

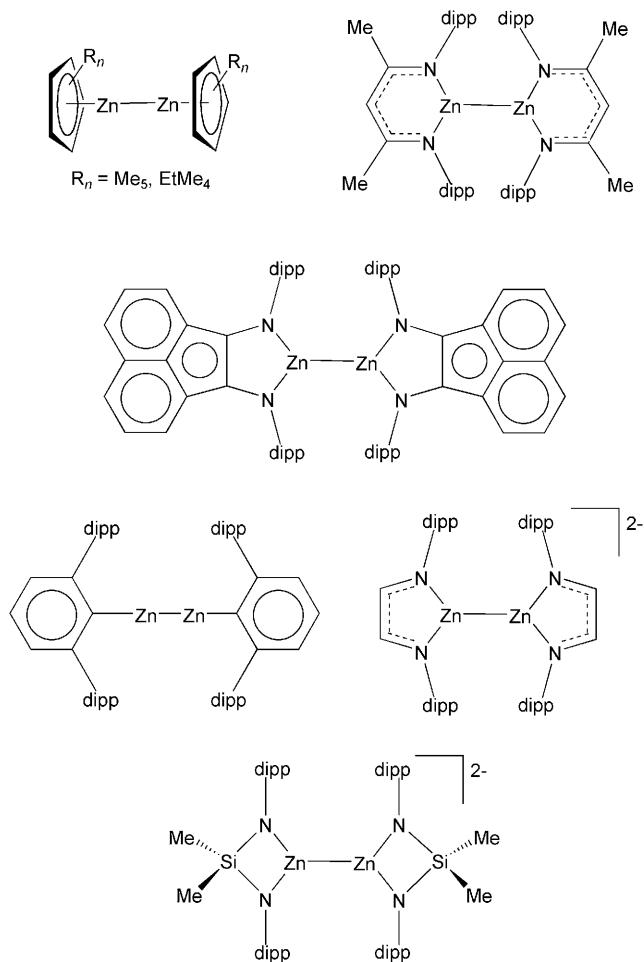
# Eine Brücke zwischen Koordinations- und Clusterverbindungen: ungewöhnliche Bindungsweisen des Zinks

Deborah L. Kays\* und Simon Aldridge\*

Clusterverbindungen · Gallium ·  
Metall-Metall-Bindungen · Molybdän · Zink

Die verstärkte Erforschung von Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen in den letzten Jahren hat bereits zu bedeutenden Fortschritten geführt: Es wurden neuartige Bindungsordnungen (z.B. Power und Mitarbeiter: Chrom-Chrom-Fünffachbindung) sowie zuvor unbekannte Bindungen zwischen Metallzentren (z.B. Jones und Mitarbeiter: Magnesium-Magnesium-Bindung) entdeckt.<sup>[1,2]</sup> Nachdem Carmona und Mitarbeiter 2004 die erste Zn-Zn-Bindung beschrieben hatten, wuchs das Interesse an Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen zwischen Gruppe-12-Elementen erneut.<sup>[3]</sup> Die Stärke der direkten Metall-Metall-Bindungen verringert sich von Quecksilber über Cadmium zu Zink – während Hg-Hg-Bindungen bereits seit langem in Lehrbüchern beschrieben werden, ließen sich Verbindungen mit Zn-Zn-Bindungen vor der Entdeckung von  $[\text{Cp}^*\text{ZnZnCp}^*]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) nur bei sehr niedriger Temperatur durch Matrixisolation abfangen.<sup>[4]</sup> Mittlerweile umfassen Verbindungen mit direkten Zn-Zn-Bindungen sowohl ladungsneutrale als auch anionische Spezies (Schema 1).<sup>[3,5]</sup> Zink ist sehr häufig in Legierungen, intermetallischen Phasen und Festphasen zu finden,<sup>[6]</sup> sein Einbau in diskrete molekulare Cluster wurde hingegen bisher eher selten beschrieben.<sup>[7,8]</sup>

