

Chemie von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$: einwertiges $\{\text{ZnZnCp}^*\}$, stabilisiert in den metallreichen Verbindungen $[(\text{Pd},\text{Pt})(\text{GaCp}^*)_a(\text{ZnCp}^*)_{4-a}-(\text{ZnZnCp}^*)_{4-a}]$ ($a = 0, 2$)**

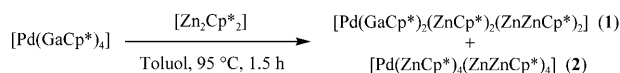
Timo Bollermann, Kerstin Freitag, Christian Gemel, Rüdiger W. Seidel, Moritz von Hopffgarten, Gernot Frenking* und Roland A. Fischer*

Die Synthese von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$), der ersten molekularen Verbindung mit einer kovalenten Zn-Zn-Bindung, durch Carmona et al. hat die Forschung zu niedervalenten (Hauptgruppen-)Metallverbindungen stimuliert.^[1–3] Weitere Derivate der Formel $[\text{M}_2\text{L}_2]$, wie $[\text{Zn}_2(\text{HC}(\text{CMeNAr})_2)_2]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) oder $[\text{Zn}_2\text{Ar}_2]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-iPr}_2)_2$), wurden später ebenso zugänglich wie die analoge Magnesiumverbindung $[\text{Mg}_2(\text{DippNacnac})_2]$ ($\text{DippNacnac} = \text{CH}\{(\text{CMe})(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\}_2$).^[4–7] In diesem Zusammenhang ist auch das Konzept von Robinson et al. zu erwähnen, nach dem N-heterocyclische Carbene (NHCs) als neutrale, weiche und sperrige Liganden für die Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidationsstufen verwendet werden, etwa $[\text{L:E}=\text{E:L}]$ ($\text{E} = \text{Si, Ge; L} = \text{C}[\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}]_2$).^[8] Während es bisher nur wenige Beispiele für die Stabilisierung von $[\text{M}_2\text{L}_2]$ -Verbindungen gibt, sind die Synthese der carbenoiden NHC-Analoga ER ($\text{E} = \text{Al, Ga, In, R} = \text{Cp}^*$ und andere sperrige Substituenten), sowie ihre Koordination an Metallzentren wesentlich umfangreicher erforscht.^[9,10] Bisher ist nur wenig über die Chemie von $[\text{M}_2\text{L}_2]$ bekannt,^[6–8] weshalb es auch nur wenige Publikationen über die Reaktivität des Zinkdimers gibt.^[4,5,7]

So sollte die Möglichkeit bestehen, $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ als natürliche Quelle für einwertiges $\{\text{ZnCp}^*\}$, d. h. von Zn^{I} -Spezies, zu nutzen; allerdings sind nur wenige Übergangsmetall(TM)-Komplexe mit Ein-Elektron-Liganden $\{\text{Zn}^{\text{I}}\text{R}\}$ ($\text{R} = \text{Cp}^*$,

CH_3) bekannt. Vor kurzem haben wir einen Zugang zu zinkreichen, hoch koordinierten Komplexen $[\text{TM}(\text{ZnR})_n]$ ($\text{TM} = \text{Element der Gruppen 6–10; } n = 8\text{–}12$) beschrieben, der die Lücke zwischen Komplexen, Clustern und intermetallischen Hume-Rothery Phasen schließt, wobei das ikosaedrische $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$ als Prototyp dieser neuartigen Verbindungsklasse angesehen werden kann.^[11,12] Die Reaktion startet von einkernigen Komplexen $[\text{TM}(\text{GaCp}^*)_m]$ ($m = 4\text{–}6$), die mit ZnR_2 ($\text{R} = \text{Me, Et}$) umgesetzt werden, und beruht auf Ga/Zn- und Cp^*/R -Austauschprozessen. Im Verlauf dieser Reaktion erfolgt eine Reduktion von Zn^{II} zu Zn^{I} durch Ga^{I} , das dabei zu Ga^{III} oxidiert wird. Dabei kommt es zur Substitution von einem Zwei-Elektronen- $\{\text{GaCp}^*\}$ -Liganden durch zwei Ein-Elektron- $\{\text{ZnR}\}$ -Liganden am TM-Zentrum. Befinden sich inerte Coliganden am TM-Zentrum, können weitere ungewöhnliche und vielkernige Cluster gebildet werden. Einer davon ist $[\text{Mo}_4(\text{CO})_{12}\text{Zn}_6(\text{ZnCp}^*)_4]$, das Ähnlichkeiten zu Strukturmotiven von intermetallischen Mo/Zn-Phasen aufweist.^[13] In diesem Zusammenhang möchten wir hier die ersten Ergebnisse unserer Studien über die Reaktivität von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ gegenüber Verbindungen des Typs $[\text{L}_a\text{TM}_b(\text{GaCp}^*)_c]$ vorstellen. In den Produkten dieser Reaktionen finden wir $\{\text{ZnZnCp}^*\}$ -Fragmente mit einer intakten, kovalenten Zn-Zn-Bindung, stabilisiert als ein Ein-Elektron-Ligand in der Koordinationssphäre des TM-Zentrums.

