

Chemie mit substituentenfreien Silicium-Clustern in Lösung – ein Übergangsmetallkomplex eines Polysilicid-Anions

Stefanie Joseph, Markus Hamberger, Fabian Mutzbauer, Oliver Härtl, Martin Meier und Nikolaus Korber*

Professor Martin Jansen zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung von Polyanionen der Gruppe 14 in flüssigem Ammoniak durch Joannis^[1] und ihrer späteren strukturellen Charakterisierung mithilfe von Cryptanden^[2] sind in der Synthesechemie große Erfolge mit diesen Baueinheiten erzielt worden.^[3] Besonders faszinierend waren zwei Entwicklungen: Zum einen die oxidative Kupplung der einfach überdachten quadratisch-antiprismatischen Ge_9^{4-} -Ionen, die zunächst zu Dimeren $[\text{Ge}_9\text{Ge}_9]^{6-}$ ^[4] Trimeren $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ ^[5] und Tetrameren $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ ^[6] weiterhin zu eindimensional ausgedehnten $[\text{Ge}_9]^{2-}$ -Ketten^[7] und letztendlich zu einer neuen kristallinen Elementmodifikation des Germaniums mit Clathrat-II-Struktur führte.^[8] Zum anderen konnten mit E_9^{4-} -Ionen ($\text{E} = \text{Ge, Sn, Pb}$) als Ausgangsverbindungen eine Reihe von Polytetrelid-Übergangsmetallverbindungen hergestellt werden. Hierzu gehören molekulare Komplexverbindungen wie $[\text{Sn}_9\text{M}(\text{CO})_3]^{4-}$ mit $\text{M} = \text{Cr, Mo und W}$, in denen die metallorganischen Fragmente eine Fläche des Cluster-Anions überdachen,^[9] sowie endohedrale Cluster, in denen ein oder mehrere Übergangsmetallatome in den Tetrelid-Käfig eingebaut sind – als Beispiele wären $[\text{Ni}@\text{Pb}_{10}]^{2-}$,^[10] $[\text{M}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$),^[11] $[\text{Cu}@\text{Sn}_9]^{3-}$,^[12] $[\text{M}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Fe, Co}$),^[13] $[\text{Pt}_3@\text{Sn}_{17}]^{4-}$ ^[14] und $[\text{Pd}_2@\text{Ge}_{18}]^{4-}$ zu nennen.^[15] Es liegt auf der Hand, dass man mit einer Kombination beider präparativer Prinzipien, nämlich der oxidativen Kupplung von endohedralen Clustern, einen komplett neuen Weg der Synthese von Nanomaterialien mit Elementen der Gruppe 14 einschlagen könnte.

In Anbetracht der zentralen technologischen Rolle von Silicium-Materialien ist das Fehlen einer entsprechenden Lösungsschemie für Polysilicide besonders bemerkenswert. Während die Existenz von Si_9^{4-} -Ionen in binären Festkörpern der Zusammensetzung $\text{M}^1_{12}\text{Si}_{17}$ ($\text{M}^1_{12}[\text{Si}_9][\text{Si}_4]_2$, $\text{M}^1 = \text{Na-Cs}$)^[16] bekannt ist, wurde erst 2004 darüber berichtet, dass derartige Verbindungen in flüssigem Ammoniak aufgelöst werden können und zu Si_9^{3-} , Si_9^{2-} und Si_9^{1-} -Ionen führen.^[17] Der Nachweis, dass das prototypische Si_9^{4-} -Ion ebenfalls in Lösung stabil ist und in Ammoniakaten kristallisiert werden

kann, wurde erst kürzlich erbracht.^[18] Die Bildung von $[\text{Si}_9\text{ZnPh}]^{3-}$ mit Diphenylzink ist die einzige bisher bekannte chemische Reaktion einer Polysilicid-Verbindung.^[19] Interessant ist außerdem, dass in den letzten Jahren die Synthese ligandenstabilisierter Tetrel-Cluster vermehrt Verbindungen ergeben hat, die unsubstituierte Tetrelatome enthalten,^[20] einschließlich eines Beispiels mit einem „nackten“ Si-Eckatom.^[21]

