

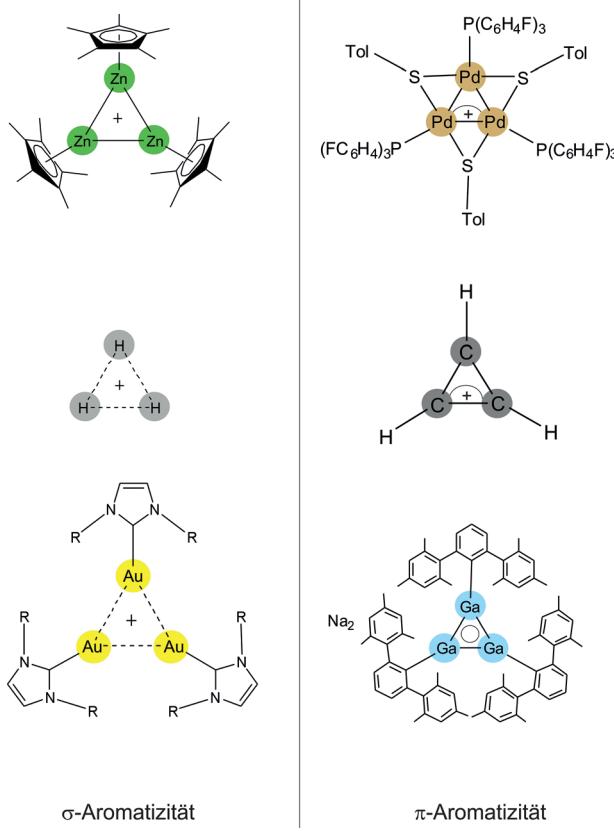
# Die $\sigma$ -aromatischen Cluster $[\text{Zn}_3]^{+}$ und $[\text{Zn}_2\text{Cu}]$ – kleinste molekulare Bausteine für Messing\*\*

Kerstin Freitag, Christian Gemel, Paul Jerabek, Iris M. Oppel, Rüdiger W. Seidel, Gernot Frenking,\* Hung Banh, Katharina Dilchert und Roland A. Fischer\*

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Die dreieckigen Cluster  $[\text{Zn}_3\text{Cp}^*]^{+}$  und  $[\text{Zn}_2\text{CuCp}^*]^{+}$  wurden durch Addition der in situ generierten, elektrophilen und isolobalen Spezies  $[\text{ZnCp}^*]^{+}$  und  $[\text{CuCp}^*]$  an das Carmona-Reagens  $[\text{Cp}^*\text{Zn}-\text{ZnCp}^*]$  synthetisiert, wobei die Zn-Zn-Bindung des Letzteren erhalten blieb. Die Verwendung von nichtkoordinierenden fluorierten aromatischen Lösungsmitteln ist dabei essenziell. Die Bindungssituation der ligandenstabilisierten Cluster wurde mit quantenchemischen Methoden untersucht, wobei sich ein hohes Maß an  $\sigma$ -Aromatizität zeigte, ähnlich der Bindungssituation im Triwasserstoffkation  $[\text{H}_3]^{+}$ . Die neuen Spezies dienen als molekulare Bausteine für  $\text{Cu}_n\text{Zn}_m$ -Cluster (Nanomessing), die auch im LIFDI-Massenspektrum der neuen Verbindungen detektiert werden können.

Das Triwasserstoffkation  $[\text{H}_3]^{+}$  ist eines der am häufigsten gebildeten Ionen im Universum. Es ist hochreaktiv und spielt vermutlich eine wichtige Rolle bei der interstellaren Bildung komplexerer Moleküle.<sup>[1]</sup> Die reguläre dreieckige Anordnung wird von lediglich zwei Elektronen zusammengehalten; damit ist dieses Molekül das einfachste und grundlegendste Beispiel einer delokalisierten 3z-2e-Bindung (Abbildung 1).<sup>[2]</sup> Berechnete Ringstromdichtekarten legen nahe, dass es sich bei  $[\text{H}_3]^{+}$  auch um den Prototyp eines  $\sigma$ -aromatischen Moleküls handelt. Für das schwerere Homologe  $[\text{Li}_3]^{+}$  stellt sich die Situation komplizierter dar.<sup>[3]</sup> Die Struktur des Metallacyclus



**Abbildung 1.** Referenzbeispiele für  $\sigma$ - und  $\pi$ -aromatische dreieckige Moleküle. Oben links:  $[\text{Zn}_3\text{Cp}^*]^{+}$  (diese Arbeit); oben rechts:  $[(\text{STol})(\text{PAr}_3)\text{Pd}]_3^{+}$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ );<sup>[7]</sup> unten links:  $[(\text{LAu})_3]^{+}$ ,<sup>[5]</sup> unten rechts:  $[(\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ga}]_3^{2-}$ ;<sup>[8]</sup> Mitte: die jeweiligen Grundstrukturen.

