

# Ein neuartiges Konzept zur Synthese mehrfach dotierter Goldcluster $[(M@Au_nM'_m)L_k]^{q+**}$

Arik Puls, Paul Jerabek, Wataru Kurashige, Moritz Förster, Mariusz Molon, Timo Bollermann, Manuela Winter, Christian Gemel, Yuichi Negishi, Gernot Frenking\* und Roland A. Fischer\*

Professor Hubert Schmidbaur zum 80. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Heterometalldotierte Goldcluster sind durch nass-chemische Synthese schwer zugänglich, und mit Hauptgruppenmetallen oder frühen Übergangsmetallen dotierte Cluster sind rar. Die Verbindungen  $[M(AuPM\text{e}_3)_n(AuCl)]^{3+}$  ( $M = Pt, Pd, Ni$ ) (**1–3**),  $[Ni(AuPPh_3)_{(8-2n)}(AuCl)_3(AICp^*)_n]$  ( $n = 1, 2$ ) (**4, 5**) und  $[Mo(AuPM\text{e}_3)_8(GaCl_2)_3(GaCl)]^+$  (**6**) wurden selektiv durch Transmetallierung von  $[M(M'Cp^*)_n]$  ( $M = Mo, E = Ga, n = 6; M = Pt, Pd, Ni, M' = Ga, Al; n = 4$ ) mit  $[ClAuPR_3]$  ( $R = Me, Ph$ ) hergestellt und mit Einkristallröntgenbeugung sowie ESI-MS charakterisiert. Mithilfe von DFT-Rechnungen wurden die Bindungsverhältnisse analysiert. Die Transmetallierung ist eine wirkungsvolle Syntheseroute hin zu heterometalldotierten Goldclustern, deren Aufbau der 18-Valenzelektronenregel für das Zentralmetallatom gehorcht und die mit dem Superatomkonzept auf Grundlage des Jellium-Modells übereinstimmen.

In Metallclustern zählt jedes Atom. Der Aufbau des Clusterkerns und der Ligandenhülle ist entscheidend für die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Clusters.<sup>[1]</sup> Gold ist unter allen Clustermetallen eines der am besten untersuchten, die berühmten „magic number“-Cluster  $[Au_{13-}(PM\text{e}_2Ph)_{10}Cl_6](PF_6)_3$  und  $[Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6]$ <sup>[2]</sup> aus dem Jahr 1981 sind heute Lehrbuchbeispiele für Metallcluster. Die Herstellung solcher Goldcluster dient nicht nur dem Ziel der Untersuchung von Metall-Metall-Bindungen und einem besseren Verständnis des Grenzbereichs zwischen Molekülen