Eine der größten Hürden für die Entwicklung einer Lösungsschemie mit Silicium-Clusterionen ist die geringe Löslichkeit der $\text{M}^1_{12}\text{Si}_{17}$ -Phasen. Bisher ist das einzige geeignete Lösungsmittel flüssiger Ammoniak,^[17-19] und selbst dann werden mit den kristallinen binären Phasen nur sehr geringe Konzentrationen erreicht. Infolgedessen verwenden wir inzwischen ein gemischt-kationisches Ausgangsmaterial mit der nominellen Zusammensetzung $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$, das bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von 460°C hergestellt wird. Die Kristallinität dieses Materials ist ziemlich gering, aber Raman-Spektren weisen Banden bei 282 , 354 und 478 cm^{-1} auf, die das Vorhandensein von Si_4^{4-} anzeigen, sowie eine Bande bei 391 cm^{-1} , die der Atmungsschwingung von Si_9^{4-} zuzuordnen ist.^[16b, 22]

Die Reaktion von $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$ mit $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ in flüssigem Ammoniak und in Gegenwart von $18[\text{Krone}]_6$ ergibt $[[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Si}_9)]^{8-}$, den ersten Übergangsmetallkomplex eines Silicid-Clusteranions, in der Verbindung $[\text{Rb}(18[\text{Krone}]_6)]_2[\text{K}(18[\text{Krone}]_6)]_2\text{Rb}_4[[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Si}_9)]\cdot 22\text{NH}_3$ (**1**). Die zentrale Struktureinheit besteht aus zwei Dicarbonylnickel-Fragmenten, die von jeweils zwei verbrückenden Si_9 -Käfigen koordiniert werden, was ein cyclisches zweikerniges Komplexanion ergibt, in dessen Mitte sich ein durch die Raumgruppensymmetrie vorgegebenes Symmetriezentrum befindet (Abbildung 1). Unter Berücksichtigung der achtfach negativen Ladung, die sich aus der Zahl der Alkalimetall-Gegenionen ergibt, stellt die Reaktion mit $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ einen einfachen Ligandenaustausch dar, bei dem PPh_3 durch Si_9^{4-} substituiert wird. Es ist interessant festzustellen, dass die gleiche Reaktion mit Ge_9^{4-} und Sn_9^{4-} in Ethylendiamin zu komplett anderen Produkten führt. Die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit Ge_9^{4-} ergab den ersten endohedralem Cluster $[\text{Ni}@\text{(Ge}_9\text{Ni-PPh}_3)]^{2-}$, bei dem ein Nickelatom im Germaniumkäfig eingeschlossen ist und das andere eine Fläche überdacht. Die Ladung des Ge_9 -Käfigs wurde dabei auf minus zwei reduziert.^[23] Eine ähnliche Redoxreaktion, vermutlich mit den Protonen des Lösungsmittels, findet im Fall von Sn_9^{4-} statt, das im endohedralem Cluster $[\text{Ni}@\text{(Sn}_9\text{Ni-CO)}]^{3-}$ ^[24] zu Sn_9^{3-} oxidiert worden ist. Im

[*] S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, Prof. Dr. N. Korber

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-1812
E-Mail: nikolaus.korber@chemie.uni-regensburg.de

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904242> zu finden.

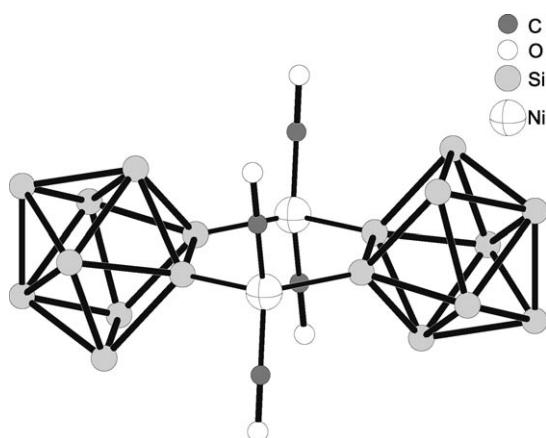


Abbildung 1. $[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Komplexanion in 1.