am globalen Minimum ist ebenfalls ein reguläres Dreieck, das Resonanzstabilisierung aufweist, die Ringstromdichte stützt jedoch keine  $\sigma$ -Aromatizität.<sup>[4]</sup> 2012 wurde der ligandenstabilisierte Goldcluster  $[(\text{LAu})_3]^{+}$  ( $\text{L} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$ ) isoliert (Abbildung 1).<sup>[5]</sup> Dieses  $[\text{Au}_3]^{+}$ -System ist wegen der Isolobalbeziehung  $\text{LAu}^{+} \leftrightarrow \text{H}^{+}$  isolobal zu  $[\text{H}_3]^{+}$ . Ausschließlich 6s-Elektronen tragen zu der delokalisierten 3z-2e-Bindung des  $\text{Au}_3$ -Kerns bei. Ein weiteres verwandtes Beispiel ist das homoleptische  $[\text{Hg}_3]^{+}$ -Cluster-Kation in  $[\text{Hg}_3(\mu\text{-dmpm})_4](\text{O}_3\text{SCF}_3)_4$  (dmpm = Bis(dimethylphosphanyl)methan).<sup>[6]</sup> Der heteroleptische  $\text{Pd}_3$ -Cluster  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SPh})_3(\text{PPh}_3)]^{+}$  ist das erste bekannte d-Block-Analogon des  $\pi$ -aromatischen Cyclopropenylkations  $[\text{C}_3\text{H}_3]^{+}$  (Abbildung 1).<sup>[7]</sup>

[\*] Dr. K. Freitag, Dr. C. Gemel, Dr. R. W. Seidel, H. Banh, K. Dilchert, Prof. Dr. R. A. Fischer

Anorganische Chemie II – Organometallics and Materials  
Fakultät für Chemie und Biochemie, Ruhr Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)

E-Mail: roland.fischer@rub.de

Dr. P. Jerabek, Prof. Dr. G. Frenking  
Fakultät für Chemie, Philipps Universität Marburg  
35032 Marburg (Deutschland)

E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

Prof. Dr. I. M. Oppel

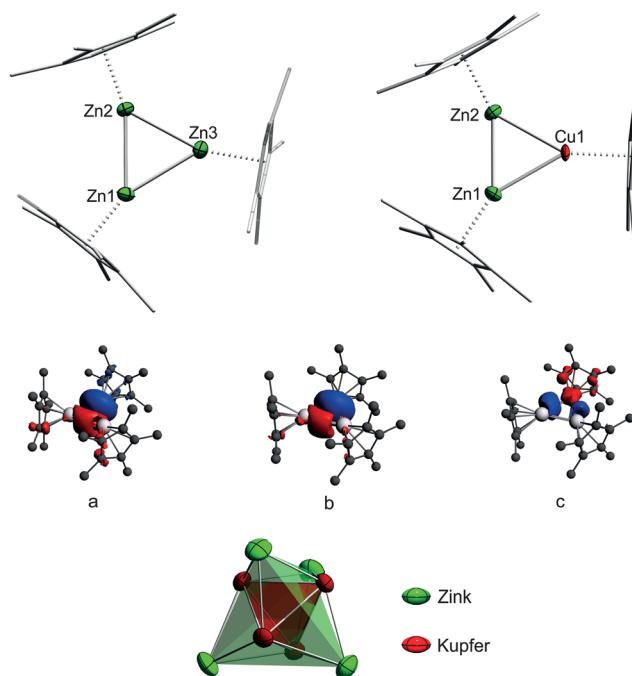
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Fi-502/23-2) und von RESOLV (EXC 1069) gefördert. Das Promotionsprojekt von K.F. wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (<https://vci.de/fonds>) sowie der Ruhr Universität Research School (<http://www.research-school.rub.de/>) gefördert. H.B. ist ebenfalls dankbar für ein Stipendium des Fonds der chemischen Industrie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410737> zu finden.

