

Atompräzise organometallische Zinkcluster

Hung Banh, Katharina Dilchert, Christine Schulz, Christian Gemel, Rüdiger W. Seidel, Régis Gautier, Samia Kahlal, Jean-Yves Saillard* und Roland A. Fischer*

Abstract: Ein Bottom-up-Synthesekonzept zur Herstellung metallorganischer Zinkcluster wird vorgestellt. Das Kation $\{[Zn_{10}(Cp^*)_6Me]^+ (1)$ wird aus der Reaktion von $[Zn_2Cp^*_2]$ mit $[FeCp_2][BAR_4^F]$ in Gegenwart von $ZnMe_2$ erhalten. Die hohe Reaktivität von **1** erlaubt durch Zugabe geeigneter Liganden die gezielte Entfernung einzelner Zinkatome, was den Zugang zu den niedriger nuklearen Clustern $\{[Zn_9](Cp^*)_6\} (2)$ und $\{[Zn_8](Cp^*)_5(BuNC)_3\}^+ (3)$ ermöglicht. Nach DFT-Rechnungen können **1** und **2** als „closed-shell“-Verbindungen mit Elektronenmangel in Bezug auf die Wade-Mingos-Regeln beschrieben werden, da den gerüstbildenden apikalen $ZnCp^*$ -Einheiten nicht drei, sondern nur ein Grenzorbinale für Clusterbindungen zur Verfügung steht. So verhält sich Zink bei der Bildung von Metall-Metall-Bindungen flexibel: Es kann entweder nur ein Grenzorbinale zur Verfügung stellen (wie Gruppe-11-Metalle), oder auch drei Grenzorbitale (wie Gruppe-13-Elemente).

Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass metalloide Zinkcluster Zn_a ($a > 8$) ein großes Spektrum an elektronischen Eigenschaften besitzen, welche von metallisch bis isolierend reichen und womöglich auch einzigartige Merkmale aufweisen, die beide Phänomene vereinen.^[1] Ligandenstabilisierte Metallcluster $[M_a](L)_b$ ($a > b$), die zwischen Molekülen und Materialien stehen, sind schon seit langer Zeit im Fokus der Forschung. Allerdings blieb Zink eine Ausnahme. Nackte Zinkcluster wurden lediglich in der Gasphase,^[1] als Gast in Zeolite $X^{[2]}$ oder als strukturell diskrete Einheiten in intermetallischen Netzwerken^[3] und porösen Materialien untersucht.^[4] Die „closed-shell“-Elektronenkonfiguration von Zn ermöglicht nur schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen in kleinen homoleptischen Clustern.^[5] Eine Stabilisierung durch effektive Mischung der s/p-Zustände erfordert höhere Nuklearitäten.^[1] Die von uns entdeckte Verbindungsklasse $[M@Zn_a](L)_a$ ($M = d$ -Block-Metall, $L = Cp^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$), CH_3 ; $a = 8-12$) stellt ein besonderes Beispiel zinkreicher und clusterähnlicher Moleküle dar.^[6] Die „leeren“ $[Zn_a](L)_a$ -Käfige sind

jedoch ohne die starke Bindung zum interstitiellen Metall M, wie z.B. bei $[Mo@Zn_{12}](Cp^*)_3(Me)_9$, nicht stabil. Ligandenstabilisierte Zinkcluster der Form $[Zn_a](L)_b$ sind bisher unbekannt. Vor kurzem verwendeten Jones et al. den sterisch anspruchsvollen Amido-Liganden L_N ($L_N = N(Ar)SiMe_3$, $Ar = 2,6\text{-}\{C(H)Ph\}_2\text{-}4\text{-}^iPr\text{-}C_6H_2$), um die gemischtvalente dreigliedrige Zinkkette $[L_NZnZnZnL_N]$ zu stabilisieren.^[7] Der sterische Anspruch von L_N unterstützt einerseits die einzigartige lineare Struktur der $[Zn_3]$ -Einheit, begrenzt andererseits jedoch die Flexibilität der Koordinationsmodi und Reaktivität an den Zinkatomen. Dies ist anders im Falle des trigonalen Clusterkations $\{[Zn_3](Cp^*)_3\}^+$, das in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle spielt.^[8] Erhalten wurde $\{[Zn_3](Cp^*)_3\}^+$ durch die Zugabe des in situ gebildeten, solvatisierten Kations $[ZnCp^*]^+$ zu Carmonas Reagens $[Zn_2Cp^*_2] = [Zn_2](Cp^*)_2$. Wird das Kation als kleinster Baustein für größere deltaedrische Zn-Cluster betrachtet, ist es ein Indiz für den Zugang zu $[Zn_a]L_b$ -Clustern, die unterhalb der kritischen Größe von „nackten“ Jellium-Superatom-Zinkclustern liegen. Interessanterweise zeigt Ga als rechter Nachbar von Zn im Periodensystem eine vielfältige metalloide Clusterchemie, was ebenso auf das leichtere Homolog Al zutrifft. Eine Vielfalt an anionischen $\{[M_a]L_b\}^{n-}$ -Clustern ($M = Al, Ga$; $a > b$; $L = N(SiMe_3)_2$) wurde erhalten und umfassend studiert.^[9] Der entscheidende Faktor für die nasschemische Bottom-up-Synthese von metalloiden Clustern ist die kontrollierte Disproportionierung von metastabilen Monohalogeniden MX bei tiefen Temperaturen und das Abfangen von Intermediaten durch die Zugabe von ausgewählten Liganden L.