Die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{GaCp}^*)_4]$ mit vier Äquivalenten $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ in Toluol bei 95 °C binnen 2 h führt zur quantitativen Herstellung einer Mischung von $[\text{Pd}(\text{GaCp}^*)_2(\text{ZnCp}^*)_2(\text{ZnZnCp}^*)_2]$ (**1**) mit sechsfach-koordiniertem Pd-Zentrum und $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnZnCp}^*)_4]$ (**2**) mit achtfach-koordiniertem Pd-Zentrum in einem Molverhältnis von 6:1, wie in einem In-situ-¹H-NMR-Spektrum der Reaktion bestimmt werden konnte (Schema 1). Orangefarbene Kristalle von **1** und rote, nadelförmige Kristalle von **2** können aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei –30 °C über Nacht erhalten werden. Beide Komplexe sind in Lösung bis 100 °C längere Zeit stabil, zersetzen sich aber rasch innerhalb weniger Sekunden nach der Abtrennung kristallinen Materials von der Mutterlösung und anschließendem Trocknen. In der Mutterlösung sind die auskristallisierten Cluster **1** und **2** wesentlich stabiler. Erste Anzeichen von Zersetzung sind hierbei nach



Schema 1. Synthese von **1** und **2** (Platinverbindungen siehe Hintergrundinformationen).

[*] T. Bollermann, K. Freitag, Dr. C. Gemel, Prof. Dr. R. A. Fischer
Anorganische Chemie II – Organometallics & Materials, Fakultät für Chemie und Biochemie, Ruhr Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14174
E-Mail: roland.fischer@rub.de

Dr. R. W. Seidel
Analytische Chemie, Fakultät für Chemie und Biochemie
Ruhr Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)

M. von Hopffgarten, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie, Philipps Universität Marburg
35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

[**] Übergangsmetallkomplexe mit Gruppe-13-Metallen, LX. T.B. bedankt sich beim FCI für ein Chemiefonds-Stipendium für Doktoranden und für die Unterstützung der Ruhr University Research School.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (alle präparativen, analytischen und theoretischen Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005808> zu finden.

wenigen Minuten zu erkennen. Die homologen Platincluster wurden durch Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_4]$ mit $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ erhalten (siehe Hintergrundinformationen).

Durch Trennung der Kristalle unter dem Mikroskop (Handschuhkasten) in Gegenwart von Lösungsmittel konnte analytisch reines **1** erhalten werden, wogegen es uns nicht möglich war, substanzielle Mengen an reinem **2** für atomabsorptionsspektroskopische (AAS-), C,H,N- und NMR-spektroskopische Analysen zu erhalten, bevor es zur Zersetzung der Kristalle kam. Wir schätzen das Molverhältnis der isolierten Kristalle von **1** und **2** auf etwa 10:1. Röntgenbeugung (XRD) an Einkristallen ermöglichte uns die Bestimmung der Molekülstrukturen von **1** und **2** (siehe unten) und ihren homologen Platinverbindungen. Der Ga/Zn-Anteil von **1** (Ga: 9.5 Gew.-%) wurde durch AAS bestimmt und DFT-Rechnungen bestätigten die Ga/Zn-Zuordnung anhand der NMR- und XRD-Daten (siehe Abbildungen 1 und 2). Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** in C_6D_6 bei Raumtemperatur zeigt drei scharfe Signale bei $\delta = 1.87$, 2.15 und 2.31 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:1. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man ebenfalls die zu erwartenden Peaks für drei nichtäquivalente Cp^* -Gruppen. Diese drei Signale beschreiben drei chemisch verschiedene Cp^* -Substituenten, nämlich $\{\text{GaCp}^*\}$, $\{\text{ZnCp}^*\}$ und $\{\text{ZnZnCp}^*\}$, die alle in der Festkörperstruktur von **1** gefunden werden konnten.