Isolobale, ligandenstabilisierte Hauptgruppenmetall- $M_3$ -Cluster sind seit den 1980er Jahren in den Forschungsfokus gerückt, wobei der  $Ga_3$ -Cluster  $Na_2[(Mes_2C_6H_3)Ga_3]$  ( $Mes = 2,4,6\text{-Me}_3C_6H_2$ ) von G. Robinson et al. aus dem Jahr 1995 einen Höhepunkt bildet.<sup>[8]</sup> Aus präparativer Sicht ist es naheliegend, die trigonalen, ligandenstabilisierten (metallaromatischen) Cluster  $[M_3]L_n$  als Vorstufe von Metall-(Nano)clustern zu betrachten. Alle größeren Cluster und Metalle enthalten dreieckige, dicht gepackte und stark gebundene  $M_3$ -Einheiten. Daher kann angenommen werden, dass  $[M_3]L_n$ -Spezies als Bausteine für die Bottom-up-Synthese von größeren Clustern wertvoll und nützlich sind. Allerdings begünstigen sterisch anspruchsvolle und stark gebundene (nichtfluktuiierende) Liganden wie  $Mes_2C_6H_3$  das Clusterwachstum nicht. In Folgenden berichten wir über die neuen  $M_3$ -Spezies  $[Zn_3Cp^*]^{+}$ , abgekürzt als  $[Zn_3]^{+}$ , und das neutrale Cu/Zn-substituierte Analogon  $[Zn_2CuCp^*]^{+}$  ( $= [Zn_2Cu]$ ). Diese beiden  $\sigma$ -(metall)aromatischen Systeme dienen als molekulare Modelle für Zink bzw. Messing, wobei Letzteres das klassische Lehrbuchbeispiel für eine intermetallische Hume-Rothery-Phase ist.<sup>[9]</sup> Früher schon haben wir die konzeptionelle Beziehung zwischen Einelektronen-ZnR-Liganden und dem Wasserstoffradikal in Bezug auf die Koordination an Übergangsmetallzentren gezeigt. Zum Beispiel addiert Carmonas  $Zn^1$ -Dimer  $[Zn_2Cp^*]_2$ , das isolobal zu  $H_2$  ist (entsprechend der Isolobalbeziehung  $Cp^*Zn \leftrightarrow H$ ), an ungesättigte Metallkomplexfragmente  $[L_nM]$  unter Bildung von  $[L_nM(ZnCp^*)_2]$ . Dieses Reaktionsverhalten ähnelt der oxidativen Addition von  $H_2$  an Metallkomplexe, bei der Dihydride des Typs  $[L_nM(H_2)]$  entstehen.<sup>[10]</sup> In diesem Zusammenhang ist es instruktiv, das ikosaedrische, quasihomoleptische  $[Mo(ZnMe)_6(ZnCp^*)_3]$  als stabiles und gut zugängliches Metallanalogon des matrixisolierten Polyhydridkomplexes  $[WH_{12}]$  anzusehen.<sup>[11,12]</sup> Eigentlich sollte die Formel  $[WH_{12}]$  besser als  $[WH_6(H_2)_4]$  geschrieben werden, denn es sind sechs Hydridliganden und vier side-on im Kubas-Typ<sup>[13]</sup> koordinierte Diwasserstoffliganden an das Wolframzentrum gebunden. Dagegen findet man im  $[WZn_{12}]$ -Kern zwölf gleichartige W-Zn-Wechselwirkungen, und es gibt keine Anzeichen für side-on gebundene  $Zn_2$ -Einheiten. Diese Aspekte weckten unser Interesse, Wege für die Synthese des homometallischen und homoleptischen Kohlenwasserstoff-stabilisierten, dreieckigen Clusters  $[Zn_3Cp^*]^{+}$  zu erkunden und dessen Bindungssituation im Vergleich zu der des Triwasserstoffkations  $[H_3]^{+}$  zu untersuchen. Ein weiteres Ziel war, ein Beispiel für eine side-on koordinierte  $\sigma_{Zn-Zn}$ -Einheit zu finden, d.h. einen Metallliganden mit diwasserstoffanaloger Koordination:  $[L_nM\{\eta^2-(Cp^*Zn-ZnCp^*)\}]$ .

Die 1:1-Reaktionen von  $[Zn_2Cp^*]_2$  mit den in situ erzeugten, koordinativ ungesättigten (aber solvatisierten) Spezies  $CuCp^*$  und  $[ZnCp^*]^{+}$  (siehe *Experimentelles*) führten zum Salz  $[Zn_3Cp^*]_3[BAr^F_4]$  (**1**,  $BAr^F_4 = [B\{C_6H_3(CF_3)_2\}_4]$ ) und zur Neutralverbindung  $[Zn_2CuCp^*]_3$  (**2**) (Abbildung 2, oben). Nach Aufarbeitung und Kristallisation bei tiefer Temperatur wurden von beiden Verbindungen Einkristalle erhalten. Die gemessenen Werte der Elementaranalyse (C, H, Zn und Cu) von **1** und **2** weichen etwas mehr als bei (reaktiven) Organometallverbindungen üblich von den berechneten ab. Dies ist auf die hohe thermische Instabilität beider Verbin-



**Abbildung 2.** Oben: Molekülstruktur von  $[Zn_3]^{+}$  (links) und  $[Zn_2Cu]$  (rechts) im Kristall von **1** bzw. **2**. Die thermischen Ellipsoide der Metallatome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Bindungswinkel und -längen sind im *Experimentellen* zu finden. Mitte: Deformationsdichten  $\delta\rho$ , die mit der paarweisen Orbitalwechselwirkung in  $[Zn_3Cp^*]^{+}$  und  $[Zn_2Cp^*_2CuCp^*]$  assoziiert sind. a)  $\sigma$ -Donierung  $[Zn_2Cp^*_2] \rightarrow [ZnCp^*]^{+}$ . b)  $\sigma$ -Donierung  $[Zn_2Cp^*_2] \rightarrow [CuCp^*]$ . c)  $\pi$ -Rückbindung  $[Zn_2Cp^*_2] \leftarrow [CuCp^*]$ . Die Richtung des Ladungsflusses ist von Rot zu Blau. Unten: Tetraedrischer Stern des  $[Cu_4Zn_4]$ -Kerns in dem ligandenstabilisierten Cluster  $[(CuCNtBu)_4(ZnCp^*)_4]$ . Die  $[Cu_4Zn_4]$ -Struktur enthält  $ZnCu_2^-$  und  $Cu_3$ -Dreiecke.

dungen und ihre Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit zurückzuführen. Beide Verbindungen zersetzen sich bei Raumtemperatur in Lösung und als Feststoff innerhalb kürzester Zeit. Verbindung **1** ist sogar so empfindlich, dass das einmal isolierte Material nicht ohne Zersetzung wieder gelöst werden kann. So entfärbt sich die gelbe Lösung von **1** in  $CD_2Cl_2$  innerhalb weniger Sekunden. Trotz der schnellen Zersetzung wurde im  $^1H$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 2.14 ppm beobachtet, das Verbindung **1** zugeordnet werden kann; zusätzlich wurden Signale für  $[Zn_2Cp^*]_2$ ,  $[ZnCp^*]^{+}$  und  $BAr^F_4$  detektiert. Diese Beobachtung legt einen Zersetzungsmechanismus nahe, der auf einem  $Ar^F$ -Transfer vom  $BAr^F_4$ -Anion auf das elektrophile  $[Zn_3Cp^*]^{+}$ -Kation basiert (siehe Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen), was vermutlich zur Bildung einer  $ZnAr^F$ -Spezies führt, die bisher noch nicht identifiziert werden konnte. Aus den Intensitätsverhältnissen der Signale lässt sich eine spontane Zersetzung von 60 % der Probe während des Lösens berechnen (auch bei Temperaturen  $\ll 0^\circ C$ ). Die weitere Zersetzung von  $[Zn_3]^{+}$  verläuft nach dem vollständigen Lösen der Probe verhältnismäßig langsam, was eine interessante Beobachtung ist, die wir allerdings noch nicht vollständig deuten können. Vermutlich spielen Solvatisierungsprozesse oder eine Solvensstabilisierung des Anions und/oder des Kations