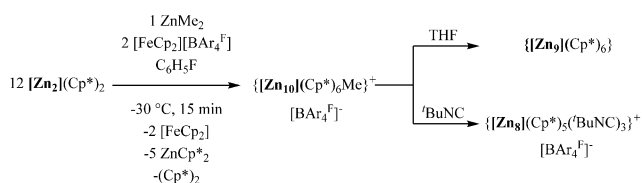
Inspiziert durch die zuvor zitierten Arbeiten von Schnöckel haben wir die Möglichkeit untersucht, dieses Konzept auf ligandenstabilisierte Zn-Cluster unter Verwendung von $[Zn_2](Cp^*)_2$ als vorrangige Zinkquelle, mit entfernbaren Cp^* als Schutzgruppe, zu übertragen. Insbesondere das semi-geschützte $[Cp^*Zn_2(Et_2O)_3]^+$ kann bei Raumtemperatur durch oxidative Zn-Cp*-Bindungsspaltung isoliert werden und neigt zu Disproportionierung.^[10] Diese Spezies kann als Zinkquelle genutzt werden, wobei die Reaktivität von $\{[Cp^*Zn_2](L'_n)\}^+$ durch die Wahl der schwach koordinierenden Coliganden L' modifiziert werden kann. Da $[Cp^*Zn_2]^+$ allerdings nicht ohne ungewollte Stabilisierung isoliert werden kann, untersuchten wir dessen In-situ-Aktivierung durch Ein-Elektronen-Oxidation der Zn-Cp*-Bindung (Bildung vom Nebenprodukt Cp^*_2 , Decamethylfulvalen). Als essentiell erwies sich die Zugabe von geringen Mengen an $ZnMe_2$, welches als Methyltransferreagens und/oder Abfangreagens dient. Dementsprechend (Schema 1) erhielten wir die ersten vollständig Kohlenwasserstoffligand-stabilisierten Zinkcluster $[Zn_a]L_b$, **1-3**, mit Nuklearitäten von 8–10, dargestellt in Abbildung 1.

[*] H. Banh, K. Dilchert, C. Schulz, Dr. C. Gemel, Dr. R. W. Seidel, 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. R. Gautier, Dr. S. Kahlal, Prof. Dr. J.-Y. Saillard
Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-ENSC
Rennes, Université de Rennes 1
35042 Rennes Cedex (Frankreich)
E-Mail: jean-yves.saillard@univ-rennes1.fr

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510762> zu finden.



Schema 1. Synthese der ersten Beispiele für mittelgroße ligandenstabilisierte Zn-Cluster: $\{[Zn_{10}](Cp^*)_6Me\}^+$ (**1**), $\{[Zn_9](Cp^*)_6\}$ (**2**) und $\{[Zn_8](Cp^*)_5(BuNC)_3\}^+$ (**3**).

Die Reaktion von $[Zn_2](Cp^*)_2$ mit $[FeCp_2][BAR_4F]$ ($BAR_4F = B\{C_6H_3(CF_3)_2\}_4$) und $ZnMe_2$ (12:2:1 molares Verhältnis) in Fluorbenzol (C_6H_5F) bei $-30^\circ C$ führt zur Bildung des Salzes $\{[Zn_{10}](Cp^*)_6Me\}[BAR_4F]$ (**1**) in Form von roten Mikrokristallen in 41 % isolierter Ausbeute (basierend auf Zn). Die Gesamtreaktion umfasst die oxidative Zn-Cp*-Bindungsspaltung durch $[FeCp_2][BAR_4F]$. Die Nebenprodukte $[FeCp_2]$, Cp^*_2 und Cp^*_2Zn wurden durch In-situ-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Zu beachten ist, dass in Abwesenheit von $ZnMe_2$ unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion zwischen $[Zn_2Cp^*_2]$ und $[FeCp_2][BAR_4F]$ eintritt. Aus diesen Beobachtungen zogen wir die (konzeptionelle) Schlussfolgerung, dass die In-situ-Bildung der dimeren, intermediären Zn^I -Spezies $[RZn-ZnMe]$ ($R = Me$ oder Cp^*), begleitet von einem Me/Cp*-Gruppenaustausch, möglicherweise infolge von Disproportionierung zu Zn^0 führt, welches daraufhin durch überschüssige $ZnCp^*$ -Radikale stabilisiert wird.

Die Verbindung **1** $[BAR_4F]$ ist unter striktem Ausschluss von Wasser in nicht-kordinierenden, polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie C_6H_5F oder CH_2Cl_2 löslich. Jedoch tritt oberhalb von $-10^\circ C$ sowohl in Lösung als auch als Feststoff schnell Zersetzung auf. Die Elementaranalyse (C, H) und AAS-Daten (Zn) sind in angemessener Übereinstimmung mit der zugeordneten Zusammensetzung, vor allem wenn man die hohe Empfindlichkeit der Verbindung berücksichtigt, die Lagerung und Proben transfer erschwert. Dementsprechend zeigen die 1H -NMR-Daten (CD_2Cl_2 , $25^\circ C$) bis dato nicht identifizierte Zersetzungsprodukte, darunter CH_4 ($\delta = 0.21$ ppm). Die bei $-90^\circ C$ (isolierte, reine Probe) aufgenommenen NMR-Spektren sind rein und zeigen zwei Singuletts bei 0.02 ppm (s, 3 H; $Zn-CH_3$) und 1.75 ppm (s, 30 H,

