

Zink-Zink-Bindung

Strukturelle Charakterisierung eines basenstabilisierten
[Zn₂]²⁺-Kations**

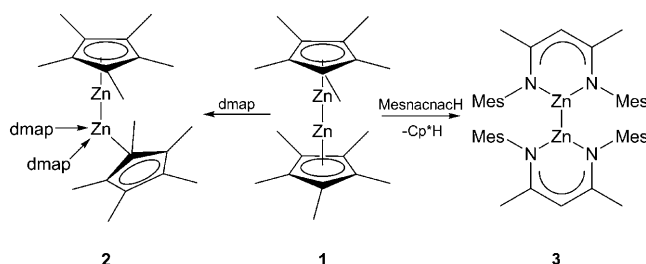
Stephan Schulz,* Daniella Schuchmann, Ingo Krossing,* Daniel Himmel, Dieter Bläser und Roland Boese

Professor Martin Jansen zum 65. Geburtstag gewidmet

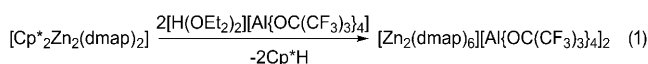
Die bahnbrechende Synthese von Decamethyldizinkocen, [Cp*₂Zn₂] (**1**), durch Carmona et al. im Jahr 2004^[1] führte zu intensiven Forschungen auf dem Gebiet niedervalenter Organometallkomplexe mit Metallen der Gruppen 2 und 12, und binnen kurzer Zeit wurden etliche neuartige Verbindungen mit Mg-Mg-,^[2] Cd-Cd-,^[3,4] Hg-Hg-^[4] und Zn-Zn-Bindung synthetisiert.^[5–11] Diese Komplexe werden durch sterisch anspruchsvolle Liganden kinetisch stabilisiert, was sie von dem seit längerem bekannten, in einer Argonmatrix bei 12 K erzeugten und durch Schwingungsspektroskopie und quantenchemische Rechnungen charakterisierten [Zn₂H₂] unterscheidet.^[12] In Anbetracht der mittlerweile großen Anzahl an Verbindungen mit Zn-Zn-Bindung überrascht jedoch die Tatsache, dass über das [Zn₂]²⁺-Dikation bislang nur sehr wenig bekannt ist, wenngleich über die Bildung dieses Dikations in einer Schmelze aus elementarem Zn in ZnCl₂ und seine Raman-spektroskopische Charakterisierung bereits vor 40 Jahren berichtet wurde.^[13] Die vergleichsweise geringe Stabilität des [Zn₂]²⁺-Dikations steht dabei im markanten Gegensatz zu den seit langem bekannten und intensiv untersuchten [Hg₂]²⁺- und [Cd₂]²⁺-Dikationen und war auch Gegenstand theoretischer Studien.^[14] Neben dem [Zn₂]²⁺-Dikation wurde zudem über die Synthese eines [Zn]⁺-Monokations in mikroporösen Materialien berichtet.^[15]

Wir beschäftigen uns schon seit langem mit niedervalenten Organometallverbindungen und haben unseren Studien kürzlich auf Untersuchungen zur Reaktivität niedervalenter Organozinkverbindungen ausgedehnt. Hierbei konzentrierten wir uns zunächst auf Reaktionen von [Cp*₂Zn₂] (**1**), das wegen des sterisch und elektronisch sehr flexiblen Cp*-Sub-

stituenten besonders aussichtsreich erschien.^[16] Die Reaktion mit 4-Dimethylaminopyridin (dmap), einer starken Lewis-Base, die früher bereits zur Stabilisierung monomerer Gruppe-13/15-Verbindungen eingesetzt wurde,^[17] ergab [Cp*Zn–Zn(dmap)₂Cp*] (**2**),^[18] in dem die dmap-Moleküle geminal an ein Zinkatom binden. Disproportionierungsreaktionen unter Bruch der Zn-Zn-Bindung^[1,5] beobachteten wir nicht. Parallel hierzu berichteten Jones et al. über Reaktionen einer niedervalenten Organomagnesiumverbindung mit verschiedenen Lewis-Basen, bei denen ausschließlich die vicinalen Bisaddukte erhalten wurden.^[19] In einer weiteren Arbeit berichteten wir zudem über die Reaktion von **1** mit [(2,4,6-Me₃C₆H₂)N(Me)C₂CH]₂H (MesnacnacH), die unter Substitution des Cp*-Liganden zur neuen niedervalenten Organozinkverbindung [(Mesnacnac)₂Zn₂] (**3**) führte (Schema 1).^[20]

