

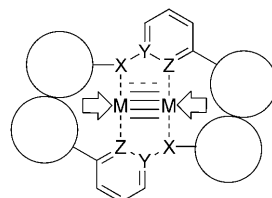
Metall-Metall-Abstände am Limit: ein Komplex mit ultrakurzer Cr-Cr-Bindung**

Awal Noor, Frank R. Wagner* und Rhett Kempe*

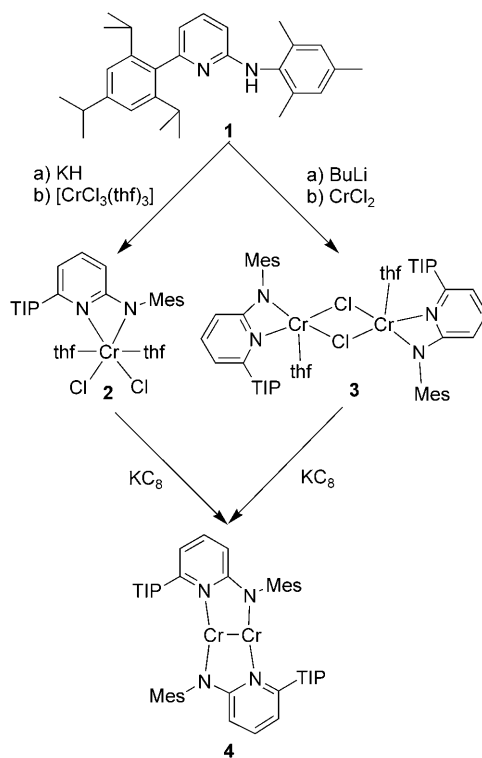
In memoriam Franz Hein

Die Natur der chemischen Bindung fasziniert Naturwissenschaftler seit langem.^[1] Metall-Metall-Bindungen genießen hierbei besondere Beachtung, da man Bindungsordnungen größer vier kennt^[2,3] und diskutiert.^[4] Die Frage nach der kürzesten Metall-Metall-Bindung in stabilen Verbindungen ist eng mit dem Element Chrom verknüpft^[2,5] und stellte sich nach der erstmaligen Beobachtung einer Bindungsordnung größer vier für dieses Metall^[3] neu. Kurze Zeit später wurde für einen Cr₂-Komplex mit solch hoher Bindungsordnung mit einem Cr-Cr-Abstand von 1.80 Å die kürzeste Metall-Metall-Bindung nachgewiesen.^[6] Parallel dazu durchgeführte umfangreichere Studien zu ArCrCrAr-Komplexen (Ar = Aryl) belegten, dass auch bei ihnen solche Werte erreicht werden können.^[7] Wir begannen uns vor einigen Jahren mit Aminopyridinat-Chrom-Komplexen zu beschäftigen^[8] und berichten hier über Synthese und (elektronische) Struktur eines Cr₂-Komplexes mit drastisch verkürztem Metall-Metall-Abstand. Der sehr kurze Metall-Metall-Abstand von 1.75 Å resultiert aus einer Kombination des Power-Konzepts zur Stabilisierung von Bindungsordnungen größer vier^[3,7] mit dem Hein-Cotton-Prinzip der Realisierung sehr kurzer Metall-Metall-Abstände durch verbrückend koordinierende anionische Liganden des Typs X-Y-Z^[2,9] und einer Minimierung zusätzlicher Metall-Ligand-Wechselwirkungen durch optimierte sterische Abschirmung (Schema 1).