μ_4 - $ZnCp^*$ -Gruppen). Zwei weitere nicht völlig dekoaleszierte Singuletts können den terminalen und kantenverbrückenden (μ_2) $ZnCp^*$ -Gruppen ($\delta = 2.04$, 2.06 ppm; 60 H) zugeordnet werden, was auf ein schnelles fluktionales Verhalten in der äquatorialen Ebene von **1** schließen lässt (Abbildung 1). Erwartungsgemäß ist ein Set von zwei Signalen für das $[BAR_4F]^-$ -Anion zu erkennen (7.53 ppm, 4H und 7.72 ppm, 8H).

Die Labilität von **1** $[BAR_4F]$ lässt weitere Transformationen vermuten, nämlich Clusterexpansion und Clusterabbau. Die Reaktivität von **1** $[BAR_4F]$ gegenüber Lösungsmitteln mit harten σ -Donor-Eigenschaften, wie z. B. THF oder Et_2O (L), wurde bei $-80^\circ C$ untersucht. Tatsächlich trat eine selektive Abstraktion von $[MeZn(L)_3][BAR_4F]$ auf, und der neutrale Cluster $[Zn_9](Cp^*)_6$ (**2**) wurde erhalten. Ein einzelnes Zn-Atom wird selektiv in Form eines kationischen $[MeZn(L)_3]^+$ -Addukts, d. h. als Zn^{II} -Spezies, aus dem Gerüst entfernt. Das dreieckige Kation $\{[Zn_3](Cp^*)_3\}^+$ zeigt ein ähnliches Verhalten. Es fragmentiert durch Zugabe von THF selektiv zu $[Zn_2Cp^*_2]$ und $[Cp^*Zn(THF)_3]^+$.^[8b] Der neutrale Zn_9 -Cluster **2** ist sowohl in koordinierenden als auch nicht-kordinierenden Lösungsmitteln löslich und stabil. Ebenso wie bei **1** $[BAR_4F]$ muss unter ständigem Luft- und Wasserausschluss sowie unterhalb $-10^\circ C$ gearbeitet werden, um eine Zersetzung zu vermeiden bzw. zu reduzieren. Eine langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Toluollösung bei $-90^\circ C$ ergab Einkristalle von **2**·Toluol. Das NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) zeigt zwei Resonanzen bei 1.87 (s, 30H) und 1.97 ppm (s, 60H) in einem 1:2-Verhältnis, wobei die Dekoaleszenz noch nicht vollständig ist, was auf eine hohe Fluklionalität aller Cp^* -Gruppen deutet. Die Signale bei 2.27 (s, 6H) und 7.05–7.27 ppm (m, 10H) sind Toluol-Lösungsmittelmolekülen zuzuordnen, welche im Einkristall inkorporiert sind.

Der kontrollierte Abbau des kationischen Zn_{10} -Clusters **1** unter Verwendung von $tBuNC$ als ein etwas weicherer Ligand ($-30^\circ C$, C_6H_5F) ergibt den Zn_8 -Cluster **3** in Form des Salzes $\{[Zn_8](Cp^*)_5(BuNC)_3\}[BAR_4F]$. Die Nebenprodukte wurden noch nicht identifiziert. Gelbe Einkristalle von **3** $[BAR_4F]$ ·4 FC_6H_5 (monoklin, $C2/c$, acht Formeleinheiten in der Elementarzelle) wurden durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in die Reaktionslösung bei $-30^\circ C$ erhalten.^[11] Die molekulare Struktur besteht aus zwei eckenverknüpften Zn_4 -Rhomben (um etwa 90° zueinander verdreht) mit einem zu-

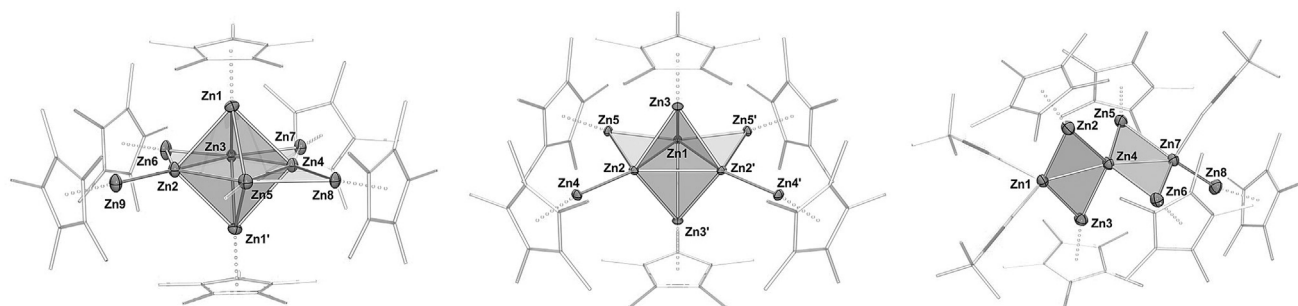


Abbildung 1. Zinkkerne der ligandenstabilisierten Cluster $\{[Zn_{10}](Cp^*)_6Me\}^+$ (links), $\{[Zn_9](Cp^*)_6\}$ (Mitte) und $\{[Zn_8](Cp^*)_5(BuNC)_3\}^+$ (rechts). Thermische Ellipsoide sind bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Symmetrieäquivalente Atome sind durch Striche (') gekennzeichnet. Alle Cluster enthalten Zn_3 -Dreiecke als Strukturmotiv. Details der kristallographischen Datensammlung, Strukturparameter und Diskussionen sind in den Hintergrundinformationen gegeben.