Kürzlich berichteten Fischer und Mitarbeiter über neuartige, metallreiche Zinkverbindungen, die eine Brücke zwischen klassischer Koordinations- und Clusterchemie schlagen könnten.<sup>[9,10]</sup> Vor dem Hintergrund der Synthese von  $[\text{Cp}^*\text{ZnZnCp}^*]$  aus  $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}]$  und  $\text{ZnEt}_2$ <sup>[3]</sup> durch Carmona und Mitarbeiter sowie der vergleichbaren Kovalenzradien (ca. 1.22 Å)<sup>[11]</sup> und Elektronegativitäten von Zink und Gallium (1.7 und 1.8 auf der Allred-Rochow-Skala)<sup>[12]</sup> wurden die Reaktivitäten von  $\text{GaCp}^*$ -Systemen gegen  $\text{ZnR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ , Et,  $\text{Cp}^*$ ) untersucht.<sup>[9,10]</sup> Die Reaktionen der Molybdän(0)-

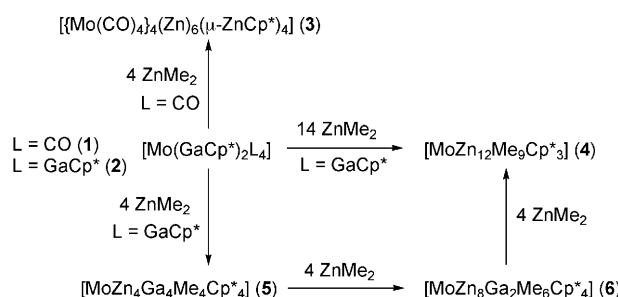


Schema 1. Strukturell charakterisierte Verbindungen mit diskreten Zn-Zn-Bindungen (dipp = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

[\*] Dr. D. L. Kays  
School of Chemistry, University of Nottingham  
University Park, Nottingham, NG7 2RD (Großbritannien)  
Fax: (+44) 115-9513-555  
E-Mail: deborah.kays@nottingham.ac.uk  
Homepage: [http://www.nottingham.ac.uk/chemistry/staff/staffrole.php?id=ODA4NDQz&page\\_var=personal](http://www.nottingham.ac.uk/chemistry/staff/staffrole.php?id=ODA4NDQz&page_var=personal)  
Dr. S. Aldridge  
Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford  
South Parks Road, Oxford, OX1 3QR (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1865-272-690  
E-Mail: simon.aldrige@chem.ox.ac.uk  
Homepage: <http://users.ox.ac.uk/~quee1989/>

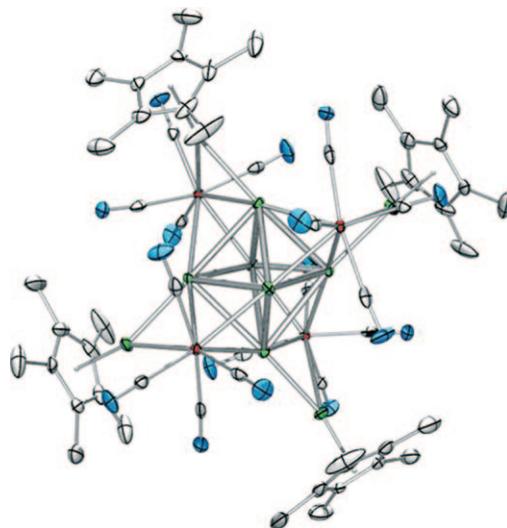
Komplexe  $[\text{Mo}(\text{GaCp}^*)_2\text{L}_4]$  ( $\text{L} = \text{CO}$  (**1**),  $\text{GaCp}^*$  (**2**)) mit  $\text{ZnMe}_2$  (Schema 2) eröffneten den Zugang zu neuartigen, mehrkernigen Zinksystemen, die oberflächlich betrachtet klassischen Wade-Mingos-Clustern sehr ähnlich sind, aber in Wirklichkeit kaum direkten Zn-Zn-Bindungscharakter aufweisen.