Durch Deprotonierung von **1** mit KH entsteht Kalium[6-(2,4,6-triisopropylphenyl)-2-pyridyl](2,4,6-trimethylphenyl)-amid, das mit [CrCl₃(thf)₃] zu **2** reagiert (Schema 2). Verbindung **2** kann in guten Ausbeuten als grünes, kristallines Material isoliert werden. Die ¹H-NMR-Signale von **2** sind stark verbreitert, und Suszeptibilitätsmessungen ergaben ein magnetisches Moment μ_{eff} (300 K) von 3.2 μ_{B} . Setzt man mit BuLi deprotoniertes **1** mit CrCl₂ in THF um, erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit Toluol in



Schema 1. Verkürzung des Metall-Metall-Abstands durch hohe Bindungsordnung, verbrückend koordinierende anionische Liganden des Typs X-Y-Z und eine Minimierung zusätzlicher Metall-Ligand-Wechselwirkungen durch sterische Abschirmung.



Schema 2. Synthese von **2–4** (TIP = 2,4,6-Triisopropylphenyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl).

guten Ausbeuten den Cr^{II}₂-Komplex **3** als ebenfalls grünes, kristallines Material. Die Molekülstruktur von **3** ist in Abbildung 1 gezeigt.^[10] Bei Verbindung **3** handelt es sich um den ersten Cr^{II}-Komplex, in dem das deprotonierte Aminopyridin gespannt zweizählig koordiniert und nicht als Brückenligand fungiert.^[11] Die Chrom-Stickstoff-Bindungslängen weisen diesen Komplex als Pyridylamid aus, d.h., die anionische

[*] Dr. F. R. Wagner
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
01187 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-4646-3002
E-Mail: Wagner@cpfs.mpg.de

A. Noor, Prof. Dr. R. Kempe
Lehrstuhl Anorganische Chemie II, Universität Bayreuth
95440 Bayreuth (Deutschland)
Fax: (+49) 921-55-2157
E-Mail: Kempe@Uni-Bayreuth.de

[**] Wir danken Germund Glatz für die Unterstützung bei den Röntgenkristallstrukturanalysen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801160> zu finden.

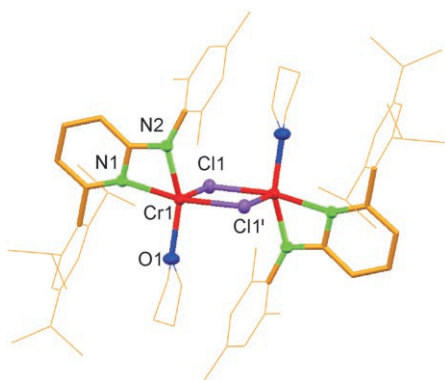


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** [ORTEP-Darstellung (50%) für alle Nichtkohlenstoffatome] ohne H-Atome und Lösungsmittelmoleküle. Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °]: N1–Cr1 2.1041(15), N2–Cr1 2.0411(14), Cl1–Cr1 2.3773(5), Cl1'–Cr1 2.6219(5), Cr1–O1 2.0869(13); N2–Cr1–N1 64.77(6), O1–Cr1–N1 98.74(5).

Funktion des Liganden ist am N_{Amido} -Atom (N2) lokalisiert.^[12] Reduziert man **3** mit Graphitkalium in THF, erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit Toluol den Komplex **4** als rotes, kristallines Material in 21 % Ausbeute (Schema 2). Die Reduktion von **2** mit KC_8 führt ebenfalls zu **4** (15 % Ausbeute). Im ^1H -NMR-Spektrum von **4** (diamagnetisch) wird bei Raumtemperatur ein einfacher Signalsatz beobachtet.

Die Röntgenkristallstrukturanalyse weist **4** als verbrückend koordinierten zweikernigen Komplex aus, der sich durch einen außergewöhnlich kurzen Metall-Metall-Abstand von 1.749(2) Å auszeichnet (Abbildung 2).^[13] Der bisher