Die Reaktion wurde durch 1.5-stündiges Erhitzen eines Gemisches der Ausgangsstoffe auf 75 °C und anschließende Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren in C_6D_6 verfolgt. Nach quantitativem Umsatz der Ausgangsverbindungen und Zuordnung der Signale von reinem **1** aus einem ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches konnten die beiden Signale von **2** bei $\delta = 2.19$ und 2.31 ppm mit einer Intensität von 1:1 ermittelt werden, die den $\{\text{ZnCp}^*\}$ - und $\{\text{ZnZnCp}^*\}$ -Liganden von **2** zugeordnet wurden. Wegen der geringen Konzentration von **2** im Produktgemisch gelang keine Zuordnung seiner ^{13}C -NMR-Daten. Es wurden keine Fulvalene, die aus der Dimerisierung von freien Cp^* -Radikalen entstehen, beobachtet. Außer den Peaks für **1** und **2** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung noch ein sehr breites Signal bei $\delta = 1.90$ ppm, das einem Koaleszenzpeak von $\{\text{GaCp}^*\}$ und $\{\text{ZnCp}^*_2\}$ zugeordnet werden kann. Die Koaleszenz der beiden Signale wird vermutlich durch die Bildung eines instabilen, fluktuationalen Intermediats wie $\{\text{Cp}^*\text{Ga}\cdots\text{ZnCp}^*_2\}$ hervorgerufen (siehe Hintergrundinformationen).^[14] Wie bereits oben erwähnt, wurde keine der beiden Spezies bei unseren früheren Untersuchungen zur Synthese von $[\text{TM}(\text{ZnR})_n]$ -Verbindungen aus $[\text{TM}(\text{GaCp}^*)_m]$ und ZnR_2 beobachtet.^[11,12] Die Beobachtung, dass freies $[\text{GaCp}^*]$ und $[\text{ZnCp}^*_2]$ als Nebenprodukte entstehen, ist in Einklang mit der Erwartung, dass die Bildung von **1** und **2** nicht über Redoxprozesse zwischen TM, Ga und Zn abläuft. Vielmehr erfolgen eine Abspaltung von $\{\text{GaCp}^*\}$ und eine Addition der Zn-Zn-Bindung (d. h. Abfangen des einwertigen $\{\text{ZnCp}^*\}$) an das elektronisch und koordinativ ungesättigte Pd-Zentrum. Diese Argumentation ist auch in Einklang mit der Tatsache, dass deutlich weniger **2** als **1** erhalten wurde, vorausgesetzt, dass das Gleichgewicht der Abspaltung von $\{\text{GaCp}^*\}$ von **1** in Gegenwart von freiem $[\text{GaCp}^*]$ in Richtung der Adduktbildung verschoben wird. Somit vermindert sich

die Bildung der Pd-Zn-Bindungen mit zunehmender Produktkonzentration. Die Bildung des neuartigen Ein-Elektron-Liganden $\{\text{ZnZnCp}^*\}$ mit einer intakten Zn-Zn-Bindung kann durch einen Cp^* -Transfer zwischen der Ausgangsverbindung $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ und den Zn-Zentren der niedrig koordinierten Zwischenstufe des Typs $[\text{L}_a\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_b]$ ($\text{L} = \{\text{GaCp}^*\}$ oder $\{\text{ZnCp}^*\}$) erklärt werden, die zur Bildung des zweiten Nebenproduktes $[\text{ZnCp}^*_2]$ führt. Die Kombination von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ und $[\text{GaCp}^*]$ führt zu keiner Reaktion – weder eine Adduktbildung noch eine Zersetzung wird bei NMR-spektroskopischer Verfolgung der Reaktion beobachtet. $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ wird gewöhnlich als Zn^{I} -Verbindung beschrieben.^[3] Die spektroskopisch nach Allen bestimmten Elektro-negativitäten von Pd und Zn sind gleich (1.59), und somit sehen wir **1** und **2** als Pd^0 -Komplexe an. Allerdings folgen wir auch Parkins Argumentation und betonen im Wesentlichen die geringe Koordinationszahl und die Zweiwertigkeit der Zn- (und Ga-)Atome in **1** und **2**, ohne näher auf die (formalen) Oxidationszahlen in diesen Verbindungen eingehen zu wollen.^[15] Dennoch: Die Zn-Atome der $\{\text{ZnZnCp}^*\}$ -Einheiten von **1** und **2** weisen chemisch unterschiedliche Umgebungen auf, und die Gegenwart von $[\text{ZnCp}^*_2]$ als stöchiometrischem Nebenprodukt für jede am Pd-Zentrum eingefangene $\{\text{ZnZnCp}^*\}$ -Einheit lässt darauf schließen, dass es sich bei der Reaktion gemäß Schema 1 um eine formale Disproportionierung von einem Teil der Zn^{I} -Spezies zu Zn^0 (d. h. $[\text{Zn}^0\text{Zn}^{\text{I}}\text{Cp}^*]$) und Zn^{II} (d. h. $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cp}^*_2]$) handelt. Ähnliche Untersuchungen mit $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (als eine Synthesestufe des einwertigen $\{\text{ZnZnCp}^*\}$ -Liganden) und Reaktionen dieser Verbindung mit substitutionslabilen Übergangsmetallkomplexen in Abwesenheit von $[\text{GaCp}^*]$ (und anderen stark koordinierenden, neutralen Zwei-Elektronen-Liganden) finden derzeit in unseren Labors statt. So führt die Reaktion von $[\text{M}(\text{cod})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$; $\text{cod} = \text{Cycloocta-1,5-dien}$) mit $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ zu einer Vielzahl von Produkten, von denen zwei als $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{ZnCp}^*)_3]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) und $[\text{Ni}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnZnCp}^*)_4]$ identifiziert werden konnten (siehe Hintergrundinformationen).^[16]