und Festkörpern – Goldcluster haben auch eine große Bedeutung als Katalysatoren, als Materialien in der Brennstoffzellentechnologie oder der molekularen Elektronik, als Biosensoren oder Biomarker usw.<sup>[3]</sup> Die Einführung von Heteroatomen, d.h. anderer Edelmetalle als Gold, ist hierbei besonders wichtig, da sie zu spezifischen Änderungen der elektronischen Struktur führt und so eine Steuerung der Eigenschaften des Clusters ermöglicht.<sup>[4,5]</sup> Allerdings ist besonders die Einbindung von Heterometallatomen in nass-chemischer Synthese schwierig. Eine weitverbreitete Methode zur Herstellung von dotierten Goldclustern ist die Coreduktion von  $[AuCl_4]^-$  in Gegenwart von Metallsalzen und schützenden Liganden. Dieses Konzept funktioniert gut für Pd oder Pt als Heterometalle und Thiole als stabilisierende Liganden, z.B. bei  $[Pt@Au_{24}(SC_2H_4Ph)_{18}]$ .<sup>[5]</sup> Diese Strategie wird aber zunehmend problematisch für weniger edle Heterometalle oder die Verwendung anderer Liganden. Die Reaktionen zeigen üblicherweise geringe Selektivität, was die Anwendung komplizierter Trennverfahren erfordert.<sup>[6]</sup> Alternative Zugänge zu dotierten Clustern  $[M@Au_nL_m]$  mit höherer Chemoselektivität sind rar.<sup>[7]</sup> 2002 beschrieben Li et al. ligandenfreies  $M@Au_{12}$  ( $M = Mo, W$ ) und bewiesen damit experimentell Pyykkös theoretische Vorhersagen von dessen Stabilität.<sup>[8]</sup> Durch Laserverdampfung einer Au/Mo- (oder W)-Mischung in einen He-Trägergasstrom wurde eine Vielzahl von  $M@Au_n$ -Clustern erzeugt und mithilfe von Time-of-Flight-Massenspektrometrie detektiert. Die Anionen  $[M@Au_{12}]^-$  wurden massenselektiert und per Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Die meisten gegenwärtigen Arbeiten auf dem Gebiet dotierter Goldcluster sind ähnlich oder rein theoretisch, d.h. möglicherweise noch recht weit entfernt von Anwendungen. Unsere Entdeckung von  $[Mo(ZnCp^*)_3(ZnMe)_9]$  ( $Cp^* = C_5Me_5$ ), dessen  $Mo@Zn_{12}$ -Kern starke Ähnlichkeiten zur Bindungssituation in  $Mo@Au_{12}$  aufweist,<sup>[8,9]</sup> inspirierte uns zu einem neuartigen, nasschemischen Zugang zu  $[M@Au_nL_m]$ . Das Konzept beruht auf unserer „Molekülbibliothek“ von Verbindungen  $[M@M'_a]R_a$  ( $a = 8-12; M = Mo, Ru, Rh, Ni, Pd, Pt; M' = Zn, Ga, Cd; R = Me, Et, Cp^*]$ <sup>[10]</sup> und wendet darauf die multiple Transmetallierungsreaktion an, die in Schema 1 grafisch angedeutet ist. Auf die isolobale Beziehung  $ZnR \leftrightarrow AuPR'_3$  (beide sind Einelektronendonoren) sei hingewiesen. Die Gültigkeit der 18-Valenzelektronenregel (18-ve-Regel)<sup>[9]</sup> für das in der  $M'$ -Ligandenhülle (grau) oder Au-Hülle (gelb) eingebettete M (blau) weist auf einen Austausch von einem Au- gegen ein Zn-Atom oder zwei Au-Atome gegen ein Al- bzw. Ga-Atom in der Transmetallierungsreaktion hin. Hier

[\*] A. Puls, M. Molon, Dr. T. Bollermann, M. Winter, Dr. C. Gemel, Prof. Dr. R. A. Fischer

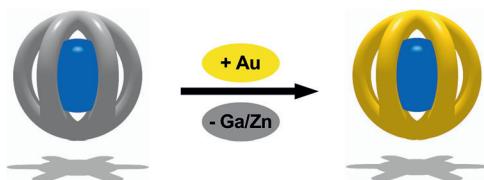
Anorganische Chemie II - Organometallics & Materials  
Fakultät für Chemie und Biochemie  
Ruhr-Universität Bochum  
44801 Bochum (Deutschland)  
E-Mail: roland.fischer@rub.de

P. Jerabek, M. Förster, Prof. Dr. G. Frenking  
Fakultät für Chemie, Philipps-Universität Marburg  
35032 Marburg (Deutschland)  
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

W. Kurashige, Prof. Dr. Y. Negishi  
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science  
Tokyo University of Science  
Shinjuku-ku, Tokio, 162-8601 (Japan)

[\*\*] A.P. dankt für ein Stipendium des FCI sowie für finanzielle Unterstützung durch die Research School der Ruhr-Universität und den DAAD.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310436> zu finden.



