$ -Abstände liegen zwischen 2.27 und 2.30 \AA und die $\text{Zn-Cp}'_{\text{Centroid}}$ -Abstände bei 2.04 \AA (Daten für **4**). Besonders auffallend sind die kleinen Zn-Zn-Abstände von ca. 2.30 \AA (Daten für **4** und **5**), die damit zu den kleinsten Zn-Zn-Abständen gehören, die bei Zn-Zn-Verbindungen bekannt sind. Beispielsweise wurden bei den Hydrid-verbrückten zweikernigen Zinkverbindungen $[\{\text{ZnL}\}_2(\mu\text{-H})_2]$ ^[36a,57,58] Zn-Zn-Abstände zwischen 2.40 und 2.45 \AA gefunden.

Hochauflösende Massenspektren von **4** sprechen eindeutig für die vorgeschlagene Formulierung und schließen eine ebenfalls denkbare, verbrückte Hydridstruktur $[\{\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-H})_2\}]$ aus.^[14b] Trotz der komplizierten Form der Molekülionenumhüllenden (M^+ ca. $400 m/e$), bedingt durch das Vorhandensein mehrerer Zn-Isotope, stimmen die Massen der Isotopenpeaks präzise mit den Werten überein, die für die dimeren Moleküle von **4** mit unterschiedlichen Zinkisotopen berechnet wurden. Das künstlich angereicherte ^{68}Zn **4** ergibt tatsächlich ein einfaches Molekülion M^+ bei 406 amu , dessen genaue Masse derjenigen von $^{68}\text{Zn}_2^{12}\text{C}_{20}^{1}\text{H}_{30}$ entspricht. Die Untersuchungen zeigten ferner, dass sich die $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ -Moleküle in der Gasphase zu $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ und Zn umlagern.

Ergebnisse von schwingungs- (IR, Raman) und NMR-spektroskopischen Messungen (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) sind ebenfalls in Einklang mit der Dimetallozen-Struktur **4** und liefern keine Anzeichen für die Gegenwart von Zink-gebundenen Wasserstoffatomen. Auch ein Vergleich der Reaktionsweise von $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ mit der des einkernigen Zinkocens $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ in Umsetzungen mit H_2O , $t\text{BuOH}$ oder CNXyl stützt eindeutig die Formulierung von **4** als ein Derivat der



Schema 1. Röntgenkristallographisch charakterisierte Metall-Metall-Komplexe von Zn, Cd und Hg. Angegeben sind die betreffenden Literaturstellen, das Jahr der erstmaligen Veröffentlichung und die M-M-Bindungslängen in Å. Ar und Ar' stehen für $C_6H_3-2,6-iPr_2$ bzw. $C_6H_3-2,6-(C_6H_3-2,6-iPr_2)_2$.

zweikernigen $[Zn-Zn]^{2+}$ -Zentraleinheit. In allen Fällen löst die Lewis-Base die Disproportionierung von **4** zu metallischem Zink und einer Zn^{II} -Verbindung aus, was mit der Reaktionsweise des Zn^{II} -Metalloccens $[Zn(C_5Me_5)_2]$ identisch ist.

2.3. Neue Metall-Metall-Komplexe von Zn, Cd und Hg

Berücksichtigt man den Stand des Gebiets vor der Entdeckung von $[Zn_2(\eta^5-C_5Me_5)_2]$ im Jahr 2004, so ist es in der Tat erstaunlich, wie sehr die Zahl der Molekülverbindungen von Zn, Cd und Hg in nur wenigen Jahren angestiegen ist. Eine der bemerkenswertesten Entwicklungen ist die Synthese einer homologen Reihe der Komplexe $M_2Ar'_2$ ($M = Zn, Cd, Hg$) durch Power und Mitarbeiter.^[36a] Schema 1 zeigt Molekülverbindungen, die die M_2^{2+} -Einheit enthalten und deren Struktur röntgenkristallographisch charakterisiert wurde. Nicht aufgenommen ist $Cd_2(AlCl_4)_2$, dessen salzartige Struktur aus Cd_2^{2+} -Kationen besteht, die durch $AlCl_4^-$ -Ionen stabilisiert werden. Wie aus Schema 1 hervorgeht, kennt man bereits sieben Zn-Zn-Komplexe (**4–10**), die röntgenkristallographisch charakterisiert sind. Die Zn-Zn-Bindungslängen in diesen Komplexen bewegen sich in einem relativ schmalen Bereich von 2.30 bis 2.41 Å. Zum Vergleich betragen die Zn-Zn-Abstände in den bekannten $[Zn_2X_2(\mu-H)_2]$ -Komplexen ($X = HC(CMe)Ar$)^[58] ($Ar = C_6H_3-2,6-Me_2$) und $C_6H_3-2,6-(C_6H_3-2,6-iPr_2)_2$ ^[36a]) ca. 2.45 Å.

Kurz nach der Veröffentlichung von **4** beschrieben Robinson et al. den Zn-Zn-Komplex **6** (Schema 1), der einen β -Diketiminatoliganden enthält, der schon mehrfach zur Stabilisierung von Metall-Metall-Bindungen genutzt wurde.^[32] Röntgenstrukturanalysen bestätigten den dimeren Charakter von **6**. Obwohl das Zinkatom in **6** eine geringere effektive Koordinationszahl hat als in **4**, ist die Zn-Zn-Bindung in **6** länger (2.3586(7) Å). Interessanterweise ordnen sich die beiden β -Diketiminatoliganden in **6** in fast orthogonaler Weise an und bieten so der $[Zn-Zn]^{2+}$ -Einheit eine optimale

sterische Abschirmung. Dies könnte die hohe thermische Stabilität von **6** (Schmp. 190°C, Zers.) und seine etwas geringere Reaktivität gegenüber Sauerstoff und Wasser im Vergleich zu den Pyrophoren **4** und **5** erklären.