Die in Abbildung 1 dargestellte, durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur von **1** bestätigt die oktaedrische Anordnung der sechs Ga/Zn-Liganden um das zentrale Palladiumatom. Da Gallium und Zink wegen ihres sehr ähnlichen Streuvermögens röntgenstrukturanalytisch nicht eindeutig unterscheidbar sind, wurde die Zuordnung von Ga/Zn in der Festkörperstruktur von **1** durch DFT-Rechnungen unterstützt.^[31] Um den Metallpositionen (M) Gallium oder Zink zuzuordnen zu können, wurde in einem ersten Schritt die Energie für alle 28 möglichen Permutationen von zwei Gallium- und sechs Zinkatomen über die acht M-Positionen einschließlich der $\{\text{MMCP}^*\}$ -Einheiten auf BP86/def2-TZVPP-Niveau^[32,34] berechnet. Für die Rechnung wurden die experimentellen Strukturdaten von **1** verwendet, dabei aber die Methylgruppen der Cp^* -Einheiten durch Wasserstoffatome ersetzt, um den Rechenaufwand zu reduzieren. Kartesische Koordinaten des Modellsystems **1H** befinden sich in den Hintergrundinformationen. Die Struktur mit der niedrigsten Energie aller berechneten Isomere von **1H** stellte sich als Analogon von Struktur **1** heraus, wie in Abbildung 1 dargestellt. Vier weitere Isomere wurden be-

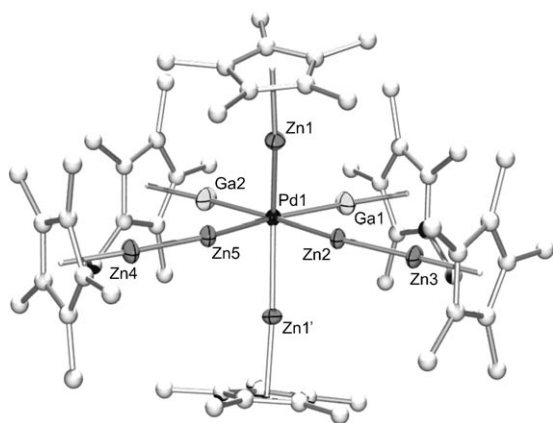


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[\text{Pd}(\text{GaCp}^*)_2(\text{ZnCp}^*)_2(\text{ZnZnCp}^*)_2]$ (**1**) im Festkörper; Auslenkungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome.^[17] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1–Ga1 2.359(1), Pd1–Ga2 2.360(1), Pd1–Zn1 2.448(1), Pd1–Zn5 2.375(1), Pd1–Zn2 2.379(1), Zn5–Zn4 2.345(1), Zn2–Zn3 2.346(1), Zn1–Cp*_{centroid} 1.954, Zn4–Cp*_{centroid} 1.938, Zn3–Cp*_{centroid} 1.941, Ga1–Cp*_{centroid} 1.954, Ga2–Cp*_{centroid} 1.969; Zn1–Pd1–Zn1' 129.73(4), Ga2–Pd1–Ga1 103.76(4), Ga2–Pd1–Zn5 86.39(4), Zn5–Pd1–Zn2 88.29(3), Zn2–Pd1–Ga1 81.56(4), Zn4–Zn5–Pd1 170.31(5), Zn3–Zn2–Pd1 170.45(5), Ga2–Pd1–Zn2 174.68(4), Ga1–Pd1–Zn5 169.85(4), Cp*_{centroid}–Zn4–Zn5 175.62, Cp*_{centroid}–Zn2–Zn3 178.79, Cp*_{centroid}–Zn1–Pd1 169.68, Cp*_{centroid}–Ga1–Pd1 176.10, Cp*_{centroid}–Ga2–Pd1 174.85.

rechnet, die eine um weniger als 15 kcal mol^{−1} höhere Energie aufweisen (siehe Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen). Unter Verwendung verschiedener Dichtefunktionale wurden anschließend Einzelpunktrechnungen für diese fünf Isomere durchgeführt, wobei die Molekülstruktur von **1** ohne Austausch der Methylgruppen durch Wasserstoffatome (siehe Hintergrundinformationen für Details) verwendet wurde, um die Schlussfolgerungen aus unseren Rechnungen zu untermauern. Das in Abbildung 1 gezeigte Isomer ist auch hier dasjenige mit der niedrigsten Energie aller möglichen Varianten (siehe Tabelle S3 in den Hintergrundinformationen für die berechneten relativen Energien der Isomere mit unterschiedlichen Funktionalen). Die Pd–Zn- und Pd–Ga-Bindungslängen, die sich aus dieser Zuordnung ergeben, sind in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Bindungslängen in vergleichbaren Verbindungen (siehe unten), womit diese Zuordnung der Ga- und Zn-Positionen (Abbildung 1) bestätigt wird.