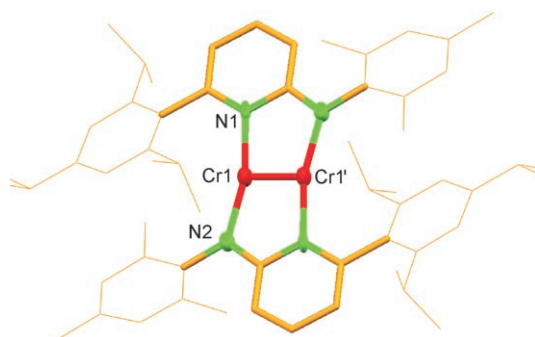


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** [ORTEP-Darstellung (50%) für alle Nichtkohlenstoffatome] ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °]: Cr1–Cr1' 1.749(2), Cr1–N2 1.998(4), Cr1–N1 2.028(4); Cr1'–Cr1–N2 98.55(13), Cr1'–Cr1–N1 96.78(13), N2–Cr1–N1 164.64(16).

kürzeste für Komplexverbindungen beobachtete Metall-Metall-Abstand, ebenfalls in einem durch einen Stickstoffliganden stabilisierten Cr_2 -Komplex, für dessen elektronische Struktur eine effektive Bindungsordnung von 4.3 berechnet wurde,^[6] liegt bei 1.8028(9) Å. Nahezu dreißig Jahre lang war eine erstmals von Hein und Tille vor über vierzig Jahren synthetisierte^[9a] und von Cotton und Koch strukturell charakterisierte^[14] Ar-Cr^{II} -Verbindung mit 1.830(4) Å die experimentelle Realisierung des kürzesten Metall-Metall-Abstands gewesen. Der Cr–Cr-Abstand von bei tiefer Tempera-

tur durch Laserverdampfung erzeugtem Cr_2 in der Gasphase liegt bei rund 1.68 Å.^[15]

Die Chrom- N_{Amido} -Bindungen in **4** sind mit 1.998(4) Å sehr kurz; dieser Wert liegt deutlich unter dem Mittelwert dieser Bindung (2.050 Å [dimere Chromkomplexe mit deprotonierten Aminopyridinen als Brückenliganden]^[11]) und auch unter dem Wert für die kürzeste dieser Bindungen (2.019 Å^[11a]). Kurz sind auch die Chrom- N_{Pyridin} -Bindungen (2.028(4) für **4**, Mittelwert: 2.062,^[11] Minimum: 2.023^[11e]). Diese Werte sprechen für eine stabile Metall-Ligand-Bindung. Mit einer schwachen Koordination des Amidliganden, die eine maximale Annäherung der Zentralatome zur Folge haben könnte, kann somit der kurze Metall-Metall-Abstand in **4** nicht erklärt werden. Eine mögliche Erklärung könnte die räumliche Nähe der beiden N-Donorfunktionen in Liganden des Typs X–Y–Z (Schema 1) sein.

Die elektronische Struktur von **4** wurde im Ortsraum mittels topologischer Analyse der auf dem DFT-Niveau^[16] berechneten Elektronendichte und des Elektronenlokalisierbarkeitsindikators (ELI-D)^[17] sowie durch Berechnung des Delocalisierungsindex^[18] untersucht. Die Rechnungen wurden an unterschiedlichen Strukturmodellen für **4** durchgeführt.^[19] Im Folgenden werden explizit die Resultate für das Modell **4a** (erhalten durch Austausch aller Reste am deprotonierten Aminopyridin gegen Wasserstoffatome: Abbildung 3) diskutiert.

Wie bei den beiden bisher beschriebenen Cr_2 -Komplexe mit formaler Fünffachbindung^[3,6] wird auch im vorliegenden Fall für alle Modelle eine $(\sigma_g)^2(\pi_u)^4(\delta_g)^4$ -Konfiguration der Chrom-Majoritäts-MOs gefunden. Diese fünf MOs sind in allen Modellen unter den sieben obersten besetzten Orbitalen zu finden. Die beiden δ_g -MOs sind immer HOMO und HOMO–1, die beiden π_u -MOs HOMO–5 und HOMO–6. Unter den energetisch dazwischen liegenden MOs befinden sich neben dem σ_g -MO noch zwei ligandenzentrierte MOs mit starken N_{Amido} -Beiträgen. Die Größe der HOMO-LUMO-Lücke liegt je nach Modell zwischen 1.5 und 1.7 eV.