Power und Mitarbeiter^[36] beschrieben die Zn-Zn-Komplexe **7** und **8**, in denen die Zn_2^{2+} -Einheit durch die sperrige Terphenylgruppe ($Ar' = C_6H_3-2,6-(C_6H_3-2,6-iPr_2)_2$) stabilisiert ist. Die Verbindung **8** weist zudem eine ungewöhnliche Hydrid- und Na^+ -verbrückte Struktur auf. In der gleichen Arbeit wurden außerdem die zu **7** analogen Cd- und Hg-Komplexe erhalten: $Cd_2Ar'_2$ (**11**) und $Hg_2Ar'_2$ (**12**).^[36] Die Zinkkomplexe **7** und **8** wurden aus $Zn(Ar)I$ durch Umsetzung mit Na oder NaH erzeugt (zusammen mit dem Bishydrid $(ZnAr)_2(\mu-H)_2$). Die Zn-Zn-Bindung im homoleptischen $Zn_2Ar'_2$ (**7**) hat praktisch die gleiche Länge wie in Robinsons Komplex **6** und ist damit etwa 0.05 Å länger als in den Dizinkocenen **4** und **5**. Beim ungewöhnlichen Hydrid **8**, das eine neue Art von Zn-Zn-Bindung aufweist, ist der Zn-Zn-Abstand um weitere 0.05 Å größer und beträgt ca. 2.41 Å. Die beiden Ar' -Liganden in **7** sind nahezu orthogonal angeordnet, sodass sie die Zn-Zn-Bindung mit einer wirkungsvollen sterischen Abschirmung versehen. Der Komplex **7** ist thermisch recht stabil und zerfällt erst bei 360°C. Der Natrium- und Hydrid-verbrückte Komplex **8** weist die gleiche Zn-Zn-Bindungslänge wie **7** auf, beide Strukturen unterscheiden sich aber dahingehend, dass die Arylringe in **8** fast coplanar sind. Die Koordination des Na^+ -Ions wird durch starke η^6 -Wechselwirkungen mit den flankierenden Arylringen der Terphenylgruppe ermöglicht.

Das homoleptische Dicadmiumdiaryl $Cd_2Ar'_2$ (**11**) war nach $[Cd_2(Tp^{Me_2})_2]$ ^[47] die zweite Molekülverbindung mit einer Cd-Cd-Bindung, die überhaupt beschrieben wurde, und die erste, die röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnte (Abbildung 3, oben). Der Cd-Komplex $Cd_2(AlCl_4)_2$ ^[46a,b] hat wie bereits erwähnt eine polymere Struktur bestehend aus Cd_2^{2+} -Kationen, die durch $AlCl_4^-$ -Ionen stabilisiert sind. Während die Umsetzung der $Cd(Ar)I$ -Vorstufe

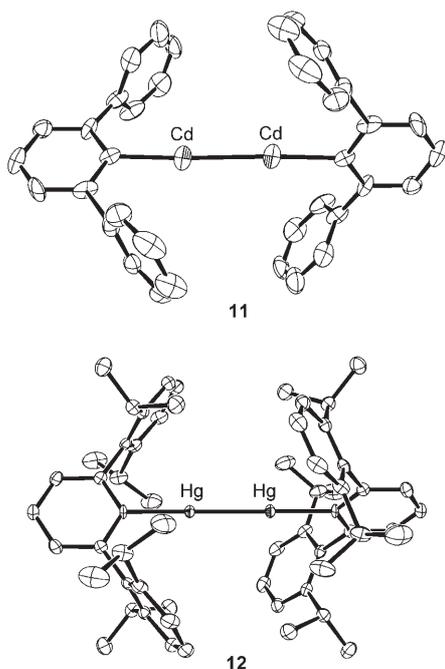
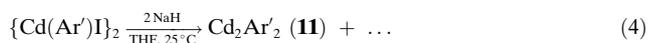


Abbildung 3. Molekülstrukturen von $\text{Cd}_2\text{Ar}'_2$ (**11**) (oben; *iPr*-Gruppen und Wasserstoffatome nicht gezeigt) und $\text{Hg}_2\text{Ar}'_2$ (**12**) (unten; Wasserstoffatome nicht gezeigt). Ar' steht für $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2$.

mit Na und Na/Naphthalin zu einer Überreduktion zum Cd-Metall führt, ermöglicht die Behandlung mit 2 Äquivalenten NaH die Isolierung von **11** gemäß Gleichung (4).



Die räumliche Verteilung der Terphenylliganden in **11** ist ähnlich wie im analogen Dizinkkomplex **7**, und die Cd-Cd-Bindung von 2.6257(5) Å ist nur geringfügig länger als in $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ (ca. 2.58 Å).^[46a,b] Es wurde beobachtet, dass bei der Synthese von **11** das Bishydrid $\{\text{CdAr}'(\mu\text{-H})_2\}$ anfällt. Dieser Komplex ist thermisch recht instabil und zerfällt bei Raumtemperatur in wenigen Stunden zu **11**, was den Schluss zulässt, dass die Umsetzung von $\{\text{CdAr}'(\mu\text{-I})_2\}$ mit NaH [Gl. (4)] unter anfänglicher Bildung des $\{\text{Cd}_2(\mu\text{-H})_2\}$ -Hydrids verläuft, das dann unter Bildung von **11** und Diwasserstoff zerfällt.^[36a]