Die Umsetzung von **1** mit vier Äquivalenten  $\text{ZnMe}_2$  ergibt  $[(\text{Mo}(\text{CO})_4)_4(\text{Zn})_6(\mu\text{-ZnCp}^*)_4]$  (**3**), eine mehrkernige Dimetalgerüstverbindung, die durch eine tetraedrische Anordnung der Molybdänzentren mit durch nackte Zinkatome

**Schema 2.** Synthese von 3–6 aus 1 und 2.

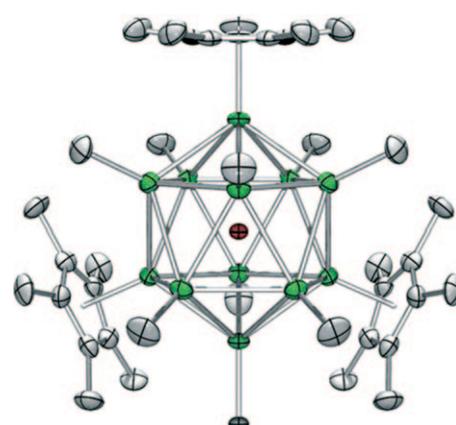
verbrückten Kanten gekennzeichnet ist. Eine weitere Substitution an den Molybdänzentren (was für die Bildung weiterer Mo-Zn-Bindungen nötig wäre) wird vermutlich durch die starke Koordination der vier Carbonyl-Liganden verhindert. Aus diesem Grund richteten sich die weiteren Untersuchungen auf die Reaktivität des homoleptischen Molybdän(0)-Komplexes **2** mit (im Vergleich zu CO) schwächer koordinierenden Cp<sup>\*</sup>-Ga-Liganden am Molybdän(0)-Zentrum. Die Umsetzung von **2** mit vierzehn Äquivalenten ZnMe<sub>2</sub> liefert die ikosaedrische Verbindung [MoZn<sub>12</sub>Me<sub>9</sub>Cp<sup>\*</sup><sub>3</sub>] (**4**) mit einem zentralen Molybdänatom, das nur durch Zinkdonorliganden koordiniert ist. Durch Isolierung zweier Zwischenprodukte mit sowohl Zink- als auch Galliumdonoren lassen sich Einblicke in den Mechanismus der Bildung von **4** erhalten. [MoZn<sub>4</sub>Ga<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>Cp<sup>\*</sup><sub>4</sub>] (**5**) und [MoZn<sub>8</sub>Ga<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>Cp<sup>\*</sup><sub>4</sub>] (**6**) wurden durch Umsetzung von **2** mit entweder vier oder acht Äquivalenten ZnMe<sub>2</sub> erhalten. Sowohl **3** als auch **4** scheinen sich über einen Radikalmechanismus zu bilden, wobei die Reduktion von Zn<sup>II</sup> zu Zn<sup>I</sup> (und Zn<sup>0</sup> im Fall von **3**) gleichzeitig mit der Oxidation von Ga<sup>I</sup> zu Ga<sup>III</sup> erfolgt. In ähnlicher Weise wurde gezeigt, dass auch die Bildung des Zn<sup>I</sup>-Komplexes [Cp<sup>\*</sup>ZnZnCp<sup>\*</sup>] aus [Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Zn] und ZnEt<sub>2</sub> einem Radikalmechanismus folgt.<sup>[5e]</sup>

Die ungewöhnliche Struktur von **3** (Abbildung 1) beruht auf einem von vier  $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}$ -Einheiten gebildeten Supertetraeder sowie zehn Zinkzentren – einem verzerrten Zn<sub>6</sub>-Oktaeder aus den „nackten“ Zn<sup>0</sup>-Zentren, die die Mo···Mo-Kanten des Supertetraeders überbrücken, und vier {Cp<sup>\*</sup>Zn<sup>I</sup>}‑Einheiten, die vier der zwölf Mo-Z-Bindungen überbrücken. **3** könnte als molekulares Mimetikum von Teilen der Mo/Zn Hume-Rothery-Phasen, insbesondere der intermetallischen Phase MoZn<sub>20.44</sub>, angesehen werden.<sup>[6a]</sup> Die Bindungssituation in **4** wurde bereits in detaillierten Computerstudien charakterisiert (siehe unten), während entsprechende Untersuchungen zu **3** noch ausstehen. Die Aufsummierung der formalen Ladungszahlen der Carbonyl-, Cp<sup>\*</sup>-Zn- und „nackten“ Zinkliganden an jedem Molybdänzentrum stimmt mit einer normalen 18-Elektronenkonfiguration überein, und auf dieser (wenn auch vereinfachten) Basis scheinen die Wechselwirkungen zwischen den Zinkzentren im Wesentlichen auf schwachen Dispersionskräften zwischen abgeschlossenen Schalen zu beruhen. Der relativ große Zn···Zn-Abstand in **3** (2.6428(7)–3.0259(7) Å zwischen den „nackten“ Zn-Atomen und 2.5861(7)–2.6261(7) Å zwischen den „nackten“ Zn-Zentren und den überbrückenden ZnCp<sup>\*</sup>-Liganden; im Vergleich dazu 2.305(3) Å für die Zn-Zn-Einfachbindung in

