

Isolierung neutraler mono- und dinuklearer Goldkomplexe von cyclischen Alkyl(amino)carbenen**

David S. Weinberger, Mohand Melaimi, Curtis E. Moore, Arnold L. Rheingold,
Gernot Frenking, Paul Jerabek und Guy Bertrand*

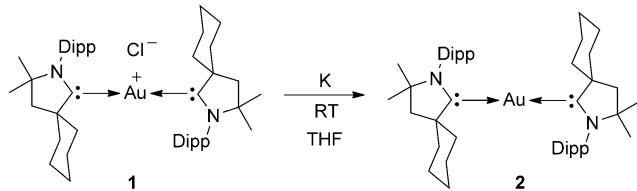
Professor Reinhard W. Hoffmann zum 80. Geburtstag gewidmet.

Während Gold gewöhnlich in den Oxidationsstufen -I, +I und +III vorkommt, sind Komplexe der Oxidationsstufen +II, +IV oder +V eher selten.^[1] Abgesehen von elementarem Gold,^[2] wurde die Oxidationsstufe 0 in gemischten Gold(0)/Gold(I)-Komplexen der allgemeinen Formel $[(LAu)_n]^{m+}X^{-m}$ angenommen, wie z.B. in $[(Ph_3PAu)_6]^{2+} \cdot [BF_4]^{-2}$ ^[3a] und $[(tBu_3PAu)_4]^{2+} \cdot [BF_4]^{-2}$ ^[3b] sowie dem kürzlich vorgestellten $[(NHC)Au_3]^{+} \cdot [TfO]^{-}$ -Komplex.^[4] Außerdem existieren einige wenige Beispiele gemischter mehrkerniger Cluster,^[5] wie z.B. $[cis-\eta^2\{(Ph_3P)Au-Au(PPh_3)\}-Ph_3PCr(CO)_4]$,^[6] in denen dem Goldatom die Oxidationszahl 0 zugeschrieben werden kann. Einkernige $[L_nAu]$ -, zweikernige $[LAu-AuL]$ - und mehrkernige $[(LAu)_n]$ -Neutralkomplexe, in denen die Goldatome „end on“ an die Liganden L gebunden sind, wurden bisher hingegen nicht isoliert.^[7,8] Frühere Berichte über die Bildung von $[(Ph_3P)Au-Au(PPh_3)]$ ^[9] ließen sich nicht bestätigen, und Rechnungen von Schwerdtfeger und Boyd^[10] lassen die Strukturzuordnung der Modellverbindung $[(H_3P)Au-Au(PH_3)]$ fraglich erscheinen. Diese Art zweikerniger, durch Phosphine stabilisierter, Gold(0)-Spezies^[11] wurde als Intermediat bei der Bildung von Gold-Nanopartikeln postuliert. In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel schreiben Raubenheimer und Schmidbaur:^[7] „Es ist sehr wahrscheinlich, dass N-heterocyclische Carbene (NHCs) die richtige Wahl zur Erzeugung der so begehrten Au_2 -Komplexe sind“. Wie jedoch von Sadighi et al.^[12] gezeigt wurde, ist der durch Deprotonierung der

entsprechenden kationischen Hydrid-verbrückten Spezies erzeugte $[(NHC)Au-Au(NHC)]$ -Komplex instabil und zerfällt zu kolloidalem Gold.

Zur Stabilisierung elektronenreicher Gold(0)-Zentren sollten die Liganden über π -Akzeptoreigenschaften verfügen aber auch in der Lage sein, starke Bindungen zu Gold auszubilden. Cyclische Alkyl(amino)carbene (CAACs)^[13,14] verfügen über derartige Eigenschaften^[15] und sind darüber hinaus in der Lage, paramagnetische Zentren zu stabilisieren.^[16] Hier berichten wir über die Synthese und Röntgenstrukturanalyse neutraler ein- und zweikerniger Goldkomplexe, die sowohl in Lösung als auch im Festkörper für Tage bei Raumtemperatur stabil sind.