In der gleichen Studie^[36a] beschrieben Power und Mitarbeiter die Bildung und Strukturaufklärung des analogen Di-quecksilberkomplexes $\text{Hg}_2\text{Ar}'_2$ (**12**) (Abbildung 3, unten) und komplettierten damit die Reihe der homologen $\text{M}_2\text{Ar}'_2$ -Komplexe der Gruppe 12. Verbindung **12** war nicht durch direkte Arylierung von Hg_2I_2 zugänglich, da unter diesen Bedingungen eine Disproportionierung zu Hg^0 und Hg^{II} auftrat. Stattdessen lieferte die Reduktion von $\text{Hg}(\text{Ar}')\text{I}$ mit KC_8 die gewünschte Verbindung, wenn auch in geringen Ausbeuten (< 20%). Auch in **12** sind die Terphenylgruppen nahezu orthogonal angeordnet, sodass die Struktur den leichteren Homologen **7** (Zn) und **11** (Cd) ähnelt. Ein Vergleich der Hg-Hg- und Hg-X-Bindungslängen in **12** mit den entsprechenden Werten des Silylderivats **1** bestätigt die vorzusehenden Abweichungen, die sich aus den Polaritäts-

unterschieden zwischen den Hg-C- und Hg-Si-Bindungen ergeben. Demnach sind sowohl die Hg-C- als auch die Hg-Hg-Bindungen in **12** (ca. 2.10 Å) beträchtlich kürzer als die entsprechenden Bindungen in **1** (Hg-Si: 2.485(2), Hg-Hg: 2.6569(8) Å). Interessanter ist ein direkter Vergleich der Bindungslängen in den $\text{M}_2\text{Ar}'_2$ -Komplexen **7** (2.36 Å, Zn), **11** (2.63 Å, Cd) und **12** (2.57 Å, Hg). Die abnehmende Bindungslänge beim Übergang vom Cd-Cd- zum Hg-Hg-Komplex spiegelt den kleineren Atomradius von Hg wider, wie er durch theoretische Überlegungen unter Einbeziehung relativistischer Effekte vorausgesagt wird.^[59] Eine ähnliche Kontraktion wurde bei Komplexen von Cu, Ag und Au experimentell nachgewiesen, infolgedessen für zweifach koordinierte M^{I} -Komplexe Radien von 1.13 (Cu), 1.33 (Ag) und 1.25 Å (Au) angenommen werden sollten.^[60] Qualitativ ist dieser Trend mit dem Konzept der Lanthanoidenkontraktion zu erklären, die auf die hohe effektive Kernladung der Atome der dritten Übergangsreihe mit Elektronenkonfiguration $4s^2p^6d^{10}f^45s^2p^6d^96s^2$ zurückzuführen ist. Ursächlich hierfür sind wiederum die stark gerichteten Eigenschaften der f-Elektronen und die infolgedessen schlechtere Abschirmung der Kernladung. Der ebenfalls stark gerichtete Charakter von d-Elektronen trägt zu diesem Effekt bei und erlangt eine besondere Bedeutung bei den späten Übergangselementen Platin und Gold sowie ferner beim schwersten Element der Gruppe 12, Quecksilber.^[60]

Die beiden Zn-Zn-Komplexe **9** und **10** (Schema 1) wurden ebenfalls vor kurzem synthetisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert. Die erfolgreiche Isolierung dieser, ebenso wie der oben diskutierten Komplexe, ist größtenteils einer sorgfältigen Auswahl der Coliganden zu verdanken. Nach Reduktion von $[\text{ZnCl}_2(\text{L})]$ mit Na-Metall wurden orangefarbene Kristalle des zentrosymmetrischen Dimers $[\text{Zn}_2\text{L}_2[\text{Na}(\text{thf})_2]_2]$ erhalten, das den nun doppelt reduzierten α -Diiminliganden enthält.^[34] Abweichend zu den orthogonalen Ligandenverteilungen in **6** und **7** sind die beiden C_2N_2 -Ebenen in **9** parallel mit einem vertikalen Abstand von ca. 1.28 Å angeordnet. Die beiden $[\text{Na}(\text{thf})_2]^+$ -Einheiten befinden sich ober- und unterhalb der fünfgliedrigen ZnN_2C_2 -Metallacyklen. Die Koordination der Na^+ -Ionen wird durch κ^4 -Wechselwirkung zu den N-C=C-N-Einheiten vervollständigt und sorgt für eine zusätzliche sterische Abschirmung der Zn-Zn-Bindung, die eine Länge von ca. 2.40 Å hat.

Der Komplex **10** ist das erste Beispiel eines Zn-Zn-Komplexes, der durch die radikal-anionischen Liganden $[\text{Zn}_2(\text{dpp-bian})_2]$ stabilisiert ist (dpp-bian ist das Radikal-anion von 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthol).^[35] Das Produkt **10** kann durch Reduktion des $[\{\text{Zn}(\text{dpp-bian})(\mu\text{-I})\}_2]$ -Dimers mit Kalium gewonnen werden, eine zweckmäßigere Synthese beruht aber auf der Reaktion von ZnCl_2 mit dem in situ erzeugten Natriumsalz des dpp-bian-Dianions. Mit dieser Methode konnte **10** in Mengen von mehreren Gramm in Form tieferer, fast schwarzer Kristalle hergestellt werden, die unter Inertatmosphäre bis 300 °C stabil sind. Die Zn-Zn-Bindungslänge beträgt ca. 2.33 Å. Der Diradikalcharakter des Komplexes wurde durch ESR-Spektroskopie bestätigt.

3. Theoretische Studien

3.1. Einfache M_2 -, M_2H_2 - und M_2X_2 -Verbindungen

Die einfachste Spezies der Gruppe 12, die eine Metall-Metall-Wechselwirkung aufweist, ist das zweiatomige M_2 -Dimer ($M = \text{Zn, Cd, Hg}$). Verschiedene Eigenschaften dieser homonuklearen Dimere wurden schon 1986 durch Morse in einem Übersichtartikel diskutiert, der sich in erster Linie Clustern von Übergangsmetallatomen widmete und auch einige $M-M'$ -Dimere der Gruppe 12 berücksichtigte.^[61] Das Zn_2 -Dimer ist durch DFT-Methoden auf unterschiedlichen Berechnungsniveaus untersucht worden, zusammen mit anderen homonuklearen 3d-Metall-Dimeren.^[62] Zn_2 ist durch einen $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand und einen großen Zn-Zn-Abstand charakterisiert. In lokalisierten Molekülorbitalen (MOs) sind sämtliche bindenden und antibindenden Orbitale, die sich von 3d- und 4s-Atomorbitalen ableiten, mit keinerlei chemischer Bindung (Bindungsordnung null) und nur geringer Bindungsenergie besetzt.^[62b] Die berechneten Bindungsenergien stimmen gut mit den spektroskopisch bestimmten Werten überein.^[63]