Unterschied dazu findet bei der Bildung von **1** keine Redoxreaktion statt, was sich wahrscheinlich durch das niedrigere Temperaturregime in flüssigem Ammoniak erklären lässt.

In der Kristallstruktur von **1** weisen zwei der kristallographisch unabhängigen Rubidiumkationen direkte Kontakte zum $[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Komplex auf, während das dritte Rubidiumkation sowie das Kaliumkation durch Kronenether-Moleküle abgesondert sind (Abbildung 2 a). Das Rb2-Kation überdeckt die annähernd quadratische Fläche des Si_9 -Liganden, dessen Form sich von der einfach überdeckten quadratisch-antiprismatischen Geometrie, wie sie für alle E_9^{4-} -Käfige ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)^[2] wohlbekannt ist, ableiten lässt. Zusätzlich überdeckt Rb2 eine der Dreiecksflächen des anderen Si_9 -Käfigs desselben Komplexes, was die Zahl der Rb2-

Si-Kontakte auf sieben erhöht, mit Abständen zwischen 3.406 und 3.986 Å. Die Koordinationssphäre von Rb2 wird durch zwei Kontakte zu Sauerstoffatomen der CO-Liganden des Komplexes (3.541 und 3.393 Å) und durch einen kleinen Abstand zu einem Sauerstoffatom des Kronenether-Moleküls um das Rb3-Kation (3.213 Å) vervollständigt. Die komplette Koordinationszahl von Rb2 beläuft sich folglich auf zehn. Das Rb1-Kation verbrückt benachbarte, durch die Translationssymmetrie generierte $[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Komplexe. Dies führt zu eindimensional ausgedehnten Strängen entlang der kristallographischen [100]-Richtung (Abbildung 2 b). Rb1 überdeckt eine Dreiecksfläche eines Si_9 -Käfigs und eine Kante eines anderen benachbarten Si_9 -Käfigs (Rb1–Si zwischen 3.567 und 4.013 Å). Die Koordinationssphäre von Rb1 wird wiederum von zwei Carbonyl-Sauerstoffatomen (3.387 und 4.597 Å) der so verbundenen Komplexe und einem Kristallammoniakmolekül (Rb1–N4 3.431 Å) vervollständigt. Zwischen den Strängen befinden sich die durch Kronenether komplexierten Kationen Rb3 und K1. Rb3 ist um 1.080 Å aus der mittleren Ebene des Kronenethers ausgelenkt und wird zusätzlich durch vier Kristallammoniakmoleküle koordiniert. Es ist ziemlich ungewöhnlich, dass sich diese Situation im Fall von K1 wiederholt, da K^+ normalerweise perfekt in 18[Krone]-6 passt. Anstatt genau im Zentrum des Liganden zu sitzen, befindet sich K1 ebenfalls oberhalb der Ebene des Moleküls und wird noch zusätzlich von zwei Ammoniakmolekülen koordiniert. Die verbleibenden vier der elf kristallographisch unabhängigen Kristallammoniakmoleküle weisen keinerlei Kontakte zu Kationen auf.

Der Si_9^{4-} -Käfig bleibt durch die zwei η^1 -artigen Koordinationen zu den $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Fragmenten mehr oder weniger unbeeinflusst. Die Bindung zwischen den beiden Ni-koordinierenden Siliciumatomen ist mit 2.413 Å etwas kürzer, die gegenüberliegende Si-Si-Bindung der Vierecksfläche mit 2.547 Å signifikant länger als die beiden übrigen Bindungen dieser Fläche (2.473 und 2.436 Å) und als der mittlere Wert für vergleichbare Bindungen in anderen Si_9^{4-} enthaltenden Verbindungen, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden (2.46 Å).^[16,18]