sätzlichen ZnCp^* -Liganden an Zn7 (Abbildung 1). Die verbrückenden Zn-Atome besitzen einen Cp^* -Liganden, und die offenen Stellen (Zn1 , Zn7) an den Ecken der Zn_4 -Rhomben sind mit 'BuNC gesättigt.

Der Wissensstand über die kontrollierte Entfernung von ZnR -Gruppen oder deren Substitution durch organische Liganden bei hetero- und auch homonuklearen Zn-Clustern ist begrenzt. Dennoch ist, wie gezeigt, ein kontrollierter Abbau möglich. Bei Verwendung eines harten Donors wie THF oder Diethylether (L) wird ein Zn-Atom aus der $[\text{Zn}_{10}]$ -Struktur in der Form eines eher harten Säure-Base-Paars $[\text{MeZn}^{\text{II}}(\text{L})_3]^+$ entfernt. Bei Verwendung des weicheren 'BuNC -Liganden erfolgt hingegen eine direkte Koordination an den Clusterkern und die anschließende Entfernung labil gebundener ZnR -Spezies. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit unseren früheren Studien zur Reaktivität von $[\text{Zn}_2(\text{THF})_6]$ - $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]_2$ gegenüber Isonitrilen, bei der die höhere Affinität des weicheren RNC-Liganden ($\text{R} = \text{'Bu}$ oder Ph) eine leichte Substitution der THF-Moleküle durch Isonitrile an den Zn-Zentren erlaubt.^[12]

Das Solvat $1[\text{BAR}_4^{\text{F}}] \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5$, das aus einer konzentrierten $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ -Lösung bei -30°C (monoklin, Pm , eine Formeleinheit in der Elementarzelle) erhalten wurde, wurde durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Packung zeigt alternierende Schichten aus $[\text{Zn}_{10}]^+$ -Clustern und $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ -Anionen. Die Struktur von **1** (Abbildung 1) ähnelt einem symmetrischen Zn_6 -Oktaeder mit drei kantenverbrückenden ZnCp^* -Gruppen, einer terminalen ZnCp^* -Gruppe und einer CH_3 -Gruppe (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen (SI)). Die äquatorialen Kernzinkatome (Zn2 – Zn5) sind koplanar mit verbrückenden und terminalen Zn-Atomen. Interessanterweise ist eine relativ lange Kante in der äquatorialen Ebene vorhanden. Die Distanz Zn2 – Zn5 2.833(3) Å ist länger als die anderen drei ZnCp^* -überbrückten Kanten (Zn3 – Zn4 2.425(2); Zn2 – Zn3 2.456(2) Å). Hinsichtlich der geringen Anzahl an molekularen Zn-haltigen Clustern ist die Verbindung $[\text{Zn}_{\text{cen}}@(\text{Zn}_8\text{Bi}_4)_{\text{ico}}@(\text{Bi}_7)_5]^-$ hier womöglich ein geeignetes Beispiel zum Vergleich.^[13] Es zeigt, dass der lange Zn2 – Zn5 -Abstand von **1** gut im Bereich der Zn_{cen} – Zn_{ico} -Abstände 2.832(2)–2.859(3) Å liegt (für Details siehe SI).

Gelbe Kristalle von **2**·THF (orthorhombisch, $Cmcm$, vier Moleküle in der Elementarzelle) wurden durch langsame Diffusion von n -Hexan bei -30°C in die Reaktionslösung erhalten. Die Molekülstruktur von **2** (Abbildungen 1, S6) zeigt einen verzerrt trigonale bipyramidalen Zn_5 -Kern, dessen äquatoriale Ebene (Zn1 , Zn2 , $\text{Zn2}'$) zwei kantenverbrückende und zwei terminale ZnCp^* -Gruppen besitzt. Die Struktur von **1** kann durch Entfernung einer ZnMe -Gruppe (Zn5) und Bindungsschließung zwischen Zn2 und Zn4 abgeleitet werden (Abbildung 2). Die resultierende Struktur von **2** weist eine verlängerte Kante (Zn2 – $\text{Zn2}'$ 2.829(8) Å) ohne verbrückende ZnCp^* -Gruppe auf. Eine andere Ähnlichkeit zu **1** ist die Ebene, welche durch die kantenverbrückenden ZnCp^* -Liganden und die äquatorialen Zn-Atome aufgespannt wird. Allerdings ist **2** in der äquatorialen Ebene aufgrund der Entfernung der ZnMe -Gruppe mehr kontrahiert und dementsprechend in orthogonaler Richtung leicht expandiert (Abbildung 2). Die Position der apikalen μ_3 - ZnCp^* -

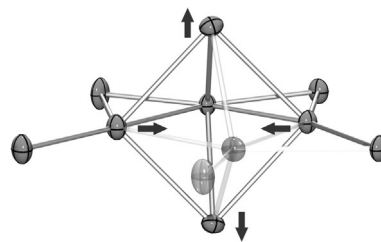


Abbildung 2. Beziehung der Zn-Kerne von **1** und **2**. Kontraktion und Expansion von $[\text{Zn}_{10}] \rightarrow [\text{Zn}_9]$ ist durch Pfeile gekennzeichnet. Gespaltene Bindungen und entfernte Atome sind transparent.

