Strukturelle Charakterisierung eines basenstabilisierten [Zn₂]²⁺ Dikations**

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

Prof. Dr. M. Jansen zum 65. Geburtstag gewidmet

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

Wir beschäftigen uns schon seit langem mit niedervalenten Organometallverbindungen und haben unseren Studien kürzlich auf Untersuchungen zur Reaktivität niedervalenter Organozinkverbindungen ausgedehnt. Hierbei konzentrierten wir uns zunächst auf Reaktionen von Cp^{*}₂Zn₂ **1**, da **1** aufgrund des sterisch und elektronisch sehr flexiblen Cp^{*}-Substituenten besonders aussichtsreich hierfür erschien.^[16] Die Reaktion mit 4-Dimethylaminopyridin (dmap), einer starken Lewis-Base, die in der

Vergangenheit von uns zur Stabilisierung monomerer Gruppe 13/15-Verbindungen eingesetzt wurde,^[17] ergab Cp^{*}Zn-Zn(dmap)₂Cp^{*} **2**,^[18] in dem die dmap-Moleküle *geminal* an ein Zinkatom binden. Disproportionierungsreaktionen unter Bruch der Zn-Zn-Bindung^[1,5] beobachteten wir nicht. Parallel hierzu berichteten Jones *et al.* über Reaktionen einer niedervalenten Organomagnesiumverbindung mit verschiedenen Lewis-Basen, bei denen ausschließlich die vicinalen Bisaddukte erhalten wurden.^[19] In einer weiteren Arbeit berichteten wir zudem über die Reaktion von **1** mit [(2,4,6-Me₃C₆H₂)N(Me)C₂CH]H (MesnacnacH), die unter Substitution des Cp^{*}-Liganden und Bildung der neuen niedervalenten Organozinkverbindung Mesnacnac₂Zn₂ **3** verlief.^[20]

Schema 1. Reaktionen von Cp^{*}₂Zn₂ **1**.

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

Schema 2. Synthese von [Zn₂(dmap)₆][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ **4**

Eine Lösung von **2** in CH₂Cl₂ reagiert mit zwei Äquivalenten [H(OEt)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄] bei -30 °C unter Bildung von **4**, welches nach Kristallisation bei -30 °C in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Die NMR-Spektren von **4** (¹H, ¹³C, ¹⁹F) zeigen Resonanzen der dmap Gruppe bzw. des Aluminatanions, Hinweise auf das Vorliegen eines Cp^{*}-Liganden wurden nicht gefunden.^[21] Einkristalle von **4** wurden aus einer Lösung in CH₂Cl₂ nach Lagerung bei -30 °C erhalten.^[22] **4** enthält das basenstabilisierte [Zn₂(dmap)₆]²⁺-Dikation mit tetraedrisch-kordinierten Zn-Atomen und zwei [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Anionen. Die Zn-N-Bindungslängen (2.136(5) Å) sind geringfügig länger als die in **2** (2.115(2), 2.125(2) Å), während die Zn-Zn-Bindungslänge von **4** 2.419(1) Å und **2**

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

Prof. I. Krossing, Dr. D. Himmel
Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg
Albertstr. 21, D-79104 Freiburg i. Br.

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

"Supporting Informations" für diesen Artikel sind imWWW unter <http://www.angewandte.org> oder von den Autoren erhältlich.

(2.418(1) Å) identisch sind. Alle anderen Zn_2R_2 -Komplexe zeigen kürzere Zn-Zn-Abstände zwischen 2.29 bis 2.35 Å, lediglich **3** ($\text{R} = \text{Mesnacnac}$, 2.3813(8) Å) und die doppelt-reduzierte Diiminverbindung ($\text{R} = [(\text{2,6-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2$, 2.3994(6) Å)^[8] zeigen vergleichbare Abstände. Das $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion in **4** ist fehlgeordnet.^[23] Theoretische Berechnungen von **4** auf BP86/def-SV(P) Niveau zeigen eine Gasphasenminimumstruktur **4'** mit S_6 -Symmetrie.^[24] Die alternative hydridverbrückte Verbindung ist instabil und zerfällt bei der Geometrieoptimierung in zwei $(\text{dmap})_3\text{ZnH}^+$ -Kationen. Die berechneten Zn-Zn- (2.399 Å) und Zn-N-Bindungslängen (2.161 Å) von **4'** stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten von **4** sowie den theoretisch berechneten Werten des basenfreien $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikations (2.46 Å) überein,^[25] während der berechnete Zn-Zn-Abstand in **1** (2.331 Å) deutlich kürzer ist.^[26]