eine Rolle (Lösungsmittel/Kristall-Oberflächenwechselwirkungen während des Lösevorgangs). Im Gegensatz dazu kann der neutrale Cluster **[Zn<sub>2</sub>Cu]** (**2**) ohne Zersetzung in mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, aufgenommen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 25 °C, zeigt zwei Singulets mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2, und im <sup>13</sup>C-NMR-Spectrum sind die erwarteten vier Signale sichtbar. Bei der LIFDI-Massenspektrometrie (LIFDI: liquid injection field desorption ionization) wird das Molekülionensignal von [Zn<sub>2</sub>CuCp\*<sub>2</sub>]<sup>+</sup> nicht detektiert, stattdessen werden mit [Zn<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Cp\*<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* 1128), [Zn<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Cp\*<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* 927) und [Zn<sub>3</sub>CuCp\*<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* 660) mehrkernige Spezies beobachtet. Diese Spezies lassen auf ein reichhaltiges Zn/Cu-Clusterwachstum schließen, sofern die richtigen Startverbindungen und Reaktionsbedingungen vorliegen. Kürzlich haben wir über die Synthese des ligandenstabilisierten M<sub>8</sub>-Clusters [(CuCNtBu)<sub>4</sub>(ZnCp\*)<sub>4</sub>] berichtet, dessen Metallkern einen tetraedrischen Stern bildet, in dem ein innerer Cu<sub>4</sub>-Tetraeder in eine äußere, überdachende Zn<sub>4</sub>-Hülle eingebettet ist (Abbildung 2, unten).<sup>[14]</sup> Die Struktur dieses Clusters basiert auf verknüpften Cu<sub>3</sub>- und ZnCu<sub>2</sub>-Dreiecken. **[Zn<sub>3</sub>]<sup>+</sup>** und **[Zn<sub>2</sub>Cu]** können also auch als Bausteine größerer Cluster mit komplexeren Strukturen angesehen werden. Das im LIFDI-Massenspektrum beobachtete Fragment [Zn<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Cp\*<sub>5</sub>]<sup>+</sup> ist strukturell möglicherweise mit diesem Cu<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub>-Cluster (Abbildung 2, unten) verwandt.

Wir möchten betonen, dass [Zn<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>] und [ZnCp\*] selbst als einfachste Bausteine oder Syntheseäquivalente von „atomarem Zink“ für systematisches Zinkclusterwachstum angesehen werden können. Tatsächlich reagiert [Zn<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>] mit [Fc][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] (Fc = Ferrocenium) in Gegenwart von ZnMe<sub>2</sub> zu [Zn<sub>10</sub>Cp\*<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] (siehe die Hintergrundinformationen). Dieser Cluster ist das erste Beispiel eines ligandenstabilisierten Zinkclusters [Zn<sub>n</sub>]L<sub>m</sub> (*n,m* > 3) mit höherer Nuklearität. Einzelheiten zu Synthese, Struktur und Bindungssituation des Zn<sub>10</sub>-Clusters werden an anderer Stelle beschrieben werden.

Die solvatisierte Verbindung **1**·0.5C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Abbildung 2 oben zeigt nur eines der unabhängigen Kationen in **1** (siehe *Experimentelles* und die Hintergrundinformationen). Die solvatfreie Verbindung **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1*. In beiden Verbindungen bilden die Metallatome nahezu perfekte gleichseitige Dreiecke mit Bindungswinkeln von 61.06(1)°, 59.22(1)° und 59.71(1)° für **1** sowie 60.34(3)°, 59.33(2)° und 60.34(3)° für **2**. Die Zn-Zn-Bindungen in **1** sind mit einer durchschnittlichen Länge von 2.430(1) Å nahezu identisch. Dagegen sind die beiden Zn-Cu-Bindungen in **2** mit 2.381(1) Å gleich lang, während die Zn1-Zn2-Bindung leicht verkürzt ist (2.357(1) Å). Alle M-M-Abstände (M = Cu, Zn) sind im Vergleich zum Abstand in [Zn<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>] (2.305(3) Å<sup>[15]</sup>) um 5.5 % (**1**) bzw. 2.3–3.3 % (**2**) größer. Der zuvor erwähnte Cu<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub>-Cluster [(CuCNtBu)<sub>4</sub>(ZnCp\*)<sub>4</sub>] weist eine Cu-Zn-Bindungslänge von 2.498(2) Å auf (gegenüber der in **2** 5 % länger).<sup>[14]</sup> Der durchschnittliche Zn-Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Abstand ist in **1** deutlich kürzer ( $\varnothing$  = 1.85 Å) als in [Zn<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>] (2.04 Å) und [(CuCNtBu)<sub>4</sub>(ZnCp\*)<sub>4</sub>] (2.055 Å) und liegt im Bereich anderer kationischer Zinkspezies.<sup>[16]</sup> Die M-Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Abstände

