

## Bismetallocene – Lanthanoid-Übergangsmetall-Bindungen durch Alkaneliminierung\*\*

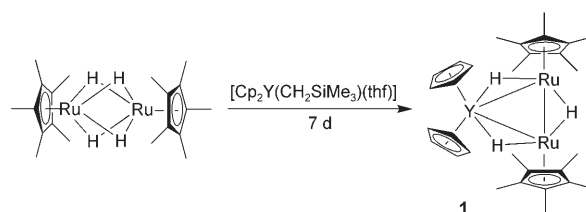
M. V. Butovskii, O. L. Tok, F. R. Wagner und Rhett Kempe\*

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von mehrkernigen Komplexverbindungen und insbesondere von Systemen mit unterschiedlichen Metallen ist ein intensiv bearbeitetes Teilgebiet der modernen Koordinationschemie.<sup>[1]</sup> Metall-Metall-Bindungen interessieren hierbei besonders, da ihre Bedeutung weit über die Grenzen der Chemie hinausgeht.<sup>[2]</sup> Der Vielfalt an Bindungsphänomenen im Bereich der Übergangsmetalle, die von stark polaren direkten Metall-Metall-Bindungen in heterodimetallischen Verbindungen<sup>[3]</sup> bis hin zur Fünffachbindung in homodimetallischen Komplexen reichen kann,<sup>[4]</sup> steht nur ein einziges Beispiel gegenüber,<sup>[5]</sup> in dem eine direkte Bindung zwischen einem Lanthanoid- und einem Übergangsmetall zu beobachten ist: [(thf)Cp<sub>2</sub>Lu-RuCp(CO)<sub>2</sub>] (Cp = Cyclopentadienyl).<sup>[6,7]</sup> Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die von Roesky und Mitarbeitern beschriebenen Donor-Akzeptor-Bindungen,<sup>[8]</sup> die Beispiele für direkte Bindungen zwischen Hauptgruppenmetallen und Lanthanoiden darstellen.<sup>[9]</sup> In bisherigen Arbeiten interessierten wir uns für Metall-Metall-„Kommunikation“ in heterozweikernigen Komplexverbindungen, in denen Lanthanoide und späte Übergangsmetalle durch verbrückend koordinierte Aminopyridinato-Liganden „zusammengehalten“ werden.<sup>[10]</sup> Hier berichten wir über direkte Metall-Metall-Bindungen zwischen Übergangsmetallen und Seltenen Erden, die durch Alkaneliminierung gebildet werden.

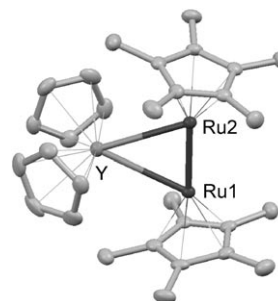
Heterodimetallkomplexe, in denen Lanthanoide und Übergangsmetalle über Hydridliganden verbrückt werden, wurden durch H<sub>2</sub>-Eliminierung,<sup>[11]</sup> Salzeliminierung<sup>[12]</sup> und Alkaneliminierung<sup>[13]</sup> hergestellt. Die Alkaneliminierung sollte im Hinblick auf die Stabilisierung von Heterodimetallkomplexen mit direkter Metall-Metall-Bindung die erfolgversprechendste Methode sein, da das gebildete Eliminierungsreagens relativ inert ist und langwierige Aufarbeitungen vermieden werden können. Die in Schema 1 gezeigte

Umsetzung von [(Cp\*<sub>2</sub>RuH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl)<sup>[14]</sup> mit [Cp<sub>2</sub>Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(thf)]<sup>[15]</sup> ergibt das Trihydrid [H(Cp\*<sub>2</sub>Ru)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>YCp<sub>2</sub>] (**1**) in 44 % Ausbeute.

Schema 1. Synthese von **1**.

NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die in Schema 1 gezeigte Struktur und das Vorliegen von drei verbrückenden Hydridliganden. Bei Raumtemperatur wird für diese drei Hydridliganden ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $J_{\text{YH}} = 10.5$  Hz beobachtet. Erniedrigt man die Temperatur, kommt es zu einer Linienverbreiterung, und unterhalb von 233 K werden zwei Signale im Verhältnis 2:1 registriert. Bei  $\delta = -13.9$  ppm wird ein Dublett (Y-Ru-verbrückende Hydridliganden) mit einer Kopplungskonstante von  $J_{\text{YH}} = 15.4$  Hz beobachtet, begleitet von einem Singulett bei  $\delta = -15.4$  ppm (Ru-Ru-verbrückendes Hydrid).

Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[16]</sup> Die Ru-Y-Abstände betragen 3.0396(5) (zu Ru1) und 3.0514(5) Å (zu Ru2), der Ru-Ru-Abstand beträgt 2.4881(5) Å. Die Positionen der drei Hydridliganden konnten trotz ansprechender Qualität der Kristallstrukturanalyse nicht bestimmt werden.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1** (ORTEP-Darstellung ohne H-Atome, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °]: Ru1-Y1 3.0396(5), Ru2-Y1 3.0514(5), Ru1-Ru2 2.4881(5), Cp<sub>centroid</sub>-Y1 2.387 (Durchschnittswerte); Ru1-Y1-Ru2 48.219(11), Cp<sub>centroid</sub>-Y1-Cp<sub>centroid</sub> 124.46.

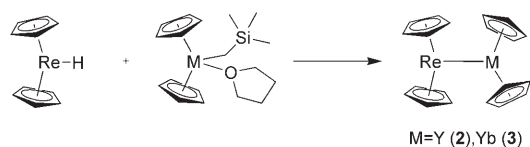
[\*] Dr. M. V. Butovskii, Dr. O. L. Tok, Prof. Dr. R. Kempe  
Lehrstuhl Anorganische Chemie II  
Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth (Deutschland)  
Fax: (+49) 921-552-157  
E-Mail: Kempe@Uni-Bayreuth.de

Dr. F. R. Wagner  
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe  
01187 Dresden (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1166 „Lanthanoid-spezifische Funktionalitäten in Molekül und Material“) für finanzielle Unterstützung und Jacinta Bakker für das Wiederholen der Synthese von [(thf)Cp<sub>2</sub>Lu-RuCp(CO)<sub>2</sub>].

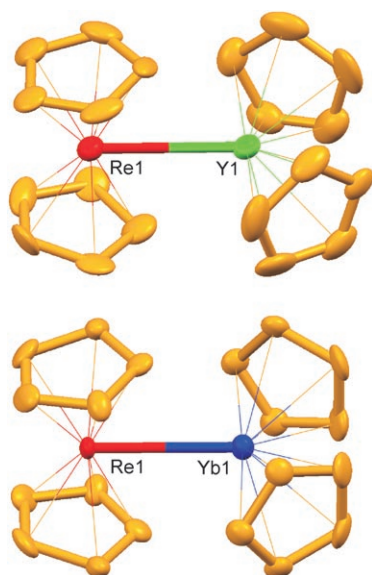
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200800407> zu finden.

Umsetzungen von Monohydriden wie  $[\text{Cp}_2\text{ReH}]^{[18]}$  mit Lanthanoidmonoalkylen sollten zu hydridfreien Dimetallkomplexen führen. Besonders erfolgversprechende Alkyle sind Verbindungen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{LnR}(\text{thf})]$  ( $\text{Ln}$  = Lanthanoid,  $\text{R}$  = Alkyllygand). Beide Metallfragmente sollten durch die gleichen Liganden stabilisiert werden und Ligandenübertragungen, die zum Zerfall von Lanthanoid-Übergangsmetallkomplexen führen können,<sup>[19]</sup> sind dann irrelevant. Die Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{ReH}]^{[18]}$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})]^{[15]}$  in Toluol bei  $-80^\circ\text{C}$  führt nach Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb von drei Stunden und nach Abziehen aller flüchtigen Komponenten sowie dreimaligem Waschen mit Hexan zur orangefarbenen Verbindung **2** in 91 % Ausbeute (Schema 2).



