

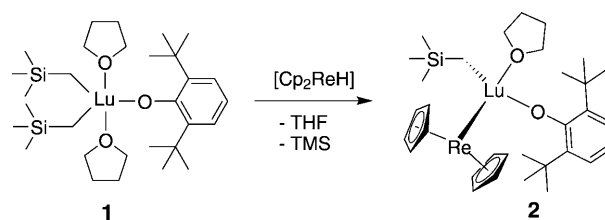
Molekulare Lanthanoid-Übergangsmetall-Cluster mittels C-H-Bindungsaktivierung an polaren Metall-Metall-Bindungen**

Mikhail V. Butovskii, Oleg L. Tok, Viktor Bezugly, Frank R. Wagner* und Rhett Kempe*

Metall-Metall-Bindungen faszinieren Naturwissenschaftler seit langem,^[1] und ein großer Teil dieser Begeisterung gilt gegenwärtig unverbrückten^[2] Metall-Metall-Bindungen.^[3–5] Unverbrückte Ln-ÜM-Bindungen (Ln = Lanthanoid, ÜM = Übergangsmetall) konnten bisher nur in wenigen Verbindungen beobachtet werden.^[6–10] Sie sind recht polar^[7,11] und wichtig für unser generelles Verständnis von Bindungsphänomenen zwischen diesen Metallen. Ein verbessertes Verständnis der Ln-ÜM-Bindung hat eine weitreichende Bedeutung, da intermetallische Verbindungen dieser Metallklassen eine wichtige Rolle in unserem täglichen Leben spielen.^[12–14] Die hohe Bindungspolarität sollte den systematischen Zugang zu höher aggregierten Systemen ermöglichen.^[9,10,15] Untersuchungen zur Reaktivität solcher Ln-ÜM-Bindungen gibt es bisher kaum.^[6–10] Wir berichten hier, wie durch mehrfache C-H-Bindungsaktivierung an Ln-ÜM-Bindungen Cluster erhalten werden können. Dabei kommt es zur Bildung doppelt deprotonierter Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden. Ausgangspunkt dieser Reaktionssequenz ist die vierfach koordinierte Seltenerdmetall-Verbindung **1** mit einem chiralen Lanthanoidzentrum.

Wir untersuchten kürzlich die Umsetzung von Lanthanoid-Trialkylverbindungen mit $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$ und stellten dabei fest, dass neben den dreifach Rhenium-gebundenen Ln-Komplexen auch polymere unlösliche Produkte in großen Mengen (66 bis 99 %) gebildet werden.^[9] Da die Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{thf})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ (Me = Methyl) mit $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$ in sehr guten Ausbeuten verläuft,^[7] wurde vermutet, dass die Gegenwart einer Ln-Kohlenstoff-Bindung zu Nebenreaktionen der Ln-ÜM-Bindung führt, deren Produkt diese polymeren Materialien sind. Will man nun solche (Neben)Reaktionen gezielt nutzen, sollte eine Lanthanoid-Dialkylverbindung als Ausgangssubstanz eingesetzt werden, in der selektiv einer der beiden Alkylgruppen durch den Cp_2Re -Liganden substituiert werden kann. Die Umsetzung von $[\text{Lu}(\text{thf})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ^[16] mit einem Äquivalent 2,6-Di-*tert*-Butylphenol führt in sehr guten Ausbeuten zu der Dialkylverbindung **1**.

Diese reagiert selektiv mit einem Äquivalent $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$ zu **2** (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **2**.

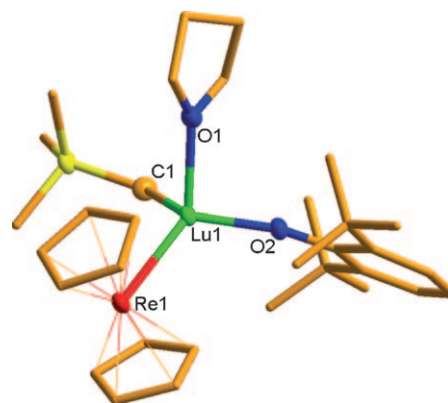


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–Lu1 2.271(7), O2–Lu1 2.054(7), Lu1–Re1 2.8498(6), C1–Lu1 2.359(10); O2–Lu1–O1 98.1(3), O2–Lu1–C1 108.3(3), O1–Lu1–C1 90.3(3), O2–Lu1–Re1 119.1(2), O1–Lu1–Re1 122.76(18), C1–Lu1–Re1 113.9(3).

Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von **2** ist Abbildung 1 zu entnehmen. Das Lutetiumion in **2** ist von vier unterschiedlichen Substituenten in tetraedrischer Anordnung umgeben und somit chiral. Das selektive Einbringen von vier unterschiedlichen Substituenten gestaltet sich für Seltenerdmetall-Ionen, die zu sehr hohen Koordinationszahlen tendieren, kompliziert. Der Lu–Re-Abstand [2.8498(6) Å] ist signifikant kleiner als der Lu–Ru-Abstand in $[\text{Cp}_2(\text{thf})\text{Lu–Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ^[6] [2.955(2) Å] und nahezu identisch mit dem Mittelwert der Lu–Re-Bindungslängen in $[\text{Lu}(\text{ReCp}_2)_3]$ ^[9] [2.886(1)]. Die Lu–C-Bindungslänge in **2** [2.359(10) Å] entspricht dem erwarteten Wert für eine solche Bindung (2.3781 Å).^[17]

Die ¹H-NMR-Spektren von **2** zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit (zwischen 188 und 295 K; siehe die Hintergrundinformationen). Aufgrund der Chiralität von **2** sollte das Signal der Protonen der CH_2 -Gruppe des Alkylgruppen

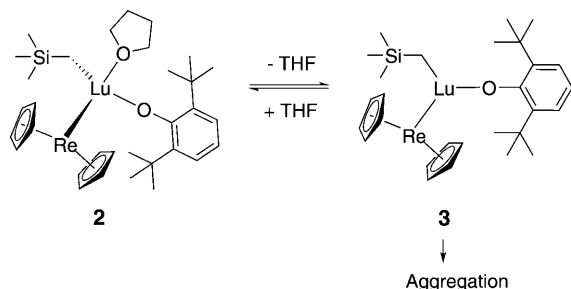
[*] Dr. M. V. Butovskii, Dr. O. L. Tok, Prof. Dr. R. Kempe
Lehrstuhl Anorganische Chemie II
Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth (Deutschland)
E-Mail: Kempe@uni-bayreuth.de

Dr. V. Bezugly, Dr. F. R. Wagner
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)
E-Mail: Wagner@cphys.mpg.de

[**] Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung (KE 756/21-1 und WA 956/3-1).

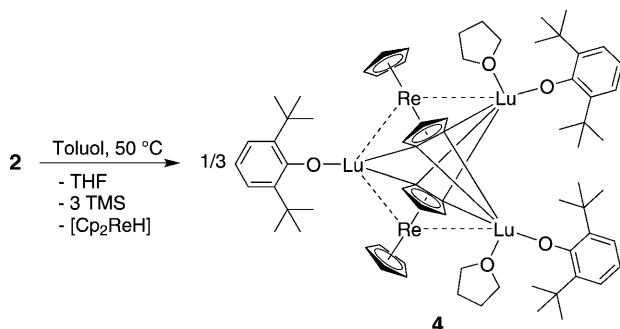
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102363> zu finden.

als AB-Spinsystem erscheinen. Analog sollten die Protonen des koordinierten THF-Liganden mehr als zwei Signalgruppen ergeben. Bei Raumtemperatur beobachtet man jedoch für die H-Atome des THF-Liganden nur zwei breite Resonanzen und für die CH₂-Gruppe lediglich ein breites Signal. Beim Abkühlen auf 253 K tritt die Signaltrennung ein, und für die CH₂-Gruppen wird eine (typische) geminale Aufspaltung von 12 Hz beobachtet. Ein solches dynamisches Verhalten kann mit einer Racemisierung, die dann bei tiefen Temperaturen „eingefroren“ wird, interpretiert werden. Denkbar wäre eine Abspaltung des THF-Liganden unter Bildung des dreifach koordinierten Intermediats **3** (Schema 2).