Schema 1. Reaktionen von [Cp*₂Zn₂] (**1**).

Um zu überprüfen, inwieweit diese Reaktionssequenz einen generellen Zugang zu niedervalenten Zinkverbindungen eröffnet, untersuchten wir die Reaktion von **1** und **2** mit unterschiedlichen Protonierungsreagentien. Wir berichten hier über die Reaktion von **2** mit [H(OEt₂)₂][Al{OC(CF₃)₃]₄], die unter Eliminierung von Cp*H zu [Zn₂(dmap)₆][Al{OC(CF₃)₃]₄] (**4**) führt [Gl. (1)].



Eine Lösung von **2** in CH₂Cl₂ reagiert mit zwei Äquivalenten [H(OEt₂)₂][Al{OC(CF₃)₃]₄] bei –30 °C unter Bildung von **4**, das nach Kristallisation bei –30 °C in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Die NMR-Spektren von **4** (¹H, ¹³C, ¹⁹F) zeigen Resonanzen der dmap-Gruppe und des Aluminat-Ions, Hinweise auf das Vorliegen eines Cp*-Liganden wurden nicht gefunden.^[21] Einkristalle von **4** wurden aus einer Lösung

[*] Prof. S. Schulz, D. Schuchmann, D. Bläser, Prof. R. Boese
Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 5–7, S07 S03 C30, 45117 Essen (Deutschland)
Fax: (+49) 201-183-3830
E-Mail: stephan.schulz@uni-due.de
Homepage: http://www.uni-due.de/ak_schulz/index.php

Prof. I. Krossing, Dr. D. Himmel
Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg i. Br. (Deutschland)
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

[**] S.S. und I.K. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung. D.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Prof. H.-W. Siesler, Universität Duisburg-Essen, wird für die Aufnahme der Raman-Spektren gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200902202> zu finden.

in CH_2Cl_2 nach Aufbewahrung bei -30°C erhalten.^[22] **4** enthält das basenstabilisierte $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ -Dikation mit tetraedrisch koordinierten Zn-Atomen und zwei $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Ionen. Die Zn-N-Bindungen (2.136(5) Å) sind geringfügig länger als die in **2** (2.115(2), 2.125(2) Å), während die Zn-Zn-Bindungen in **4** (2.419(1) Å) und **2** (2.418(1) Å) identisch sind (Abbildung 1). Alle anderen $[\text{Zn}_2\text{R}_2]$ -Komplexe zeigen kürzere Zn-Zn-Bindungen zwischen 2.29 und 2.35 Å, lediglich **3** (R = Mesnacnac, 2.3813(8) Å) und ein doppelt reduziertes Diiminderivat (R = [(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N(Me)C]₂, 2.3994(6) Å)^[8] zeigen vergleichbare Bindungslängen. Das $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Ion in **4** ist fehlgeordnet.^[23]

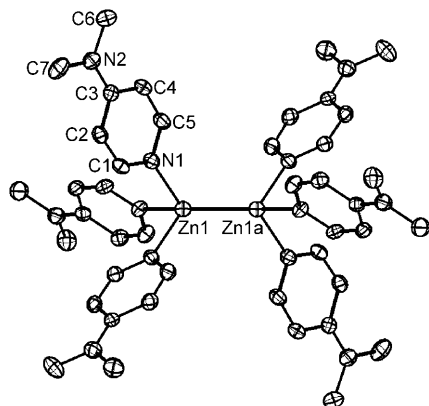


Abbildung 1. Molekülstruktur des $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ -Dikations von **4**. H-Atome und $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Ionen sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Zn1-Zn1a 2.419(2), Zn1-N1 2.136(4); N1-Zn1-N2 93.50(16), N1-Zn1-Zn1' 122.75(11).