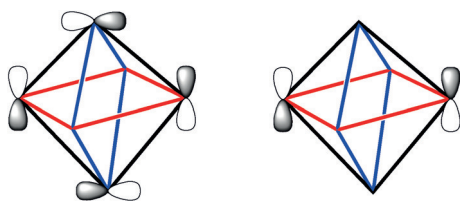
Gruppe (Zn3 oder $\text{Zn3}'$) von **2** ist ein wenig weiter von der äquatorialen Ebene entfernt (Abstand 2.137 Å) als die entsprechende μ_4 - ZnCp^* -Gruppe (Zn1 oder $\text{Zn1}'$) in **1**, die einen kürzeren Abstand von 2.008 Å aufweist.

DFT-Rechnungen auf dem Def2TZVP/PBE0-Niveau (siehe SI) wurden für **1** und **2** sowie dem hypothetischen Kation $\{[\text{Zn}_{10}](\text{Cp})_6\text{Me}\}^+$ (**1'**) und dem neutralen $[\text{Zn}_9](\text{Cp})_6$ (**2'**), die beide den C_5H_5 -Liganden (Cp anstatt von Cp^*) tragen, durchgeführt. Die optimierten Strukturen von **1**, **1'** und **2**, **2'** befinden sich in recht guter Übereinstimmung mit den Molekülstrukturen (siehe oben, Tabelle S3). Dies beinhaltet den langen unverbrückten Zn–Zn-Abstand. Er wurde für **1** bei 2.833 Å und für **1'** bei 2.573 Å berechnet (erwarteter Wert für **1**: 2.832(2) Å). Der entsprechende Wert für **2** ist 3.066 Å und für **2'** 2.804 Å, (erwarteter Wert für **2**: 2.829(8) Å). Die berechneten HOMO–LUMO-Abstände (**1**, 3.20 eV; **2**, 3.86 eV) weisen auf eine „closed-shell“-Situation hin und sind im Einklang mit der (relativen) kinetischen Stabilität der Cluster.

Zunächst betrachten wir **1**, dessen oktaedrischer Zn_6 -Kern in zwei axiale μ_4 - ZnCp^* -Einheiten, zwei Zn–R-Einheiten (Zn-Me und Zn-ZnCp^*) und zwei Zn-Atome fragmentiert werden kann. Zusätzlich sind drei kantenverbrückende μ_2 - ZnCp^* -Fragmente vorhanden. Jede ZnCp^* - und Zn–R-Einheit trägt ein Elektron bei, jedes Zn-Atom trägt zwei Elektronen bei. Wird die Ladung des kationischen Clusters berücksichtigt, summiert sich die Zahl der Gerüstelektronenpaare (SEPs) auf 5, die für die Zn–Zn-Bindungen innerhalb des gesamten kantenverbrückenden oktaedrischen Kerns zur Verfügung stehen. Die Wade–Mingos-Elektronenzählregeln^[14] sagen eine Gesamtzahl von 7 SEPs für einen regulären oktaedrischen Cluster wie z. B. $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ voraus. Um die Abweichung von 4 Elektronen zu verstehen, gilt es zu berücksichtigen, dass diese besonderen Regeln nur auf Cluster anwendbar sind, die aus Fragmenten aufgebaut sind, die drei Grenzorbitale (eines vom σ -Typ und zwei vom π -Typ) besitzen.^[14c,d] Dies ist z. B. bei BH der Fall, sowie bei einer Zn–R-Einheit oder einem nackten Zn-Atom, jedoch nicht bei einem ZnCp^* -Fragment. Mit nur einem einfach besetzten σ -artigen Grenzorbital ist ZnCp^* isolobal zu H. Durch die „Deprotonierung“ von **1** durch formale Entfernung der drei kantenverbrückenden $[\text{ZnCp}^*]^+$ -Einheiten erhält man das hypothetische oktaedrische $\{\text{Zn}_6\text{Cp}^*_2\text{RR}'\}^{2-}$ -System ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{ZnCp}^*$).

Die 7 SEPs von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ entsprechen der Konfiguration $(a_{1g})^2(t_{2g})^6(t_{1u})^6$. Während das gerüstbindende a_{1g} -MO eine

rein σ -artige Kombination ist und die t_{1u} -MOs von gemischtem σ - und π -Ursprung sind, sind die t_{2g} -MOs rein π -artige Kombinationen. Werden die Oktaederkanten als drei sich durchdringende Quadrate betrachtet, so kann jede t_{2g} -Komponente, wie in Schema 2 (links) gezeigt, mit einem der



Schema 2. Links: eines der besetzten t_{2g} -Gerüstorbitale in $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$. Rechts: das zugehörige t_{2g} -abgeleitete Orbital ohne π -artige Beteiligung der apikalen Positionen in **1**.