Schema 2. Dynamisches Verhalten von **2**.

Weiteres Abkühlen führt zum Verbreitern aller Signale. Dieser Prozess beginnt bei 243 K, und für die Signale der Cp-Ringe und der *tert*-Butyl-Gruppen des Phenoxidliganden wird eine Koaleszenz bei 225 K beobachtet. Ein einfaches Einfrieren der Rotation der Metall-Metall-Bindung ist nicht anzunehmen, da die Signale bei weiterem Abkühlen nicht wieder scharf werden. Die Cp-Signale werden sogar mit abnehmender Temperatur verbreitert ($\nu_{1/2}$ = 23 und 45 Hz [188 K]). Unter Berücksichtigung der Clusterbildung von **2** (siehe Schema 3) nehmen wir an, dass die niedrig koordinierte Verbindung **3** bei tiefen Temperaturen aggregiert. Dabei könnte es zur intermolekularen Wechselwirkung des Cp-Rings mit dem Lu-Atom eines zweiten Aggregationspartners kommen, was dessen C-H-Aktivierung einleitet und die Signalverbreiterung erklärt.



Schema 3. Synthese von **4**.

Erwärmt man die instabile Verbindung **2**, so werden Tetramethylsilan (TMS) und [Cp₂ReH] eliminiert, und es bildet

sich die Clusterverbindung **4** (Schema 3). Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 2 aufgeführt. Das zentrale Strukturelement dieses Clusters besteht aus zwei Rheniumionen,

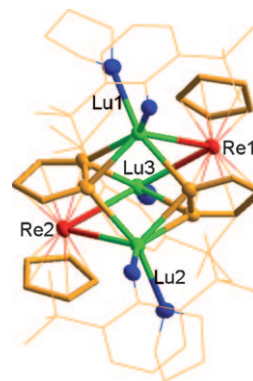


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** (ORTEP-Plot [50%] für ausgewählte Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]; C1 und C5 sowie C6 und C10 sind benachbarte deprotonierte Kohlenstoffatome der Cp-Liganden: C1–C5 1.511(10), C6–C10 1.505(9), C1–Re2 2.233(6), C1–Lu1 2.378(7), C1–Lu2 2.415(8), C5–Re2 2.220(7), C5–Lu3 2.441(7), C5–Lu1 2.463(7), C6–Re1 2.234(7), C6–Lu2 2.373(7), C6–Lu1 2.408(7), C10–Re1 2.224(7), C10–Lu3 2.413(7), C10–Lu2 2.446(7), Lu1–Re1 2.9981(4), Lu2–Re2 2.9842(4), Lu3–Re1 2.9120(4), Lu3–Re2 2.9197(4); Lu3–Re2–Lu2 72.929(11), Lu3–Re1–Lu1 73.442(10).

drei Lutetiumionen und zwei doppelt deprotonierten Cp-Liganden. Die Aggregation von **3** könnte die Bildung der Clusterverbindung **4** einleiten. Die Aktivierung der C-H-Bindungen der Cp-Liganden führt zu η^5 - μ^4 -Cp-Liganden. Bei diesen vier C-H-Aktivierungsreaktionen werden die drei Trimethylsilylmethylgruppen als Tetramethylsilan und ein Cp₂Re-„Ligand“ als [Cp₂ReH] eliminiert. Solche selektiven Mehrfachdeprotonierungen von Cp-Liganden sind selten und wurden in Form von 1,3-Dideprotonierungen für Ferrocen und die verwandten Ru- oder Os-Verbindungen beschrieben.^[18] Die hier beobachtete selektive 1,2-Dideprotonierung eines Cp-Rings eines Metallocens ist ungewöhnlich.^[19] Die drei Lu-Ionen des zentralen Strukturelements bilden ungefähr ein gleichseitiges Dreieck, dessen beide Seiten zwei C₂Re-Dreiecke „besetzen“.