**Schema 2.** Synthese von **2** und **3**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt lediglich zwei Cp-typische Signale und keinerlei Hinweise auf die Gegenwart von Hydridliganden im Temperaturbereich von  $-95^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$ . Das  $^{89}\text{Y}$ -NMR-Signal von **2** zeigt im Unterschied zum Raumtemperatur-Quartett ( $J_{\text{HY}} = 10.4\text{ Hz}$ ) von **1** keinerlei Kopplungen, was die Anwesenheit von Hydridliganden zusätzlich ausschließt. Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 2 (oben) gezeigt.<sup>[20]</sup>

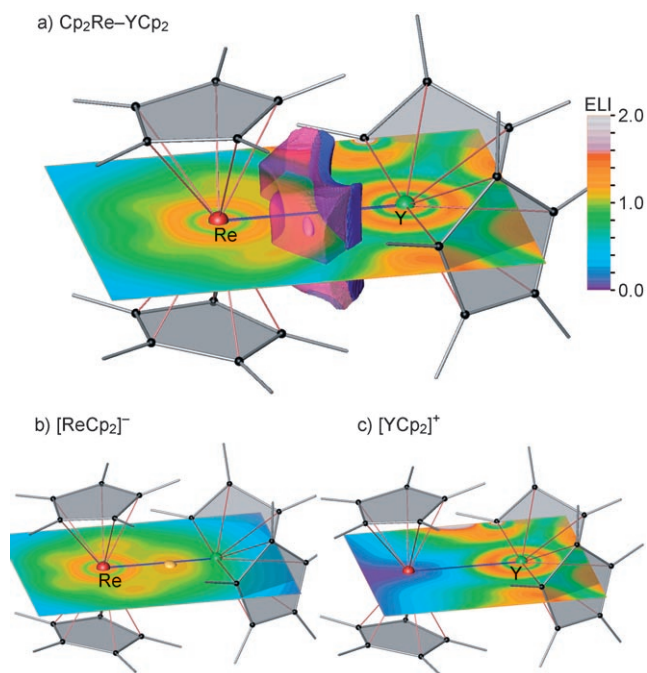


**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **2** (oben) und **3** (unten) (ORTEP-Darstellung ohne H-Atome, 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °] für **2**:  $\text{Re1-Y1}$  2.9617(19),  $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-Re1}$  1.8465,  $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-Y1}$  2.3465 (Durchschnittswerte);  $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-Re1-Cp}_{\text{centroid}}$  165.63,  $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-Y1-Cp}_{\text{centroid}}$  128.56. Für **3**:  $\text{Re1-Yb1}$  2.8971(17),  $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-Re1}$  1.833,  $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-Yb1}$  2.294 (Durchschnittswerte);  $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-Re1-Cp}_{\text{centroid}}$  167.41,  $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-Yb1-Cp}_{\text{centroid}}$  130.02.

Der im Festkörper gefundene Metall-Metall-Abstand von **2** liegt mit 2.9617(19) Å im erwarteten Bereich für eine Lanthanoid-Übergangsmetall-Bindung<sup>[5]</sup> und stimmt sehr gut mit dem für eine Ru-Lu-Bindung gefundenen Wert [2.995(2) Å] überein.<sup>[6]</sup> Er ist auch um mehr als 0.12 Å kleiner, als für hydridverbrückte Re-Y-Abstände beobachtet wurde.<sup>[13a,b]</sup> Die Anordnung der Cp-Liganden beider Metalle unterscheidet sich; es werden um rund  $37^\circ$  verschiedene  $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-M-Cp}_{\text{centroid}}$ -Winkel beobachtet.

