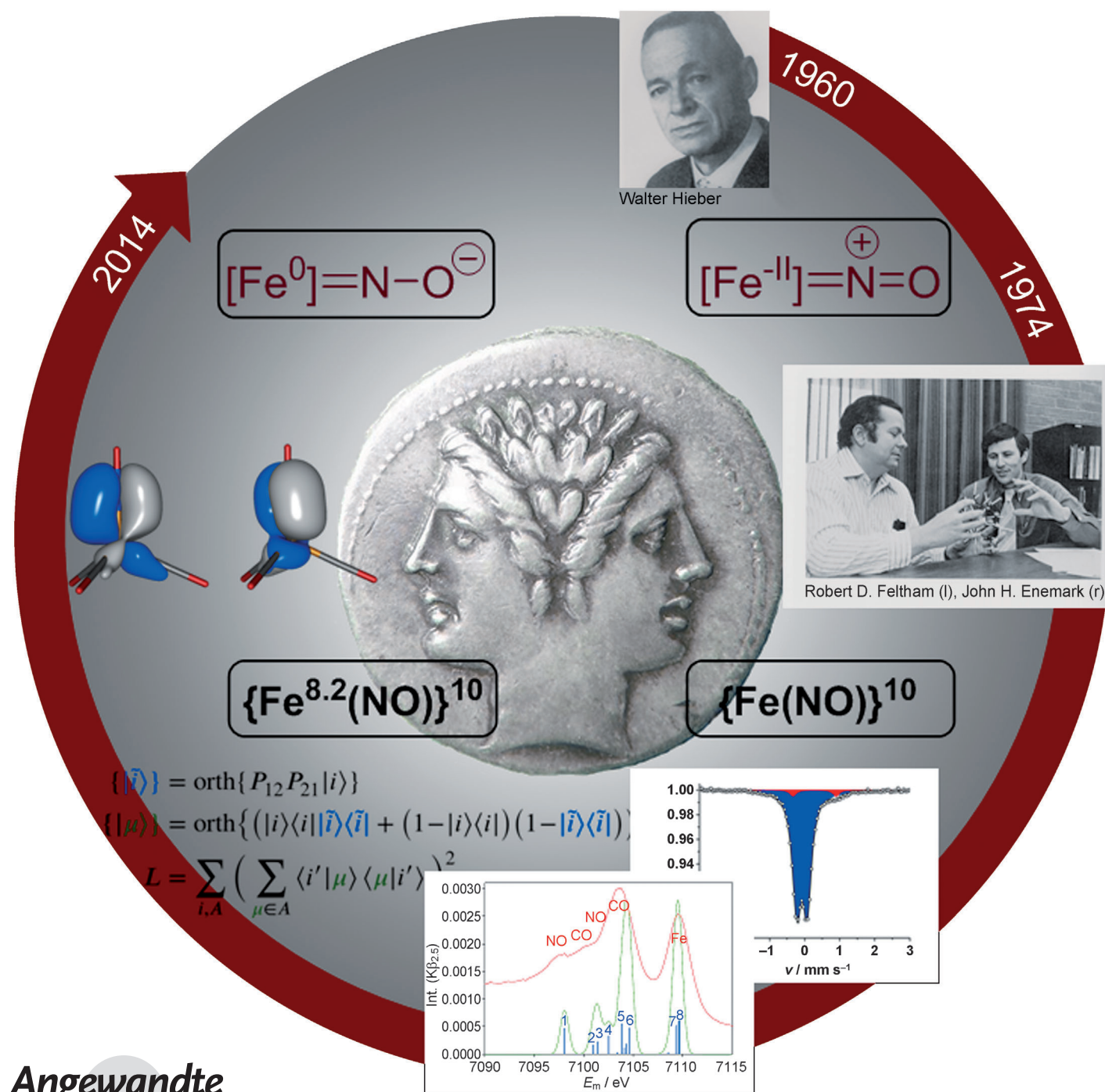


Der elektronische Grundzustand von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$: eine spektroskopische und theoretische Studie

