

Zwölf Einelektronenliganden koordinieren an ein Metallzentrum: Struktur und Bindung von $[Mo(ZnCH_3)_9(ZnCp^*)_3]$ *^{**}

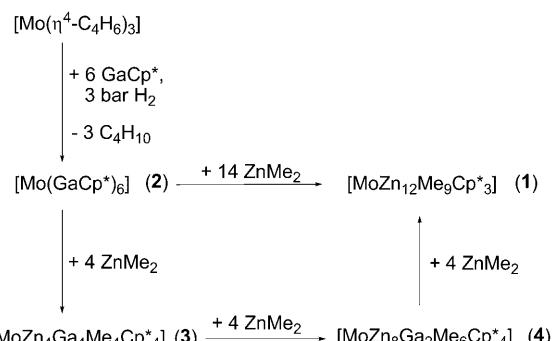
Thomas Cadenbach, Timo Bollermann, Christian Gemel, Israel Fernandez,
Moritz von Hopffgarten, Gernot Frenking* und Roland A. Fischer*

Seit den Tagen von Alfred Werner ist nun die höchste Koordinationszahl für Metallkomplexe einzähniger Liganden.^[1] Der Begriff „Komplex“ bezieht sich dabei auf ein Molekül $[ML_n]$ mit einem Zentralmetall M, das über Ligatoratome E einen Liganden L durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen bindet, was zu einer Kernstruktur ME_n führt.^[2] Metallatome können auch von einem elektronenpräzisen Käfig E_n umfasst sein. Diese Verbindungen befolgen die Wade-Mingos-Regeln und werden typischerweise als endohedrale Cluster $M@E_n$ (mit $n > 9$) bezeichnet. Aktuelle Beispiele hierfür sind die Cluster $[M@Pb_{10}]^{2-}$ und $[M@Pb_{12}]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$).^[3] Hier beschreiben wir die Synthese einer beispiellosen Verbindung mit einem MoZn₁₂-Kern (Abbildung 1), das sich als ein Bindeglied zwischen Koordinations- und Clusterverbindungen anbietet.^[4]

Auf den ersten Blick erinnert die ikosaedrische Struktur des Titelmoleküls $[MoZn_{12}Me_9Cp^*]$ (**1**; Me = CH₃, Cp* = C₅Me₅) an die oben zitierten endohedralen Cluster,^[3] die tatsächliche Bindungssituation ist jedoch verschieden. Eine quantenchemische Analyse offenbart eine einzigartige Situation, die am anschaulichsten beschrieben wird durch ein perfekt sd⁵-hybridisiertes Mo-Atom, das sechs Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen zu Zn-Atomen bildet. Sechs hochliegende Valenz-Molekülorbitale (MOs), die mit 12 Elektronen besetzt sind, können klar als Mo-Zn-Bindungen identifiziert werden, weitere 6 Elektronen sind über den Zn-Käfig delokalisiert und rufen nur schwache Zn-Zn-Wechselwirkungen hervor (Abbildung 2 und Abbildung 3).

Vor der detaillierten Besprechung dieser Bindungssituation werden wir allerdings kurz auf die Synthese sowie die analytischen und strukturellen Eigenschaften der Titelverbindungen eingehen.

Der Titelkomplex **1** kann durch zweistündige Umsetzung von $[Mo(GaCp^*)_6]$ (**2**) mit 14 Äquivalenten ZnMe₂ in Toluol bei 110 °C in einer Ausbeute von 82 % hergestellt werden. Die beiden gemischten Ga-Zn-Verbindungen **3** und **4** sind Intermediate dieser Reaktion und können aus Umsetzungen mit 4 bzw. 8 Äquivalenten ZnMe₂ (Schema 1) fast quantitativ isoliert werden.



Schema 1. Herstellung der Verbindungen **1–4**.

Ähnlich wird $[MoZn_{12}Et_{10}Cp^*]$ (**5**) aus **1** und einem Überschuss an ZnEt₂ gebildet, was auf die prinzipielle Zugänglichkeit einer homoleptischen Verbindung $[Mo(ZnR)₁₂]$ hinweist. Die Reaktionen umfassen zusätzlich zu den Wanderungen von Cp* vom Gallium zum Zink und von Methyl- (oder Ethyl-)Gruppen vom Zink zum Gallium eine Reduktion von Zn^{II} zu Zn^I unter Bildung von Me₂GaCp* und GaMe₃ als wichtigsten Ga^{III}-Produkten sowie verschiedener Fulvalenspezies. Die offensichtlich beteiligten Redoxreaktionen sind in Bezug auf die Vielfalt von Nebenprodukten nicht sehr selektiv, was auf Radikalmechanismen hindeutet. In der Folge werden die resultierenden einwertigen Zinkspezies ZnMe (oder ZnEt) und ZnCp* abgefangen und an das Mo⁰-Zentrum gebunden (Abbildung 1). Die hoch selektive Bildung von **1** aus **2** über die gemischten Ga-Zn-Intermediate **3** und **4** hängt sicherlich mit der günstigen Oxidation von Ga^I zu Ga^{III} und den ähnlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften der einwertigen GaR- und ZnR-Liganden an einem Übergangsmetallzentrum zusammen. Da eine ganze Reihe an Verbindungen $[M_a(ER)_b]$ ähnlich zu **2** existiert,^[5] sollten viele zu **1** analoge Verbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen zugänglich sein. Zum Bei-