Zur Bestätigung unserer Hypothese untersuchten wir zunächst eine Lösung des bekannten $[(CAAC)_2Au^+]$ -Komplexes **1**^[17] (Struktur in Schema 1) in THF mittels Cyclovoltammetrie (unter Verwendung einer 0.1M nBu_4NPF_6 Elektrolytlösung; Abbildung 1a). Dabei beobachteten wir eine re-



Schema 1. Synthese des $[(CAAC)_2Au]$ -Komplexes **2**. Dipp = 2,6-diisopropylphenyl.

versible Ein-Elektronen-Reduktion bei $E_{1/2} = -2.24$ V (gegenüber Fc^+/Fc), was uns zur Synthese des $[(CAAC)_2Au]$ -Komplexes **2** veranlasste. Eine Lösung von **1** in Benzol wurde vier Stunden in einem mit einem Kaliumspiegel überzogenen Schlenkgefäß bei Raumtemperatur gerührt; nach anschließender Filtration und Entfernung des Lösungsmittels wurde ein grüner Feststoff erhalten. Umkristallisation aus einer THF-Lösung bei $-78^\circ C$ und unter einer Atmosphäre aus Argon lieferte **2** als thermisch stabile (Fp. $110^\circ C$), stark Luft- und Wasser-empfindliche, blassgrüne Kristalle (Ausbeute: 44%; Schema 1).

Durch Röntgenstrukturanalyse^[18] konnte gezeigt werden, dass es sich bei Komplex **2** (Abbildung 1c) um eine neutrale Spezies handelt, die eine lineare Geometrie $[C1-Au-C1': 180.0^\circ]$ und koplanare Anordnung der fünfgliedrigen Ringe aufweist ($N1-C1-C1'-N1'$ Diederwinkel: 180°). Die $Au-C1$ [$1.991(2)$ Å] bzw. $C1-N1$ [$1.344(3)$ Å] Bindungslängen in **2**

[*] D. S. Weinberger, Dr. M. Melaimi, Dr. C. E. Moore,
Prof. A. L. Rheingold, Prof. G. Bertrand
UCSD-CNRS Joint Research Laboratory (UMI 3555)
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
San Diego, La Jolla, CA 92093-0343 (USA)
und
UCSD Crystallography Facility
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
San Diego, La Jolla, CA 92093-0343 (USA)
E-Mail: guybertrand@ucsd.edu
Homepage: <http://bertrandgroup.ucsd.edu>

Prof. G. Frenking, P. Jerabek
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)

[**] Wir danken dem DOE (DE-SC0009376) und der NSF (CHE-0924410 und CHE-1316956) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201304820> zu finden.

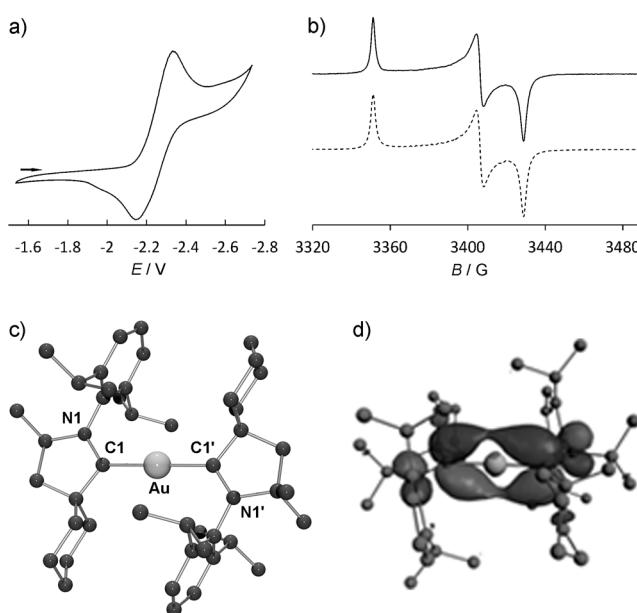
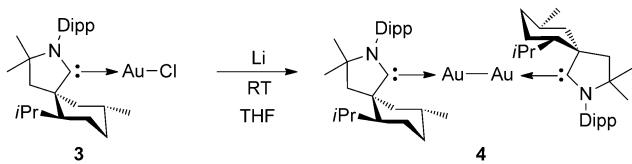