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

Die Charakterisierung des $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikations im Zn/ZnCl₂-Glas basierte ausschließlich auf einem Ramanspektrum,^[13] welches eine starke Absorptionsbande bei $175 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ zeigt. Im Gegensatz dazu zeigt Cp^*Zn_2 **1** vier einzelne Raman- und drei IR-aktive Moden.^[27]

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

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

Das IR-Spektrum von **4** zeigt charakteristische Anionenbanden bei 1353, 1260, 1240, 968, 725 und 442 cm^{-1} , die sehr gut mit den experimentellen und berechneten Vergleichswerten übereinstimmen.^[28] Absorptionen bei 2962, 1614, 1536, 1065, 1006 und 811 cm^{-1} passen sehr gut zu den berechneten Banden des dmap-stabilisierten Dikations und werden den Schwingungen der dmap-Basen zugeordnet, was ein Vergleich mit den experimentellen IR-Spektren von dmap, $(\text{dmap})_2\text{ZnCl}_2$ und $(\text{dmap})_2\text{ZnMe}_2$ bestätigt.^[29] Theoretische Rechnungen mit BP86/def-SV(P) sagen für **4'** drei mit dmap-Torsionsschwingungen gekoppelte Zn-Zn-Streckschwingungen bei 249, 279 und 305 cm^{-1} voraus, die jedoch aufgrund ihrer a_g -Symmetrie im IR-Spektrum nicht sichtbar sind. Die berechnete Kraftkonstante der Zn-Zn-Bindung von $1.09 \text{ mdyne/\AA}$ liegt zwischen der des $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikations in Zn/ZnCl_2 ^[13] ($0.6 \text{ mdyne/\AA}$) und der in Cp^*Zn_2 **1** ($1.42 \text{ mdyne/\AA}$).^[27]

Das Ramanspektrum von **4** zeigt charakteristische Anionenbanden bei 1290, 798, 759, 539 und 323 cm^{-1} sowie typische dmap-Absorptionen. Eine Bande bei 174 cm^{-1} stimmt sehr gut mit der berechneten a_g -Schwingung von **4'** (171 cm^{-1}), die einen großen Zn-Zn-Streckschwingungscharakter aufweist, überein. Für die Zn/ZnCl₂-Schmelze, in der das $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation vermutlich als Zn_2Cl_2 -Einheit vorliegt, wurde eine starke Absorptionsbande bei 175 cm^{-1} berichtet.^[13] Theoretische Berechnungen (BP86/SVP) sagen für Zn_2Cl_2 eine a_g -Schwingung bei 194 cm^{-1} voraus.

Mit **4** wurde erstmalig ein Komplex mit einem $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation strukturell charakterisiert. Die Koordination der starken Lewis-Base dmap hat offenbar einen stabilisierenden Effekt auf die $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Einheit, was durch Studien zur Stabilität von basenstabilisiertem, dimerem Mg_2Cl_2 unterstützt wird.^[30] DFT-Rechnungen belegen eindeutig, dass das basenstabilisierte Dikation $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ in Lösung stabil ist. Die Coulomb-Explosion des Dikations unter Bildung von zwei Molekülen $[\text{Zn}(\text{dmap})_3]^+$ bei 298.15 K ist sowohl in der Gasphase ($\Delta H^0 = 146 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^0 = 89 \text{ kJ/mol}$) als auch in Lösung ($\Delta G^0 = 183 \text{ kJ/mol}$) stark endergonisch, da die Gibbs-Solvatisierungsenergien von $[\text{Zn}(\text{dmap})_3]^+$ (-113 kJ/mol) und $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ (-321 kJ/mol) stark exergonisch sind. NBO-Analysen zeigen, dass die Zn-Atome in $[\text{Zn}_2(\text{dmap})_6]^{2+}$ eine positive Ladung von 0.61 (Mulliken: 0.41) tragen. Dies stimmt mit der Ladung des basenfreien Zn-Atoms in $\text{Cp}^*\text{Zn-Zn}(\text{dmap})_2\text{Cp}^*$ **2** überein (0.60), während das dmap-kordinierte Zn-Atom (1.15) eine signifikant höhere Ladung trägt. Die NBO-Analyse (Wiberg-Bindungsindex) ergibt eine Bindungsordnung von 0.90, womit sie zwischen denen von **1** (0.93) und **2** (0.85) liegt. In Übereinstimmung mit der $3d^{10}4s^14p^0$ Elektronenkonfiguration eines Zn^+ -Monokations ergibt die MO-Studie einen hohen s-Charakter (76 %) für die Zn-Zn-Bindung (p: 23 %, d: < 1 %). Den hohen elektrostatischen Charakter der Zn-N-Bindung spiegelt die Bindungsordnung von 0.23 wider. Die Koordination des dmap-Liganden an ein Zn-Atom führt zu einem Anstieg der negativen Ladung der aromatischen N-Atome von -0.52 auf -0.63 (Mulliken: -0.12 auf -0.25). Der Verlust an Elektronendichte im freien Elektronenpaar durch die Koordination an das Zn-Atom wird vom aromatischen π -System überkompensiert, wie ein Vergleich der negativen Ladung der N-Atome der Dimethylaminogruppe vermuten lässt (NBO: -0.47 vs. -0.46; Mulliken: -0.31 vs. -0.30).