Johannes E. M. N. Klein, Burkhard Miehlich, Michael S. Holzwarth, Matthias Bauer, Magdalena Milek, Marat M. Khusniyarov, Gerald Knizia, Hans-Joachim Werner und Bernd Plietker*



Abstract: Fe-katalysierte Reaktionen haben sich in den vergangenen 10 Jahren fest in der organischen Synthese etabliert. Das ursprünglich von Hogsed und Hieber beschriebene komplexe Ferrat $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ zeigt katalytische Aktivität in zahlreichen organischen Reaktionen und wird allgemein als isoelektronisch zum $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ betrachtet. Allerdings zeigt der letztgenannte Komplex kaum katalytische Aktivität. Die hier vorgestellten spektroskopischen und quantenchemischen Untersuchungen zeigen, dass das komplexe Ferrat $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ nicht wie angenommen als eine Fe^{-II} -Spezies, sondern vielmehr als eine Fe^0 -Spezies, in der das Metall kovalent über zwei π -Bindungen an ein NO^- gebunden ist, aufgefasst werden sollte. Eine Metall-N- σ -Bindung wird nicht beobachtet.

Über das komplexe Ferrat $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ wurde vor mehr als 50 Jahren sowohl von Hieber und Beutner^[1] als auch von Hogsed^[2] berichtet. Hieber beschrieb basierend auf Messungen der magnetischen Suszeptibilität das komplexe Anion als diamagnetisch.^[1a] Spätere Messungen von IR-Spektren sowie Einkristallröntgenstrukturanalysen verschiedener Salze dieses Typs zeigten darüber hinaus eindeutig die C_{3v} -Symmetrie des Anions mit einem linear gebundenen NO auf.^[3] In der Mehrzahl der Fälle werden derart koordinierende NO-Liganden als $[\text{NO}]^+$ aufgefasst.^[4] Eine eindeutige Klassifizierung von NO-Liganden wurde jedoch bereits sehr früh als problematisch erkannt. So wurden in der Folgezeit linear gebundene NO-Liganden in neutraler oder auch in anionischer Form beschrieben.^[5] Um die damit verbundenen Probleme einer genauen Oxidationsstufenbestimmung zu umgehen, wird bei NO-haltigen Metallkomplexen in der Regel die Enemark-Feltham-Notation^[6] verwendet, die die Zahl der d-Elektronen für ein Fragment in der Form $[\text{M}(\text{NO})_n]^m$ (n : Zahl der gebundenen NO-Liganden; m : Zahl der verfügbaren Valenzelektronen) angibt und von einer genaueren Zuordnung der Metalloxidationsstufe absieht.

Wir haben in den letzten Jahren über eine Vielzahl $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ -katalysierter Reaktionen berichtet.^[3,7] Dabei beobachteten wir, dass das formal isoelektronische Collman-Reagens,^[8] $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, häufig keine Reaktivität in diesen katalytischen Reaktionen zeigt. Offensichtlich

kommt dem NO-Liganden in diesen Katalysen eine besondere Rolle zu. Betrachtet man den NO-Liganden als kationisch, so hat im $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ das Eisenzentrum die Oxidationsstufe $-II$. Zwei zuvor berichtete Eigenschaften sind mit dieser Betrachtung aber nicht in Einklang zu bringen:

- ein N-O-Abstand von $1.212 \text{ \AA}^{[9]}$ und
- eine NO-Bande im IR-Spektrum von 1647 cm^{-1} .^[10]

Diese Eigenschaften lassen vielmehr auf einen reduzierten NO-Liganden schließen, der klassisch jedoch nicht linear gebunden vorliegen sollte.