Abbildung 1. a) Cyclovoltammogramm von **1** ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Elektrolyt, Potential versus Fe^+/Fc , $\text{Fc}=\text{Ferrocen}$, Scanrate 100 mVs^{-1}). b) Experimentelles (—) und simuliertes (----) EPR-Spektrum von **2** in einer gefrorenen Benzollösung bei 235 K . B = Magnetfeldstärke. c) Festkörperstruktur von **2**; die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet; ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) [die berechneten Werte ((U)M05-2X/def2-SVP) sind in eckigen Klammern angegeben]: Au1-C1 : 1.991(2) [2.006], C1-N1 : 1.344(3) [1.348], $\text{C1-Au1-C1}'$: 180 [180], $\text{N1-C1-C1'-N1}'$: 180 [180]; d) Grafische Darstellung des SOMO von **2**.

sind gegenüber denen der Gold(I)-Vorstufe **1** [2.0321(11) und 1.304(2) \AA] geringfügig verkürzt bzw. verlängert, was auf eine ausgeprägte π -Rückbindung des ungepaarten Elektrons am Goldzentrum zum Liganden schließen lässt. Erwartungsgemäß ist eine Lösung von **2** NMR-inaktiv und EPR-aktiv. Das EPR-Spektrum von **2** in Benzol bei Raumtemperatur gemessen zeigt ein breites Signal bei $g=1.9607$, während für den Festkörper (Abbildung 1b) die Anisotropietensoren $g_{xx}=1.9410$, $g_{yy}=1.9543$ und $g_{zz}=1.9864$ erhalten werden.^[19] Rechnungen unter Verwendung von (U)M05-2X/def2-SVP und der NBO-Methode zeigen, dass die Spindichte in **2** hauptsächlich auf den Carbenkohlenstoffatomen (60%) sowie auf den Stickstoffatomen (20%) lokalisiert ist und lediglich 17% auf das Goldzentrum entfallen. Die Form des SOMO (Abbildung 1d) zeigt, dass das ungepaarte Elektron über die $p(\pi)$ -Atomorbitale (AOs) des Carbenliganden und das $p(\pi)$ -AO des Goldatoms delokalisiert ist. Somit entspricht die Elektronenkonfiguration in $[(\text{CAAC})_2\text{Au}] \text{d}^{10}\text{s}^1\text{p}^1$ und nicht der des $\text{d}^{10}\text{s}^1\text{p}^0$ Grundzustands.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei CAACs um redoxaktive Liganden handelt und dass **2** nur einen schwach ausgeprägten Gold(0)-Charakter besitzt. Dies warf die Frage auf, ob der neutrale monomere CAAC-Goldkomplex möglicherweise zu einer Dimerisierung unter Bildung eines $[(\text{CAAC})\text{Au-Au}(\text{CAAC})]$ -Komplexes befähigt ist, und ob dieser stabil genug ist um isoliert zu werden. Zur Umsetzung dieses Vorhabens wählten wir das sterisch anspruchsvollere Menthyl-substituierte

CAAC.^[13] Die Reduktion des $[(\text{CAAC})\text{AuCl}]$ -Komplexes **3** unter Verwendung einer Suspension von Lithiumsand in THF bei Raumtemperatur liefert nach Aufarbeitung den zweikernigen Komplex **4** in 20% Ausbeute als stark Luft- und Wasser-empfindliche blassbraune Kristalle (Fp. 98°C ; Schema 2). Der nicht-ionische Charakter zeigt sich in der



Schema 2. Synthese des $[(\text{CAAC})_2\text{Au}_2]$ -Komplexes **4**.

Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan sowie der diamagnetischen Natur, die sich mit NMR-Spektroskopie zeigen lässt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich ein Signal bei $\delta=286 \text{ ppm}$, das gegenüber dem Signal der Gold(I)-Vorstufe **3** um 50 ppm tieffeldverschoben ist; ein ähnlicher Trend wird für Metall-NHC-Komplexe beobachtet, wenn die Oxidationsstufen 0 und I miteinander verglichen werden.^[20] Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt darüber hinaus die $[(\text{CAAC})\text{Au-Au}(\text{CAAC})]$ -Struktur; die asymmetrische Einheit enthält sechs Moleküle, wobei drei nahezu identisch sind (Abbildung 2) und die anderen sich lediglich in der Orienta-

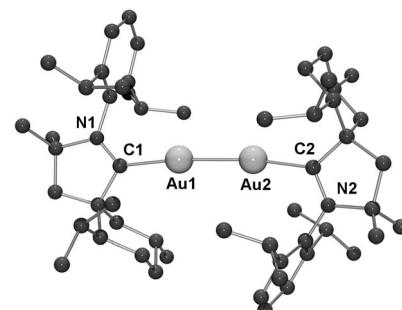


Abbildung 2. Festkörperstruktur eines der Rotamere von **4**; die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) [die berechneten Werte ((U)M05-2X/def2-SVP) sind in eckigen Klammern angegeben]: Au1-Au2 : 2.5520(6) [2.579], Au1-C1 : 2.082(10) [2.123], Au2-C2 : 2.088(9) [2.133], C1-N1 : 1.261(12) [1.307], C2-N2 : 1.337(10) [1.308], C1-Au1-Au2 : 173.8(2) [171.3], C2-Au2-Au1 : 171.3(3) [169.3], N1-C1-C2-N2 : 177.65(66) [146.0].

tierung der beiden Carbenliganden unterscheiden – es handelt sich dabei also um Rotamere. Wie von Schwerdtfeger und Boyd^[10] für $[(\text{H}_3\text{P})\text{Au-Au}(\text{PH}_3)]$ vorhergesagt, ist das C1-Au1-Au2-C2 -Skelett nahezu linear [C1-Au1-Au2 : 173.8(2), Au1-Au2-C2 : 171.3(3) $^\circ$] und weist eine kurze Gold-Gold-Bindung auf [2.5520(6) \AA].

Die EDA-NOCV-Analyse (siehe Hintergrundinformation) zeigt, dass die totale Wechselwirkungsenergie und die Orbitalwechselwirkung zwischen Au_2 und den CAAC-Liganden in **4** deutlich geringer ausfällt als zwischen Au und den CAACs in **2**. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass in **4** die Au_2 -Ligand-Bindung auf dem elektronischen ^2S -Grundzu-

stand ($d^{10}s^1p^0$, $J=1/2$) basiert, während in **2** die Bindung durch den angeregten 2P -Zustand ($d^{10}s^0p^1$, $J=1/2$) erfolgt, der energetisch um 106.8 kcal mol $^{-1}$ höher liegt.^[21] Dies erklärt, weshalb die Au-C-Bindung in **2** signifikant kürzer ist als die entsprechende Bindung in **4**. Die berechneten und dem Bruch beider Au-C-Bindungen entsprechenden Bindungsdissoziationsenergien D_e in den Reaktionen **2**→Au + 2 CAAC (91.2 kcal mol $^{-1}$) und **4**→Au $_2$ + 2 CAAC (90.6 kcal mol $^{-1}$) sind nahezu identisch. Die berechnete Bindungslänge in „nacktem“ Au $_2$ beträgt 2.546 Å und entspricht in etwa dem beobachteten [2.5520(6) Å] und berechneten (2.579 Å) Gold-Gold-Abstand in **4**. Die Au-Au-Bindung ergibt sich aus der Kopplung der ungepaarten Elektronen des Valenz-s-AO von Gold, d.h. der $d^{10}s^1p^0$ -Grundzustandskonfiguration, die sd-hybridisiert ist. Somit kann das vakante sd-hybridisierte σ^* -Orbital der Au $_2$ -Einheit als Akzeptor-Molekülorbital (MO) für die Donororbitale der CAAC-Liganden, die sich aus der negativen Kombination der ungepaarten Elektronen des Kohlenstoffs ergeben, fungieren. Die aus der positiven Kombination resultierende Elektronenübertragung erfolgt in das vakante σ -MO der Au $_2$ -Einheit, welches hauptsächlich p(σ)-Charakter besitzt; eine detailliertere Analyse der Bindungssituation in **2** bzw. **4** erfolgt an anderer Stelle.