Die Koordinationsgeometrie um das Pd-Atom in **1** wird am besten als verzerrt oktaedrisch beschrieben, mit einer starken Abweichung von der Linearität für die Zn1–Pd1–Zn1'-Verknüpfung der {Cp*Zn–Pd–ZnCp*}-Einheit (129.73(4)°). Die Abweichungen aller anderen charakteristischen Bindungswinkel von der idealen Oktaederstruktur sind eher gering. Darüber hinaus sind die Zn–Zn–Pd-Einheiten mit 170.31(5)° für Zn4–Zn5–Pd1 und 170.45(5)° für Zn3–Zn2–Pd1 sowie die Winkel Cp*_{centroid}–M–Pd (M = Ga, Zn) nahezu linear, mit einer bemerkenswerten Ausnahme für Cp*_{centroid}–Zn1–Pd1 (169.68°). Diese Befunde lassen darauf schließen, dass die Abweichung von der idealen Oktaederstruktur des inneren {PdM₆}-Kerns sterische Gründe hat und durch die sperrigen Cp*-Liganden an Zn1 und Zn1' verursacht wird.

Die Zn–Zn-Bindungslängen mit Werten von 2.345(1) und 2.346(1) Å sind in guter Übereinstimmung mit dem Zn–Zn-Abstand der Ausgangsverbindung $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (2.331 Å).^[3] Die Pd–Ga-Bindungen von 2.359(1) und 2.360(1) Å stimmen ebenfalls gut mit den durchschnittlichen Pd–Ga Bindungslängen in $[\text{Pd}(\text{GaCp}^*)_4]$ von 2.354(1) Å überein.^[18] Die Pd–Zn-Bindungslängen unterscheiden sich signifikant voneinander. Während die Pd–ZnCp*-Abstände (Durchschnittswert 2.448(1) Å) vergleichbar mit den Pd–Zn-Abständen in $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$ (2.447(1)–2.459(1) Å) sind,^[11] erhält man für die Pd–ZnZnCp*-Abstände deutlich geringere Werte von 2.375(1) und 2.379(1) Å. Ob diese Tatsache nur am verringerten sterischen Anspruch der {ZnZnCp*}- gegenüber jenem der {ZnCp*}-Liganden oder auch an einem höheren π -Charakter der Wechselwirkung zwischen dem „nackten“ Zn-Atom und dem Pd-Zentrum liegt, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden und ist Gegenstand laufender Arbeiten. Die Cp*_{centroid}–M-Abstände (M = Ga, Zn) sind weitgehend gleich, mit Werten von 1.954 Å für Cp*_{centroid}–Zn1 und 1.962 Å (Durchschnitt) für Cp*_{centroid}–Ga. Beide Abstände zeigen nur geringe Abweichungen von den Referenzverbindungen $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$ (Cp*_{centroid}–Zn 1.934 Å) und $[\text{Pd}(\text{GaCp}^*)_4]$ (Ga–Cp*_{centroid} 2.019 Å), sind allerdings deutlich größer als der Cp*_{centroid}–ZnZn-Abstand von 1.940 Å (Durchschnitt). Diese Bindung ist deutlich kürzer als jene in der Stammverbindung $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (2.04 Å), was auf einen erhöhten ionischen Beitrag für die koordinierte {ZnZnCp*}-Einheit zurückgeführt werden kann.

Abbildung 2 zeigt die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur von **2**.^[19] Wegen der geringen Ausbeute an isoliertem **2** sowie der schnellen Zersetzung von kristallinem Material kann mit AAS nicht eindeutig ausgeschlossen werden, dass Gallium im Kristall enthalten ist. Da alle bisher synthetisierten und charakterisierten homoleptischen Verbindungen $[\text{M}(\text{ZnR})_x]$ sowie heteroleptischen Verbindungen $[\text{M}(\text{ZnR})_x(\text{GaR})_y]$ die 18-Valenzelektronen-Regel ohne Ausnahme befolgen, beruht die Annahme einer {PdZn₁₂}-Zusammensetzung von **2** auf heuristischer Argumentation auf Basis des Elektronenzählens sowie der strukturellen und numerischen Analyse von **1**.^[11,12] Der Koordinationspolyeder des inneren {PdZn₈}-Kerns von **2** kann am besten als ein leicht verzerrter trigonaler Dodekaeder beschrieben werden (Abbildung 2), vergleichbar mit $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$.^[11] Die Zn–Zn-Bindungslängen der vier {ZnZnCp*}-Einheiten von 2.347(3)–2.351(3) Å sind in Einklang mit der Zn–Zn-Bindung in $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ (2.331 Å) und dem Cluster **1** (2.345(1) und 2.346(1) Å).^[3] Mit Abständen von 2.473(2) bis 2.478(2) Å sind die Pd–ZnZn-Bindungen deutlich länger als jene in **1** und als die Pd–ZnCp*-Bindungen (2.422(2)–2.433(2) Å). Die Zn–Cp*_{centroid}-Abstände sind alle sehr ähnlich, mit Durchschnittswerten von 1.993 Å für {ZnCp*} und 2.008 Å für {ZnZnCp*}. Interessanterweise sind die Bindungswinkel von Pd–Zn–Zn sowie Pd–Zn–Cp*_{centroid} fast linear (Pd1–Zn3–Zn4 179.69(13)°, Pd1–Zn5–Zn6 177.70(11)°, Pd1–Zn1–Cp*_{centroid} 176.53°, Pd1–Zn2–Cp*_{centroid} 179.19°). Die Linearität wird ebenfalls für Zn–Zn–Cp*_{centroid} beobachtet, mit einem durchschnittlichen Wert von 178.31°. Als Folge der trigonal-dodekaederischen Struktur wird eine starke Abweichung von der Linearität für die Fünf-Metall-