Wir fragten uns daher, ob wir durch Anwendung moderner spektroskopischer (Mößbauer-Spektroskopie, EXAFS-Spektroskopie, XES-Spektroskopie) und theoretischer Methoden (DFT, TDDFT und CASSCF) ein genaueres Bild des elektronischen Grundzustands von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ und damit einen ersten Eindruck der Natur des gebundenen NO-Liganden erhalten könnten. Wir berichten hier über die Ergebnisse dieser Studie, die zu einer Revision des angenommenen Grundzustandes dieses komplexen Ferrats führt. So zeigt sich, dass der NO-Ligand, trotz linearer Bindung besser als $[\text{NO}]^-$ zu beschreiben ist als $[\text{NO}]^+$ und kovalent über zwei π -Bindungen an ein Fe^0 -Zentrum gebunden vorliegt.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit einer Validierung des unüblichen N-O-Abstands^[9] und der niederfrequenten NO-Bande^[10] mittels DFT-Methoden und ergänzenden spektroskopischen Messungen. Das BP86-Funktional^[11] mit dem Basissatz def-TZVP^[12] und COSMO^[13] (von Mößbauer-Parametern existieren Kalibrierungsdaten mit diesem Basissatz und COSMO ($\epsilon = 80$)) erwies sich als Methode der Wahl.^[14] Bindungslängen und Bindungswinkel im $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ wurden in guter Übereinstimmung mit zuvor berichteten Werten aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erhalten.^[9] Darüber hinaus ergab die EXAFS-Spektroskopie im Festkörper und in Lösung (THF) eine gute Übereinstimmung der gemittelten Fe-C- und Fe-N-Abstände (Tabelle 1).

Als Resultat ist die lange N-O-Bindung kein Artefakt aus der Röntgenstrukturanalyse. An diesen Strukturen wurden Frequenzanalysen innerhalb der harmonischen Näherung durchgeführt (Tabelle 2).

Experimentell wurden IR-Frequenzen des Anions bereits von Pannell für eine Vielzahl von Kationen bestimmt. Für das nicht koordinierende Kation PPN^+ und durch Kronenether

[*] M.Sc. J. E. M. N. Klein, Dr. B. Miehlisch, Dr. M. S. Holzwarth, Prof. Dr. B. Plietker
Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: bernd.plietker@oc.uni-stuttgart.de

Prof. Dr. M. Bauer
Department Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät
Universität Paderborn
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)
Dipl.-Chem. M. Milek, Dr. M. M. Khusniyarov
Department Chemie und Pharmazie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
Dr. G. Knizia, Prof. Dr. H.-J. Werner
Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309767> zu finden.

Tabelle 1: Vergleich experimenteller und berechneter Strukturparameter.

	BP86/def-TZVP COSMO ($\epsilon = 80$)	EXAFS ^[a] fest	EXAFS ^[a] Lösung	Röntgen- Strukturanalyse ^[9]
Fe-C	1.776 Å	1.78	1.78	1.800(8) Å
Fe-N	1.661 Å	$\pm 0.02 \text{ Å}$	$\pm 0.02 \text{ Å}$	1.659(11) Å
C-O	1.175 Å			1.150(9) Å
N-O	1.200 Å			1.212(14) Å
C-Fe-N	116.4°			$116.7(3)^\circ$
C-Fe-C	$101.7 \dots 101.8^\circ$			$101.4(3)^\circ$
Fe-N-O	180.0°			180.0°

[a] Röntgen-Strahlung absorbierendes Atom: Fe, rückstreuendes Nachbaratom: C/N; C und N können mittels EXAFS nicht unterschieden werden, Mittelwerte von $3 \times \text{C}$ und $1 \times \text{N}$ werden erhalten.

Tabelle 2: Vergleich zwischen experimentell bestimmten und berechneten IR-Frequenzen.