Die spektroskopischen und thermochemischen Parameter der M_2 -Triade Zn, Cd, Hg wurden kürzlich berechnet, um die Leistungsfähigkeit eines Basissatzes mit hohem Berechnungsniveau zu verifizieren.^[64] Die Zn_2 -Spezies verfügt über ein diffuses $5s4p + 5s4p$ -Orbital, das ein Elektron aufnehmen könnte, allerdings ist das resultierende Zn_2^- -Ion nicht dissoziationsstabil. Demgegenüber führt die Entfernung eines Elektrons aus Zn_2 zur Bildung einer einfach besetzten $4s + 4s$ -Bindung im Zn_2^+ -Kation ($^2\Sigma_u^+$ -Grundzustand).^[62b] Das Vorliegen dieser bindenden Wechselwirkung ist in Einklang mit einer kürzeren berechneten Zn-Zn-Bindung im Zn_2^+ (2.60 Å) und einer höheren Dissoziationsenergie, die gegenüber dem experimentellen Wert etwas zu hoch angesetzt ist.^[62b] Die Existenz des Zn_2^+ -Kations in Form eines Furan-Addukts scheint durch hochauflösende Massenspektren gesichert zu sein.^[65] Die Abspaltung eines zweiten Elektrons erzeugt die Zn_2^{2+} -Spezies, deren elektronische Struktur unlängst durch DFT-Rechnungen untersucht wurde,^[23] die eine Bindungslänge von 2.46 Å ergaben.

Eine zweite einfache Spezies, die mit theoretischen Methoden analysiert wurde, ist die Verbindung Zn_2H_2 . Entsprechend der obigen Argumente sollte Zn_2H_2 aufgrund des formalen Vorliegens eines Zn_2^{2+} -Dikations eine Zn-Zn-Einfachbindung aufweisen. Andrews und Mitarbeiter führten Berechnungen auf unterschiedlichen Theorieniveaus aus, um die im Matrix-IR-Spektrum beobachteten Banden zu erklären.^[49] Das lineare $HZnZnH$ ist um $6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die rhombische D_{2h} -Ringstruktur, und seine Bildung aus dem Monohydrid ZnH ist exotherm ($59.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[49a] Das analoge $HCdCdH$ wurde ebenfalls nachgewiesen, und DFT-Rechnungen ergaben erneut ein lineares Molekül mit einer Cd-Cd-Bindung von 2.715 Å. Das berechnete IR-Spektrum stimmt mit den beobachteten Absorptionen überein.^[49b] Zuvor hatten Kaupp et al. eine vergleichende Ab-initio-Studie zu M_2H_2 - und M_2X_2 -Molekülen ($M = \text{Zn, Cd, Hg}$; $X = \text{F, Cl}$) durchgeführt, um nach der Ursache der Stabilität des Hg_2^{2+} -Ions zu suchen.^[66] Die auf unterschiedlichen Theorieniveaus

berechneten M-M-Bindungsenergien betragen in sämtlichen Fällen um die 60 kcal mol^{-1} (beim Dihydrid wurde für Hg ein etwas höherer Wert als für Zn und Cd erhalten). Allerdings sind die Disproportionierungsenergien ein realistischeres Maß für die Stabilität von M_2H_2 als die Dissoziationsenergien für den Zerfall in MH-Einheiten. Basierend auf der Disproportionierungsenergie für die Bildung von MH_2 und M ist die Reihenfolge der Stabilität: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg}$ (in der Gasphase).^[66] Zudem fanden Kaupp et al., dass die Hg_2X_2 -Verbindungen ($X = \text{F, Cl}$) gegen Disproportionierung wesentlich weniger stabil sind als die homologen Cd- und insbesondere Zn-Spezies.

Mithin boten die Gasphasen-Disproportionierungsenergien keine Erklärung für die beobachtete Stabilität der Hg_2^{2+} -Spezies in kondensierter Phase. Ausschlaggebend scheinen vielmehr die Aggregations- und Solvatationseffekte in der kondensierten Phase zu sein, zusammen mit relativistischen Effekten. Schwarz und Mitarbeiter bekräftigten diese Argumente anhand relativistischer DFT-Rechnungen für MX , MX_2 und M_2X_2 im festen Zustand ($M = \text{Zn, Cd, Hg}$; $X = \text{F, Cl, Br, I}$).^[67] Alle M_2X_2 -Moleküle, speziell Zn_2X_2 , sind den Rechnungen zufolge gegen Disproportionierung in der Gasphase stabil, jedoch wird beim Kondensieren des Metalls das Gleichgewicht in Richtung MX_2 verschoben, insbesondere bei Zn und Cd. Diese Studie knüpfte an eine frühere Untersuchung der gleichen Arbeitsgruppe an, die sich speziell mit Quecksilberverbindungen Hg_2X_2 ($X = \text{H, F, Cl, CH}_3, \text{CF}_3$) beschäftigte.^[68]

3.2. Dizinkocene $[Zn_2(\eta^5-C_5R_5)_2]$ und verwandte Verbindungen

Aus den obigen Überlegungen ist zu schließen, dass der Nachweis stabiler Zn^+ -Spezies eine schwierige Aufgabe scheint. Wie bereits erwähnt, liegen Beweise für die Bildung von Zn_2^{2+} -Ionen in $ZnCl_2/Zn$ -Gläsern bei hohen Temperaturen^[48] und in Zeolith-Matrix vor.^[50,51] Ferner wurde kürzlich die Bildung von einkernigem paramagnetischem Zn^+ in einem kristallinen mikroporösen $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phosphat beschrieben.^[52] Zn^+ -Ionen wurden auch in den Hohlräumen eines Zeoliths postuliert, nach erneuter Auswertung zuvor veröffentlichter Ergebnisse.^[51b] Die jedenfalls erste stabile Verbindung mit einer Zn-Zn-Bindung war $[Zn_2(\eta^5-C_5Me_5)_2]$,^[14a] und die Synthese dieser Spezies zog eine Reihe von Folgestudien nach sich.