Quadrate verbunden werden. Da im Falle von **1** den beiden apikalen ZnCp^* -Fragmenten keine π -artigen Grenzorbitale zur Verfügung stehen, bleiben zwei „ t_{2g} -abgeleitete“ Komponenten ohne apikalen Beitrag (das schwarze und blaue Quadrat; das mit dem schwarzen Quadrat assoziierte ist rechts in Schema 2 gezeigt). Folglich sind diese beiden Komponenten nicht wie in $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ stark bindend, sondern eher nicht-bindend und liegen aufgrund ihres $4p(\text{Zn})$ -Charakters bei hoher Energie. Als Resultat stehen diese Komponenten den Elektronen nicht zur Verfügung, und die „closed-shell“-Konfiguration von **1** entspricht eher 5 und nicht 7 SEPs, wie für Wade-Mingos-artige Cluster üblich. Eine andere und äquivalente Weise, diese besondere Anzahl an Elektronen zu verstehen, bietet die Betrachtung des vollständig „deprotonierten“ planaren $\{\text{Zn}_4\text{RR}'\}^{4-}$ -Systems ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{ZnCp}^*$) mit vier bindenden Elektronenpaaren, welche an vier lokalisierten Zn-Zn- σ -Bindungen beteiligt sind, und einem fünften Paar, welches in einem vollkommen π -artigen phasengleichen bindenden Orbital lokalisiert ist. Dies macht eine Zn-Zn-Bindung in $\{\text{Zn}_4\text{RR}'\}^{4-}$ äquivalent zu einer C-C-Bindung im planaren Cyclobutadien-Kation $[\text{C}_4\text{H}_4]^{2+}$. Im oktaedrischen $\{\text{Zn}_6\text{Cp}^*_2\text{RR}'\}^{2-}$ -System wird das π -artige bindende Orbital stark durch die phasenverschobene Kombination der beiden σ -artigen Orbitale an den zwei apikalen ZnCp^* -Fragmenten stabilisiert. Sicherlich sind die 5 SEPs nicht nur an den Bindungen entlang der zwölf Oktaederkanten, sondern auch an den Bindungen zwischen den drei $\mu_2\text{-ZnCp}^*$ -Einheiten und dem Oktaeder beteiligt. Dies ist neben dem formgebenden Effekt der Kantenverbrückung einer der Gründe für die kürzeren überbrückten Kanten des Oktaeders im Vergleich zu der schwächeren unverbrückten Kante. Aufgrund der durch die geringe Symmetrie von **1** und **1'** möglichen umfangreichen Mischung, ist es nicht möglich, fünf mit 5 SEPs besetzte Kohn-Sham-Hauptmolekülorbitale zu identifizieren. Für das isoelektronische und isostrukturelle Modell $[\{\text{Zn}\}_9(\text{Cp})_5\text{Me}_2]^+$ (**1''**) mit C_{2v} -Symmetrie ist es hingegen einfacher (Abbildung 3). Modell **1''** ist von **1'** durch Substitution der terminalen ZnCp^* -Einheit mit CH_3 abgeleitet. (ungestützte Zn-Zn-Bindung: 2.783 Å).

Um die Anzahl der Elektronen für **2**, welches zu $[\text{Zn}_7\text{Cp}^*_4\text{R}_2]$ ($\text{R} = \text{ZnCp}^*$) umformuliert werden kann, zu

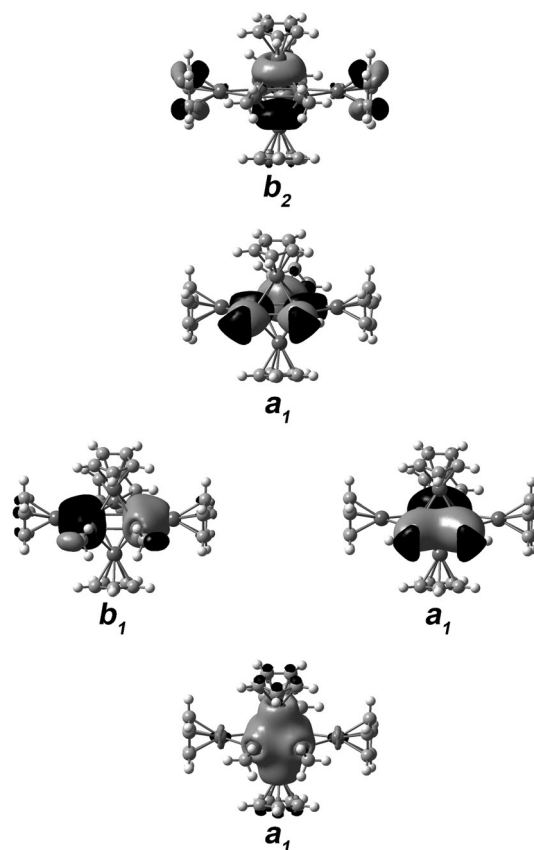


Abbildung 3. Die mit 5 SEPs besetzten Kohn-Sham-Hauptorbitale des Modellclusters $[\{\text{Zn}\}_9(\text{Cp})_5\text{Me}_2]^+$ (**1''**, C_{2v}).