	CO	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] CO	NO
experimentell ^[10]	1979	1875	1647
Gasphase ^[a]	1953	1875	1681
COSMO ($\epsilon = 7.36$) ^[a]	1950	1839	1631
COSMO ($\epsilon = 80$) ^[a]	1949	1828	1613

[a] Berechnet auf dem BP86/def-TZVP-Niveau.

komplexierte Kationen (Na⁺ und K⁺) wurden in THF-Lösungen zwei CO-Banden (1979, 1875 cm⁻¹) und eine charakteristische Bande für NO (1647 cm⁻¹) beobachtet.^[10] Die berechneten IR-Frequenzen stimmen gut mit den experimentell beobachteten Werten überein. Mit zunehmender Polarität/Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels werden IR-Frequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dabei beträgt die Differenz zwischen experimentell bestimmtem und berechnetem Wert der NO-Bande für THF nur 16 cm⁻¹. Berechnungen mit höheren Spin-Multiplizitäten ($S = 1$ und 2) weisen deutlich abweichende Geometrien und IR-Frequenzen auf und werden im Weiteren nicht berücksichtigt (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Die zuvor berichteten Daten sind in guter Übereinstimmung mit den von uns hier berichteten Werten. Die Eigenschaften dieses Komplexes sind gut mittels DFT beschrieben.

Das K $\beta_{2,5}$ XES („valence-to-core“ (V2C)-Spektrum) lässt sich auf TD-DFT-Niveau (BP86/def2-TZVP^[15]/Fe:CP(PPP)^[16]) berechnen und zeigt erneut gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. (Abbildung 1 a) K $\beta_{1,3}$ XES („core-to-core“ (C2C)-Emissionsspektren) können Informationen über den Spinzustand am Eisenzentrum liefern. Der Vergleich der Spektren von [Fe(CO)₃(NO)]⁻ und [Fe₂(CO)₉] (Abbildung 1 b) zeigt keinen K β' -Satelliten, was auf einen Low-spin- Zustand für beide Komplexe hinweist.^[17] Dies stimmt mit den frühen Messungen der magnetischen Suszeptibilität von [Fe(CO)₃(NO)]⁻ überein und bestätigt Diamagnetismus.^[1a] Eine Isomerieverschiebung von $\delta = -0.07$ mm s⁻¹ und eine Quadrupolaufspaltung von $|\Delta E_Q| = 0.29$ mm s⁻¹ wurden mittels Mößbauer-Spektroskopie bestimmt (Abbildung 1 c). Mößbauer-Spektren von verschiedenen [Fe(CO)₃(NO)]⁻-Salzen wurden bereits zuvor publiziert und stimmen gut mit den hier gemessenen Werten überein.^[18]

Neese und Ye nutzten Berechnungen von Mößbauer-Parametern zur Evaluierung der Elektronenstruktur von Diniroseisenkomplexen des Typs {Fe(NO)₂}¹⁰.^[19] Hier reproduzierte insbesondere eine „Broken-symmetry“-Lösung BS-(4,4) in Kombination mit dem TPSSh-Funktional die experimentellen Werte gut. Daraus wurde geschlossen, dass ein Fe^{II} ($S = 2$) vorliegt, das mit zwei näherungsweise linear gebundenen anionischen NO-Liganden ($S = 1$) antiferromagnetisch koppelt.^[19] Diesem Ansatz folgend wurden Mößbauer-Parameter an der zuvor berechneten Struktur von [Fe(CO)₃(NO)]⁻ (BP86/def-TZVP/COSMO($\epsilon = 80$)) mit dem BP86 (GGA), TPSS (*meta*-GGA),^[20] TPSSh (*meta*-Hybridfunktional)^[21] und B3LYP (Hybridfunktional)^[22] berechnet (Tabelle 3).