in **2** (1.88 Å) sind gegenüber denen in [Zn<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>] verkürzt, liegen aber im Bereich durchschnittlicher Zn-Cp\*<sub>Zentroid</sub>- (1.83–2.19 Å) und Cu-Cp\*<sub>Zentroid</sub>-Abstände (1.82–1.96 Å) in Referenzverbindungen.<sup>[14]</sup> Die höhere Reaktivität der **[Zn<sub>3</sub>]<sup>+</sup>**-Einheit und ihr elektrophilerer Charakter im Vergleich zu **[Zn<sub>2</sub>Cu]** sind also auch an Strukturparametern ablesbar.

Um genaueren Einblick in die Bindungssituation der beiden Titelverbindungen zu erlangen, wurden die Strukturen des **[Zn<sub>3</sub>Cp\*<sub>3</sub>]<sup>+</sup>**-Kations und des isoelektronischen neutralen Homologen **[Zn<sub>2</sub>CuCp\*<sub>3</sub>]** für isolierte Moleküle mit dem *meta*-GGA-Funktional M06L berechnet, das in Verbindung mit TZVPP-Basisätzen<sup>[17]</sup> Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt.<sup>[18]</sup> Die Bindungssituation wurde zusätzlich mit einer Energiedekompositionsanalyse (EDA) untersucht. Details der theoretischen Methoden sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen. Die berechneten Strukturparameter stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die Berechnungen ergaben nahezu identische Zn-Zn-Bindungslängen im **[Zn<sub>3</sub>]<sup>+</sup>**-Kern, die nur wenig länger sind als die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelten Werte für ein leicht verzerrtes **[Zn<sub>3</sub>]<sup>+</sup>**-Dreieck. Ursache für die verzerrte Koordinationsgeometrie im Kristall könnten Packungseffekte in der Elementarzelle sein. Interessanterweise sind die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Bindungslängen bei **2** deutlich ausgeprägter. Nach den Rechnungen ist die Zn-Zn-Bindung in **[Zn<sub>2</sub>Cu]** (2.531 Å) deutlich länger als in **[Zn<sub>3</sub>]<sup>+</sup>** (2.464/2.465 Å) und [Zn<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>] (als Referenzverbindung für eine  $\sigma_{Zn-Zn}$ -Wechselwirkung; 2.305(3) Å). Entsprechend sind die berechneten Zn-Cu-Abstände mit 2.355/2.359 Å kürzer als die Zn-Zn-Abstände. Dagegen ergab die Einkristallröntgenstrukturanalyse nahezu gleiche Bindungslängen (Zn-Zn: 2.357 Å; Zn-Cu: 2.381 Å). Während der experimentelle Zn-Cu-Wert im selben Bereich wie der berechnete liegt, ist der experimentelle Zn-Zn-Wert deutlich kleiner als der berechnete. Deshalb wurde die Struktur von **2** auch mit dem GGA-Funktional BP86<sup>[19]</sup> in Verbindung mit der D3-Methode für Dispersionswechselwirkungen von Grimme et al.<sup>[20]</sup> auf dem BP86(D3)/TZVPP-Niveau berechnet. Dies ergab ähnliche Werte wie die M06L/TZVPP-Rechnungen (siehe die Hintergrundinformationen). Aus der Tabelle von Pyykkö und Atsumi für kovalente Radien molekularer Einfachbindungen folgt, dass eine  $\sigma_{Zn-Zn}$ -Bindung etwas länger (2.36 Å) sein sollte als die entsprechende  $\sigma_{Cu-Zn}$ -Bindung (2.30 Å).<sup>[21]</sup> Die absoluten Werte in einem Dreiring können zwar von den durchschnittlichen Werten abweichen, der Trend  $d(Zn-Zn) > d(Cu-Zn)$  sollte jedoch derselbe sein. Die Struktur von **2** wurde auch mit anderen Funktionalen und Basisätzen sowie mit Ab-initio-Methoden (MP2) optimiert. Die dabei erhaltenen Längen der Zn-Zn- und Zn-Cu-Bindungen variieren etwas, doch der Trend war immer  $d(Zn-Zn) > d(Zn-Cu)$ .<sup>[22]</sup> Abschließend wurde die Struktur von **2** auf dem BP86(D3)/TZVPP-Niveau optimiert, wobei die Zn-Zn-Bindungslänge auf den experimentellen Wert von 2.357 Å eingefroren wurde. Dabei wurden Zn-Cu-Abstände von 2.327/2.323 Å erhalten, die noch immer kürzer als der Zn-Zn-Abstand sind. Bemerkenswert ist, dass diese Struktur nur 0.7 kcal mol<sup>-1</sup> energetisch höher liegt als die vollständig optimierte Struktur. Basierend auf den quantenchemischen Daten und deren Aus-

wertung kann gefolgt werden, dass der signifikant größere Zn1-Zn2-Abstand von 2.531 Å der berechneten Struktur von  $[\text{Zn}_2\text{CuCp}^*]_3$  eine side-on gebundene  $\sigma_{\text{Zn-Zn}}$ -Einheit belegt und Elektronendichte auf das elektronenarme  $[\text{CuCp}^*]$ -Fragment übertragen wird. Cluster **2** kann folglich auch als Komplex der Formel  $[\text{Cp}^*\text{Cu}(\eta^2\text{-Cp}^*\text{Zn-ZnCp}^*)]$  geschrieben werden.