[*] T. Cadenbach, T. Bollermann, Dr. C. Gemel, Prof. Dr. R. A. Fischer
Anorganische Chemie II – Organometallics & Materials
Fakultät für Chemie und Biochemie, Ruhr-Universität Bochum
44870 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4174
E-Mail: roland.fischer@rub.de

Dr. I. Fernandez
Dpto. Química Orgánica, Facultad de Química
Universidad Complutense de Madrid (Spanien)
M. von Hopffgarten, Prof. Dr. G. Frenking
Fakultät für Chemie, Philipps-Universität Marburg
35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

[**] Organoerdmetallkomplexe von d-Block-Elementen, LII. Mitteilung;
LII. Mitteilung: G. Prabasankar, A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer,
Angew. Chem. **2008**, *120*, 7344–7347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*,
7234–7237. T.C. bedankt sich beim Fonds der Chemischen Industrie
für ein Stipendium sowie bei der Research School der Ruhr-Universität
für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802811> zu finden.

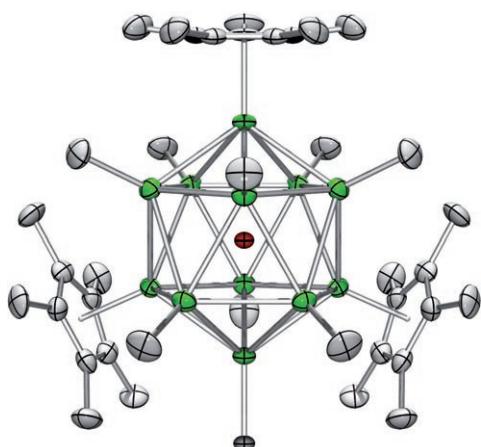


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse (ohne Wasserstoffatome, thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).^[4] C grau, Zn grün, Mo rot. Die durchgehenden Linien zwischen den Zinkatomen zeigen keine kovalenten Zn-Zn-Bindungen an, sondern dienen dem Betrachter als Hilfe bei der Identifizierung der ikosaedrischen Koordination um das Mo-Atom. Ausgewählte Atomabstände [Å]: Mo-Zn 2.637(1)–2.677(1) (Mittelwert 2.651), Zn-Zn 2.724(1)–2.853(1) (Mittelwert 2.788), Zn-CH₃ 1.960(10)–1.968(10) (Mittelwert 1.965), Zn-Cp*(zentroid) 1.951–1.959 (Mittelwert 1.956).

spiel wurde $[\text{PtCd}_3\text{Me}_4\text{Cp}^*]_4$ (**6**) mit einem ungewöhnlichen achtfach-koordinierten Pt-Zentrum bereits aus $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ und einem Überschuss an CdMe₂ hergestellt. Alle neuen Verbindungen **1–6** wurden analytisch und strukturell charakterisiert (siehe die Hintergrundinformationen). Unsere Diskussion konzentriert sich im Weiteren auf die Schlüsselverbindung **1**.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1**^[4] offenbart eine fast vollkommene ikosaedrische Umgebung des Molybdänatoms aus zwölf ZnR-Liganden. Die neun Methyl- und drei $\eta^5\text{-Cp}^*$ -Liganden sind in einer solchen Weise verteilt, dass die sperrigen Cp*-Gruppen so weit wie möglich voneinander entfernt sind, was insgesamt zu einer C_3 -Symmetrie von **1** führt (Abbildung 1). Die Zn-C-Abstände der ZnR-Einheiten liegen innerhalb des erwarteten Bereichs. Es sollte hier angemerkt werden, dass eine vollständige Elementaranalyse von **1** die Anwesenheit von Gallium ausschließt und die MoZn₁₂-Zusammensetzung bestätigt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1** in Lösung stimmen mit der Struktur im Festkörper überein und zeigen chemisch gleichwertige Cp*-Einheiten sowie die erwarteten drei Sätze von Methylgruppen. Messungen zwischen 25 und 70°C zeigen eine statische Struktur ohne Austausch der Cp*- und Methyl-Positionen. So kann **1** durch die Formel $[\text{Mo}(\text{ZnMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$ beschrieben werden. Die Mo-Zn-Abstände sind mit 2.672(8)–2.677(13) Å für Mo-ZnCp* und 2.636(9)–2.648(13) Å für Mo-ZnMe fast gleich groß. Diese Werte stimmen mit den Mo-Zn-Kontakten von 2.638(3)–2.683(3) Å in der dichtest gepackten intermetalischen Festkörperverbindung MoZn_{20.44} überein, die auch ikosaedrische MoZn₁₂-Einheiten enthält.^[6] Zwei Mo-Zn-Zweikernkomplexe mit Mo-Zn-Abständen von 2.711(1) Å^[7] und 2.793(3) Å^[8] sind bekannt. Die Zn-Zn-Abstände in **1** stimmen mit 2.724(2)–2.853(2) Å mit den Werten in MoZn_{20.44}