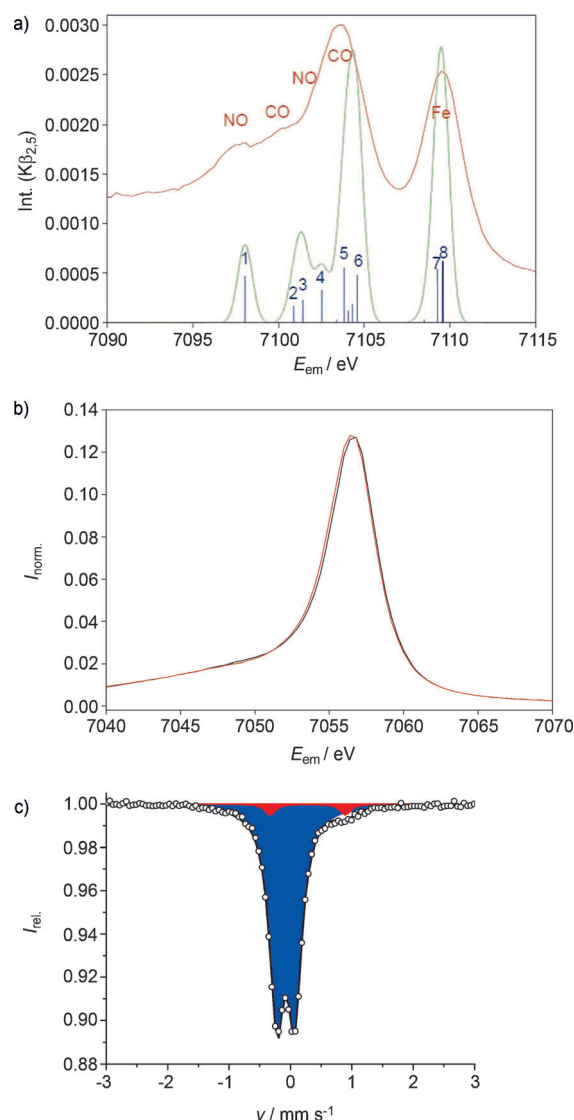


Abbildung 1. a) K $\beta_{2,5}$ XES („valence to core“) von [Fe(CO)₃NO]⁻. b) K $\beta_{1,3}$ XES („core to core emission“) von [Fe(CO)₃NO]⁻ (Schwarz) und Fe₂(CO)₉ (rot). c) ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum von Bu₄N[Fe(CO)₃(NO)], aufgenommen bei $T = 77$ K; blau: Bu₄N[Fe(CO)₃(NO)], $\delta = -0.07$ mm s⁻¹, $|\Delta E_Q| = 0.29$ mm s⁻¹, relative Intensität 96%; rot: nicht identifizierte Verunreinigung, $\delta = 0.28$ mm s⁻¹, $|\Delta E_Q| = 1.23$ mm s⁻¹, relative Intensität 4%.

Tabelle 3: Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Mößbauer-Parameter.

	δ [mm s ⁻¹] ^[a]	ΔE_Q [mm s ⁻¹] ^[b]
Experimentell	-0.07	+0.29
BP86	-0.21	+0.57
TPSS	-0.23	+0.56
TPSSh	-0.24	+0.63
B3LYP	-0.13	+0.71

[a] Einzelpunktberechnungen wurden unter Verwendung des CP(PPP)-Basissatzes für Fe und dem def-TZVP-Basissatzes für C, N und O. COSMO ($\epsilon = 80$) an BP86/def-TZVP/COSMO($\epsilon = 80$)-Strukturen durchgeführt. Kalibrierungsdaten wurden aus Lit. [23] genommen. [b] Quadrupolaufspaltung.

Für Eisen wurde der CP(PPP)-Basissatz^[16] und für alle anderen Atome der def-TZVP-Basisatz verwendet. Es wurde das Programm ORCA 2.9.1^[24] in Kombination mit Kalibrierungsdaten von Neese und Mitarbeitern verwendet.^[23] Für die Funktionale BP86, TPSS, TPSSH und B3LYP konvergieren „Broken-symmetry“-Lösungen (BS(2,2)) zu „Restricted-Kohn-Sham“-Lösungen. Die Energien weisen keine signifikanten Abweichungen auf. Der Versuch, die Elektronenstruktur basierend auf berechneten Mößbauer-Parametern unter Verwendung von „Broken-symmetry“-Rechnungen mittels DFT einzugrenzen, lässt sich also nicht analog zu den Dinitrosyleisenkomplexen durchführen. Für solche Systeme, insbesondere bei geschlossenschaligen Verbindungen, ist die Bestimmung der Oxidationsstufe basierend auf DFT-Rechnungen schwierig bis unmöglich.^[25]

Um dennoch ein genaueres Bild der Bindungsverhältnisse zu erhalten haben wir weitere Versuche unternommen, die qualitativ richtige DFT-Wellenfunktion zugänglich zu machen. Hierzu wurden die „Intrinsic Bond Orbitals“ (IBOs)^[26] in Molpro^[27] berechnet und mit den aus einer Analyse der CASSCF-Wellenfunktion generierten Orbitalmodellen verglichen (Abbildung 2).