Die ersten theoretischen Studien über $[Zn_2(\eta^5-C_5Me_5)_2]$ und die Modellverbindung $[Zn_2(\eta^5-C_5H_5)_2]$ wurden zeitgleich von unserer Arbeitsgruppe^[16] und von Xie, Schaefer und King veröffentlicht.^[17] Letztere untersuchten zwei mögliche Konformationen (coaxial oder senkrecht) der Dimetallexen ($M = \text{Zn, Ni, Cu}$) in Dimetalloenen. Es folgten ein gutes Dutzend weiterer Beiträge, die wir hier zusammenfassen. Übereinstimmend wird gefunden, dass ohne Symmetrievorgabe die Cyclopentadienyllringe parallel oder praktisch parallel sind und der Winkel zwischen den beiden Zinkatomen und dem Cyclopentadienyl-Zentroid annähernd 180° beträgt. Mehrere Symmetrien wurden analysiert (D_{5h} , D_{5d}), und sie sind im Wesentlichen energetisch gleich. Die Zn-Zn-Bindungslänge der optimierten $[Zn_2(\eta^5-C_5R_5)_2]$ -Moleküle ist in

guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten (2.28–2.35 Å).

Gemäß dem klassischen MO-Diagramm eines Hauptgruppenmetallocens mit Halbsandwichstruktur^[69] bestehen die Grenzorbitale einer neutralen $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zn}\}$ -Gruppe aus einem einfach besetzten HOMO, das aus der antibindenden Kombination des a_1 -Orbitals (π , C_5Me_5) mit den s - und p_z -Metallorbitalen hervorgeht, und einem Paar entarteter Orbitale, die aus einer Kombination von e_1 (π , C_5Me_5) mit den $p_{x,y}$ -Metallorbitalen hervorgehen. Qualitativ gesehen resultiert die Zn-Zn-Bindung damit aus der Wechselwirkung der einfach besetzten HOMOs der beiden $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zn}\}$ -Fragmente. Die qualitativen Überlegungen werden durch Berechnungen mehrerer Arbeitsgruppen bestätigt, die analoge Ergebnisse erhielten. Die Grenzorbitale sind vier quasi-entartete besetzte Orbitale (HOMO bis HOMO–3), die durch Kombinationen (in Phase und phasenverschoben) der entarteten e_1 -Orbitale von C_5Me_5 mit einem sehr geringen Beitrag der p -Orbitale der Zn-Atome entstehen. Das HOMO–4 (Abbildung 4) entspricht der Zn-Zn-Wechselwirkung,

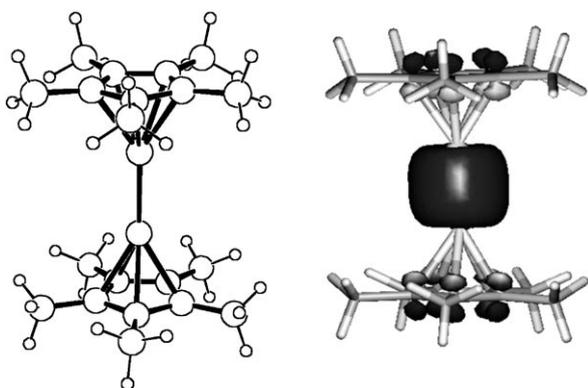


Abbildung 4. Optimierte Struktur von $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ und 3D-Darstellung des HOMO–4, das für die Zn-Zn-Wechselwirkung maßgeblich ist.

nun mit hoher Beteiligung von Zn-Orbitalen (beschrieben sind Beiträge von ca. 60 %, ^[16] 70 %^[20] oder sogar höher^[25, 28]). Unterschiedliche Berechnungen ergeben außerdem übereinstimmend, dass die $\text{Zn}(4s)$ -Orbitale überwiegen (z. B. 86 %^[28] oder 96 %^[16]), ausgedrückt auch in Form von Hybridisierungen des Typs $sp^{0.03}d^{0.01}$ ^[17] oder $sp^{0.01}d^{0.02}$ ^[25]

Eine von Schnepf und Himmel beschriebene Analyse^[70] weist auf die besondere Bedeutung der Disproportionierungsenergie für die Stabilisierung der formalen Zn^1 -Zentren und die Existenz der Zn-Zn-Bindung hin. Diese Feststellung stützt den oben diskutierten Befund von Kaupp et al.^[66] für M_2X_2 -Verbindungen. Allerdings betrachten die meisten der theoretischen Studien in erster Linie die Bindungsdissoziationsenergie (BDE), um die Bindungsstärke abzuschätzen. Nur wenige Beiträge beziehen sich auf die Disproportionierungsenergie für die Bildung von Zn und Zn^{II} (d. h. $[\text{Zn}_2\text{Cp}'_2] \rightarrow \text{Zn} + [\text{ZnCp}'_2]$). Für das $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ -Modell wurden ΔE -Werte von 20^[17] und 17 kcal mol^{-1} ^[14b] veröffentlicht. Der Wert von 17 kcal mol^{-1} entspricht einem endergonischen ΔG -Wert von ca. 5 kcal mol^{-1} , wenn man die Bildung von gas-

förmigem Zink annimmt und ist in Einklang mit der Stabilität der Verbindungen $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ und $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2]$. Die berechneten Dissoziationsenergien der Zn-Zn-Bindung liegen im Bereich von 55 bis 70 kcal mol^{-1} . Im Allgemeinen wird eine elektronische Energie $E(\text{Zn-Zn})$ von etwas über 60 kcal mol^{-1} für $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ berechnet, was in der gleichen Größenordnung wie für verwandte Zn_2H_2 - und Zn_2X_2 -Spezies liegt. Fang wies darauf hin, dass mit CCSD(T)/B3LYP niedrigere Werte als mit DFT/B3LYP berechnet werden (für $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$: 41.9 bzw. 67.2 kcal mol^{-1}).^[19] Die Metall-Metall-Bindungen in $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2]$ und M_2R_2 ^[26, 28] wurden durch Energiedekompositionanalysen (EDA) untersucht. Im Fall des Decamethylzinkocens, $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$, gelangten Pandey^[26] und Kan^[28] zu ähnlichen Schlussfolgerungen. Die Bindungsdissoziationsenergie der Zn-Zn-Bindung liegt bei 70 kcal mol^{-1} , und die anziehenden Beiträge weisen geringfügig mehr klassische elektrostatische Wechselwirkungen als Orbitalwechselwirkungen auf (mehr als zur Hälfte ionischer Charakter).