überein (2.748(3)–2.790(3) Å),^[6] die Zn-Zn-Einfachbindung im Dimer $[\text{Cp}^*\text{ZnZnCp}^*]$ (2.305(3) Å) ist allerdings deutlich kürzer.^[9]

Im Laufe der Jahre haben wir Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{ER})_n]$ studiert (M = Übergangsmetall; E = Al, Ga, In; R = sperriger Substituent), wobei Metallatome E als Ligatoren für das Zentralatom M dienen und nicht, wie in der Koordinationschemie üblich, Nichtmetallatome.^[5] Der neue oktaedrische geschlossenschalige 18-Elektronen-Komplex $[\text{Mo}(\text{GaCp}^*)_6]$ (**2**) ist mit den klassischen Metallhexacarbonylen $[\text{M}(\text{CO})_6]$ (M = Cr, Mo, W) durch die Isolobanalologie von CO und der carbenoiden Ga¹-Spezies GaCp* verwandt. Der MoGa₆-Kern von **2** wird durch starke polare Mo-Ga-Donor-Akzeptor-Bindungen zusammengehalten (siehe die Hintergrundinformationen). Aus diesem Blickwinkel der Koordinationschemie ist ein GaCp*-Zweielektronenligand mit zwei ZnCp*- oder ZnMe-Liganden mit jeweils einem Elektron gleichwertig, was auf ein für Mo⁰-Komplexe erwartetes 18-Elektronen-System für **1** (wie auch für **3** und **4**) hinausläuft. Aus dem Blickwinkel der Clusterchemie verlangt die Bindungssituation in einem deltaedrischen *closo*-Cluster $2n + 2$ delokalisierte Valenzelektronen, wobei n die Zahl der Clusterecken ist. Für eine ikosaedrische Struktur sind 26 Valenzelektronen erforderlich, was zusammen mit den Elektronenpaaren und kovalenten Bindungen der Clusterecken eine Gesamtelektronenzahl von 50 ergibt. Dies ist die

Situation in typischen endohedralem Zintl-Clustern wie $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$, wo das geschlossenschalige zentrale Pt-Atom eher als Templat für den elektronenpräzisen Pb₁₂²⁻-Käfig und nicht als Elektronendonator oder -akzeptor dient.^[3,10] Die Elektronenbilanz für **1** beträgt nur 42. Entsprechend könnte **1** mit hypoelektronischen Clustern^[11] wie Al₁₃⁻^[12] oder In₁₁⁷⁻^[13] verglichen werden, die eine Gesamtelektronenzahl von 40 sowie 16 bzw. 18 Valenzelektronen in Übereinstimmung mit dem Jellium-Modell aufweisen.^[14] Außerdem können die von Schnöckel et al. entdeckten metalloiden Cluster $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^-$ (R = C(SiMe₃)₃) zum Vergleich herangezogen werden.^[15] Dieses spezielle Beispiel enthält einen Ga₁₃⁻-Kern und sechs flächenverbrückende GaR-Zweielektronenliganden mit einer Gesamtelektronenzahl von 52. Es wird allgemeinhin akzeptiert, dass Struktur und Bindung solcher metalloiden Cluster nicht einfach über Elektronenzahlregeln verstanden werden können; vielmehr muss jeder Fall individuell studiert werden.^[16,17] Eine quantenchemische Analyse der elektronischen Struktur von Al₁₃⁻ zeigt klar, dass die Bindungssituation in diesem Cluster sehr verschieden von derjenigen ist, die hier für **1** beschrieben wird.^[18]

Zink ist in der Metallclusterchemie ein seltenes Element, obwohl es viele Legierungen und intermetallische Festkörperverbindungen bildet. In zinkreichen Übergangsmetall(M)-Phasen M_aZn_b ($b > a$) sind die Zinkatome zu komplexen Netzwerken mit hohen Koordinationszahlen verbunden, in denen die Übergangsmetallatome in einer ikosaedrischen Umgebung von Zinkatomen umfasst werden.^[6] Interessanterweise hatte diese Situation bis jetzt keinerlei Parallelen unter molekularen Zinkverbindungen. Auch homoleptische Zinkcluster Zn_n sind unbekannt – mit der Ausnahme einer tetraedrischen Zn₄-Einheit, die in Zeolith X stabilisiert

wurde.^[19] Die geschlossenschalige s^2 -Elektronenkonfiguration und die hohe s-p-Aufspaltung der Valenzorbitale von 4 eV benachteiligen stark delokalisierte Zn-Zn-Bindungen in vergleichsweise kleinen, molekularen Spezies. Der heteroleptische Cluster $[\text{Zn}_9\text{Bi}_{11}]^{5-}$ ^[17] mit einer ikosaedrischen M_{13} -Kernstruktur $\text{Zn}(-\text{ZnBi}_4)$ kann bemerkenswerterweise als elektronenpräziser Zintl-Cluster in Analogie zum Cluster $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ gut beschrieben werden und unterscheidet sich somit zweifellos von **1**. Diese Betrachtungen werfen die Schlüsselfrage nach der Wichtigkeit der tangentialen Zn-Zn-Wechselwirkungen innerhalb des Zn_{12} -Käfigs im Vergleich zu den radialen Mo-Zn-Wechselwirkungen auf.