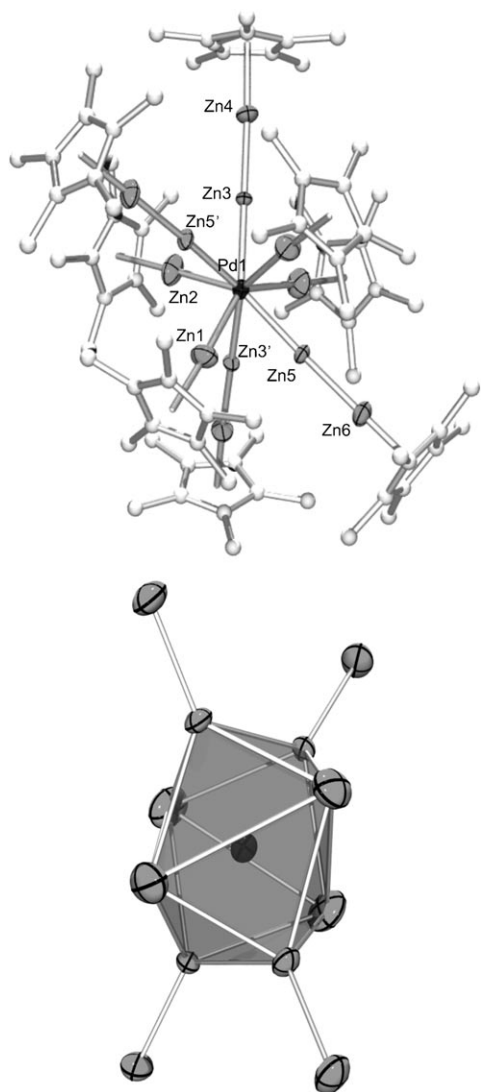


Abbildung 2. Oben: Molekülstruktur von $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnZnCp}^*)_4]$ (**2**) im Festkörper; Auslenkungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome.^[19] Unten: $[\text{PdZn}_8]$ -Kern von **2**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1–Zn1 2.422(2), Pd1–Zn2 2.433(2), Pd1–Zn3 2.478(2), Pd1–Zn5 2.473(2), Zn3–Zn4 2.351(3), Zn5–Zn6 2.347(3), Zn1–Cp*_{centroid} 1.981, Zn2–Cp*_{centroid} 2.004, Zn4–Cp*_{centroid} 2.002, Zn6–Cp*_{centroid} 2.013; Pd1–Zn3–Zn4 179.69(13), Pd1–Zn5–Zn6 177.70(11), Zn5–Pd1–Zn5' 134.40(12), Zn3–Pd1–Zn3' 131.40(11), Zn3–Zn4–Cp*_{centroid} 178.00, Zn5–Zn6–Cp*_{centroid} 178.62, Pd1–Zn1–Cp*_{centroid} 176.53, Pd1–Zn2–Cp*_{centroid} 179.19.

atom-Ketten $\{\text{Zn}-\text{Zn}-\text{Pd}-\text{Zn}-\text{Zn}\}$ mit Werten von $134.40(12)^\circ$ für Zn5–Pd1–Zn5' und $131.40(11)^\circ$ für Zn3–Pd1–Zn3' gefunden. Molekulare Verbindungen mit endlichen Metallatomketten sind in der Literatur bekannt; typischerweise werden die Metallatome aber durch zusätzliche Brückenliganden unterstützt, beispielsweise in $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4]^{5+}$ und $[\text{Pt}_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-dpmp})_4(\text{XylNC})_2]^{3+}$ ^[20,21] (dpmp = Bis(diphenylphosphanyl)methylphenylphosphan, Xyl = 2,6-Dimethylphenyl) oder $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$ (tpda = Tripyridyldiamin) und $[\text{Ru}_5(\mu_5\text{-tpda})_4(\text{NCS})_2]$.^[22,23] Darüber hinaus gibt es auch unendliche Metallketten für verschiedene Metall-Ligand-Kombinationen in