Die Eigenschaften der Metall-Metall-Bindungen in den dreieckigen Clustern wurden mithilfe der EDA-NOCV-Methode analysiert (NOCV: natural orbitals for chemical valence). Tabelle 1 zeigt links die Wechselwirkungsenergien

**Tabelle 1:** EDA-NOCV-Ergebnisse für das  $[\text{Zn}_3\text{Cp}^*]_3^+$ -Kation und für  $[\text{Zn}_2\text{CuCp}^*]_3$  auf dem BP86/TZ2P+//M06L/TZVPP-Niveau. Die wechselwirkenden Fragmente sind  $[\text{ZnCp}^*]_2^+$  und  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$  für  $[\text{Zn}_3\text{Cp}^*]_3^+$  sowie  $[\text{CuCp}^*]$  und  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$  für  $[\text{Zn}_2\text{CuCp}^*]_3$ . Die Energiewerte sind in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben.

	$[\text{Zn}_3\text{Cp}^*]_3^+$	$[\text{Zn}_2\text{CuCp}^*]_3$
$\Delta E_{\text{int}}$	−83.2	−54.9
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	81.6	99.6
$\Delta E_{\text{elstat}}$	−74.0 (44.9%)	−105.4 (68.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}$	−90.8 (55.1%)	−49.0 (31.8%)
$\Delta E_{\text{orb,o}}$	−59.1 (65.1%)	−21.8 (44.5%)
$\Delta E_{\text{orb,}\pi\parallel}$	−7.9 (8.7%)	−16.5 (33.7%)
$\Delta E_{\text{orb,}\pi\perp}$	−3.2 (3.5%)	−2.7 (5.5%)
$\Delta E_{\text{orb,rest}}$	−20.6 (22.7%)	−15.4 (31.3%)

zwischen den Fragmenten  $[\text{ZnCp}^*]_2^+$  und  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$  im  $[\text{Zn}_3\text{Cp}^*]_3^+$ -Kation. Die intrinsische Bindungswechselwirkung  $\Delta E_{\text{int}}$  ist mit  $−83.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  relativ stark. Den größten Beitrag zu den absoluten Orbitalwechselwirkungen  $\Delta E_{\text{orb}}$  liefert die  $\sigma$ -Donierung  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2 \rightarrow [\text{ZnCp}^*]_2^+$  in das formal leere Zink-4s-Valenzorbital im  $[\text{ZnCp}^*]_2^+$ -Fragment ( $−59.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Deutlich wird dies in der Form der assoziierten Deformationsdichte  $\delta\rho$ , die in Abbildung 2, Mitte zu sehen ist.

Etwa anders ist die Situation bei der Wechselwirkung zwischen  $[\text{CuCp}^*]$  und  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$  in  $[\text{Zn}_2\text{CuCp}^*]_3$  (**2**). Laut Tabelle 1 rechts ist die intrinsische Wechselwirkung  $\Delta E_{\text{int}}$  mit  $−54.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  etwas schwächer als in **1**, vermutlich weil das neutrale Fragment  $[\text{CuCp}^*]$  ein schwächerer Akzeptor ist als das isolabile, aber kationische  $[\text{ZnCp}^*]_2^+$ . Dies erklärt zudem, dass es zwei dominante Orbitalwechselwirkungen in **2** gibt: Die  $\sigma$ -Donierung  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2 \rightarrow [\text{CuCp}^*]$  ( $−21.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist nur wenig stärker als die  $\pi$ -Rückbindung  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2 \leftarrow [\text{CuCp}^*]$  ( $−16.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; Tabelle 1). Die Teilbilder b und c in Abbildung 2, Mitte zeigen den Ladungsfluss für beide Orbitalwechselwirkungen. Die Beschreibung von **2** als ein Dizinkkomplex, der side-on an ein elektronendefizientes  $d^{10}$ -LCu<sup>1+</sup>-Fragment ( $L = \text{Cp}^*$ ) koordiniert ist, ist demnach ge-rechtfertigt. Die Metall-Metall-Bindungseigenschaften in den dreieckigen Kernen  $[\text{Zn}_3]_3^+$  und  $[\text{Zn}_2\text{Cu}]$ , in denen lediglich zwei Clustervalenzelektronen (cve) für die Bindungen in der Ebene zur Verfügung stehen, sind im Hinblick auf die kontroverse Diskussion über die  $\sigma$ -Aromatizität im cyclischen  $[\text{Li}_3]_3^+$  von Interesse.<sup>[3,4,23]</sup> Die Bindung in  $[\text{Li}_3]_3^+$  kann mit den Metall-Metall-Bindungen in **1** und **2** verglichen werden, wenn der Einfluss der gefüllten d-Schale und die M-Cp<sup>\*</sup>-Bindungen außer Acht gelassen werden. Die NICS-Werte (NICS: nucleus-independent chemical shift) für  $[\text{Zn}_3\text{Cp}^*]_3^+$  (**1**) und