Experimental Section

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

4: Eine Lösung von 0.16 g $\text{Cp}^*\text{Zn-Zn}(\text{dmap})_2\text{Cp}^*$ (**2**) (0.25 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 wurde langsam bei -30°C zu einer Lösung von 0.42 g $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (0.5 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 zugetropft und für 15 min bei -30°C gerührt. Die resultierende Lösung wurde aufkonzentriert und bei -30°C gelagert. Farblose Kristalle von **4** (0.20 g, 0.07 mmol, 28% basierend auf **2**) wurden nach 24 h erhalten. Die Ausbeute an isolierten Kristallen von **4** ließ sich auf 64% steigern, wenn eine kalte (-30°C) dmap -Lösung (0.12 g, 1 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 zu der Reaktionslösung zugegeben wurde, nachdem die Reaktion von **2** mit $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ abgeschlossen war. Schmelzpunkt: 120°C (dec.). ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 3.08$ (s, 6 H, NMe_2), 6.61 (m (AA'XX' Spinsystem, 4 H, C(3)-H), 7.89 (m, 2 H, C(2)-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 39.5$ (NMe_2), 107.8 (C(3)), 121.6 (m, $^1\text{J}_{\text{C,F}} = 293.51$ Hz), 147.9 (C(2)), 156.2 (C(4)). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (235 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = -75.8$.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Keywords: Niedervalente Komplexe · Lewis-Säure · Zink · XRD · Theoretische Berechnungen ·