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse in **4** wurde die elektronische Struktur auf skalar-relativistischem DFT/BLYP-Niveau berechnet.^[20] Die quantenchemische Analyse der Bindungsverhältnisse mit Fokus auf die Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Wechselwirkungen wurde wie auch in unseren thematisch verwandten Arbeiten an metallorganischen Molekülen^[7,9,10] und intermetallischen Festkörpern^[21,22] auf der Basis von elektronischen Eigenschaften im Ortsraum durchgeführt.

Die hierzu verwendeten Größen sind die Elektronendichte und der Elektronen-Lokalisierbarkeitsindikator ELI-D.^[23] Mittels topologischer Analyse werden aus der Elektronendichte die QTAIM-Atome (QTAIM-Methode^[24]) und aus ELI-D atomare Schalen, Bindungsbereiche und freie Elektronenpaare erhalten. (Weitere Informationen zu ELI-D, u. a. die Verwandtschaft zur Elektronenlokalisierungsfunktion ELF,^[25] sind in den Hintergrundinformationen zu finden.)

Alle bisher bekannten unverbrückten Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Verbindungen mit molekularem Aufbau^[6–10] weisen polare Zweizentrenbindungen vom Typ $\ddot{U}M \rightarrow Ln$ auf. Die topologische Analyse von ELI-D liefert dort pro $\ddot{U}M$ -Ln-Kontakt ein oder zwei Bindungsmaxima, deren Bassins jeweils nur den Rumpf eines $\ddot{U}M$ - und eines Ln-Atoms berühren, d. h. $(1\ddot{U}M, 1Ln)$ -disynaptisch sind. Die topologische Analyse von ELI-D für **4** liefert drei lokale Bindungsmaxima im Valenzbereich zwischen jeweils einem Re- und den beiden überbrückten Lu-Atomen. Die zugehörigen drei Bassins sind miteinander verbunden und so angeordnet, dass das mittlere (etwa 0.8e) genau zwischen die beiden überbrückten Lu-Atome weist, während die beiden anderen (etwa 0.4e und 0.6e) jeweils in Richtung eines Lu-Nachbarn weisen (Abbildung 3). Die beiden äußeren Bassins berühren den ELI-D-Rumpfbereich je eines Lu-Atoms und des Re-Atoms, was als $(1Re, 1Lu)$ -disynaptisch bezeichnet wird und als Merkmal einer Zweizentrenbindung angesehen wird.^[26]

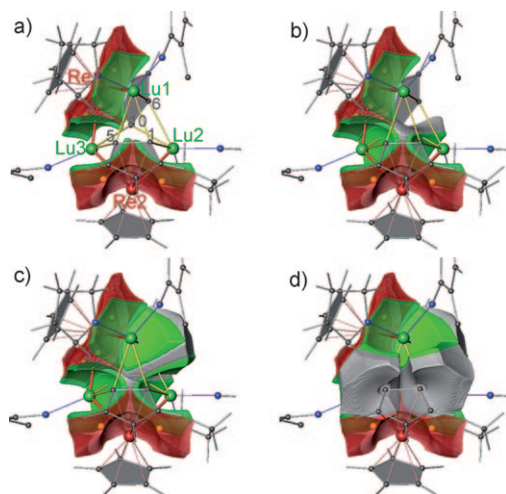


Abbildung 3. Verbindung **4**, ELI-D/QAIM-Intersektionen von Bassins für freie Elektronenpaare a) an Re (QAIM-Re-Anteil rot, QAIM-Lu-Anteil grün) mit eingezeichneten ELI-D-Maxima (gelb-braun), b) zusätzlich an C10 (QAIM-C-Anteil grau), c) zusätzlich an C6, d) zusätzlich an C1 und C5.