Werden Phosphine als Liganden verwendet, so ist eine Vielzahl kleinerer und größerer Goldcluster (inklusive Nanopartikel) zugänglich, die eine positive Ladung tragen und bereits eine breite Anwendung gefunden haben.^[22] Derzeit untersuchen wir die Synthese ähnlicher Cluster unter Verwendung cyclischer Alkyl(amino)carbene. Ausgehend von der Tatsache das CAACs Gold in der formalen Oxidationsstufe 0 stabilisieren können, gehen wir davon aus, dass neutrale Cluster unterschiedlicher Größe zugänglich sein sollten, die in der Lage sind Goldoberflächen zu imitieren.

Experimentelles

Synthese des einkernigen Goldkomplexes **2**: Goldkomplex **1**^[17] (200 mg) wurde in ein mit einem Kaliumspiegel (ca. 50 mg, Überschuss) überzogenes Schlenkgefäß eingewogen. Nach der Zugabe von Benzol (30 mL) wurde die Lösung vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit Benzol (3×20 mL) extrahiert und nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde ein grüner Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer konzentrierten THF-Lösung bei -78°C erhalten. Ausbeute: 85 mg (44%). Fp: 110°C.

Synthese des zweikernigen Goldkomplexes **4**: Komplex **3**^[17] (150 mg) und Lithiumsand (4.5 mg, 2 Äquiv.) wurden in einem Handschuhkasten mit THF (20 mL) versetzt und für 1.2 Stunden gerührt. Die Lösung wurde anschließend filtriert, im Vakuum getrocknet und das Produkt mit Hexanen (3×20 mL) extrahiert. Die flüchtigen Bestandteile wurden entfernt und der Rückstand mit Hexanen (3×0.5 mL) gewaschen, wodurch ein hellbrauner Feststoff erhalten wurde. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer konzentrierten Hexanolösung bei -30°C erhalten. Ausbeute: 56 mg (20%). Fp: 98°C (Zers.); $^{13}\text{C}^{\{1\}\text{H}}$ NMR (C_6D_6 , 500 MHz) = 287.2 (C_{Carben}), 145.8 (C_{ortho}), 145.5 (C_{ortho}), 136.0 (C_{ipso}), 128.6 (C_{para}), 124.2 (C_{meta}), 76.5 (C_{quart}), 66.7 (C_{quart}), 53.6 (C_{H2}), 52.5 (C_H), 50.3 (C_{H2}), 36.9 (C_{H2}), 29.6, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.6, 28.3, 27.3, 25.6, 25.0 (C_{H2}), 23.5, 23.3, 23.2, 20.0.

Theoretische Methoden: Die Geometrieoptimierungen wurden unter Verwendung des DFT-Funktionalen M05-2X,^[23] def2-SVP Basisätzen^[24] und quasi-relativistischen effektiven Kernladungen für Au^[25] mithilfe des Gaussian 09-Programmpakets durchgeführt.^[26] Die Zuordnung stationärer Punkte wurde durch Analyse der Schwingungsfrequenzen validiert. Die Gold-Ligand-Bindung wurde mit der EDA-NOCV-Methode^[27] analysiert, wobei BP86/TZ2P^[28,29] verwendet wurde und relativistische Effekte im Rahmen der ZORA-Annäherung berücksichtigt wurden;^[30] dies erfolgte mithilfe des ADF-Programms.^[31]