Berechnungen von **4** auf BP86/def-SV(P)-Niveau ergeben eine Gasphasenminimumstruktur **4'** mit S_6 -Symmetrie.^[24] Eine alternative hydridverbrückte Verbindung ist instabil und zerfällt laut Geometrieoptimierung in zwei $[(\text{dmap})_3\text{ZnH}]^+$ -Ionen. Die berechneten Zn-Zn- (2.399 Å) und Zn-N-Bindungslängen (2.161 Å) von **4'** stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten von **4** sowie den berechneten Werten des basenfreien $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikations (2.46 Å) überein,^[25] während die berechnete Zn-Zn-Bindung in **1** (2.331 Å) deutlich kürzer ist.^[26]

Die frühere Charakterisierung des $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikations im Zn/ZnCl₂-Glas basierte ausschließlich auf einem Raman-Spektrum,^[13] das eine starke Absorptionsbande bei $175 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ zeigt. Demgegenüber zeigt $[\text{Cp}^*\text{Zn}_2]$ (**1**) vier einzelne Raman- und drei IR-aktive Moden.^[27]

Die IR- und Raman-Spektren von **4** sind wegen der Anwesenheit der Lewis-Base dmap und des Anions $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ vergleichsweise komplex (Abbildung 2). Durch Vergleich mit bekannten Verbindungen^[28] bzw. reinem dmap und dmap-koordinierten Zinkkomplexen konnten die Anion- und dmap-Banden jedoch eindeutig zugeordnet werden.^[29] Zudem wurden die IR- und Raman-Spektren von **4** in DFT-Rechnungen simuliert.

Das IR-Spektrum von **4** zeigt charakteristische Anion-Banden bei 1353, 1260, 1240, 968, 725 und 442 cm^{-1} , die sehr

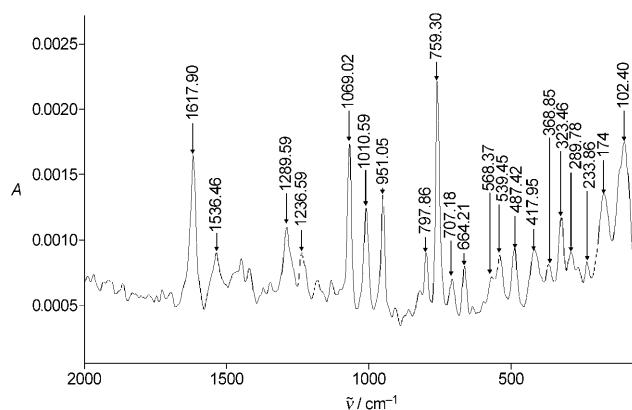


Abbildung 2. Raman-Spektrum von **4** zwischen 100 und 2000 cm^{-1} (50 mW, 8 cm^{-1}).

gut mit den experimentellen und berechneten Vergleichswerten übereinstimmen.^[28] Absorptionen bei 2962, 1614, 1536, 1065, 1006 und 811 cm^{-1} passen sehr gut zu den berechneten Banden des dmap-stabilisierten Dikations und werden den Schwingungen der dmap-Basen zugeordnet; ein Vergleich mit den experimentellen IR-Spektren von dmap, $[(\text{dmap})_2\text{ZnCl}_2]$ und $[(\text{dmap})_2\text{ZnMe}_2]$ bestätigt die Zuordnung.^[29] Berechnungen auf BP86/def-SV(P)-Niveau sagen für **4'** drei mit dmap-Torsionsschwingungen gekoppelte Zn-Zn-Streckschwingungen bei 249, 279 und 305 cm^{-1} voraus, die jedoch wegen ihrer a_g -Symmetrie im IR-Spektrum nicht sichtbar sind. Die berechnete Kraftkonstante der Zn-Zn-Bindung von $1.09 \text{ mdyne } \text{Å}^{-1}$ liegt zwischen der des $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikations in Zn/ZnCl₂^[13] ($0.6 \text{ mdyne } \text{Å}^{-1}$) und der in $[\text{Cp}^*\text{Zn}_2]$ (**1**) ($1.42 \text{ mdyne } \text{Å}^{-1}$).^[27]