Die spektroskopischen Eigenschaften des Decamethylzinkocens wurden von mehreren Arbeitsgruppen theoretisch untersucht.^[20, 21] Im berechneten Raman-Spektrum fand Kress Absorptionen bei 384 und 92 cm^{-1} , die zur Zn-Zn-Streckschwingung gehören.^[20] Neben diesen Frequenzen fanden Richardson und Mitarbeiter einen weiteren intensiven Peak bei 1410 cm^{-1} .^[21] Unsere eigenen experimentellen (IR und Raman) und theoretischen Studien belegen eine charakteristische Bande der $\text{Zn}-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Streckschwingung innerhalb der $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ZnZn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Gruppe bei 320 cm^{-1} im IR- (asymmetrische Schwingung) und bei 370 cm^{-1} im Raman-Spektrum (symmetrische Schwingung).^[71] Im Raman-Spektrum wurde noch eine schwache Absorption bei 232 cm^{-1} gefunden, die der Zn-Zn-Streckschwingung zugeordnet wurde.^[71]

Die Berechnungen wurden auf die schwereren Elemente der Gruppe 12 ausgedehnt, wobei die bisher unbekanntenen $[\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2]$ -Komplexe (für $\text{M} = \text{Cd}$ ^[18, 19, 22] und Hg ^[25–28]) von mehreren Arbeitsgruppen untersucht wurden. In einigen Fällen wurden auch Heterometallspezies vom Typ $[\text{MM}'(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2]$ einbezogen.^[18, 22] Für hypothetisches $[\text{Hg}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) wurden mithilfe von EDA-Studien gewisse Rückschlüsse auf den Charakter der Metall-Metall-Bindung gezogen.^[25, 26, 28] Das Vorliegen zweier Hg-koordinierter η^5 -Cyclopentadienylliganden erscheint jedoch unrealistisch^[72] (wenngleich einige Autoren^[28] diese Bindungsweise zu Vergleichszwecken mit den anderen Elementen der Gruppe 12 herangezogen haben), während die von Philpott et al. untersuchte η^1 -Koordination in $[\text{Hg}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ und der gemischten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZnHg}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ -Spezies sinnvoll sein dürfte.^[27] Weitere wichtige Rückschlüsse können durch den Vergleich der Zn- und Cd-Derivate der allgemeinen Formel $[\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2]$ gezogen werden. Die erwartete längere Metall-Metall-Bindung für Cd (berechneter Bereich 2.56–2.72 Å, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 2.6257(5) Å für $\text{Cd}_2\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2\}$) korreliert z. B. mit einer niedrigeren Dissoziationsenergie als beim Zn.

Die Geometrie und Energetik von Multimetalocenen $[\text{CpM}_n\text{Cp}]$ ($\text{M} = \text{Zn}$ und einige Metalle der Gruppe 2) wurde kürzlich von Frenking, Merino und Mitarbeitern theoretisch

untersucht.^[31] Im Fall der Zinkocene sind die $[\text{CpZn}_n\text{Cp}]$ -Verbindungen mit $n > 2$ thermodynamisch instabil gegenüber Verlust eines Metallatoms, und die Wechselwirkungen zwischen Zn_n^{2+} und $(\text{Cp}^-)_2$ haben einen starken elektrostatischen Charakter.

3.3. $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$, Zn_2Ar_2 und verwandte Verbindungen

Die Synthese der Zn-Zn-Komplexe **6–10** (Schema 1) war stets von DFT-Studien an Modell- oder realen Komplexen begleitet. Als Modelle wurden z.B. $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = (\text{HNCH}_2)_2\text{CH}$),^[32] $\text{Na}_2[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = (\text{HCNH}_2)_2$)^[34] und $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = 1,2\text{-Bis(phenylimino)acenaphthol}$)^[35] verwendet. Gewöhnlich interessiert man sich für die Zn-Zn-Bindungslänge, die Orbitalbeiträge zur Zn-Zn-Bindung, den Charakter der Grenzorbitale, die Bindungsdissoziationsenergie (**6**: $65.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, **9**: 57 kcal mol^{-1}) und die Disproportionierungsenergie (**6**: $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Gemeinsam ist den Modellen die Dreifachkoordination der Zn-Atome, die neben der Zn-Zn-Wechselwirkung an zwei N-Donoratome eines monoanionischen (**6**), dianionischen (**9**) und radikal-anionischen Liganden **L** (**10**) binden. Der Orbitalaufbau der Zn-Zn-Bindung ist in allen Fällen der gleiche: ca. 95 % s und 4 % p.