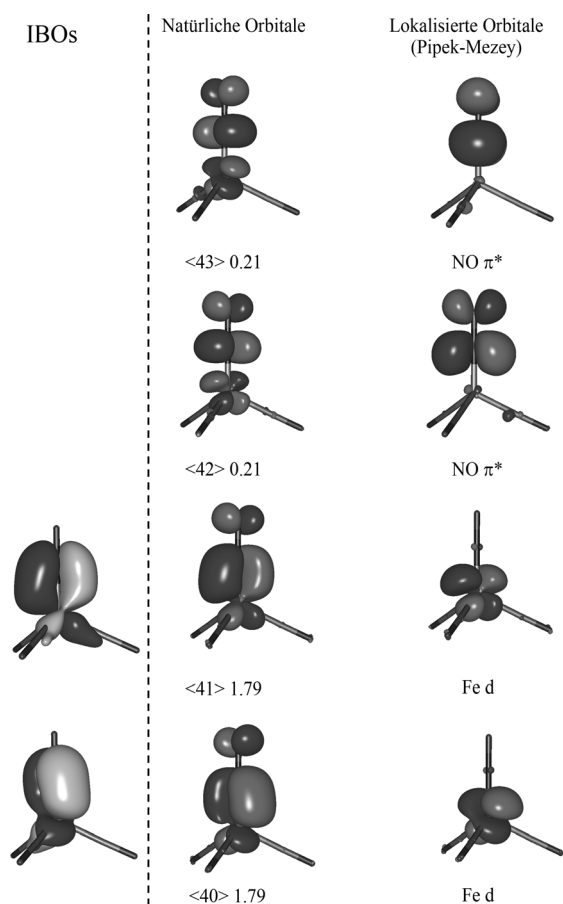


Abbildung 2. IBOs der Fe-N-Bindungen basierend auf der BP86(DFT)-Rechnung (links). Natürliche Orbitale des aktiven Raums der CASSCF(4,4)/def2-QZVP^[15]-Rechnung (Mitte) und die daraus erhaltenen lokalisierten Orbitale (rechts). Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale sind annotiert. Isooberfläche = 0.05. Abbildung erstellt mit Gabedit.^[30]

So finden sich in der IBO-Analyse zwei kovalente d-p- π -Bindungen zwischen Fe und N (Abbildung 2). Eine ausgeprägte σ -Bindung zwischen Fe und N findet man nicht, sondern ein Elektronenpaar, dass fast ausschließlich dem N-Atom zuzuordnen ist. Dabei werden die Elektronen der π -Bindungen mit jeweils einem Elektron dem Fe und einem dem N zugeordnet (für eine detaillierte Analyse, siehe die Hintergrundinformationen). Um dieses aus der IBO-Analyse erhaltene Bindungsbild zu überprüfen, wurde basierend auf kürzlich veröffentlichten Untersuchungen an strukturell verwandten Komplexen des Typs $\{\text{Ni}(\text{NO})\}^{10}$, die auch C_{3v} -Symmetrie und einen linear gebundenen NO-Liganden aufweisen,^[28] CASSCF-Rechnungen mit anschließender Lokalisierung der Orbitale im aktiven Raum durchgeführt. Diese Methode fand zuvor schon Anwendung bei der Evaluierung von Eisen-NO-Komplexen höherer Oxidationsstufen.^[29] Im vorliegenden Fall wurden CASSCF-Rechnungen an der zuvor optimierten DFT-Struktur durchgeführt. Zur Betrachtung des Fe-NO-Fragments wurde der aktive Raum auf die zwei d-Orbitale des Fe und die zwei NO- π^* begrenzt (CASSCF(4,4)). Die natürlichen Orbitale und deren Besetzungen sind in Abbildung 2 gezeigt.