Zur Erhellung der Bindungssituation in **1** führten wir DFT-Rechnungen^[20,21] auf RI-BP86/TZVPP-Niveau^[22] durch. Die Optimierung der Struktur **1** und der Modellverbindungen $[\text{Mo}(\text{ZnMe})_{12}]$ (**1M**) und $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ (**1H**) lieferte eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Parametern für **1** und nur geringe Abweichungen für **1M** und **1H** (siehe die Hintergrundinformationen). Die I_h -Punktgruppe mit identischen Mo-Zn- und Zn-Zn-Abständen wird für **1H** beibehalten. Dadurch ist es möglich, die elektronische Struktur der Stammverbindung **1H** zu analysieren, um die Bindungssituation in den substituierten Analoga **1M** und **1** zu erklären. Verbindung **1H** hat 81 doppelt besetzte Valenzorbitale. Die Fragmentorbitalanalyse in ADF^[22] zeigt, dass nur das HOMO-1 und das HOMO-2 signifikante Beiträge der Mo 5s- und Mo 4d-Valenzorbitale aufweisen. Die niedrigliegenden Orbitale von **1H** sind Kombinationen der geschlossenschaligen $\text{Zn}3d^{10}$ -Orbitale und der bindenden Zn-H-Orbitale. Es gibt 18 Elektronen für Mo-Zn- und Zn-Zn-Bindungen, wobei 6 Elektronen vom Mo-Atom und 12 Elektronen von den Zn-Atomen kommen. Die Untersuchung der drei höchstliegenden Orbitale von **1H** zeigt eine ungewöhnliche Kombination von Metall-Ligand-Bindungen (Mo-ZnH) und Bindungen innerhalb des Käfigs (Zn-Zn). Das MO-Korrelationsdiagramm für die Mo-Zn- und Zn-Zn-Bindungen in **1H** in Abbildung 2 zeigt, dass das zweithöchste Molekülorbital (HOMO-1) ein fünfach entartetes h_g -MO ist. Das HOMO-1 wird leicht als eine Kombination der fünf Mo 4d-Valenzorbitale mit den Zn 4p-Valenzorbitalen sowie den H 1s-Funktionen erkannt. Ein kleiner Beitrag der Zn 4s-AOs polarisiert leicht die Zn 4p-AOs in Richtung des Mo. Die Mullikenanalyse der AO-Koeffizienten für die h_g -MOs ergibt Beiträge von 37.5 (Mo), 24.9 (Zn) und 30.6% (H). Das nächste besetzte a_g -MO, HOMO-2, ist eine Kombination der Mo 5s-AOs mit hauptsächlich Zn 4p-Orbitalen sowie H 1s-Funktionen (Abbildung 2). Die Gestalt der Molekülorbitale weist darauf hin, dass die sechs Valenzelektronen des Mo mit sechs Valenzelektronen der $(\text{ZnH})_{12}$ -Einheit insgesamt sechs Bindungen bilden. Jede ZnH-Gruppe trägt dabei ein Elek-

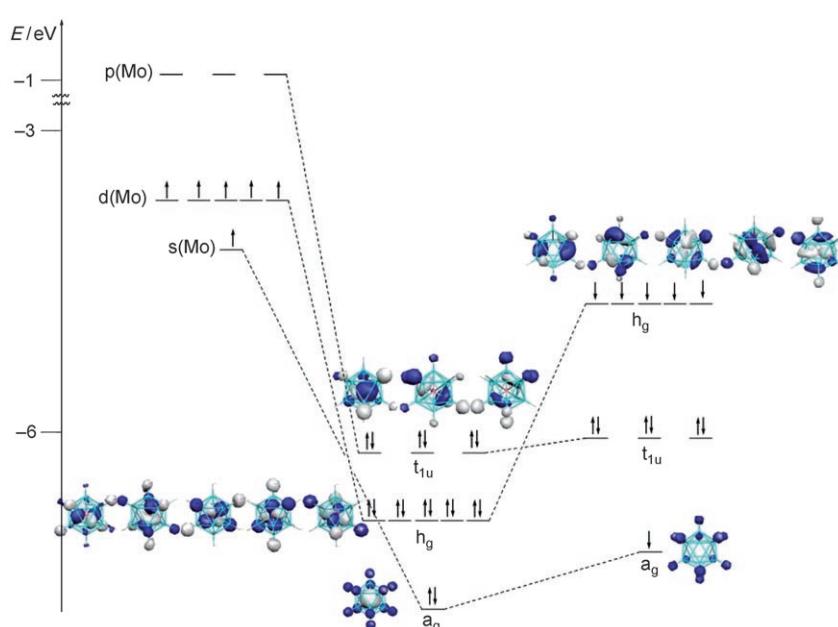


Abbildung 2. MO-Korrelationsdiagramm für $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ (**1H**).

tron bei, wodurch die Frage nach den Wechselwirkungen der verbleibenden sechs Elektronen der $(\text{ZnH})_{12}$ -Einheit im diamagnetischen, geschlossenschaligen Molekül aufgeworfen wird.