Power und Mitarbeiter^[36a] beschrieben eine homologe Reihe von $\text{M}_2\text{Ar}'_2$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2$). Die berechneten M-M-Bindungslängen der M_2Ph_2 -Modelle (Zn: 2.385, Cd: 2.707, Hg: 2.677 Å) stimmen mit den experimentellen Werten der Arylderivate $\text{M}_2\text{Ar}'_2$ überein. Das HOMO der $\text{M}_2\text{Ar}'_2$ -Komplexe ist ein bindendes Metall-Metall-Orbital. Der s-Orbitalcharakter des HOMO ist in allen Fällen geringer als 50 %, die übrigen Beiträge stammen von p_z - und Ligandenorbitalen. Die Beteiligung des p_z -Metallorbitals ist abweichend von der Bindungssituation, die für andere Zn-Zn-Verbindungen berechnet wurde (**4**, **6**, **9** und **10**), in denen die Zn-Zn-Bindung fast ausschließlich aus 4s-Orbitalen gebildet wird. Ursächlich für diese geänderte Hybridisierung sind höchstwahrscheinlich die geringere Koordinationszahl der Metallatome und die Art der Liganden. In der Reihe der M_2Ph_2 -Modelle^[36a] nimmt der p-Charakter des HOMO innerhalb der Gruppe 12 ab (Zn 18.8 %, Cd 16.5 %, Hg 15.8 %). Hg weist einen nicht zu vernachlässigenden d_{z^2} -Beitrag zum HOMO auf (5 %). In der gleichen Arbeit wurden die Energien der M-M-Bindungen für die $\text{M}_2\text{Ar}'_2$ -Spezies und die BDE-Werte der M_2Ph_2 -Modelle berechnet. Die BDE-Werte gleichen denen der M-M-Komplexe $\text{M}_2\text{Ar}'_2$ und sind mit zuvor veröffentlichten Daten für M_2H_2 ,^[49,66] M_2Me_2 ^[26,28] und $[\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2]$ ^[14b] in Einklang. Die Energie der Cd-Cd-Bindung in Cd_2Ph_2 ist mit $52.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ geringer als in den homologen Zn- und Hg-Spezies (60.9 bzw. $54.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die gleichen Ergebnisse wurden für $\text{M}_2\text{Ar}'_2$ (Zn: 56.3, Cd: 48.8, Hg: $51.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) erhalten. Ein ähnlicher Trend der BDE-Werte in der Reihe der M_2X_2 -Salze ($\text{X} = \text{Halogen}$) wurde zuvor von Kaupp et al.^[66] und Schwerdtfeger et al.^[68] beschrieben.

Pandey untersuchte den Komplex $\text{Hg}_2(\text{SiH}_3)_2$ ^[26] (als Modell für $\text{Hg}_2[\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ^[43]) im Vergleich mit anderen RMMR-Verbindungen. Die berechnete Hg-Hg-Bindung von 2.706 Å ist etwas länger als der experimentelle Wert von

2.6569(8) Å. Die MO-Beschreibung gleicht der für $\text{M}_2\text{Ar}'_2$. Maßgeblich für die Hg-Hg- σ -Bindung ist das HOMO, das aus den Wechselwirkungen von s- p_z -Orbitalen entsteht. LUMO und LUMO+1 sind π -symmetrische Orbitale, die durch Kombination der leeren p-Metall-Orbitale hervorgehen, ähnlich wie es von Power beobachtet wurde.^[36a]

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Strukturaufklärung des Dizinkocens $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ löste intensive Forschungen auf diesem Gebiet aus, die zu einer beachtlichen Zahl von experimentellen und theoretischen Befunden über Metall-Metall-Verbindungen der Elemente der Gruppe 12 führten. Die Studien konzentrierten sich auf die Synthesen, Strukturen und elektronischen Eigenschaften der Komplexe, von denen inzwischen sieben Beispiele röntgenkristallographisch charakterisiert wurden. Die Reaktivität der Verbindungen wurde dagegen kaum untersucht. Interessant wären vor allem Umsetzungen, die zu neuen homo- und heterometallischen Zink-Clusterverbindungen führen könnten. Wie schon erwähnt wurde,^[70] eröffnet die Neigung von $[\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$, zu Zn^{II} und Zn^0 zu disproportionieren, einen Zugang zu neuartigen Metalloidsclustern.^[10] Zudem ist es wahrscheinlich, dass Zn_2R_2 -Komplexe an oxidativen Additionen teilnehmen können, was eine Vielzahl von polymetallischen Strukturen zugänglich machen könnte. Auch die Suche nach verwandten M-M-Strukturen dieser Art, z.B. bei den leichteren Elementen der Gruppe 2 (speziell beim Beryllium), dürfte ein lohnendes Forschungsziel sein. Tatsächlich wurde nach Einreichung dieses Manuskripts die Synthese und Struktur der ersten Mg-Mg-Verbindungen veröffentlicht.^[73] Weitere neuere Studien, die für das hier diskutierte Thema wichtig sind – darunter ein neuer Zn-Zn-Komplex^[74] –, sind in der Literatur zu finden.^[75,76]

Eingegangen am 3. Oktober 2007

Online veröffentlicht am 16. Juli 2008

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] S. Shaik, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 51.
- [2] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**.
- [4] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3. Aufl., Springer, New York, **2005**.
- [5] a) F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, *145*, 1305; b) F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 334.
- [6] a) F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 397; b) F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 713.
- [7] B. O. Roos, A. C. Borin, L. Gagliardi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1469.
- [8] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844.
- [9] a) G. Frenking, *Science* **2005**, *310*, 796; b) M. Brynda, L. Gagliardi, P.-O. Widmark, P. P. Power, B. O. Roos, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3804; c) C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7335; d) U. Radius, F. Breher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3072; *Angew. Chem.*