Zur weiteren Analyse wurde die Elektronendichte und ELI-D im Ortsraum berechnet.^[20a] Wie kürzlich gezeigt wurde, lässt sich ELI-D auf physikalisch transparente Weise exakt in additive positive Orbitalbeiträge (pELI-D-Beiträge) zerlegen.^[17f] Hierbei wird die jeweilige Orbitaldichte nur noch mit einer ortsabhängigen Wichtungsfunktion (der Paarvolumenfunktion) multipliziert. Die pELI-D-Beiträge für die genannten fünf Cr-zentrierten MOs sind in Abbildung 3a dargestellt. Die Isofläche eines MO gibt die Stellen an, an denen das MO die höchsten Lokalisierbarkeitsbeiträge (pELI-D-Beiträge) zur gesamten ELI-D-Verteilung beisteuert. Aus Abbildung 3a ist zu erkennen, dass das σ_g -MO, die beiden π_u -MOs und ein δ_g -MO pELI-D-Maxima im Bereich zwischen den beiden Cr-Atomen aufweisen. Das verbleibende δ_g -MO (HOMO; 2 δ in Abbildung 3a) zeigt dagegen eine pELI-D-Topologie mit vier Maxima an jedem Atom (entsprechend der Form des δd -Atomorbitals), jedoch nicht in der Zwischenregion, was tendenziell eher einer Situation mit zwei getrennten Cr-Atomen entspricht. Interessanterweise tritt dieses Verhalten nur bei einem der beiden δ_g -MOs auf. Das andere zeigt starke Einmischung von 4s(Cr)-Beiträgen, die die in Ligandenrichtung weisenden δd -Beiträge weitgehend

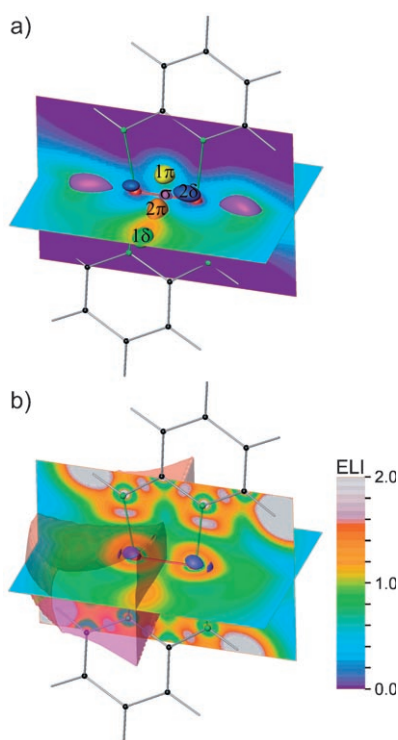


Abbildung 3. a) Isoflächendarstellung der pELI-D-Beiträge der od - (lila), πd - (gelb und orange) und δd -Orbitale (grün und dunkelblau); die Schnittebenen zeigen die Summe der fünf pELI-D-Beiträge an. b) Die Schnittebene zeigt (Gesamt-)ELI-D, die kleinen dunkelblauen Isoflächen von ELI-D (Wert 1.44) illustrieren die Strukturierung der dritten Cr-Schale, die semitransparente Fläche das QTAIM-Bassin des Cr-Atoms.

auslöscht und die dazu senkrecht verstärkt. Dies führt zu dem senkrecht zur Molekülebene relativ weit von der Bindungsachse entfernten pELI-D-Maximum. Die Summe der genannten fünf pELI-D-Beiträge ergibt die in Abbildung 3a gezeigte Verteilung, die bereits die topologischen Punkte für die Cr-Cr-Bindungssituation der gesamten ELI-D-Verteilung (Abbildung 3b) enthält.