Die Untersuchung des HOMO von **1H**, bei dem es sich um ein dreifach entartetes (t_{1u}) Orbital handelt, in dem jede Komponente zwei HZn-ZnH-Bindungsbeiträge aufweist, beantwortet diese Frage. Die sechs einzelnen Elektronen der ZnH-Einheiten, die nicht in Mo-Zn-Bindungen investiert werden, liefern drei Elektronenpaare, die über den $(\text{ZnH})_{12}$ -Käfig delokalisiert sind. Das bedeutet, dass jedem Zn-Atom nur ein vierter Elektronenpaar für Zn-Zn-Bindungen zur Verfügung steht. Das MO-Korrelationsdiagramm in Abbildung 2, das berechnete Eigenwerte der Orbitale verwendet, zeigt an, dass die Stabilisierung der dreifach entarteten t_{1u} -Orbitale von $(\text{ZnH})_{12}$ durch Wechselwirkung mit den leeren Mo 4p-Funktionen unwesentlich ist! Die Ergebnisse einer EDA (Energy Decomposition Analysis)^[23] stimmen mit diesem Resultat überein. Die Gesamtorbitalwechselwirkungen zwischen Mo ($5s^14d^5$) und $(\text{ZnH})_{12}$ im elektronischen Septettzustand belaufen sich auf $403.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, die hauptsächlich aus den h_g -Orbitalen ($288.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, 71.5%) und den a_g -Orbitalen kommen ($96.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, 23.9%), während die Zn-Zn-bindenden t_{1u} -Orbitale nur $18.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (4.5%) zum Orbitalterm beitragen. Eine Tabelle mit allen Ergebnissen der EDA ist den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

Obwohl die Gesamtelektronenanzahl von **1H** auf eine 18-Elektronen-Konfiguration für das Mo-Atom hinweist, zeigt die tatsächliche elektronische Struktur klar, dass sich nur 12 Elektronen in den Valenzorbitalen des Mo befinden.^[24] Zur Deutung der Wechselwirkung des Mo mit dem $(\text{ZnH})_{12}$ -Käfig nach dem Valenzbandmodell kann von sechs sd^5 -Hybridorbitalen des Mo ausgegangen werden. Man könnte vermuten, dass eine sd^5 -Hybridisierung zu einer oktaedrischen

Symmetrie der sechs Orbitale führt, aber das ist nicht richtig. Bereits vor langer Zeit wurde gezeigt,^[25] dass sd^5 -Hybridorbitale für Verbindungen der Zusammensetzung MR_6 ($M = \text{Übergangsmetall}$) keine O_h -Symmetrie liefern, sondern dass eine niedrigere Symmetrie (C_{3v} oder C_{5v}) für sechsfach koordinierte Moleküle mit $M\text{-R}\text{-}\sigma$ -Bindungen bevorzugt wird. Abbildung 3a zeigt die Orientierung der sd^5 -Hybridorbitale

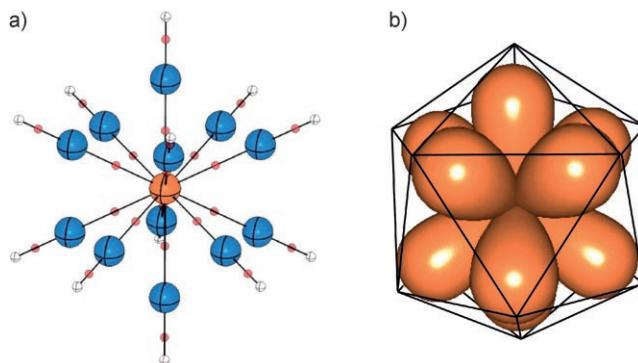


Abbildung 3. a) Chemische Bindungen in **1H** aus der AIM-Analyse. Die roten Punkte stellen bindungskritische Punkte dar, die schwarzen Linien zeigen die Bindungspfade. Mo orange, Zn blau. b) Darstellung der sd^5 -Hybridorbitale.

eines Übergangsmetalls und den entsprechenden Ikosaeder. Es ist offensichtlich, dass die sd^5 -Hybridorbitale für Orbitalwechselwirkungen mit zwölf Atomen, die in den Ecken eines Ikosaeders liegen – wie die Zn-Atome in $(\text{ZnH})_{12}$ –, ideal geeignet sind. Anders als im Fall von CH_4 , in dem vier sp^3 -Hybridorbitale mit je einem Elektronenpaar auftreten, tragen die zwölf Lappen der sd^5 -Orbitale des Mo-Zentrums in **1H** nur jeweils die Hälfte eines Elektronenpaares. Folglich wird der MoZn_{12} -Kern durch sechs Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen zusammengehalten, die sich jeweils über die Diagonalen des Ikosaeders erstrecken.