- Int. Ed.* **2006**, *45*, 3006; e) F. Weinhold, C. R. Landis, *Science* **2007**, *316*, 61.
- [10] 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) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131.
- [11] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317; b) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261; c) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387; d) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343; e) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191; f) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.
- [12] a) J. Su, X.-W. Li, C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Organometallics* **2007**, *26*, 2.
- [13] a) B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357; b) L. Pu, B. Twanley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524; c) M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785; d) L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626; e) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667; f) R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6099; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5953.
- [14] a) I. Resa, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136; b) A. Grirrane, I. Resa, A. Rodríguez, E. Carmona, E. Álvarez, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693.
- [15] a) *Metalocene-Based Polyolefins, Bd. 1 und 2* (Hrsg.: J. Scheirs, W. Kaminsky), Wiley, Chichester, **2000**; b) *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), Verlag Chemie, Weinheim, **1995**.
- [16] D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244.
- [17] Y. Xie, H. F. Schaefer III, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2818.
- [18] H. S. Kang, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4342.
- [19] Z.-Z. Xie, W. H. Fang, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 212.
- [20] J. W. Kress, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7757.
- [21] S. L. Richardson, T. Barnah, M. R. Pederson, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 141.
- [22] Z.-Z. Liu, W. Q. Tian, J.-K. Feng, G. Zhang, W.-Q. Li, *J. Mol. Struct.* **2006**, *758*, 127.
- [23] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2006**, *327*, 283.
- [24] a) M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *J. Mol. Struct.* **2006**, *773*, 43; b) M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *J. Mol. Struct.* **2006**, *776*, 113.
- [25] H. Wang, C. Yang, B. Wan, K.-L. Han, *J. Theor. Comput. Chem.* **2006**, *5*, 461.
- [26] K. K. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1058.
- [27] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2007**, *333*, 201.
- [28] Y. Kan, *J. Mol. Struct.* **2007**, *805*, 127.
- [29] Z.-Z. Liu, W. Q. Tian, J.-K. Feng, G. Zhang, W.-K. Li, Y.-H. Cui, Ch.-Ch. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2808.
- [30] Q. S. Li, Y. Xu, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11898.
- [31] A. Velazquez, I. Fernández, G. Frenking, G. Merino, *Organometallics* **2007**, *26*, 4731.
- [32] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944.
- [33] Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5807.
- [34] X.-J. Yang, J. Yu, Y. Liu, Y. Xie, H. F. Schaefer III, Y. Liang, B. Wu, *Chem. Commun.* **2007**, 2363.
- [35] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4302.
- [36] a) Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, W. A. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10847; b) Z. Zhu, R. C. Fischer, J. C. Fettinger, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15068.
- [37] L. Sthal, I. P. Smoliakova in *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Bd. 2* (Hrsg.: R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos), Elsevier, Amsterdam, **2007**, Kap. 6.
- [38] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg Inorganic Chemistry*, 34. Aufl., 101. Druck, Academic Press, New York, **2001**.
- [39] W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 952.
- [40] P. Pascal, *Traité de Chimie Minérale, Bd. VIII*, Masson et Cie, Hrsg., Paris, **1933**.
- [41] D. K. Breitinger in *Comprehensive Coordination Chemistry II, Bd. 6* (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, **2004**.
- [42] W. Frank, B. Dincher, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 828.
- [43] D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yozefovich, M. Bendikov, K. Klinkhammer, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1100.
- [44] G. Gioia Lobbia, F. Bonati, P. Cecchi, C. Pettinari, *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, *121*, 355.
- [45] a) J. D. Corbett, R. K. McMullan, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2906; b) J. D. Corbett, S. von Winbush, F. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3020; c) J. D. Corbett, W. J. Burkhard, L. F. Druding, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 76; d) J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 700; e) T. C. F. Munday, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1263; f) R. A. Potts, R. D. Barnes, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2558.
- [46] a) R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 517; b) T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *548*, 45; c) E. Dorm, *Chem. Commun.* **1971**, 466.
- [47] D. L. Reger, S. S. Mason, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10406.
- [48] a) D. H. Kerridge, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1178; b) D. H. Kerridge, S. A. Tariq, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1122.
- [49] 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.
- [50] F. Rittner, A. Seidel, B. Boddenberg, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *24*, 127.
- [51] a) K. Seff, S. Zhen, D. Bae, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 515; b) K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13840.
- [52] Y. Tian, G. D. Li, J. S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6622.
- [53] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodríguez, E. Carmona, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1532.
- [54] Siehe z.B.: R. Fernández, E. Carmona, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3197, zit. Lit.
- [55] I. Resa, E. Álvarez, E. Carmona, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1827.
- [56] E. Álvarez, A. Grirrane, I. Resa, D. del Río, A. Rodríguez, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1296.
- [57] N. A. Bell, P. T. Moseley, H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 359.
- [58] H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bay, H. G. Schmidt, M. Moltemeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 1118.
- [59] Siehe z.B.: a) T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 1271; b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [60] A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006.
- [61] M. D. Morse, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049.

- [62] a) K. Ellingsen, T. Saue, C. Pouchan, O. Gropen, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 35; b) G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4755.
- [63] Siehe z.B.: a) M. A. Czajkowski, J. Koperski, *Spectrochim. Acta Part A* **1999**, *55*, 2221; b) C.-H. Su, P.-K. Liao, Y. Huang, S.-S. Liou, R. F. Brebrick, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 11.
- [64] K. A. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283.
- [65] G. Wu, A. J. Stace, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *249–250*, 289.
- [66] M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4179.
- [67] M.-S. Liao, Q.-E. Zhang, W. H. E. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5597.
- [68] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, J. S. McFeaters, M. Dolg, M.-S. Liao, W. H. E. Schwarz, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 233.
- [69] Siehe z.B.: a) E. Canadell, O. Eisenstein, *Organometallics* **1984**, *3*, 759; b) C. Kwon, M. L. McKee in *Computational Organometallic Chemistry* (Hrsg.: T. R. Cundari), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 397.
- [70] A. Schnepf, H. J. Himmel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3006.
- [71] E. Carmona, A. J. Downs, R. Koeppe, C. Tang, D. del Río, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [72] Siehe z.B.: A. Grierrane, I. Resa, D. del Rio, A. Rodriguez, E. Alvarez, K. Mereiter, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4667.
- [73] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754.
- [74] Y.-C. Tsai, D.-Y. Lu, Y.-M. Lin, J.-K. Hwang, J.-S. K. Yu, *Chem. Commun.* **2007**, 4125.
- [75] a) J. F. Van der Maelen, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, S. García-Granda, I. Resa, E. Carmona, M. T. Fernández-Díaz, G. J. McIntyre, P. Pattison, H.-P. Weber, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2007**, *63*, 862; b) N. He, H.-B. Xie, Y. H. Ding, *Organometallics* **2007**, *26*, 6839; c) G. Merino, K. J. Donald, J. S. D'Acchioli, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15295.
- [76] a) K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, O. Dimitrenko, C. R. Landis, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162; b) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047; c) R. Wolf, C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fettinger, M. Hellman, L. Pu, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11277.