Hingegen grenzt das mittlere Bassin an alle drei Rumpfbereiche an und wird somit als $(1Re, 2Lu)$ -trisynaptisch charakterisiert, was eine Dreizentrenbindung anzeigt. Insgesamt lässt sich also eine Dreizentren-Bindungssituation konstatieren, für die auch separate Zweizentrenanteile identifizierbar sind.^[27] Eine derart detaillierte Aufschlüsselung der Zwei- und Dreizentrenanteile soll hier aber nicht erfolgen. Da die den Maxima zugeordneten Bassins durch sehr flache Gradientenpfade miteinander verknüpft sind, wurden sie zu einem $(1Re, 2Lu)$ -trisynaptischen Bassin-Satz^[28] zusammengefasst und gemeinsam analysiert. Die Bindungsbereiche $Lu1-Re1-Lu3$ und $Lu2-Re2-Lu3$ sind mit 1.78e bzw. 1.81e populiert.

Im Vergleich mit den bisher bekannten diatomaren Kontakten weisen die vorliegenden triatomaren Kontakte $Lu-Re-Lu$ die bisher deutlich höchste Elektronenzahl sowohl im Bindungsbassin als auch im Valenzbereich des Re-Atoms

auf. Eine entsprechende Beobachtung wurde bereits bei der Analyse der schwächer populierte Vierzentren- und der stärker populierte Sechszentren-Os-La-Bindungen in der Festkörperverbindung $La_7Os_4C_9$ gemacht.^[21] Es deutet sich also ein direkter Zusammenhang an zwischen der Zahl der Elektronen in einem Zweizentren- oder Mehrzentren- $\ddot{U}M-Ln_n$ -Bindungsbassin und der Zahl n der signifikant beteiligten Seltenerdmetall-Atome.

Die Polarität der Re-Lu-Bindung wurde wie auch in verwandten Arbeiten^[7,9,10,21,22] mit der Methode der ELI-D/QAIM-Intersektion bestimmt (in Analogie zu Lit. [29]). Hierbei wird der Raumbereich des ELI-D-Bindungsbassins durch die QAIM-Atome (Bassins der Elektronendichte) zerlegt und die elektronische Population entsprechend aufgeteilt. Es zeigt sich, dass 81 % der Population dem Re-Atom zugeordnet werden und jeweils 8 % jedem der beiden Lu-Atome. Der Vergleich mit den bereits bekannten Molekülverbindungen mit $Ln-\ddot{U}M$ -Zweizentrenbindungen ergibt, dass der Anteil des Übergangsmetalls immer bei grob $(82 \pm 5) \%$ liegt, auch bei deutlich erhöhten absoluten Elektronenpopulationen, und relativ unabhängig von der Zahl der signifikant beteiligten Seltenerdmetall-Atome ist. Dies wurde bereits für die Festkörperverbindung $La_7Os_4C_9$ mit zwei chemisch verschiedenen Os-Spezies vorgefunden,^[21] wo sich ein „freies Elektronenpaar“ von Os und drei oder fünf La-Atome an Vier- bzw. Sechszentrenbindungen beteiligen. Völlig neu ist, dass derartige Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Bindungssituationen auch in Molekülen vorliegen können. Für die Verbindung **4** ergibt sich also das für isolierte Moleküle neuartige Bild einer polaren $ReLu_2$ -Dreizentrenbindung.