Die elektronische Struktur von **1H** wurde auch mit der AIM-Methode (atoms in molecules) von Bader analysiert.^[26] Abbildung 3a zeigt die chemischen Bindungen in **1H**, wie sie durch AIM erhalten werden. Es gibt zwar Bindungspfade für zwölf Mo-Zn-Bindungen und zwölf Zn-H-Bindungen, aber es gibt keine Zn-Zn-Bindungspfade! Eine Abbildung mit der Laplace-Funktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ von **1H** in einer Ebene, die durch das Mo-Atom und vier ZnH-Liganden aufgespannt wird, ist in den Hintergrundinformationen gezeigt. Das Bindungsszenario, wie es durch die AIM-Analyse erhalten wird, stimmt perfekt mit der sd^5 -Hybridisierung der Mo-Valenzorbitale (Abbildung 3b) überein. Wir möchten dabei betonen, dass sich die MO-Analyse (Abbildung 2), die schwache Zn-Zn-Bindungswechselwirkungen vorschlägt, und die AIM-Analyse nicht widersprechen, sondern einander viel eher ergänzen. Gemäß der MO-Analyse gibt es 6 Elektronenpaare in Orbitalen, die entlang den Mo-Zn-Achsen liegen, was ein halbes Elektronenpaar für jeden Mo-Zn-Kontakt ergibt.

Es gibt drei Elektronenpaare in Orbitalen, die Zn-Zn-Bindungscharakter haben, d.h. es steht nur ein zehntel Elektronenpaar für jeden der 30 Zn-Zn-Kontakte zur Verfügung, was, gemäß der AIM-Analyse, nicht zu einer chemi-

schen Bindung führt. Eine ähnliche Situation wurde in jüngsten Studien zu Verbindungen mit schwachen Metall-Metall-Wechselwirkungen gefunden, die in AIM-Berechnungen keinen Bindungspfad zeigen.^[27] Entsprechend sind die anziehenden Zn-Zn-Wechselwirkungen in **1H** nicht stark genug, um einen leeren $(\text{ZnH})_{12}$ -Käfig zu stabilisieren, der insgesamt nur 36 Elektronen hat – 14 Elektronen weniger als die „magische Elektronenzahl“ 50 für stabile, elektronenpräzise ikosaedrische Cluster. So kann die chemische Bindung in **1H** am besten mit der Bindungssituation in MAu_{12} ($M = \text{Mo, W}$) verglichen werden, das insgesamt nur 18 Clusterelektronen aufweisen: Zwölf einzelne Elektronen an den Au-Atomen sind für bindende Wechselwirkungen mit den sechs Valenzelektronen des zentralen Gruppe-6-Atoms verfügbar. Das Molekül WAu_{12} (I_h) wurde 2002 durch Pykkö und Runeberg theoretisch vorausgesagt.^[28] Experimentell wurde es bereits im selben Jahr durch Wang et al. in der Gasphase nachgewiesen.^[29] Autschbach et al.^[30] schlugen eine geschlossenschalige 18-Elektronen-Bindungssituation für das zentrale W-Atom mit einer deutlichen Population der p-Valenzorbitale vor. Diese Tatsache ist jedoch für das Mo-Atom in **1H** anders.

Soll die Modellverbindung **1H**, und folglich die experimentell erhaltene Verbindung **1**, als ein Cluster oder als eine Koordinationsverbindung klassifiziert werden? Ein wesentliches Charakteristikum eines Clusters ist „ein System von Bindungen, die jedes Atom direkt mit seinen Nachbarn im Polyeder verbinden“.^[31,32] Entsprechend sind die wichtigsten Wechselwirkungen in einem Cluster E_n diejenigen zwischen den Käfigatomen E . Dagegen weist eine Koordinationsverbindung Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen dem Zentralmetall und den Ligandatomen einer Kernstruktur ME_n auf. Die Diskussion der elektronischen Struktur deutet darauf hin, dass **1H** weder ein typischer Cluster noch eine typische Koordinationsverbindung ist. Unsere Daten zeigen, dass in **1H** bindende Zn-Zn-Wechselwirkungen bestehen, die aber viel weniger wichtig sind als die Mo-Zn-Bindungen. Andererseits sind die Mo-Zn-Bindungen nicht typische Donor-Akzeptor-Bindungen, sondern echte Elektronenpaarbindungen. Aus Bindungsanalysen unter Verwendung von drei verschiedenen Methoden, nämlich MO-Korrelation, EDA und AIM, schließen wir, dass **1H** am besten als perfekt sd^5 -hybridisierte Übergangsmetallverbindung beschrieben wird, in der alle 12 Lappen der Hybridorbitale für starke kovalente chemische Bindungen verwendet werden. Die 18 Valenzelektronen in **1H**, die für bindende Mo-Zn- und Zn-Zn-Wechselwirkungen verfügbar sind, führen zu sechs Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen zwischen Mo und Zn und drei sehr schwachen delokalisierten Zn-Zn-Bindungen. Diese sind gerade stark genug, um die Abstoßung zwischen den Liganden zu minimieren, und führen so zu der außergewöhnlich hohen Koordinationszahl im Vergleich zu üblichen Übergangsmetallkomplexen $[\text{ML}_n]$ einzähniger Liganden L .