Die Eigenschaften der Metall-Metall-Bindungen wurden auf Dichtefunktionalniveau<sup>[21]</sup> durch topologische Analyse des Elektronenlokalisierbarkeitsindikators (ELI-D)<sup>[22]</sup> und der Elektronendichte im Ortsraum analysiert. Das hierfür verwendete Molekülstrukturmodell wurde durch Optimierung der H-Atom-Lagen aus den experimentellen Strukturdaten erhalten. Anschließend wurden Einzelpunktrechnungen sowohl für das gesamte Molekül  $[\text{Cp}_2\text{Re-YCp}_2]$  als auch für die beiden Fragmente  $[\text{Cp}_2\text{Y}]^+$  und  $[\text{ReCp}_2]^-$  durchgeführt. Die topologische Analyse von ELI-D liefert im Valenzbereich des Re-Atoms drei lokale Maxima (Attraktoren) in der dem Y-Atom zugewandten Hemisphäre. Der dem Y-Atom am deutlichsten zugewandte Attraktor ist zwar merklich von der Re-Y-Verbindungsline entfernt, weist aber ein (Re,Y)-disynaptisches Bassin auf (Abbildung 3 a), was auf die Ausbildung einer kovalenten Wechselwirkung Re-Y hinweist.

Zur Charakterisierung der Polarität der Re-Y-Bindung im Ortsraum wurde ein Verfahren verwendet, das Jansen et al.<sup>[23]</sup>



**Abbildung 3.** a) ELI-D (Werte gemäß Farbskala) für **2**. Blau, opak: zum Y-Atom gehörender Teil des ELI-D-Bindungsbassins; rot, transparent: zum Re-Atom gehörender Teil des ELI-D-Bindungsbassins. In dem zum Re-Atom gehörenden Teil des Bindungsbassins befindet sich der ELI-D-Attraktor, der durch eine 1.14-Lokalisierungsdomäne von ELI-D gekennzeichnet ist. b) ELI-D für das Fragment  $[\text{ReCp}_2]^-$ . Der ELI-D-Attraktor in der Nähe der Kernverbindungsline wird durch eine 1.14-Lokalisierungsdomäne von ELI-D gekennzeichnet. c) ELI-D für das Fragment  $[\text{YCp}_2]^+$ .

ursprünglich zur qualitativen Beschreibung der Metall-Metall-Bindungspolarität in heterodimetallischen Komplexen vorschlugen und das erst später quantifiziert wurde.<sup>[24]</sup> Hierzu wird die elektronische Population (Ladung) des ELI-D-Bindungsbassins durch den Schnitt mit den Bassins der Elektronendichte, den so genannten Baderschen Atomen (QTAIM-Methode<sup>[25]</sup>), in atomare Anteile aufgeteilt. Das beobachtete (Re,Y)-disynaptische ELI-D-Bindungsbassin weist eine Bassinpopulation von 0.83 Elektronen auf. Hiervon sind etwa 84 % im Dichtebassin des Re-Atoms und nur 14 % im Dichtebassin des Y-Atoms enthalten. Dies liefert einen deutlichen Hinweis auf die starke Polarität der Bindung. Interessant ist auch der Vergleich des Dimetallkomplexes mit den herausgeschnittenen, unrelaxierten Monometallfragmenten  $[\text{YCp}_2]^+$  und  $[\text{ReCp}_2]^-$  im Sinne eines Computerexperiments. Für das  $[\text{ReCp}_2]^-$ -Fragment ist zu beobachten, dass ELI-D bereits drei Attraktoren im Valenzbereich aufweist, von denen einer in die Richtung des Y-Atoms im Dimetallkomplex ausgerichtet ist (Abbildung 3b). Die spezifische Abwinkelung der Liganden am Re-Zentrum bewirkt also auch in Abwesenheit des Y-Bindungspartners bereits die Ausbildung einer Region hoher Elektronenlokalisierbarkeit in Richtung auf den späteren Bindungspartner. Hierzu ist anzumerken, dass das relaxierte  $[\text{ReCp}_2]^-$  (isoelektronisch zu Ferrocen) erwartungsgemäß eine lineare Anordnung der beiden Liganden aufweist und somit die Abwinkelung mit der Bindungsbildung verknüpft ist. Für das  $[\text{YCp}_2]^+$ -Fragment zeigt ELI-D im Valenzbereich ein lokales Minimum an Elektronenlokalisierbarkeit in Richtung auf den späteren Bindungspartner an (Abbildung 3c). Die beiden unrelaxierten Monometallfragmente weisen also gegensätzliche und daher miteinander kompatible Regionen der Elektronenlokalisierbarkeit und Elektronenpaarung auf. Auf diesem Befund basiert die Klassifizierung der Bindung Re-Y als Donor-Akzeptor-Wechselwirkung.