Die Ni-Si-Bindungen in **1** sind 2.285 und 2.304 Å lang. Uns ist kein vergleichbarer Ni^0 -Komplex mit Liganden bekannt, die Silicium-Donoratome enthalten. Die beobachteten Bindungslängen stimmen jedoch gut mit denen für Silyl- oder Silylen-Komplexe von Ni^{II} , Ni^{III} oder sogar Ni^{IV} überein: $[\{o\text{-}(\text{SiMe}_2)_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\}_2\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2]$ 2.242 Å,^[25] $[\{1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SiH}_2)_2\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2\}]$ 2.210–2.304 Å,^[26] $[\{1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SiH}_2)_2\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\}]$ 2.252 und 2.290 Å.^[27]

Erste quantenchemische Berechnungen des zentralen $[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Komplexes auf Hartree-Fock-Niveau^[28] lassen erkennen, dass die Bindungssituation der Ni-Si-Bindung jeder anderen Ni-Koordination durch Atome der dritten Periode sehr ähnlich ist; die π -Rückbindung ist auch hier sehr schwach. ELF-Rechnungen^[29,30] (Elektronenlokalisierungsfunktion) zeigen eine Population von 2.04 für das disynaptische Valenzbassin zwischen Ni und Si, was einer Einfachbindung entspricht. Das disynaptische Valenzbassin der Ni-CO-Bindung zeigt dagegen eine höhere Population von 2.54, was im Einklang mit dem synergistischen Bindungsmodell für den Carbonylliganden steht.^[31] Das disy-

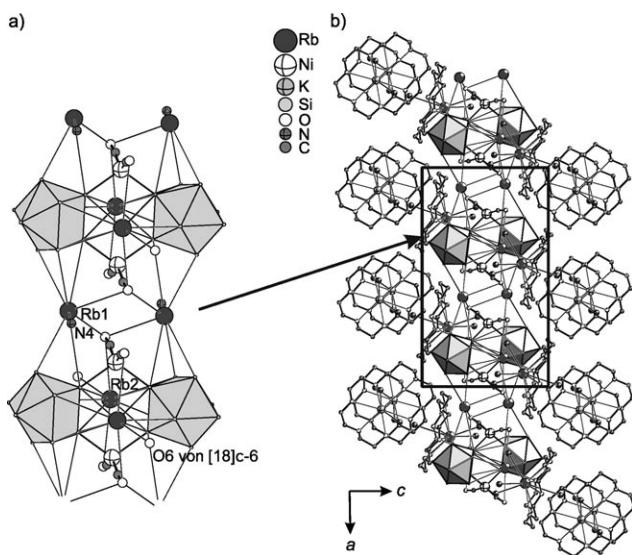


Abbildung 2. a) Kleinerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1 mit den Koordinationssphären von Rb1 und Rb2. b) Größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1 mit den Strängen entlang der [100]-Richtung und den umgebenden Kronenether-Komplexen. Kristallammoniakmoleküle ohne Kationenkontakte wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

naptische Valenzbassin zwischen den Si-Atomen der Vier-ecksfläche des Käfigs, die an Ni koordiniert sind, weist eine Population von 1.80 auf, während das gegenüberliegende disynaptische Valenzbassin der Vierecksfläche eine Population von 1.27 Elektronen besitzt. Dies ist im Einklang mit dem Unterschied in den beobachteten Bindungslängen. Wie in unseren zuvor veröffentlichten Berechnungen zu Si_9^{4-} gibt es auch hier keinerlei Hinweise auf tri- oder tetrasynaptische Valenzbassins.^[18]