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Titelverbindung **1** das erste Molekül mit solch einer einzigartigen Bindungssituation ist, die in präparativen Mengen synthetisiert und strukturell durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.^[33] Eine Tür ist geöffnet worden, die in ein neues Feld metallreicher Moleküle jenseits der Zintl-

Grenze führt,^[10] welche den Raum zwischen Koordinationsverbindungen und Clustern füllen und zur weiteren Verknüpfung der Chemie und Physik von Molekülen und Festkörpermaterialien beitragen werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Verwendung von Standard-Schlenk- und Gloveboxtechniken in einer trockenen Argon Atmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung getrocknet und mit Argon gesättigt.

1: **2** (0.300 g, 0.226 mmol) wurde in Toluol gelöst (5 mL) und bei Raumtemperatur mit 1.58 mL einer 2M ZnMe₂-Lösung in Toluol versetzt (14 Äquiv., 3.168 mmol). Die Mischung wurde 2 h auf 110°C erwärmt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Hexan umkristallisiert, wobei das Produkt durch langsames Kühlen auf -30°C kristallisierte. Ausbeute: 0.263 g (82%). ¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 2.14 (45H, C₅Me₅), 0.24 (9H, Me), 0.19 (9H, ZnMe), 0.03 ppm (9H, Me); ¹³C-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 113.71 (C₅Me₅), 23.82 (Me), 23.37 (Me), 22.19 (Me), 11.38 ppm (C₅Me₅). Elementaranalyse (%) ber. für C₃₉H₇₂Zn₁₂: Mo: C 32.95, H 5.10, Zn 55.20, Mo 6.75; gef.: C 32.66, H 5.64, Zn 55.01, Mo 6.44; es wurde kein Gallium detektiert.

2: Frisch herstelltes [Mo(η⁴-C₄H₆)₃] (0.300 g, 1.162 mmol) wurde in einer Fischer-Porter-Druckflasche in Toluol (12 mL) gelöst. Nach der Zugabe von GaCp* (1.666 g, 8.129 mmol) wurde die Reaktionsmischung mit 3 bar H₂ versetzt. Die orangefarbene Lösung wurde auf 100°C erwärmt, wobei sich ein roter mikrokristalliner Niederschlag bildete. Nachdem die Mischung weitere 16 h bei 80°C gerührt worden war, wurde sie in ein Schlenk-Rohr überführt. Die roten Kristalle wurden durch Kanülieren von der überstehenden Lösung getrennt, mit wenig n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine Umlkartallisation aus Mesitylen lieferte nadelförmige rote Einkristalle. Ausbeute: 0.785 g (51%). ¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 1.96 ppm (90H, C₅Me₅); ¹³C-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 117.11 (C₅Me₅), 11.91 ppm (C₅Me₅). C,H-Analyse (%) ber. für C₆₀H₉₀Ga₆: Mo: C 54.36, H 6.84; gef.: C 53.86, H 6.24.

3: Herstellung analog zu **1** mit 4 anstelle von 14 Äquivalenten ZnMe₂. Ausbeute: 0.237 g (85%). ¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 2.07 (60H, C₅Me₅), 0.39 ppm (12H, Me); ¹³C-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 109.75 (C₅Me₅), 34.10 (Me), 11.06 ppm (C₅Me₅). Elementaranalyse (%) ber. für C₄₄H₇₂Ga₄Zn₄: Mo: C 42.71, H 5.86, Ga 22.54, Zn 21.14, Mo 7.75; gef.: C 42.56, H 5.82, Ga 22.36, Zn 21.25, Mo 7.87.

4: **2** (0.300 g, 0.226 mmol) in Benzol (5 mL) wurde bei Raumtemperatur mit 0.67 mL einer 2M ZnMe₂-Lösung in Toluol (8 Äquiv., 1.356 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min am Rückfluss erhitzt, wobei sich ein gelber mikrokristalliner Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde durch Kanülieren von der Lösung befreit, zweimal mit wenig Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde aus heißem Benzol durch langsames Kühlen auf Raumtemperatur kristallisiert. Ausbeute: 0.261 g (83%). ¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 2.15 (30H, C₅Me₅), 2.07 (15H, C₅Me₅), 1.91 (15H, C₅Me₅), 0.57 (6H, Me), 0.14 (3H, Me), 0.02 (6H, Me), -0.14 ppm (3H, Me). C,H,Zn-Analyse (%) ber. für C₄₆H₇₈Ga₂Zn₈: Mo: C 39.76, H 5.66, Zn 37.64; gef.: C 39.99, H 5.94, Zn 37.11.