Die Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{ReH}]^{[18]}$  mit in situ erzeugtem  $[\text{Cp}_2\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})]^{[26]}$  führt zum dunkelgrünen Yb-Re-Dimetallkomplex **3**, was die Allgemeingültigkeit des von uns gewählten Syntheseprotokolls unterstreicht. Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von **3** ist in Abbildung 2 (unten) gezeigt.<sup>[27]</sup> Der kleinere Metall-Metall-Abstand von **3** im Vergleich zu **2** stimmt sehr gut mit dem kleineren Ionenradius von Yb im Vergleich zu Y überein.<sup>[28]</sup> Die Komplexe **2** und **3** sind nicht isomorph und repräsentieren unterschiedliche Cp-Rotationsisomere.

In weiterführenden Untersuchungen interessieren wir uns für die Reaktivität der hier vorgestellten Metall-Metall-Bindungen, für physikalische Eigenschaften (beispielsweise optische oder magnetische) der Dimetallkomplexe und die Allgemeingültigkeit des Alkaneliminierungsprotokolls zur Herstellung von Komplexverbindungen mit direkten Bindungen zwischen einem Lanthanoid und einem Übergangsmetall.

Eingegangen am 25. Januar 2008,  
veränderte Fassung am 20. Februar 2008  
Online veröffentlicht am 14. Juli 2008

**Stichwörter:** Bismetallocene · Metall-Metall-Bindungen · Rhenium · Ytterbium · Yttrium

- [1] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] F. Levy, E. Mooser, L. J. Jongh, *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*, Vol. 18, Springer, Heidelberg, **1994**.
- [3] a) L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2768–2789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2658–2678; b) S. Friedrich, L. H. Gade, Lutz, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1440–1443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1338–1341; c) S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W. S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 705–708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 676–678.
- [4] a) T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fetting, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844–847; b) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11277–11290; c) M. Brynda, L. Gagliardi, P.-O. Widmark, P. P. Power, B. O. Roos, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3888–3891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3804–3807; d) K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, O. Dmitrenko, C. R. Landis, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162–14163; e) R. Wolf, R. C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fetting, M. Hellman, L. Pu, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11277–11290.
- [5] R. Kempe, H. Noss, T. Irrgang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 12–20.
- [6] I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboinikov, E. B. Chuklanova, N. I. Kirillova, A. K. Shestakova, I. P. Parshina, A. I. Gusev, G. K.-I. Magomedov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3156–3166.
- [7] Strukturell verwandte Actinoidkomplexe waren bereits seit längerem bekannt: R. S. Sternal, C. P. Brock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8270.
- [8] a) T. Gamer, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, P. Nava, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4558–4561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4447–4451; b) M. Wiecko, P. W. Roesky, *Organometallics* **2007**, *26*, 4846–4848.
- [9] a) F. G. N. Cloke, C. I. Dalby, P. B. Hitchcock, H. Karamallakis, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 779–781; b) M. N. Bochkarev, V. V. Khramenkov, Yu. F. Rad'kov, L. N. Zakharov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 329–334; c) M. N. Bochkarev, V. V. Khramenkov, Yu. F. Rad'kov, L. N. Zakharov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 29–38; d) L. N. Bochkarev, O. V. Grachev, N. E. Molosnova, S. F. Zhiltsov, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, C26–C28.
- [10] a) A. Spannenberg, M. Oberthür, H. Noss, A. Tillack, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2190–2192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2079–2082; b) R. Kempe, H. Noss, H. Fuhrmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1630–1636.
- [11] N. S. Radu, P. K. Gantzel, T. D. Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1175–1176.
- [12] a) M. L. H. Green, A. K. Hughes, D. M. Michaelidou, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 591–593; b) D. M. Michaelidou, M. L. H. Green, A. K. Hughes, P. Mountford, A. N. Chernega, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2663–2675.
- [13] a) D. Alvarez, K. G. Caulton, W. J. Evans, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5674–5676; b) D. Alvarez, K. G. Caulton, W. J. Evans, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5500–5508.
- [14] H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, M. Fukushima, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1994**, *13*, 1129–1146.
- [15] W. J. Evans, R. Dominguez, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 263–270. In dieser Arbeit erfolgte die Synthese durch Alkyleliminierung ausgehend von  $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ .

- [16] CCDC 673961 (**1**), 673962 (**2**) und 673963 (**3**) enthalten 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [17] Bei Polyhydridkomplexen schwerer Streuer bereitet die Bestimmung der H-Atom-Positionen prinzipiell Probleme: G. G. Hlatky, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 65, 1–48; alle H-Atom-Positionen der Liganden von **1** konnten gefunden und bis auf eine der Methylgruppen der Cp\*-Liganden frei verfeinert werden. Es ist möglich, dass die drei Hydridliganden zwischen fünf möglichen Koordinationspositionen [ $1 \times \mu^2\text{RuRu}$ ,  $2 \times \mu^2\text{YRu}$  (wie in Schema 1 aufgeführt) und  $2 \times \mu^3\text{YRu}_2$ ] austauschen und im Festkörper statistisch verteilt und damit nicht mehr auffindbar vorliegen.
- [18] M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3916–3922.
- [19] A. Spannenberg, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 824–827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 832–835.
- [20] Siehe Lit. [16].
- [21] Die elektronische Struktur von **2** wurde auf Dichtefunktionalniveau mit dem Programmsystem ADF berechnet: a) ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>. Verwendet wurde das BLYP-Funktional: b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789. Relativistische Effekte wurden auf skalarrelativistischem Niveau mit der ZORA-Methode berücksichtigt: d) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597–4610; e) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783–9792; f) E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8943–8953.
- [22] Die Größe ELI-D stellt ein skalares Feld dar, das sowohl im Orts- als auch im Impulsraum definiert wurde. Vereinfacht gesagt kann ELI-D ( $\rho_o$ ) im Ortsraum als eine quasikontinuierliche gewichtete elektronische Ladungsverteilung  $\rho_o$  (die  $\sigma$ -Spin-Elektronendichte) betrachtet werden, wobei der Wichtungsfaktor  $\tilde{V}_D$  (die Paarvolumensfunktion) lokal ein Maß für das Volumen ist, das zur Bildung eines „gleichspinnigen“ (mit Spin  $\sigma$ ) Elektronenpaares benötigt wird.  $\rho_o(\mathbf{r}) = \rho_o(\mathbf{r}) \times \tilde{V}_D(\mathbf{r})$ . Die Werte von ELI-D sind auf den Bereich der positiven Zahlen begrenzt. Im chemisch relevanten Valenzbereich von Molekülen werden typischerweise (mit der Ausnahme von H-Atomen) ELI-Werte bis 2.5 vorgefunden. ELI-D ist sowohl auf explizit korreliertem als auch auf unkorreliertem quantenchemischem Niveau definiert worden. Auf Hartree-Fock-Niveau vereinfacht sich die Formel für ELI-D und ähnelt stark dem inversen Kernel der von Becke und Edgecombe definierten Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF): a) A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397–5403. Trotzdem sollte ELI-D nicht als eine Verallgemeinerung der ELF betrachtet werden. Vielmehr ist sie eine zwar in gewissem Sinne verwandte, jedoch separate Größe, die eine mögliche Interpretation des Beckeschen ELF-Kernels auf korreliertem Niveau widerspiegelt: b) M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 97, 651–658; c) M. Kohout, K. Pernal, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, 112, 453–459; d) M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, 106, 1499–1507; e) M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, 135, 43–54; f) F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5724–5741; g) M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 119, 413–420.
- [23] G. Jansen, M. Schubert, B. Findeis, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7239–7251.
- [24] S. Raub, G. Jansen, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 106, 223–232.
- [25] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [26] H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, *Organometallics* **1982**, 1, 1194–1200. In dieser Arbeit erfolgte die Synthese durch Alkyleliminierung ausgehend von  $[\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ .
- [27] Siehe Lit. [16].
- [28] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.