**Abbildung 1.** Struktur von **3** im Kristall; Mo rot, Zn grün, O blau, C grau.

[Cp<sup>\*</sup>ZnZnCp<sup>\*</sup>]) ist auf den ersten Blick in Einklang mit solchen Wechselwirkungen. Für eine fundierte Aussage bedarf es jedoch detaillierter quantenchemischer Studien.

Verbindung **4** mit ihrem von ikosaedrisch angeordneten Zinkatomen eingeschlossenen Molybdänatom (Abbildung 2) bietet eine einzigartige Parallele zwischen molekularer Chemie und zinkreichen intermetallischen Phasen. Diese Beobachtung erinnert z.B. an den von Schnöckel und Mitarbeitern erkannten Zusammenhang zwischen niedervalenten Galliumclustern und verschiedenen Phasen des elementaren Metalls.<sup>[13]</sup> Quantenchemische Rechnungen für vereinfachte Modellverbindungen von **4** geben Einblick in die bestimmende Bindungsart. Obwohl der Aufbau des MoZn<sub>12</sub>-Kerns in **4** an endohedrale Zintl-Anionen wie [Pt@Pb<sub>12</sub>]<sup>2-</sup><sup>[14]</sup> oder hypoelektronische Strukturen wie Al<sub>13</sub><sup>-</sup> denken lässt,<sup>[15]</sup> zeigt seine elektronische Struktur wesentliche Unterschiede gegenüber denjenigen interstitieller Clustersysteme. Die Bindungssituation im Modellsystem [Mo(ZnH)<sub>12</sub>] ( $I_h$ -Symmetrie) lässt sich am besten durch ein sd<sup>5</sup>-hybridisiertes Molybdänatom beschreiben, das sechs Mo-Zn-3-Zentren-2-Elek-

**Abbildung 2.** Struktur von **4** im Kristall; Mo rot, Zn grün, C grau.

tronen-Bindungen mit zwölf peripheren  $\{ZnH\}$ -Fragmenten eingeht. Jede dieser Bindungen erstreckt sich entlang der zentralen Diagonalen eines idealisierten Ikosaeders, was dazu führt, dass sechs hoch liegende Molekülorbitale ( $h_g$ - und  $a_g$ -Symmetrie) zur Mo-Zn-Bindung beitragen. Dagegen scheinen die Zn-Zn-Wechselwirkungen als Ergebnis der Delokalisierung der übrigen sechs Valenzelektronen über den Zn-Käfig (resultierend in HOMOs mit  $t_{1u}$ -Symmetrie) äußerst schwach zu sein. Da eine Ikosaederstruktur insgesamt dreißig Zn-Zn-Kanten erfordert, wäre die formale Bindungsordnung lediglich jeweils 0.1. Die Analyse nach Baders Atoms-in-Molecules(AIM)-Ansatz ergibt übereinstimmend mit diesem Modell keine Zn-Zn-Bindungen, und die Zn-Zn-Abstände in **4** sind mit 2.724(2)–2.853(2) Å (ähnliche Größe wie in  $MoZn_{20.44}$ : 2.748(3)–2.790(3) Å)<sup>[6a]</sup> relativ groß (im Vergleich dazu: 2.305(3) Å in  $Cp^*ZnZnCp^*$ ).<sup>[3]</sup> Während klassische Clustersysteme signifikante Bindungen zwischen den Käfigecken aufweisen, macht das Fehlen derartiger Wechselwirkungen in **4** eine alternative Beschreibung notwendig: nämlich die eines Übergangsmetallkomplexes mit ungewöhnlich hoher Koordinationszahl.