Koordinationspolymeren.^[24,25] Im Vergleich dazu zählt **2** zu den sehr seltenen Beispielen^[26] molekularer Verbindungen mit Oligo(hetero)-Metallketten ohne Stabilisierung der inneren Kette durch Liganden, ähnlich wie die ligandenfreien, unendlichen Metallketten in einigen Festkörperverbindungen, z. B. $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ und $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$.^[27,28]

Beachtenswert ist die Tatsache, dass die Umsetzung von $[(\text{Pd},\text{Pt})(\text{GaCp}^*)_4]$ mit einem hohen Überschuss an $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ nicht zu Produkten $(\text{Ga} + \text{Zn})/(\text{Pd},\text{Pt})$ mit Koordinationszahlen von mehr als acht führt. So erweist sich etwa die hypothetische ikosaedrische, homoleptische molekulare Verbindung $[(\text{Pd},\text{Pt})(\text{ZnR})_{12}]$, deren $\{(\text{Pd},\text{Pt})\text{Zn}_{12}\}$ -Kern aus intermetallischen $(\text{Pd},\text{Pt})/\text{Zn}$ -Phasen^[29,30] bekannt ist (ähnlich dem $\{\text{MoZn}_{12}\}$ -Kern von $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$), als notorisch unzugänglich. Man könnte spekulieren, dass derartige Verbindungen durch eine vollständige Substitution aller vier $\{\text{GaCp}^*\}$ -Liganden der Startverbindung und Abfangen des Pd- oder Pt-Zentrums durch zwölf $\{\text{ZnCp}^*\}$ -Gruppen aus sechs Moläquivalenten $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ zugänglich ist. Allerdings scheint die Stabilität der Produkte solcher Reaktionen (wenn sterische Effekte vernachlässigt werden) grundsätzlich mithilfe der klassischen 18-Elektronen-Regel vorhersagbar zu sein, was eindeutig aus der Grenzorbitalanalyse der $[\text{TM}(\text{MR})_n]$ -Kerne hervorgeht.^[11] Die Titelverbindungen sind geschlossenschalige 18-Elektronen-Komplexe, wenn $\{\text{GaCp}^*\}$ als Zwei-Elektronen- und $\{\text{ZnCp}^*\}$ sowie $\{\text{ZnZnCp}^*\}$ als Ein-Elektron-Liganden gezählt werden. Somit ähnelt die Bindungssituation von **2** wahrscheinlich stark der in $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$. Über die Details dieses Vergleichs soll an anderer Stelle berichtet werden. Wir postulieren, dass selbst homoleptische Verbindungen der Formel $[(\text{Ni},\text{Pd},\text{Pt})-(\text{ZnZnCp}^*)_8]$ stabil sein und interessante Zielverbindungen für die Synthese bieten könnten.

Unsere Daten stützen die Beschreibung von $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$ als Syntheseäquivalent zweier Arten von neuartigen Ein-Elektron-Metallatom-Ligand-Liganden an Übergangsmetallzentren, nämlich $\{\text{ZnCp}^*\}$ sowie $\{\text{ZnZnCp}^*\}$, wobei die kovalente Zn–Zn-Bindung im zweiten Fall überraschenderweise fortbesteht. Dieses besondere Strukturmerkmal von **1** und **2** sowie ihren homologen Platinverbindungen verknüpft die hier beschriebene molekulare Chemie mit der Festkörperchemie von Zink-reichen Hume-Rothery-Phasen mit interstitiellen Zink/Übergangsmetall Polyedern, die über Zn–Zn-Kontakte miteinander verknüpft sind.^[29,30] So können die Titelverbindungen als nützliche Bausteine zu noch größeren molekularen Einheiten mit vergleichbaren Strukturmotiven fungieren.

Eingegangen am 16. September 2010

Online veröffentlicht am 8. Dezember 2010

Stichwörter: Carbenoide · Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Gallium · Zink

[1] D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244–1247.