Eingegangen am 4. Juni 2013

Online veröffentlicht am 16. Juli 2013

Stichwörter: Carbene · Cluster · Gold · Oxidationstufe 0

- [1] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456.
- [2] a) J. Vignolle, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2009**, 7230–7232; b) T. Weidner, J. E. Baio, A. Mundstock, C. Große, S. Karthäuser, C. Bruhn, U. Siemeling, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1177–1179; c) C. J. Serpell, J. Cookson, A. L. Thompson, C. M. Brown, P. D. Beer, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1385–1393; d) A. V. Zhukhovitskiy, M. G. Mavros, T. Van Voorhis, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7418–7421.
- [3] a) C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, C18–C20; b) E. Zeller, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3203–3204.
- [4] T. J. Robilotto, J. Bacsá, T. G. Gray, J. P. Sadighi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12077–12080.
- [5] a) F. P. Gabbai, S. C. Chung, A. Schier, S. Krüger, N. Rösch, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5699–5705; b) S. Hagen, I. Pantenburg, F. Weigend, C. Wickleder, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1539–1543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1501–1505.
- [6] M. W. Esterhuyzen, H. G. Raubenheimer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2003**, *59*, m286–m288.
- [7] Ein Übersichtsartikel über Goldcluster: H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2012**, *31*, 2507–2522.
- [8] Gold(0)-Komplexe wurden bei tiefer Temperatur charakterisiert: a) D. McIntosh, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 51–59; b) N. Mézailles, N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *111*, 3390–3393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3194–3197.
- [9] D. M. P. Mingos, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 705–712.
- [10] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 327–329.
- [11] S. Labouille, A. Escalle-Lewis, Y. Jean, N. Mézailles, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2256–2265.
- [12] E. Y. Tsui, P. Muller, J. P. Sadighi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9069–9072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8937–8940.
- [13] Synthese der CAACs: a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; b) R. Jazzaar, R. D. Dewhurst, J. B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957–2960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902.
- [14] Übersichtsartikel über CAACs: a) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849.
- [15] a) D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399; b) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W.

- Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491; c) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441; d) V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 13569–13573; e) X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8690–8696; f) X. Zeng, G. D. Frey, S. Kousar, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3056–3060; g) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302–5306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224–5228; h) X. Zeng, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 954–957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 942–945; i) O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [16] Für isolierte, durch CAACs stabilisierte Radikale, siehe: a) O. Back, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 369–373; b) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6066–6069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5930–5933; c) O. Back, M. A. Celik, G. Frenking, M. Melaimi, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10262–10263; d) O. Back, B. Donnadieu, M. von Hopffgarten, S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 858–861; e) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; f) C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030; g) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801–1805; h) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036–3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963–2967; i) K. C. Mondal, P. P. Samuel, M. Tretiakov, A. P. Singh, H. W. Roesky, A. C. Stückl, B. Niepötter, E. Carl, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4736–4743.
- [17] G. D. Frey, R. D. Dewhurst, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1674–1682.
- [18] CCDC 942620 (**2**) und 942621 (**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 erhältlich.
- [19] Die POWFIT EPR Simulationssoftware wurde durch das Laboratory of Molecular Biophysics am National Institute of Environmental Health Sciences zur Verfügung gestellt.
- [20] D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385–3407.
- [21] J. C. Ehrhardt, S. P. Davis, *J. Opt. Soc. Am.* **1971**, *61*, 1342–1348.
- [22] Übersichtsartikel: a) H. Qian, M. Zhu, Z. Wu, R. Jin, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1470–1479; b) P. Zhao, N. Li, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 638–665; c) H. Häkkinen, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443–455; d) P. Maity, S. H. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4027–4037; e) J. Zheng, C. Zhou, M. X. Yu, J. B. Liu, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4073–4083; f) H. Jans, Q. Huo, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2849–2866; g) Y. Lu, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3594–3623; h) P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1936–1939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1892–1895.
- [23] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103–161107.
- [24] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [25] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [26] Gaussian 09 (Revision C.1), M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**. Für die vollständige Referenz siehe Hintergrundinformation.
- [27] a) M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975; b) T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [28] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [29] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooy, *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, *26*, 483–509.
- [30] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [31] G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.