verstehen, kann die gleiche Vorgehensweise wie oben für **1** angewendet werden. Die „deprotonierte“ hypothetische trigonale Bipyramide $[\text{Zn}_5\text{Cp}^*_2\text{R}_2]^{2-}$ ist eine 4-SEP-Spezies, wohingegen die Wade-Mingos-Regeln 6 SEPs voraussetzen.^[14b,c] Die Abweichung steht wie in **1** in Verbindung mit dem Fehlen der π -artigen Grenzorbitale der ZnCp^* -Ecken, was ein Fehlen von zwei niedrig liegenden e'' -symmetrischen Gerüst-MOs verursacht. Alternativ können 3 der 4 SEPs σ -artigen bindenden Zn-Zn-Elektronenpaaren entlang des äquatorialen Dreiecks zugeordnet werden. Das vierte SEP besetzt im selben Dreieck eine phasengleiche, völlig bindende π -artige Kombination, welche zusätzlich durch die phasenverschobene Kombination der σ -artigen Orbitale der zwei apikalen ZnCp^* -Fragmente stabilisiert wird. Erneut verursacht der Elektronenmangel und die große Delokalisierung in **2**, dass die unverbrückte Zn-Zn-Kante schwächer ist. Die vier besetzten MOs, welche am besten die vier delokalisierten SEPs in **2'** repräsentieren, sind in Abbildung S13 gezeigt.

Die Stärke der langen ungestützten Zn-Zn-Bindungen in **1** und **2** kann auf verschiedene Weise analysiert werden. Die Wiberg-Indizes für diese Bindungen wurden mit dem Programm NBO 5.0^[15] berechnet und betragen 0.06 und 0.05 für **1'** bzw. **2'** (ähnliche Werte erhält man für **1** und **2** unter Verwendung eines leicht kontrahierten Basissets). Zum Vergleich ist der durchschnittliche Wert für die äquatorialen überbrückten Bindungen 0.11 und 0.07 für **1'** bzw. **2'**. Die natürlichen atomorbitalüberlappungsgewichteten Bindungs-

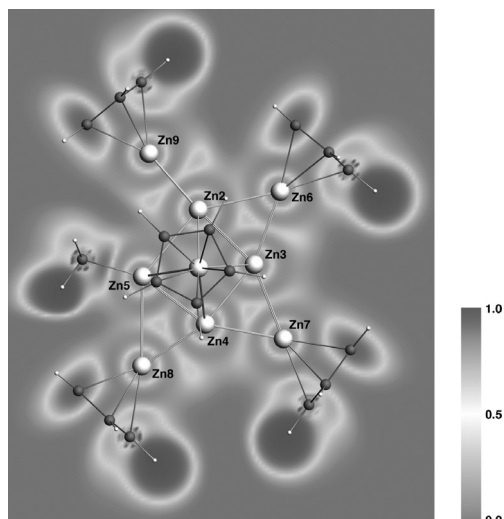


Abbildung 4. ELF-Farbdichteplot im Schnitt durch die Zn2-Zn9-Ebene im Kation $[\text{Zn}_{10}](\text{Cp}^*\text{Me})^+$ (**1'**).

indizes sind 0.21 und 0.21 für die unverbrückten Zn-Zn-Bindungen in **1'** bzw. **2'**. Die Werte für die entsprechenden verbrückten Bindungen sind 0.36 und 0.30. Die Bindungssituation ist ebenfalls in Abbildung 4 dargestellt, welche die Dichte der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)^[16] im Schnitt durch die Zn2-Zn9-Ebene für Cluster **1'** zeigt. Unter Berücksichtigung der Zn-Zn-Kontakte sind hohe ELF-Dichtewerte (signifikante Lokalisierung) hauptsächlich im Zentrum der Zn_3 -Dreiecke zu finden, welche durch die Überlappung der Oktaederkanten resultieren, sowie im Zentrum des Zn2-Zn5-Zn9-Dreiecks. Die ELF-Topologie (Abbildung 4) unterscheidet die lange Zn2-Zn5-Bindung nicht von den anderen Zn-Zn-Kontakten des überkappten Oktaeders. All diese Daten stützen eindeutig, dass signifikante Bindungswechselwirkungen entlang der äquatorialen unverbrückten Kanten in **1** und **2** gegeben sind. Dies ist konsistent mit dem Gesamtelektronenmangel in diesen Verbindungen, wobei sich Zink flexibel beim Aufbau der Metall-Metall-Gerüstbindungen verhält: manchmal unter Verwendung von einem Hauptgrenzorbital (wie Gruppe-11-Metalle) und manchmal unter Verwendung von drei Grenzorbitale (wie Gruppe-13-Elemente).

Ein Rückblick auf den Titel dieses Beitrags: Auf den ersten Blick erscheint „atompräzise Cluster“ redundant, oder nicht? Unter Berücksichtigung der Resultate der theoretischen Studien bezieht sich der Begriff „Cluster“ grundsätzlich auf die Gerüstclusterkerne der gezeigten Verbindungen. Beim Zn_{10} -Cluster **1** z. B. wird der Kern aus sechs und nicht aus zehn Zinkatomen gebildet. Allerdings erfordert die elektronische Struktur dieses Kernes vier weitere Zinkatome, welche als „Liganden“ dienen, um die exakte Anzahl an benötigten Gerüstelektronen zur Stabilisierung der oktaedrischen Kernstruktur zur Verfügung zu stellen. In diesem Kontext bezieht sich „atompräzise“ also nicht nur auf eine exakt definierte, abzählbare Anzahl an Atomen, sondern kennzeichnet eher „die genaue Anzahl an benötigten Metallatomen, die zur Stabilisierung deltaedrischer Cluster-