Analytische Details für **5** und **6** sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 13. Juni 2008
Online veröffentlicht am 8. Oktober 2008

Stichwörter: Clusterverbindungen · Gallium · Koordinationschemie · Molybdän · Zink

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267–330.
- [2] J. Ribas Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, 1. Aufl., Weinheim, 2008.
- [3] E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2184–2186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2132–2134.
- [4] Kristalldaten von **1** wurden bei 113(2) K mit einem Oxford Excalibur-2-Diffraktometer und Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) erhalten: C₃₉H₇₂MoZn₁₂; $M_r = 1421.35$; orthorhomatisch; Raumgruppe Pnma; $Z = 4$; $a = 25.0480(7)$, $b = 14.7952(4)$, $c = 15.1100(4) \text{ \AA}$, $V = 5599.6(3) \text{ \AA}^3$. Als endgültige Werte für R_1 und wR_2 wurden 0.0399 [$I > 2\sigma(I)$] und 0.1417 (alle Daten) erhalten. CCDC-679007 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich..
- [5] C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176.
- [6] T. Nasch, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1999**, 143, 95–103.
- [7] D. E. Crotty, E. R. Corey, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 920–924.
- [8] D. E. Crotty, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2346–2350.
- [9] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, 305, 1136–1138.
- [10] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6400–6406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6242–6247.
- [11] Der Ausdruck „hypoelektronisch“ meint im Allgemeinen eine elektronendefizitäre Bindungssituation in Clustern und intermetallischen Festkörperverbindungen. Typische Beispiele: R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, M. M. Uta, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 209–215; Q. S. Lin, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8762–8767.
- [12] H.-P. Cheng, R. S. Berry, R. L. Whetten, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 10647–10653.
- [13] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4875–4877.
- [14] M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 677–732.
- [15] A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9178–9181.
- [16] J. Hartig, A. Stößer, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1687–1691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1658–1662.
- [17] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5271–5274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5147–5150.
- [18] Die AIM-Analyse von Al₁₃⁻ liefert Al-Al-Bindungspfade im Al₁₂-Käfig. Die EDA-Resultate legen nahe, dass die Bindungssituation am besten mit einem endohedralem Komplex übereinstimmt, in dem sich ein Al⁺-Ion in einem Al₁₂²⁻-Käfig befindet. M. von Hopffgarten, G. Frenking, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] S. Zhen, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6493–6497.
- [20] Die Geometrieoptimierung und Energieberechnungen wurden mit dem Programm paket TURBOMOLE (12), Version 5.8, durchgeführt, das bei Cosmologic erhältlich ist: http://www.cosmologic.de/QuantumChemistry/main_turbomole.html.
- [21] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169.
- [22] Funktionale: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824. Basissatz: F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305. RI-Näherung: K. Eichhorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–660.
- [23] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1558–1565. Die EDA-Rechnungen wurden mit dem Programm paket ADF2007 auf dem BP86/TZ2P+-Niveau durchgeführt (<http://www.scm.com>).

- [24] In P. Pyykkö, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4336–4340 wird darauf hingewiesen „...that the preferred closed-shell electron structures, such as those in typical high-symmetry 18-electron systems, are driven both by the bonding contributions to the centre and by the kinetic-energy (nodal-structure) terms in the ligand subsystem, L_n . The latter imposes a filling order $s < p < d$, even for the ML_n complex. Then the 18e principle can be right for the right reasons even without any np contributions at the central atom.“
- [25] a) A. C. Tang, H. K. Lu, *J. Chin. Chem. Soc.* **1950**, *17*, 251; b) A. C. Tang, *J. Chin. Chem. Soc.* **1951**, *18*, 15; c) C.-G. Zhan, F. Liu, Z.-M. Hu, *Int. J. Quantum Chem.* **1987**, *32*, 13; d) Bilder von sd^n -Orbitalen: T. K. Firman, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12650–12656.
- [26] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [27] J. Reinhold, O. Kluge, C. Mealli, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7142–7147.
- [28] P. Pyykkö, N. Runeberg, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2278–2280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2174–2176.
- [29] X. Li, B. Kiran, J. Li, H. Zhai, L. Wang, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4980–4983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4786–4789.
- [30] J. Autschbach, B. A. Hess, M. P. Johansson, J. Neugebauer, M. Patzschke, P. Pyykkö, M. Reiher, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 11–22.
- [31] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, S. 9.
- [32] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389–401.
- [33] Die Verbindungen MH_{12} ($M = Cr, Mo, W$) enthalten auch zwölf Einelektronenliganden um ein Metallzentrum, aber Bindungsanalysen zeigen, dass es sich dort um vier klassische M-H und vier nichtklassische M-(H_2) Bindungen handelt: L. Gagliardi, P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15014. Die Wolframverbindung $[WH_4(H_2)_4]$ konnte kürzlich in FT-IR-Studien durch Kondensation von Wolframatomen in einer Wasserstoffmatrix bei 4 K nachgewiesen werden: X. Wang, L. Andrews, I. Infante, L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1972–1978.