- [2] 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.
- [3] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138.
- [4] a) S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, *28*, 1590–1592; b) S. Schulz, D. Schuchmann, I. Krossing, D. Himmel, D. Blaesser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5859–5862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5748–5751.
- [5] M. Carrasco, R. Peloso, A. Rodriguez, E. Alvarez, C. Maya, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9754–9757.
- [6] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [7] 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*, 11944–11945.
- [8] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071; b) A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704.
- [9] C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176.
- [10] P. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2009**, 1887–1893.
- [11] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, M. Tombul, I. Fernandez, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16063–16077.
- [12] 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.
- [13] T. Cadenbach, C. Gemel, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9286–9289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9146–9149.
- [14] Die Natur dieser Koaleszenz ist nicht im Detail bekannt, allerdings zeigt eine 1:1-Mischung von [ZnCp*₂] und [GaCp*] in C₆D₆ nur einen Satz (breiter) Cp*-Signale sowohl im ¹H-NMR (δ = 1.89 ppm) als auch im ¹³C-NMR-Spektrum (δ_C = 112.12 und 10.72 ppm). Die Linienbreite von freiem [GaCp*] (0.46 Hz) wird durch Zugabe von [ZnCp*₂] erhöht (0.83 Hz). Die Linienbreite des Koaleszenzpeaks sollte sich mit abnehmender Konzentration erhöhen, da es sinnvoll ist anzunehmen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Koaleszenz eine Adduktbildung von [GaCp*] und [ZnCp*₂] ist.
- [15] G. Parkin, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 791–799.
- [16] T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, R. W. Seidel, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Kristallstrukturdaten von 1-C₆H₁₄ wurden bei 294(2) K mit einem Oxford-Xcalibur-2-Diffraktometer und MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) erhalten: C₆₀H₉₀Zn₆Ga₂Pd·C₆H₁₄; Molekül-gewicht = 1535.55; monoklin; Raumgruppe P₂₁/m; Z = 2; a = 14.5796(5), b = 16.1503(5), c = 14.7729(5) Å, α = γ = 90°, β = 98.472(3)°, V = 3440.6(2) Å³; als endgültige Werte für R₁ und wR₂ wurden 0.0376 [I > 2σ(I)] und 0.0773 (alle Daten) erhalten. CCDC 790845 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.
- [18] C. Gemel, T. Steinke, D. Weiss, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Organometallics* **2003**, *22*, 2705–2710.
- [19] Kristallstrukturdaten von 2·2-C₆H₁₄ wurden bei 105(2) K mit einem Oxford-Xcalibur-2-Diffraktometer und MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) erhalten: C₈₀H₁₂₀Zn₁₂Pd·2C₆H₁₄; Molekül-gewicht = 2144.94; monoklin; Raumgruppe C2/c; Z = 4; a = 31.608(11), b = 12.601(3), c = 25.942(8) Å, α = γ = 90°, β = 111.11(4)°, V = 9638(5) Å³; als endgültige Werte für R₁ und wR₂ wurden 0.0520 [I > 2σ(I)] und 0.1814 (alle Daten) erhalten. CCDC 790846 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.
- [20] B. Lippert, D. Neugebauer, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 451–452.
- [21] E. Goto, R. A. Begum, S. Zhan, T. Tanase, K. Tanigaki, K. Sakai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5139–5142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5029–5032.
- [22] C.-C. Wang, W.-C. Lo, C.-C. Chou, G.-H. Lee, J.-M. Chen, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4059–4065.
- [23] C. Yin, G.-C. Huang, C.-K. Kuo, M.-D. Fu, H.-C. Lu, J.-H. Ke, K.-N. Shih, Y.-L. Huang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, C.-H. Chen, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10090–10092.
- [24] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, J. Pérez, *Dalton Trans.* **2004**, 1801–1806.
- [25] C. Yamamoto, H. Nishikawa, M. Nihei, T. Shiga, M. Hedo, Y. Uwatoko, H. Sawa, H. Kitagawa, Y. Taguchi, Y. Iwasa, H. Oshio, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10270–10276.
- [26] T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, M. Halbherr, K. Yusenko, M. Cokoja, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3930–3934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3872–3876.
- [27] B. D. Cutforth, C. G. Davies, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, P. K. Ummat, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1343–1347.
- [28] B. D. Cutforth, R. J. Gillespie, P. Ireland, J. F. Sawyer, P. K. Ummat, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1344–1347.
- [29] O. Gourdon, G. J. Miller, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1848–1856.
- [30] S. Thimmaiah, K. W. Richter, S. Lee, B. Harbrecht, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1309–1317.
- [31] Einzelpunktrechnungen auf dem DFT-Niveau wurden mit dem Gaussian09-Programmpaket^[32] durchgeführt. Es wurden vier verschiedene Dichtefunktionale verwendet: 1) Beckes Austauschfunktional B88^[33a] in Verbindung mit Perdews Korrelationsfunktional P86^[33b] (diese Kombination wird als BP86 bezeichnet); 2) Beckes Austauschfunktional B3^[34a] in Verbindung mit dem LYP-Korrelationsfunktional^[34b] von Lee, Yang und Parr (als B3LYP bezeichnet); 3) das M05-Funktional^[35] von Truhlar et al.; 4) das M05-2X-Funktional^[36] von Truhlar et al. Alle Rechnungen erfolgten mit dem def2-TZVPP-Basissatz^[37] von Ahlrichs und Weigend. Weitere Details zu den theoretischen Untersuchungen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [32] Gaussian 09, Revision A.2, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009 (siehe Lit. [9] in den Hintergrundinformationen).
- [33] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [34] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [35] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103.
- [36] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [37] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.