Nach Pipek-Mezey-Lokalisierung^[31] erhält man aus diesen Orbitalen zwei Fe-d-Orbitale und zwei NO- π^* -Orbitale, die im Prinzip sehr genau die Bindungssituation wiedergeben (zwei kovalente π -Fe-N-Bindungen). Somit bietet die IBO-Analyse einen schnellen Zugang zur Interpretation der Bindungsverhältnisse, was insbesondere für die Studie von Reaktionsmechanismen unter Verwendung von DFT-Methoden interessant sein dürfte.

Darüber hinaus führte die genaue Analyse der Zusammensetzung der CASSCF-Wellenfunktion (Abbildung 3) zu

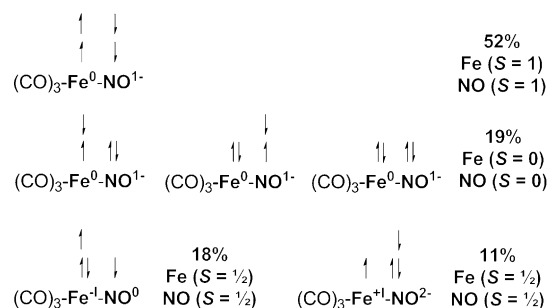


Abbildung 3. Zusammensetzung der CASSCF(4,4)/def2-QZVP^[15]-Wellenfunktion basierend auf lokalisierten Orbitalen und daraus resultierende Oxidationsstufen.

dem Ergebnis, dass als Hauptkonfiguration zu 52 % ein Fe^0 ($S=1$) antiferromagnetisch gekoppelt an ein NO^{1-} ($S=1$) vorliegt, was erneut Ausdruck der stark kovalenten Bindungsverhältnisse ist. Weiter liegen zu 19 % Konfigurationen mit Fe^0 ($S=0$) und NO^{1-} ($S=0$) vor. Weitere Konfigurationen sind Fe^{+1} ($S=1/2$) gekoppelt an ein NO^{2-} ($S=1/2$) und Fe^{-1} ($S=1/2$) gekoppelt an ein NO^0 ($S=1/2$).

Will man die Änderung des Zustands des Eisens im Rahmen einer mechanistischen Betrachtung nachvollziehen, so sind Oxidationsstufen problematisch. Wir schlagen an dieser Stelle daher die Erweiterung der bestehenden Ene-

mark-Feltham-Notation in der Weise vor, dass die aus einer natürlichen Populationsanalyse (NPA)^[32,33] abgeleitete mittlere Valenzelektronenzahl am Metallzentrum mit aufgenommen wird (Abbildung 4).

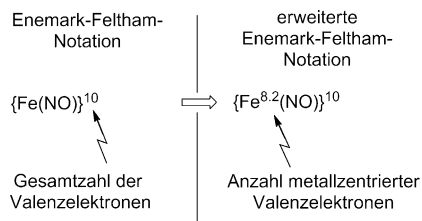


Abbildung 4. Die erweiterte Enemark-Feltham-Notation.

Somit kann von einer direkten Angabe von Oxidationsstufen abgesehen werden. Dabei ist zu betonen, dass eine Valenzelektronenzahl von 8.2 nicht notwendigerweise auch eine Oxidationsstufe von 0 für das Eisen bedeutet, sondern vielmehr das Vorliegen unterschiedlicher resonanzstabilisierter Modifikationen des komplexen Ferrats reflektiert.

In der vorliegenden Arbeit konnten wir zeigen, dass der Grundzustand von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ besser als Fe^0 gebunden an ein $[\text{NO}]^{1-}$ beschrieben ist. Dieses Ergebnis gibt neue Interpretationsmöglichkeiten für existierende und zukünftige Anwendungen von $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ in der Metallkatalyse.