Interessant ist es, die Lu-Re- und Lu-C-Bindungen in **4** miteinander zu vergleichen. Alle drei Kanten des Lu_3 -Dreiecks werden zweifach überbrückt, davon eine durch zwei Carbanionen aus unterschiedlichen $Cp(C_5H_5)Re$ -Einheiten und zwei Kanten durch jeweils ein Re-Atom und ein Carbanion aus der anderen $Cp(C_5H_5)Re$ -Einheit. Die jeweils vier Atome $Lu1, Lu3, Re1, C5$ und $Lu2, Lu3, Re2, C10$ liegen fast in einer Ebene, und die „freien Elektronenpaare“ eines Carbanions und eines Re-Kations weisen hierbei direkt aufeinander zu (Abbildung 2 und 3b,d). Durch den kleinen Bindungswinkel $Lu-Re-Lu$ von 73° wird der Abstand $d(Re-C)$ mit 4.04 bzw. 4.05 Å relativ groß. So wird eine starke Wechselwirkung zwischen den „freien Elektronenpaaren“ vermieden, und die Lu-Atome können an diese koordinieren. Unter Verwendung der Ergebnisse von ELI-D/QAIM-Intersektionen aller chemisch relevanter Bindungsbassins für jede Lu-Spezies (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen) lässt sich folgendes feststellen: Jedes der mit etwa 2.9e vergleichsweise stark populierte Bassins für die „freien Elektronenpaare“ der Carbanionen ($C_5H_5^{3-}$) gibt an die QAIM-Lu-Atome nur durchschnittlich $(0.19 \pm 0.01)e$ ab, während jedes „freie Elektronenpaar“ von Re (Bassin-Satz) mit Bassin-Populationen von etwa 1.9e bereits durchschnittlich 0.29e abgibt. Die Donorwirkung der freien Elektronenpaare von Re bezüglich der Lu-Atome ist demnach etwas stärker ausgeprägt als die der „freien σ -Elektronenpaare“ an den Kohlenstoffatomen im $C_5H_5^{3-}$ -Liganden. Dies führt dazu, dass die effektive Ladung für $Lu3$ mit zwei Re-Liganden

(+1.78) etwas niedriger ist als für Lu1 und Lu2 (jeweils +1.91). Dieser Ladungsunterschied der QTAIM-Atome lässt sich unter Verwendung der mit ELI-D erhaltenen Schalenstruktur in einen Anteil aus inneren Atomschalen und einen Anteil aus der Valenzschale aufteilen. Die Elektronen der Valenzschale der QTAIM-Lu-Atome sind durch die Anteile der donierenden „freien Elektronenpaare“ gegeben, welche durch das QTAIM-Atom geschnitten werden. Es ergibt sich (Tabelle S1), dass die Valenzschale von Lu3 0.66e enthält und somit 0.10e mehr als bei Lu1,2, obwohl die Koordinationszahl von Lu3 (5) um eins geringer ist als von Lu1,2 (6). Bereits der Vergleich der Koordination „2Re + 2C“ (in Summe 0.54e abgegeben) für Lu3 mit „1Re + 3C“ (in Summe 0.42e abgegeben) für Lu1,2 zeigt den signifikanten Unterschied (Tabelle S1). Der jeweils zusätzliche THF-Ligand (0.04e abgegeben) an Lu1,2 vermag dies nicht auszugleichen.

Polare Ln-ÜM-Bindungen gehen spontan C-H-Aktivierungsreaktionen ein. Diese können genutzt werden, um molekulare Ln-ÜM-Cluster mit Metall-Metall-Bindungen zu erhalten. Dieses Synthesekonzept sollte weitreichend anwendbar sein und beispielsweise die Kombination paramagnetischer Metallzentren zu molekularen Materialien mit interessanten magnetischen Phänomenen ermöglichen. Außerdem sind solche neuartigen Cluster interessante mehratomige Plattformen zur Aktivierung kleiner (reaktionsträger) Moleküle.

Eingegangen am 5. April 2011

Online veröffentlicht am 29. Juni 2011

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Clusterverbindungen · Cyclopentadienylliganden · Lanthanoide · Metall-Metall-Bindungen