In der (Gesamt-)ELI-D (Abbildung 3b) erscheinen also als topologische Merkmale für die Cr-Cr-Bindungssituation die beiden senkrecht zur Molekülebene gelegenen ELI-D-Maxima („Bananenbindung“, hauptsächlich aus der Summe eines π_u - und eines δ_g -pELI-D-Orbitalbeitrages) und zwei axial gelegene Maxima auf der Rückseite der Cr-Atome, die allerdings im weniger stark vereinfachten Modell **4a**^[19] nicht auftreten. Zusätzlich zeigt auch die signifikante Strukturierung der dritten Cr-Schale die Beteiligung der d-Orbitale am Bindungsgeschehen an. Die Elektronenpopulation der beiden Bindungsbassins im Valenzbereich beträgt insgesamt $1.8 e^-$ (Bananenbindung), und in den beiden bindungsabgewandten Bassins sind zusammen nur $0.3 e^-$ zu finden.^[20b] Die Elektronenpopulation der dritten Cr-Schale ist mit $11.8 e^-$ um $3.8 e^-$ höher, als es der $3s^2p^6$ -Konfiguration entspricht. Somit sind die Elektronen für die Cr-Cr-Bindungswechselwirkung nicht nur im Valenzbereich zu finden, sondern auch in größerer Zahl im Ortsraum der dritten Cr-Schale, wo sie auch zur genannten Strukturierung von ELI-D beitragen. Ersteres

kann durch Berechnung des Delokalisierungsindex^[18] $\delta(A,B)$ zwischen den dritten Schalen der beiden Cr-Atome verifiziert werden. Es ergibt sich^[21] ein recht hoher Wert von 2.4, der indirekt auch in die Berechnung der Bindungsordnung im Ortsraum gemäß Ángyán, Loos und Mayer^[22] eingeht. Demzufolge entspricht die Bindungsordnung für den vorliegenden Fall einer symmetrischen Cr-Cr-Bindung gerade dem Delokalisierungsindex $\delta(\Omega_{Cr1}, \Omega_{Cr2})$ zwischen den aneinandergrenzenden Dichtebassins (QTAIM-Methode^[23]) Ω_{Cr1} und Ω_{Cr2} der Cr-Atome.

Das Dichtebassin eines Cr-Atoms ist in Abbildung 3b dargestellt. Es enthält die vollständige durch ELI-D definierte dritte Cr-Schale und teilt die beiden ELI-D-Bindungsbassins in der Bindungsmitte. Für den vorliegenden Fall wird mit $\delta(\Omega_{Cr1}, \Omega_{Cr2}) = 4.2$ (davon 2.4 allein durch die Delokalisierung zwischen den beiden dritten Cr-Schalen; siehe oben) zwar eine von 5.0 deutlich abweichende Bindungsordnung gefunden, was aber in Einklang mit dem oben diskutierten Vorliegen eines besonders schwach bindenden δd -MO ist. Interessanterweise wurde für eine ähnliche Verbindung mittels „Natural Resonance Theory Analysis“ im Hilbert-Raum eine sehr ähnliche Bindungsordnung von 4.3 gefunden.^[6] Da die δ -Bindungen in Cr_2 kaum mehr zur Bindungsbildung beitragen und die 4s-4s-Bindung am Gleichgewichtsabstand energetisch sogar repulsiv ist,^[4b] könnte die wichtigste Funktion dieser Elektronen bei der kurzen Bindung in Cr_2 (1.68 \AA)^[15] die Vermeidung einer positiven Ladung auf den Metallzentren sein. Das wäre dann der entscheidende Faktor, der berücksichtigt werden muss, wenn ähnlich kurze Abstände mit formal fünffach gebundenen Metallatomen erzeugt werden sollen.