Das Raman-Spektrum von **4** zeigt charakteristische Anion-Banden bei 1290, 798, 759, 539 und 323 cm^{-1} sowie typische dmap-Absorptionen. Eine Bande bei 174 cm^{-1} stimmt sehr gut mit der berechneten a_g -Schwingung von **4'** (171 cm^{-1}), die einen signifikanten Zn-Zn-Streckschwingungscharakter aufweist, überein. Für die Zn/ZnCl₂-Schmelze, in der das $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation vermutlich als Zn₂Cl₂-Einheit vorliegt, wurde eine starke Absorptionsbande bei 175 cm^{-1} berichtet.^[13] Berechnungen (BP86/SVP) sagen für Zn₂Cl₂ eine a_g -Schwingung bei 194 cm^{-1} voraus.

Mit **4** wurde erstmalig ein Komplex mit einem $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation strukturell charakterisiert. Die Koordination der starken Lewis-Base dmap hat offenbar einen stabilisierenden Einfluss auf die $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit, was auch durch Studien zur Stabilität von basenstabilisiertem dimerem Mg₂Cl₂ untermauert wird.^[30] DFT-Rechnungen belegen eindeutig, dass das basenstabilisierte Dikation $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ in Lösung stabil ist. Die Coulomb-Explosion des Dikations unter Bildung von zwei Molekülen $[\text{Zn}(\text{dmap})_3]^+$ bei 298.15 K ist in der Gasphase ($\Delta H^\circ = 146 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ = 89 \text{ kJ mol}^{-1}$) und in Lösung ($\Delta G^\circ = 183 \text{ kJ mol}^{-1}$) stark endergonisch, da die Gibbs-Solvatisierungsenergien von $[\text{Zn}(\text{dmap})_3]^+$ (-113 kJ mol^{-1}) und $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ (-321 kJ mol^{-1}) stark exergonisch sind. NBO-Analysen belegen, dass die Zn-Atome in $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ eine positive Ladung von 0.61 (Mulliken: 0.41) tragen. Dies stimmt mit der Ladung des basenfreien Zn-Atoms in $[\text{Cp}^*\text{Zn}-\text{Zn}(\text{dmap})_2\text{Cp}^*]$ (**2**) überein (0.60), während das

dmap-kordinierte Zn-Atom (1.15) eine signifikant höhere Ladung trägt. Die NBO-Analyse (Wiberg-Bindungsindex) ergibt eine Bindungsordnung von 0.90, womit sie zwischen den Bindungsordnungen von **1** (0.93) und **2** (0.85) liegt. In Übereinstimmung mit der $3d^{10}4s^14p^0$ -Elektronenkonfiguration eines Zn^+ -Monokations ergibt die MO-Studie einen hohen s-Charakter (76%) für die Zn-Zn-Bindung (p: 23%, d: <1%). Den hohen elektrostatischen Charakter der Zn-N-Bindung spiegelt die Bindungsordnung von 0.23 wider. Die Koordination des dmap-Liganden an ein Zn-Atom führt zu einem Anstieg der negativen Ladung der aromatischen N-Atome von -0.52 auf -0.63 (Mulliken: -0.12 auf -0.25). Der Verlust an Elektronendichte im freien Elektronenpaar durch die Koordination an das Zn-Atom wird vom aromatischen π -System überkompensiert, wie ein Vergleich der negativen Ladung der N-Atome der Dimethylaminogruppe vermuten lässt (NBO: -0.47 vs. -0.46 ; Mulliken: -0.31 vs. -0.30).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung getrocknet und vor Gebrauch entgast. 1H - , $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-Avance-500-Spektrometer aufgenommen und gegen die Resonanzen des Lösungsmittels CD_2Cl_2 (1H : $\delta = 5.32$ ppm; ^{13}C : $\delta = 53.5$ ppm) referenziert. IR-Spektren wurden auf einem FT-IR-Spektrometer ALPHA-T und Raman-Spektren auf einem Bruker IFS 55 EQUINOX (mit FRA-106-Raman-Einheit) gemessen. Schmelzpunkte wurden in versiegelten Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