- [1] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136-1138. Für weiterführende Literatur siehe: E. Carmona, A. Galindo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6626-6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6526-6536.
- [2] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754-1757.
- [3] a) Z. Zhu, R. C. Fischer, J. C. Fettingier, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15068-15069.
- [4] Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, W. A. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fettingier, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10847-10857.
- [5] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Rio, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693-703.
- [6] a) Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5939-5942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5807-5810.
- [7] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944-11945.
- [8] X.-J. Yang, J. Yu, Y. Liu, Y. Xie, H. F. Schaefer, Y. Liang, B. Wu, *Chem. Commun.* **2007**, 2363-2365.
- [9] Y.-C. Tsai, D.-Y. Lu, Y.-M. Lin, J.-K. Hwang, J.-S. K. Yu, *Chem. Commun.* **2007**, 4125-4127.
- [10] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4380-4383; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4302-4305.
- [11] J. Yu, X.-J. Yang, Y. Liu, Z. Pu, Q.-S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer, B. Wu, *Organometallics* **2008**, *27*, 5800-5805.
- [12] a) X. Wang, L. J. Andrews, *Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11006-11013. b) T. M. Greene, W. Brown, L. Andrews, A. J. Downs, G. V. Chertihin, N. Runeberg, P. Pyykkö, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7925-7934.
- [13] D. H. Kerridge, S. A. Tariq, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1122-1125.
- [14] a) M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4179-4185; b) M.-S. Liao, Q.-E. Zhang, W. H. E. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5597-5605; c) K. K. Pandey, *J. Mol. Struct. Theochem* **2007**, *823*, 59-64. Siehe auch folgenden Übersichtsartikel: M. Hargittai, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2233-2302.
- [15] a) K. Seff, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *85*, 351-354; b) Y. Tian, G.-D. Li, J.-S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6622-6623; c) S. Zhen, D. Bae, K. Seff, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 515-525; d) F. Rittner, A. Seidel, B. Boddenberg, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *24*, 127-130.
- [16] a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969-990; b) P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **2003**, *22*, 1562-1576.
- [17] a) F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 161-166; b) S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2000**, *19*, 2640-2643.
- [18] D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 821-824; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 807-810.
- [19] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9219-9223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9079-9083.
- [20] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, *28*, 1590-1592.
- [21] Das ^1H NMR-Spektrum der Mutterlauge zeigt eindeutige Resonanzen von Cp^*H .
- [22] Bruker AXS SMART APEX CCD Diffraktometer (MoK_α Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $T = 203(2) \text{ K}$, $153(2) \text{ K}$ **3**). Die Struktur wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467) und mit allen unabhängigen Strukturparametern (F^2) verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome mittels eines Reitermodells (SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997). **4**: $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_{12}\text{Zn}_2 \cdot 2 [\text{C}_{16}\text{F}_{36}\text{O}_4\text{Al}]$, $M = 2799.04$, farblos Kristall ($0.28 \times 0.23 \times 0.16 \text{ mm}$); trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}$; $a = 16.9177(6)$, $b = 16.9177(6)$, $c = 10.4632(4) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 2593.45(16) \text{ \AA}^3$; $Z = 1$; $\mu = 0.666 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.792 \text{ g cm}^{-3}$; 22524 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$), 2687 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0584$); 256 Parameter; max./min. Restelektroendichte $1.698 \text{ e \AA}^{-3}/-0.744 \text{ e \AA}^{-3}$; max./min. Transmission $0.75/0.64$; $R_1 = 0.0761$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten) $= 0.2167$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturparametern) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-723381“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB21EZ (Fax: (+44)1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [23] Dies führt zu einer diskusförmigen Elektronendichteverteilung um die Al-O-Bindung, was auf das Vorliegen nichtlinearer Al-O-C Bindungen hindeutet. Die Fehlordnung konnte nicht eindeutig gelöst werden, wird jedoch vermutlich auf die C-Atome der CF_3 -Gruppen weitergereicht, auch wenn diese nicht fehlgeordnet erscheinen. Die F-Atome der CF_3 -Gruppen sind ebenfalls fehlgeordnet, wie es für dieses Anion schon häufig beobachtet wurde.
- [24] DFT-Rechnungen wurden mit Turbomole und dem Gaussian03 Programmpaket (M.J. Frisch, et al. *Gaussian 03*, Revision D.02; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2003, vollst. Zitat im Supplement) durchgeführt. Geometrieoptimierung, Schwingungsanalysen, Berechnung der Zn-Zn Kraftkonstante und die Bindungsanalyse wurden auf BP86/def-SV(P) Niveau durchgeführt. Details werden im Supplement angegeben.
- [25] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2006**, *327*, 283-290.
- [26] D. del Rio, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270-1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244-1247.
- [27] D. del Rio, I. Resa, A. Rodriguez, L. Sánchez, R. Köppe, A. J. Downs, C. Y. Tang, E. Carmona, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10516-10525. Vier Raman- (593 , 382 , 229 und 107 cm^{-1}) und drei IR-Schwingungen (591 , 318 , 158 cm^{-1}) wurden vorhergesagt und experimentell beobachtet (Raman: 590.8 , 373.6 , 236.0 , 130.7 cm^{-1} ; IR: 586.8 , 320.6 cm^{-1}). Die Absorptionsbande bei 158 cm^{-1} im IR-Spektrum kann aufgrund der Absorption der verwendeten CsI-Platten unterhalb 200 cm^{-1} nicht beobachtet werden. Frühere theoretische Studien stimmen damit überein, dass keine einzelne Mode der Zn-Zn-Streckschwingung zugeordnet werden kann. a) S. L. Richardson, T.

- Baruah, M. R. Pederson, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 141-145; b) J. W. Kress, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7757-7763.
- [28] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979-1989.
- [29] Die vollständigen Details der experimentellen und berechneten IR- und Ramanspektren von **4**, $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$, $(\text{dmap})_2\text{ZnCl}_2$, $(\text{dmap})_2\text{ZnMe}_2$ und reinem dmap werden im elektronischen Supplement gegeben.
- [30] R. Köppe, P. Henke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8868-8872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8740-8744.

Entry for the Table of Contents

Base-stabilized $[\text{Zn}_2]^{2+}$

Stephan Schulz,* Daniella Schuchmann,
Ingo Krossing,* Daniel Himmel, Dieter
Bläser and Roland Boese_____

Page – Page

Strukturelle Charakterisierung eines
basenstabilisierten $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikations

Ein basenstabilisiertes $[\text{Zn}_2]^{2+}$ -Dikation wurde durch Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2(\text{dmap})_2$ mit zwei Äquivalenten $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ synthetisiert und erstmalig strukturell charakterisiert.

Dieser Text wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt. Die hier veröffentlichte Version der E-Publikation kann von einer eventuell ebenfalls veröffentlichten Verlagsversion abweichen.

DOI: 10.1002/ange.200902202

URN: urn:nbn:de:hbz:464-20201030-105851-4

This is the peer reviewed version of the following article: Angew. Chem. 2009,121, 5859-5862 which has been published in final form at:
<https://doi.org/10.1002/ange.200902202>

Alle Rechte vorbehalten.