- [1] F. R. Wagner, A. Noor, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 322–325.
- [2] Der Begriff „unverbrückte Metall-Metall-Bindungen“ wird hier für Metall-Metall-Bindungen verwendet in denen kein Ligand die beiden Metallatome verbrückt und damit zusammenhält.
- [3] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138.
- [4] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [5] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Science* **2006**, *311*, 1904–1907.
- [6] I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboynikov, 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] M. V. Butovskii, O. L. Tok, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6569–6572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6469–6472.
- [8] P. L. Arnold, J. McMaster, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2009**, 818–820.
- [9] M. V. Butovskii, C. Döring, V. Bezugly, F. R. Wagner, Y. Grin, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 741–744.
- [10] C. Döring, A.-M. Dietel, M. V. Butovskii, V. Bezugly, F. R. Wagner, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10679–10683.
- [11] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2768–2789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2658–2678.
- [12] J. Fidler, D. Suess, T. Schrefl, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Band 4, John Wiley & Sons, **2007**, S. 1945–1968.
- [13] D. Goll, H. Kronmüller, *Naturwissenschaften* **2000**, *87*, 423–438.
- [14] E. David, *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *162*, 169–177.
- [15] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 25–42; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 24–40.
- [16] H. Schumann, D. M. M. Freckmann, S. Dechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2422–2426.
- [17] Zur Bestimmung des Mittelwerts wurden 81 Lu-C-Bindungslängen des Lu-CH₂SiMe₃-Fragments gemittelt (CSD V 5.31).
- [18] a) W. Clegg, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. Rowlings, D. M. Tooke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4020–4023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3902–3905; b) P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, W. Clegg, C. J. Gilfillan, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, J. A. Parkinson, D. M. Tooke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11612–11620.
- [19] S. Roggan, G. Schnakenburg, C. Limberg, S. Standhöfner, H. Pritzkow, B. Ziemer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 225–234.
- [20] Zur Bindungsanalyse wurden die aus der experimentellen Kristallstrukturanalyse erhaltenen Strukturdaten verwendet, wobei die H-Atomlagen quantenchemisch mit ADF^[20a] relaxiert wurden (DFT/BLYP; skalar-relativistisch ZORA; TZ2P-Basis; C([He]), O([He]), Re([Kr]4d¹⁰4f¹⁴) und Lu([Xe]) „frozen core“). Die quantenchemische Berechnung der Wellenfunktion zur Bindungsanalyse wurde als Einzelpunktrechnung mit dem ADF-Programmsystem durchgeführt (wie oben, jedoch ohne „Frozen-core“-Näherung). Die Berechnung der zur Bindungsanalyse verwendeten dreidimensionalen Felder der Elektronendichte und der ELI-D, deren topologische Analyse sowie die ELI-D/QTAIM-Intersektionen wurden mit DGrid durchgeführt.^[20b] a) ADF2008.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, Niederlande, <http://www.scm.com>; b) M. Kohout, Programm DGrid, Version 4.6, Radebeul, Deutschland, **2010**.
- [21] E. Dashjav, Y. Prots, G. Kreiner, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Kniep, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3121–3130.
- [22] B. Davaasuren, H. Borrmann, E. Dashjav, G. Kreiner, M. Widom, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5824–5828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5688–5692.
- [23] a) M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *97*, 651–658; b) M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 43–54; c) F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5724–5741; d) F. R. Wagner, M. Kohout, Yu. Grin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9814–9828.
- [24] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [25] A. D. Becke, K. D. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [26] B. Silvi, A. Savin, F. R. Wagner in *Modelling of Minerals and Silicated Materials* (Hrsg.: B. Sivi, P. D'Arco), Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, **1997**.
- [27] Eine Entsprechung dieses Szenarios kann auch im Orbitalbild gefunden werden. Die Zerlegung der ELI-D an den Positionen der drei ELI-D-Maxima in ELI-D-Teilbeiträge^[23c] aus lokalisierten Orbitalen^[27a] zeigt, dass hier hauptsächlich drei am Re lokalisierte Orbitale beteiligt sind, was mit der Formulierung Re(3d⁶)¹⁺ konsistent ist. Die Art der Ausrichtung dieser Orbitale in der Koordinationshemisphäre, in der auch die benachbarten Lu-Atome zu finden sind, lässt keine einfache Aussage bezüglich des Zwei- oder Mehrzentrencharakters der Bindung zu; a) J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300–302.
- [28] M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 150–156.
- [29] a) S. Raub, G. Jansen, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*, 223–232; b) G. Jansen, M. Schubart, B. Findeis, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7239–7251.