4: Eine Lösung von 0.42 g $[H(OEt)_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (0.5 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 wurde bei $-30^\circ C$ tropfenweise mit einer Lösung von 0.16 g $[Cp^*Zn-Zn(dmap)_2Cp^*]$ (**2**) (0.25 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 versetzt und 15 min bei $-30^\circ C$ gerührt. Die resultierende Lösung wurde eingengt und bei $-30^\circ C$ aufbewahrt. Farblose Kristalle von **4** (0.20 g, 0.07 mmol, 28% bezüglich **2**) wurden nach 24 h erhalten. Die Ausbeute an isolierten Kristallen von **4** ließ sich auf 64% steigern, wenn eine kalte ($-30^\circ C$) dmap-Lösung (0.12 g, 1 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 zur Reaktionslösung gegeben wurde, nachdem die Reaktion von **2** mit $[H(OEt)_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ abgeschlossen war.

Schmelzpunkt: $120^\circ C$ (Zerfall). 1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): $\delta = 3.08$ (s, 6H, NMe_2), 6.61 (m, AA'XX', 4H, C3-H), 7.89 ppm (m, 2H, C2-H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): $\delta = 39.5$ (NMe_2), 107.8 (C3), 121.6 (m, $^1J_{CF} = 293.51$ Hz), 147.9 (C2), 156.2 ppm (C4). $^{19}F\{^1H\}$ -NMR (235 MHz, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): $\delta = -75.8$ ppm.

Eingegangen am 24. April 2009

Online veröffentlicht am 30. Juni 2009

Stichwörter: Kristallstrukturen · Lewis-Säuren · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Niedervalente Komplexe · Zink

- [4] Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, W. A. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fetting, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10847–10857.
- [5] 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.
- [6] a) 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.
- [7] Y. Wang, B. Quillan, 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.
- [8] X.-J. Yang, J. Yu, Y. Liu, Y. Xie, H. F. Schaefer, Y. Liang, B. Wu, *Chem. Commun.* **2007**, 2363–2365.
- [9] Y.-C. Tsai, D.-Y. Lu, Y.-M. Lin, J.-K. Hwang, J.-S. K. Yu, *Chem. Commun.* **2007**, 4125–4127.
- [10] 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.
- [11] J. Yu, X.-J. Yang, Y. Liu, Z. Pu, Q.-S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer, B. Wu, *Organometallics* **2008**, *27*, 5800–5805.
- [12] a) X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11006–11013; b) T. M. Greene, W. Brown, L. Andrews, A. J. Downs, G. V. Chertihin, N. Runeberg, P. Pyykkö, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7925–7934.
- [13] D. H. Kerridge, S. A. Tariq, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1122–1125.
- [14] a) M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4179–4185; b) M.-S. Liao, Q.-E. Zhang, W. H. E. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5597–5605; c) K. K. Pandey, *J. Mol. Struct. Theochem* **2007**, *823*, 59–64. Siehe auch folgenden Übersichtsartikel: M. Hargittai, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2233–2302.
- [15] a) K. Seff, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *85*, 351–354; b) Y. Tian, G.-D. Li, J.-S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6622–6623; c) S. Zhen, D. Bae, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 515–525; d) F. Rittner, A. Seidel, B. Boddenberg, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *24*, 127–130.
- [16] a) P. Putzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990; b) P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **2003**, *22*, 1562–1576.
- [17] a) F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 161–166; b) S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2000**, *19*, 2640–2643.
- [18] 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.
- [19] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9219–9223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9079–9083.
- [20] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, *28*, 1590–1592.
- [21] Das 1H -NMR-Spektrum der Mutterlauge zeigt eindeutige Resonanzen von Cp^*H .
- [22] Diffraktometer Bruker AXS SMART APEX CCD (MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å; $T = 173(1)$ K). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467) und mit allen unabhängigen Strukturparametern (F^2) verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell verfeinert (SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). **4**: $C_{42}H_{60}N_{12}Zn_2 \cdot 2[C_{16}F_{36}O_4Al]$, $M = 2799.04$, farblos Kristall ($0.28 \times 0.23 \times 0.16$ mm); trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}$; $a = 16.9177(6)$, $b = 16.9177(6)$, $c = 10.4632(4)$ Å; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 2593.45(16)$ Å³; $Z = 1$; $\mu = 0.666$ mm⁻¹; $\rho_{\text{ber.}} = 1.792$ g cm⁻³; 22524 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$), davon 2687 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0584$); 256 Parameter; max./min. Restelektrodenichte 1.698 e Å⁻³/– 0.744 e Å⁻³; max./min. Transmission