Die Erweiterbarkeit der vorgestellten Synthesestrategie wurde bereits unter Beweis gestellt, was auf interessante künftige Entwicklungen hoffen lässt. Die Umsetzung von **2** mit  $ZnEt_2$  ergibt das verwandte, fast wirklich homoleptische System  $[MoZn_{12}Et_{10}Cp^*]_2$  (**7**)<sup>[10]</sup> und Vorstufen mit anderen Übergangsmetallen zeigten ähnliche Reaktivität. Die Reaktion von  $[Pt(GaCp^*)_4]$  mit  $CdMe_2$  führt zu dem ungewöhnlichen Beispiel eines achtfach koordinierten Platinkomplexes,  $[PtCd_8Me_4Cp^*]_4$  (**8**).<sup>[10]</sup> Derartige Beispiele verdeutlichen, welche Fortschritte auf diesem Gebiet noch möglich sind, und schlagen eine Brücke zwischen molekularen Verbindungen und Festphasenmaterialien, sowohl was die Synthesechemie als auch was Einblicke in die elektronische Struktur angeht.

Online veröffentlicht am 9. April 2009

- [1] a) T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. L. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844–847; b) 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*, 11277–11290; c) A. Noor, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7356–7359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7246–7249; d) Y.-C. Tsai, C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7360–7363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7250–7253.
- [2] a) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757; b) M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2215–2217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2185–2187; c) R. Köppé, P. Henke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8868–8872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8740–8744; d) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9219–9223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9079–9083.
- [3] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138.
- [4] a) T. M. Greene, W. Brown, L. Andrews, A. J. Downs, G. V. Chertihin, N. Runeberg, P. Pyykkö, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7925–7934; b) X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11006–11013.
- [5] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X. J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944–11945; b) D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244–1247; c) A. Schnepf, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3066–3068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3006–3008; d) Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5939–5942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5807–5810; e) A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693–703; f) X. J. Yang, J. Yu, Y. Liu, Y. Xie, H. F. Schaefer, Y. Liang, B. Wu, *Chem. Commun.* **2007**, 2363–2365; g) Y.-C. Tsai, D.-Y. Lu, Y.-M. Lin, J.-K. Hwang, J.-S. K. Yu, *Chem. Commun.* **2007**, 4125–4127; h) 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*, 10847–10857; i) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4380–4383; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4302–4305; j) E. Carmona, A. Galindo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6626–6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6526–6536; k) J. Yu, X.-J. Yang, Y. Liu, Z. Pu, Q.-S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer, B. Wu, *Organometallics* **2008**, *27*, 5800–5805; l) D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 821–824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 807–810; m) S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, DOI: 10.1021/om801155j.
- [6] a) T. Nasch, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 95–103; b) X. Chen, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 95–104; c) X. Chen, W. Jeitschko, M. E. Danebrook, C. B. H. Evers, K. Wagner, *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 219–226.
- [7] Ein homoleptischer Zn-Cluster ist bekannt (ein tetraedrischer  $Zn_4$ -Cluster, der in Zeolith X stabilisiert ist): S. Zhen, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6493–6497.
- [8] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5271–5274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5147–5150.
- [9] T. Cadenbach, C. Gemel, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9286–9289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9146–9149.
- [10] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, I. Fernandez, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9290–9295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9150–9154.
- [11] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [12] J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- [13] Siehe z. B.: a) A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578–3581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381–3383; b) A. Schnepf, G. Stösser, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178–9181; c) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 733–737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 711–715; d) J. Hartig, A. Stoßer, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1687–1691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1658–1662.
- [14] E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184–2186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2132–2134.
- [15] H.-P. Cheng, R. S. Berry, R. L. Whitten, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 10647–10653.