Die Lösung von **1** in flüssigem Ammoniak ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, und jegliche Exposition hat sofortige Entfärbung zur Folge. Wie die meisten Ammoniakate ist **1** temperaturinstabil und zerersetzt sich sofort bei Temperaturen oberhalb von -20°C unter Abgabe von Kristallammoniak. Das dunkelrote Zersetzungprodukt wurde mittels Schwingungsspektroskopie unter Inertbedingungen untersucht. Das IR-Spektrum zeigt bei 1937 und 1999 cm^{-1} CO-Banden, die gegenüber der Ausgangsverbindung $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ nahezu unverändert sind. Das Raman-Spektrum weist die charakteristische Bande für Si_9^{4-} -Käfige bei 394 cm^{-1} auf.^[16b,22] Diese Beobachtungen könnten bedeuten, dass der $[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Si}_9)_2^{8-}$ -Komplex trotz der Zerstörung der Ammoniakat-Festkörperstruktur von **1** erhalten bleibt. Es gibt keine Anzeichen für die Anwesenheit von Si_4^{4-} , und wie bei allen bisher bekannten Solvatationen von Polysiliciden ist unklar, was mit dieser Komponente des $\text{M}_{12}\text{Si}_{17}$ -Ausgangsmaterials passiert.

Die Herstellung von **1** zeigt, dass trotz präparativer und methodischer Hürden eine Übergangsmetallkoordinationschemie mit Silicium-Clusteranionen in Lösung möglich ist. Eine so ergiebige und vielfältige Chemie wie die der schwereren Homologen, die wiederum vor nur zehn Jahren wahrscheinlich genauso schwer vorstellbar war, rückt nun in Reichweite.

Eingegangen am 30. Juli 2009
Online veröffentlicht am 6. Oktober 2009

Stichwörter: Clusterverbindungen · Elektronenlokalisierungsfunktion · Kristallstrukturen · Silicide · Zintl-Ionen

- [1] a) A. Joannis, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1891**, *113*, 795; b) A. Joannis, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1892**, *114*, 585.
- [2] Übersicht: T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347.
- [3] Übersicht: S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678.
- [4] a) L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245; b) R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2266; c) C. Suchentrunk, J. Daniels, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 277.
- [5] a) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10990; b) L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1149.
- [6] a) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5789; b) L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1977.
- [7] a) C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 337; b) C. Downie, J.-G.

- Mao, H. Parmer, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1992; c) A. Ugrinov, S. C. Sevov, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1878.
- [8] a) A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320; b) T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2572.
- [9] a) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8704; b) B. Kesanli, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5277.
- [10] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2005**, 247.
- [11] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9178; E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2132.
- [12] S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffman, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479.
- [13] a) J. Q. Wang, S. Stegmeier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998; b) B. B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2802.
- [14] B. Kesanli, J. E. Halsig, P. Zavalij, J. C. Fettinger, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4567.
- [15] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7676.
- [16] a) V. Quéneau, E. Todorov, S. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3263; b) C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, *361*, 206.
- [17] a) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6860; b) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2654.
- [18] S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, DOI: 10.1002/ejic.200900230.
- [19] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530.
- [20] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 664.
- [21] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2954.
- [22] H. G. von Schnerring, M. Somer, M. Kaupp, W. Carrillo-Cabrera, M. Baitinger, A. Schmeding, Y. Grin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2359.
- [23] a) D. R. Gardner, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2852; b) E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Polyhedron* **2006**, *25*, 521.
- [24] B. Kesanli, J. Fettinger, D. R. Gardner, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4779.
- [25] Y. Kang, J. Lee, Y. K. Kong, A. O. Kang, J. Ko, *Chem. Commun.* **1998**, 2343.
- [26] S. Shimada, M. L. N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 213.
- [27] S. Shimada, M. L. N. Rao, T. M. Tanaka, *Organometallics* **1999**, *18*, 291.
- [28] Gaussian03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Chal-

- Iacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Wallingford CT, Gaussian, Inc, **2004**.
- [29] a) A. D. Becke, K. E. J. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397; b) A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409; c) B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683; d) A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1808; e) T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 110.
- [30] DGrid4.4, M. Kohout, DGrid, version 4.4, Radebeul, **2008**.
- [31] J. M. Ducré, C. Lepetit, B. Silvi, R. Chauvin, *Organometallics* **2008**, *27*, 5263.