kernstrukturen notwendig ist, im Einklang mit den Wade-Mingos-Regeln.“

Zusammenfassend sind die Cluster **1**, **2**, **3** und $[\text{Zn}_3](\text{Cp}^*)_3]^+$ die ersten Beispiele von ligandenstabilisierten deltaedrischen Zinkclustern. Die kontrollierte Disproportionierung von metastabilen metallorganischen, mit entfernbaren Schutzgruppen ausgestatteten Zn^{I} -Spezies ist der Schlüssel zum Zugang dieser Verbindungen. Die neuen Cluster besitzen einen Elektronenmangel (Wade-Mingos-Regeln), der aufgrund des Fehlens von π -artigen Grenzorbitale an den ZnCp^* -Gruppen auftritt. Das Fragment ist eher zu H als zu BH isolobal. Die vergleichsweise schwache Gerüstbindung lässt auf eine ergiebige Chemie sowie die Existenz anderer und größerer atompräziser $[\text{Zn}_n]$ -Cluster hoffen, die durch Variieren von Reaktionspartnern, Bedingungen und stabilisierenden Liganden zugänglich sein sollten. Des Weiteren nehmen wir an, dass **1** und **2** als Vorstufen für Hume-Rothery-artige intermetallische Cluster fungieren. Zum Beispiel führt die Reaktion von **1** mit $[\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ mit $[\text{CpCu}(\text{CN}^*\text{Bu})]$ zur Bildung von $[\text{Cu}_3\text{Zn}_5](\text{Cp}^*)_4(\text{CN}^*\text{Bu})_4]^+$ (Abbildung S8), das isostrukturell und isoelektronisch zu $[\text{Cu}_4\text{Zn}_4](\text{Cp}^*)_4(\text{CN}^*\text{Bu})_4$ ist.^[17] Ein faszinierendes Ziel ist die Erweiterung dieses Konzepts auf die Nachbildung komplexer Legierungsstrukturen. Sind komplexere molekulare Ausschnitte, z. B. von zinkreichen quasikristallinen Phasen wie Zn_6Sc , zugänglich?^[18]

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Fi-502/23-2) gefördert. H.B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Dem GENCI danken wir für HPC-Kapazitäten (Grant 2015-087367).

Stichwörter: Cluster · DFT-Rechnungen · ELF · Wade-Mingos-Regeln · Zink

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3285–3289
Angew. Chem. **2016**, 128, 3344–3349

- [1] A. Aguado, A. Vega, A. Lebon, B. von Issendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2111–2115; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 2139–2143.
- [2] S. Zhen, D. Bae, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 515–525.
- [3] a) U. Häußermann, P. Viklund, C. Svensson, S. Eriksson, P. Berastegui, S. Lidin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 488–492; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 580–584; b) P. Viklund, C. Svensson, S. Hull, S. I. Simak, P. Berastegui, U. Häußermann, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5143–5152.
- [4] P. Cui, H.-S. Hu, B. Zhao, J. T. Miller, P. Cheng, J. Li, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6331.
- [5] H. J. Flad, F. Schautz, Y. Wang, M. Dolg, A. Savin, *Eur. Phys. J. D* **1999**, 6, 243–254.
- [6] 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.
- [7] J. Hicks, E. J. Underhill, C. E. Kefalidis, L. Maron, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10000–10004; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10138–10142.

- [8] a) I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138; b) K. Freitag, C. Gemel, P. Jerabek, I. M. Oppel, R. W. Seidel, G. Frenking, H. Banh, K. Dilchert, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4370–4374; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4445–4449.
- [9] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344–4362.
- [10] K. Freitag, H. Banh, C. Ganesamoorthy, C. Gemel, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10540–10544.
- [11] Verbindung **3** wurde durch Picken einzelner Kristalle in Perfluorether unter einem optischen Mikroskop isoliert und so von Nebenprodukten getrennt. Die Kristalle sind sehr empfindlich und zersetzen sich schnell bei Raumtemperatur, was die Isolierung von substantiellen Mengen an **3** für spektroskopische und Elementaranalysen behinderte.
- [12] H. Banh, C. Gemel, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2170–2172.
- [13] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5147–5150; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5271–5274.
- [14] a) K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793; b) D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99–102; c) K. Wade in *Transition Metal Clusters* (Hrsg.: B. F. G. Johnhson), Wiley, Chichester, **1980**, S. 193–264; d) D. M. P. Mingos in *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1990**.
- [15] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, F. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2001**, <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- [16] a) A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403; b) M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 875–882; c) U. Häußermann, S. Wengert, P. Hofmann, A. Savin, O. Jepsen, R. Nesper, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2069–2073; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2147–2150.
- [17] K. Freitag, H. Banh, C. Gemel, R. W. Seidel, S. Kahla, J.-Y. Saillard, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8681–8684.
- [18] a) Y. Kaneko, Y. Arichika, T. Ishimasa, *Philos. Mag. Lett.* **2001**, *81*, 777–787; b) H. Euchner, T. Yamada, S. Rols, T. Ishimasa, J. Ollivier, H. Schober, M. Mihalkovic, M. de Boissieu, *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 055402.

Eingegangen am 20. November 2015,
veränderte Fassung am 28. Dezember 2015
Online veröffentlicht am 5. Februar 2016