Eingegangen am 8. November 2013

Stichwörter: Eisenkatalyse · Elektronische Struktur · Enemark-Feltham-Notation · Ferrate · Spektroskopie

- [1] a) W. Hieber, K. Beutner, *Z. Naturforsch. B* **1960**, *15*, 323–324; b) W. Hieber, H. Beutner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *320*, 101–111.
- [2] M. J. Hogsed, (E. I. Du Pont de Nemours), US 2865707, **1958** [*Chem. Abstr.* **1959**, 539592].
- [3] B. Plietker, A. Dieskau, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 775–787.
- [4] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
- [5] a) H.-Y. Cheng, S. Chang, P.-Y. Tsai, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 358–361; b) A. Wanat, T. Schneppensieper, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4–10.
- [6] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339–406.
- [7] Allylische Substitutionen: a) J. E. M. N. Klein, M. S. Holzwarth, S. Hohloch, B. Sarkar, B. Plietker, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6310–6316; b) S. Rommel, A. P. Dieskau, B. Plietker, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1790–1795; c) A. P. Dieskau, M. S. Holzwarth, B. Plietker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5048–5051; d) M. Jegelka, B. Plietker, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 329–332; e) A. P. Dieskau, M. S. Holzwarth, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2423–2429; f) M. Jegelka, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10417–10430; g) M. S. Holzwarth, W. Frey, B. Plietker, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11113–11115; h) M. Jegelka, B. Plietker, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3462–3465; i) M. Holzwarth, A. Dieskau, M. Tabassam, B. Plietker, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7387–7391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7251–7255; j) B. Plietker, A. Dieskau, K. Möws, A. Jatsch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 204–207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 198–201; k) B. Plietker, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6200–6203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6053–6056; l) B. Plietker, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1497–1501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1469–1473; Umesterungen: m) S. Magens, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8807–8809; n) S. Magens, B. Plietker, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3715–3721; o) S. Magens, M. Ertelt, A. Jatsch, B. Plietker, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 53–56; Hydrosilylierungen: p) A. P. Dieskau, J.-M. Begouin, B. Plietker, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5291–5296; Carben-Transferreaktionen: q) M. S. Holzwarth, I. Alt, B. Plietker, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5447–5450; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5351–5354.
- [8] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 342–347.
- [9] L. M. Clarkson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 236–239.
- [10] K. H. Pannell, Y. S. Chen, K. Belknap, C. C. Wu, I. Bernal, M. W. Creswick, H. N. Huang, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 418–427.
- [11] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406–7406.
- [12] a) A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [13] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [14] a) S. M. Brothers, M. Y. Darensbourg, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8532–8540; b) J. E. M. N. Klein, B. Miehlich, J. Kästner, B. Plietker, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7519–7525.
- [15] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [16] F. Neese, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 181–192.
- [17] P. Glatzel, U. Bergmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 65–95.
- [18] a) R. A. Mazak, R. L. Collins, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3220–3225; b) C. A. McAuliffe, I. E. Niven, R. V. Parish, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2477–2478.
- [19] S. Ye, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3646–3647.
- [20] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [21] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137.
- [22] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [23] M. Römelt, S. Ye, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 784–785.
- [24] a) F. Neese, *ORCA—An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO Package, Version 2.9 (Rev. 1)*, MPI für Bioorganische Chemie, **2011**; b) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [25] S. Ye, C.-Y. Geng, S. Shaik, F. Neese, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8017–8030.
- [26] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, DOI: 10.1021/ct400687b.
- [27] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 242–253.
- [28] N. C. Tomson, M. R. Crimmin, T. Petrenko, L. E. Rosebrugh, S. Sproules, W. C. Boyd, R. G. Bergman, S. DeBeer, F. D. Toste, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18785–18801.
- [29] M. Radon', E. Broclawik, K. Pierloot, *J. Chem. Phys. B* **2010**, *114*, 1518–1528.
- [30] A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174–182.
- [31] J. Pipeke, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4916–4926.
- [32] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [33] Dieses Konzept ist nicht auf NPA beschränkt; auch die Verwendung anderer Populationsanalysen, z. B. IAO, ist möglich.