$[\text{Zn}_2\text{CuCp}^*]_3$  (**2**) wurden im Zentrum des jeweiligen Rings auf dem M06L/TZVPP-Niveau berechnet; es ergaben sich stark negative NICS(0)-Werte von  $−38.0 \text{ ppm}$  für **1** und  $−42.3 \text{ ppm}$  für **2**, die sogar negativer als der für  $[\text{Li}_3]_3^+$  berichtete Wert ( $−11.2 \text{ ppm}$ ) sind.<sup>[4,23]</sup> Detaillierte Studien der Metall-Metall-Bindungen in **1** und **2** werden Gegenstand künftiger theoretischer Studien sein. Momentan möchten wir nur darauf hinweisen, dass molekulare Cluster wie  $[\text{ZnCu}_2\text{Cp}^*]_3$  (cve = 1) und  $[\text{Cu}_3\text{Cp}^*]_3$  (cve = 0) wegen fehlender Clustervalenzelektronen wahrscheinlich nicht hergestellt werden können. Heteroleptisch koordinierte Spezies  $[\text{ZnCu}_2](\text{X}_2\text{L})$  mit  $\text{X} = \text{Cp}^*$  oder anderen elektronenziehenden „anionischen“ Substituenten und L als neutralem Donorliganden würden dagegen die Bedingung cve = 2 erfüllen. Diese Steuerung der cve-Zahl durch eine Schutzhülle aus gemischten Liganden wurde für das Cu/Zn-System schon mit dem Cluster  $[(\text{CuCn}^{\text{tBu}})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$  (cve = 8) gezeigt.<sup>[14]</sup>

Wir haben hier nachgewiesen, dass **1** und **2** gut mit Diwasserstoffkomplexen  $[\text{L}_n\text{M}((\eta^2\text{-H}_2))$  verglichen werden können, in denen  $\text{H}_2$  side-on an Übergangsmetallzentren bindet, die koordinativ ungesättigt sind. In den umfangreichen Untersuchungen dieser Komplexe haben sich essenzielle stabilisierende Faktoren herauskristallisiert. Diese sind positiv geladene Metallzentren, weniger elektronenreiche Metalle – besonders der ersten und zweiten Reihe – und ein ausgeglichenes Verhältnis von  $\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindung.<sup>[18]</sup> Unsere Ergebnisse zeigen, dass diese Faktoren auf side-on koordiniertes  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$  übertragen werden können, da die Verbindungen **1** und **2** mindestens zwei der Kriterien erfüllen. Weitere Untersuchungen zur Side-on-Bindung von  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$  an Übergangsmetallzentren sind Teil unserer aktuellen Forschung und werden an anderer Stelle beschrieben werden. Die attraktive Analogie zwischen  $[\text{H}_3]_3^+$  und  $[\text{Zn}_3]_3^+$  sowie  $[\text{Zn}_2\text{Cu}]$  ist für unsere weiteren Bemühungen, effektive Zugänge zur Bottom-up-Synthese von Hume-Rothery-inspirierten molekularen intermetallischen Verbindungen auszumachen und zu etablieren, von heuristischem Wert.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit Standard-Schlenk- und -Glovebox-Techniken und in wasserfreiem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entgast, getrocknet und mit Argon gesättigt.  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$ ,  $[\text{ZnCp}^*]_2$ ,  $[\text{LiCp}^*]$  und  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  wurden nach Literaturvorschriften hergestellt (die Quellen sind in den Hintergrundinformationen angegeben).

Synthese von  $[\text{Zn}_3\text{Cp}^*]_3[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**1**):  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*]_2$  (100 mg, 0.249 mmol),  $[\text{ZnCp}^*]_2$  (84 mg, 0.249 mmol) und  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (252 mg, 0.249 mmol) wurden in Fluorbenzol (3 mL) gelöst. Die Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der ölige Rückstand zweimal mit *n*-Hexan (2 mL) gewaschen und das gelbe Pulver (quantitative Ausbeute) im Vakuum getrocknet. Nadelförmige Kristalle von **1**·0.5  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  wurden durch langsame Diffusion von *n*-Hexan bei  $−30^\circ\text{C}$  in eine gesättigte Fluorbenzollösung erhalten. Ausbeute: 289 mg (0.249 mmol). Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{Zn}_3\text{C}_{65}\text{H}_{59.5}\text{BF}_{24.5}$ : C 51.72, H 3.98, Zn 12.72; gef.: C 49.47, H 3.93, Zn 11.03. – IR:  $\tilde{\nu} = 2900, 1596, 1443, 1401, 1375, 1342, 1264, 1108, 997, 925, 879, 831, 738, 706, 675, 663, 578, 500, 443 \text{ cm}^{-1}$ .

Synthese von  $[\text{Zn}_2\text{CuCp}^*]_3$  (**2**):  $\text{CuCl}$  (50 mg, 0.498 mmol) in THF (2 mL) wurde bei  $−78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von  $\text{LiCp}^*$  (71 mg,