- [1] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138. Weiterführende Literatur: E. Carmona, A. Galindo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6626–6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6526–6536.
- [2] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [3] a) Z. Zhu, R. C. Fischer, J. C. Fetting, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15068–15069.

- 0.75/0.64; $R_1=0.0761$ ($I>2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten)=0.2167. CCDC 723381 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.
- [23] Die Fehlordnung führt zu einer diskusförmigen Elektronendichteverteilung um die Al-O-Bindung, was auf das Vorliegen nichtlinearer Al-O-C-Bindungen hindeutet. Die Fehlordnung konnte nicht eindeutig gelöst werden, wird jedoch vermutlich auf die C-Atome der CF_3 -Gruppen weitergereicht, auch wenn diese nicht fehlgeordnet erscheinen. Die F-Atome der CF_3 -Gruppen sind ebenfalls fehlgeordnet, wie es für dieses Anion schon häufig beobachtet wurde.
- [24] DFT-Rechnungen wurden mit Turbomole und dem Gaussian03-Programmpaket (Gaussian03, Revision D.02, M. J. Frisch, et al., Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, **2003**, vollständiges Zitat in den Hintergrundinformationen) durchgeführt. Geometrieoptimierung, Schwingungsanalysen und Berechnung der Zn-Zn-Kraftkonstante wurden auf BP86/def-SV(P)-Niveau durchgeführt. Die Bindungsanalyse erfolgte auf B3LYP/def-SVP-Niveau. Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen angegeben.
- [25] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2006**, 327, 283–290.
- [26] D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1244–1247.
- [27] D. del Río, I. Resa, A. Rodriguez, L. Sánchez, R. Köppe, A. J. Downs, C. Y. Tang, E. Carmona, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 10516–10525. Vier Raman- (593, 382, 229, 107 cm^{-1}) und drei IR-Schwingungen (591, 318, 158 cm^{-1}) wurden vorhergesagt und experimentell beobachtet (Raman: 590.8, 373.6, 236.0, 130.7 cm^{-1} ; IR: 586.8, 320.6 cm^{-1}). Die Absorptionsbande bei 158 cm^{-1} im IR-Spektrum kann wegen der Absorption der verwendeten CsI-Platten unterhalb 200 cm^{-1} nicht beobachtet werden. Frühere theoretische Studien stimmen damit überein, dass keine einzelne Mode der Zn-Zn-Streckschwingung zugeordnet werden kann [a) S. L. Richardson, T. Baruah, M. R. Pederson, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 415, 141–145; b) J. W. Kress, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7757–7763].
- [28] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979–1989.
- [29] Einzelheiten zu den experimentellen und berechneten IR- und Raman-Spektren von **4**, $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$, $[(\text{dmap})_2\text{ZnCl}_2]$, $[(\text{dmap})_2\text{ZnMe}_2]$ und reinem dmap sind in den Hintergrundinformationen angegeben.
- [30] R. Köppe, P. Henke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8868–8872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8740–8744.