In künftigen Untersuchungen sollen das Ausreizen des Minimierens des Metall-Metall-Abstands durch ähnliche Ligandenumgebungen, die Reaktivität der hier vorgestellten Metall-Metall-Bindung und eine detaillierte theoretische Beschreibung der Bindungssituation in **4** im Ortsraum auf explizit korreliertem Niveau im Zentrum stehen.

Eingegangen am 10. März 2008,
veränderte Fassung am 13. Mai 2008
Online veröffentlicht am 13. August 2008

Stichwörter: Chemische Bindung · Chrom · Elektronische Struktur · Mehrfachbindungen · N-Liganden

- [1] a) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1973**; b) G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762–785; c) „90 Years of Chemical Bonding“: G. Frenking, S. Shaik, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 1–3.
- [2] F. A. Cotton, L. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **2005**.
- [3] a) T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fetting, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, 310, 844–847; b) 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; c) G. Frenking, *Science* **2005**, 310, 796–797.
- [4] a) L. Gagliardi, B. O. Roos, *Nature* **2005**, 433, 848–851; b) B. O. Roos, A. C. Borin, L. Gagliardi, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1491–1494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1469–1472; c) G. Frenking, R. Tonner, *Nature* **2007**, 446, 276–277; d) G. Merino, K. J.

- Donald, J. S. D'Acchioli, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15295–15302.
- [5] U. Radius, F. Breher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3072–3077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3006–3010.
- [6] K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, O. Dmitrenko, C. R. Landis, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162–14163.
- [7] R. Wolf, 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.
- [8] A. Spannenberg, A. Tillack, P. Arndt, R. Kirmse, R. Kempe, *Polyhedron* **1998**, *17*, 845–850.
- [9] a) F. Hein, D. Tille, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *329*, 72–82; b) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [10] Raumgruppe: $P\bar{1}$ mit $a = 12.3740(7)$, $b = 12.9060(8)$, $c = 15.1170(10)$ Å, $\alpha = 71.269(5)$, $\beta = 75.700(5)$, $\gamma = 68.868(5)^\circ$ und $R_1 = 0.0375$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR^2 = 0.0900$ (alle Daten).
- [11] Beispiele für Cr^{II} -Komplexe, in denen deprotonierte Aminopyridine als Brückenliganden fungieren: a) F. A. Cotton, R. H. Niswander, J. C. Sekutowski, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3541–3545; b) J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, M. Y. Chiang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 789–797; c) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, I. Pascual, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 1–3; d) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, I. Pascual, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6856–6861; e) F. A. Cotton, L. M. Daniels, P. Lei, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2778–2784; f) R. Clerac, F. A. Cotton, S. P. Jeffery, C. A. Murillo, X. Wang, *Dalton Trans.* **2003**, 3022–3027.
- [12] S. Deeken, G. Motz, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 320–325.
- [13] Raumgruppe: $P\bar{1}$ mit $a = 9.2100$ (12), $b = 12.2290$ (14), $c = 12.6890$ (15) Å, $\alpha = 94.314$ (9), $\beta = 105.714$ (10), $\gamma = 108.185$ (10)° und $R_1 = 0.0570$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR^2 = 0.1226$ (alle Daten).
- [14] F. A. Cotton, S. A. Koch, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2021–2024.
- [15] V. E. Bondybey, J. H. English, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 443–447.
- [16] Für die Berechnung der elektronischen Struktur wurden das Programmsystem ADF (a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967; b) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391–403; c) ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, Niederlande, <http://www.scm.com>) und das BLYP-Funktional genutzt (d) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; e) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789. Bei Einzelpunktberechnungen wurden alle Elektronen unter Verwendung des TZ2P-Basisatzes (triple- ζ + zwei Sätze von Polarisationsfunktionen) für die jeweilige Atomsorte explizit einbezogen. Die Strukturoptimierungen^[19] wurden in der Frozen-Core-Näherung (C, N: $1s^2$ -Kern; Cr: $1s^2 2s^2 p^6$ -Kern) unter Verwendung des jeweiligen TZP- oder TZ2P-Basisatzes durchgeführt. Der Delokalisierungsindex wurde mithilfe einer Einzelpunktberechnung des Moleküls mit dem Gaussian-03-Programmsystem (f) M. J. Frisch et al. – vollständiges Zitat: siehe Hintergrundinformationen –, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**) unter Verwendung des jeweiligen TZVP-Basisatzes (g) A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; h) A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835) ermittelt.
- [17] Die Größe ELI-D ist ein skalares Feld, das sowohl im Orts- als auch im Impulsraum definiert wurde. Vereinfacht gesagt, kann ELI-D (γ_D^0) im Ortsraum als eine quasikontinuierliche gewichtete elektronische Ladungsverteilung ρ_σ (die σ -Spin-Elektronendichte) betrachtet werden, wobei der Wichtungsfaktor \tilde{V}_D (die Paarvolumenfunktion) lokal ein Maß für das Volumen ist, das zur Bildung eines gleichspinnigen (mit σ -Spin) Elektronenpaars benötigt wird:

$$\gamma_D^0(\mathbf{r}) = \rho_\sigma(\mathbf{r}) \tilde{V}_D(\mathbf{r})$$
 ELI-D kann nur positive Werte annehmen. Im chemisch relevanten Valenzbereich von Molekülen werden typischerweise (Ausnahme H-Atome) ELI-D-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 es eine zwar in gewissem Sinne verwandte, jedoch separate Größe, die eine mögliche Interpretation des ELF-Kernels von Becke und Edgecombe 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.
- [18] Der Delokalisierungsindex $\delta(A,B)$ ist ein quantitatives Maß für das Teilen von Elektronen zwischen den nichtüberlappenden Regionen A und B im Ortsraum: a) X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304–314; b) R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391–7399.
- [19] Modell **4a** wurde durch ausschließliche Relaxation der H-Positionen auf der Basis der experimentellen Strukturdaten von **4** erhalten. Ausgehend von **4a** wurde im Modell **4b** der Cr-Cr-Abstand relaxiert, was zu seiner Verkürzung auf 1.69 Å führte. Eine radikale Vereinfachung des Liganden durch Austausch aller Reste am deprotonierten Aminopyridin gegen Wasserstoffatome führte zum Modell **4'a**, für das nur die neu eingefügten H-Positionen neu relaxiert wurden. Somit sind die Cr-, N- und C-Atompositionen des in Abbildung 3 gezeigten Moleküls **4'a** identisch mit denen des Modells **4a** und der experimentellen Struktur **4**. Ausgehend von **4'a** wurde der Komplex vollständig relaxiert (Modell **4'b**), was zu einem planaren Molekül (C_{2h} -Symmetrie) mit einem Cr-Cr-Abstand von 1.68 Å führte. Die mit dem BLYP-Funktional erhaltene konsistente Verkürzung des Cr-Cr-Abstands im Komplex **4b** mit dem Originalliganden und im Komplex **4'b** mit dem Modellliganden wird durch die unvollständige Behandlung der Elektronenkorrelation bewirkt. Sie zeigt, dass der experimentell gefundene kurze Cr-Cr-Abstand nicht durch Packungseffekte verursacht wird. Koordinaten zu den Modellen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [20] a) M. Kohout, Programm DGrid, Version 4.3, Dresden **2008**; b) M. Kohout, Programm Basin, Version 4.2, Dresden, **2007**.
- [21] Der Delokalisierungsindex wurde mit dem Program ToPMoD auf der Basis einer Einzelpunktberechnung mit dem Gaussian-03-Programmsystem^[16f] ermittelt: S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, Programm ToPMoD, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **2008**.
- [22] a) J. G. Ángyán, M. Loos, I. Mayer, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5244–5248; b) X. Fradera, J. Poater, S. Simon, M. Duran, M. Solà, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 214–224.
- [23] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.