0.498 mmol) in THF (3 mL) gegeben. Zu dieser Reaktionsmischung wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$   $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$  (200 mg, 0.498 mmol) in THF (3 mL) gegeben.  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2\text{CuCp}^*]$  fiel als blassgelber, mikrokristalliner Niederschlag aus. Die überstehende THF-Lösung wurde mit einer Kanüle entfernt und der Feststoff bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Toluol (8 mL) aufgenommen. Aus der Lösung fielen bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gelbe Kristalle aus (Ausbeute ca. 35%). Die Kristalle wurden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  isoliert, dreimal mit *n*-Hexan (3 mL) gewaschen und getrocknet.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 2.07$  (s, 30H,  $\text{ZnC}_5\text{Me}_5$ ), 2.23 ppm (s, 15H,  $\text{CuC}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 10.91$  (s,  $\text{ZnC}_5\text{Me}_5$ ), 12.18 (s,  $\text{CuC}_5\text{Me}_5$ ), 104.65 (s,  $\text{CuC}_5\text{Me}_5$ ), 110.35 ppm ( $\text{ZnC}_5\text{Me}_5$ ). Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{CuZn}_2\text{C}_{30}\text{H}_{45}$ : C 60.05, H 7.55, Cu 10.59, Zn 21.79; gef.: C 58.68, H 7.36, Cu 11.22, Zn 21.96. LIFDI-MS:  $m/z$  1128 ( $[\text{Zn}_4\text{Cu}_3\text{Cp}^*]^{+}$ ), 927 ( $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2\text{CuCuZn}_2\text{Cp}^*]^{+}$ ), 660 ( $[\text{Zn}_3\text{CuCp}^*]^{+}$ ). IR:  $\nu = 2936, 2878, 2832, 1407, 1371, 1250, 1175, 1082, 1032, 906, 881, 855, 791, 744 \text{ cm}^{-1}$ .

Strukturanalysen und quantenchemische Daten: Die asymmetrische Einheit von **1** enthält zwei unabhängige Kationen **A** und **B**; aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abbildung 2 lediglich ein  $[\text{Zn}_3\text{Cp}^*]^{+}$ -Kation gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ] für beide Kationen (**A**: Zn1, Zn2, Zn3; **B**: Zn4, Zn5, Zn6): Zn1-Zn2 2.430(1), Zn1-Zn3 2.418(1), Zn2-Zn3 2.463, Zn4-Zn5 2.432(1), Zn4-Zn6 2.432(1), Zn5-Zn6 2.407(1); Zn1-Zn2-Zn3 59.22(1), Zn1-Zn3-Zn2 59.71(1), Zn3-Zn1-Zn2 61.06(1), Zn6-Zn4-Zn5 59.47(1), Zn6-Zn5-Zn4 60.02(2), Zn5-Zn6-Zn4 60.50(2). Auf dem M06L/TZVPP-Niveau berechnete Werte: Zn-Zn 2.465, Zn-Zn-Zn 60.0. – Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ] für **2**; die auf dem M06L/TZVPP-Niveau berechneten Werte sind kursiv angegeben, und Cp\* steht für die Zentroidposition: Zn1-Zn2 2.357(1) [2.531], Zn1-Cu1 2.381(1) [2.355], Zn2-Cu1 2.381(1) [2.355], Zn1-Cp\* 1.883 [1.906], Zn2-Cp\* 1.884 [1.908], Cu1-Cp\* 1.893 [1.809]; Zn1-Zn2-Cu1 60.34(3) [57.2], Zn1-Cu1-Zn2 59.33(2) [65.0], Zn2-Zn1-Cu1 60.34(3) [57.2], M-M-Cp\* 149.91 ( $\emptyset$ ) ( $\text{M} = \text{Zn, Cu}$ ) [154.8].

**Stichwörter:** Aromatizität · Bindungsanalyse · Cluster · Dichtefunktionalrechnungen · Kupfer · Zink

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4370–4374  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4445–4449

- [1] T. Oka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 12235–12242.
- [2] J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 795–806.
- [3] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 554–560.
- [4] R. W. A. Havenith, F. De Proft, P. W. Fowler, P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *407*, 391–396.
- [5] a) T. J. Robilotto, J. Bacsá, T. G. Gray, J. P. Sadighi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12077–12080; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12243–12246.
- [6] A. Mühlecker-Knoepfler, E. Ellmerer-Müller, R. Konrat, K.-H. Onganía, K. Wurst, P. Peringer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1607–1610.

- [7] S. Blanchard, L. Fensterbank, G. Gontard, E. Lacôte, G. Maestri, M. Malacria, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1987–1991; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2018–2022.
- [8] X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578–7579.
- [9] U. Mizutani, *Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases*, CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, **2011**.
- [10] a) T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, M. Molon, R. W. Seidel, P. Jerabek, G. Frenking, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10486–10492; b) T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Organometallics* **2011**, *30*, 4123–4127; c) T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, R. W. Seidel, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 772–777; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 798–802.
- [11] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, I. Fernandez, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9150–9154; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9290–9295.
- [12] a) P. Pyykkö, N. Runeberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2174–2176; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2278–2280; b) X. Wang, L. Andrews, I. Infante, L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1973–1978.
- [13] a) G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451–452. b) G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120–128. c) G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152–4205.
- [14] K. Freitag, H. Banh, C. Gemel, R. W. Seidel, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8681–8684, zit.Lit..
- [15] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138.
- [16] a) M. A. Chilleck, T. Braun, B. Braun, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12902–12905; b) K. Freitag, H. Banh, C. Ganesamoorthy, R. W. Seidel, C. Gemel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10540–10544.
- [17] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [18] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [19] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [20] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [21] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [22] Die Rechnungen auf BP86-Niveau mit verschiedenen Basissätzen ohne Dispersionskorrektur lieferten nahezu identische, aber zu große Werte für die Zn-Zn- und Zn-Cu-Bindungen (2.56–2.59 Å).
- [23] A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3716–3757.

Eingegangen am 4. November 2014,  
veränderte Fassung am 18. Dezember 2014  
Online veröffentlicht am 12. Februar 2015