**Schema 1.** Transmetallierungskonzept für interstitielle Goldcluster der Formel  $[M@Au_n]L_m$ . Das interstitielle M (blau) wird vom  $M'_n$ -Käfig der Vorstufenverbindung  $[M(M'R)_n]$  in den goldenen Käfig Au<sub>n</sub> des M-dotierten Au-Clusters übertragen (Oberflächenschutzgruppen nicht gezeigt).

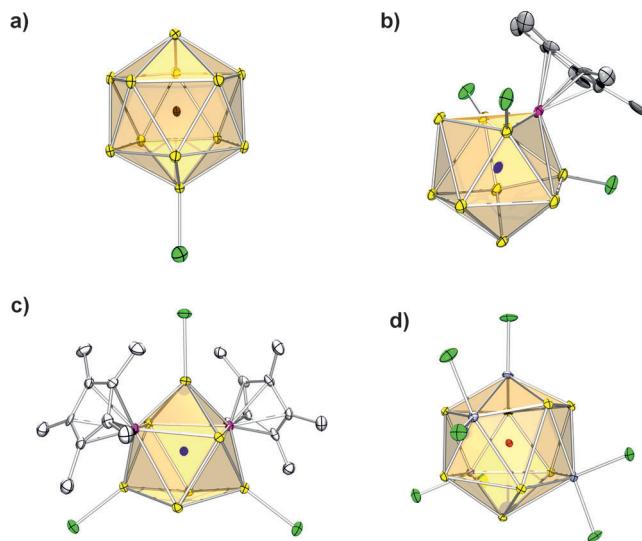
**Tabelle 1:** Neue Verbindungen **1–6**; Nummerierungsschema, Formeln, Kernzusammensetzung und idealisierte Punktgruppensymmetrie S.

	Zusammensetzung	Kern	S
<b>1</b>	$[Pt(AuPMe_3)_{11}(AuCl)][GaCl_4]_3$	Pt@Au <sub>12</sub>	$C_{5v}$
<b>2</b>	$[Pd(AuPMe_3)_{11}(AuCl)][GaCl_4]_3$	Pd@Au <sub>12</sub>	$C_{5v}$
<b>3</b>	$[Ni(AuPMe_3)_{11}(AuCl)][GaCl_4]_3$	Ni@Au <sub>12</sub>	$C_{5v}$
<b>4</b>	$[Ni(AuPPh_3)_6(AuCl)_3(AlCp^*)]$	Ni@Au <sub>9</sub> Al	$C_{3v}$
<b>5</b>	$[Ni(AuPPh_3)_4(AuCl)_3(AlCp^*)_2]$	Ni@Au <sub>7</sub> Al <sub>2</sub>	$C_1$
<b>6</b>	$[Mo(AuPMe_3)_8(GaCl_2)_3(GaCl)][GaCl_4]$	Mo@Au <sub>8</sub> Ga <sub>4</sub>	$C_1$

möchten wir unsere Resultate darlegen, die zeigen, dass dieses Konzept tatsächlich funktioniert.

Die neuen, in Tabelle 1 gezeigten Verbindungen wurden alle durch Reaktion von  $[ClAuPR_3]$  ( $PR_3 = PMe_3, PPh_3$ ), entweder mit  $[M(GaCp^*)_4]$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) für **1–3**,  $[Ni(AlCp^*)_4]$  für **4–5** oder  $[Mo(GaCp^*)_6]$  für **6** in  $CH_2Cl_2$ -Lösung hergestellt (bis zu 30 % Ausbeute an isoliertem Produkt; siehe Hintergrundinformationen (SI) für experimentelle Details). Die luftstabilen Verbindungen **1–3** wurden säulenchromatographisch aufgereinigt, während die Verbindungen **4–6** wegen ihrer hohen Reaktivität nur durch eine manuelle Trennung der Kristalle in Inertatmosphäre von den Nebenprodukten getrennt werden konnten. Bemerkenswerterweise führt die Reaktion von  $[Mo(GaMe)_4(ZnCp^*)_4]$  mit  $[ClAuPPh_3]$  (Abbildung S16 (SI)) zum neutralen Cluster  $[Mo(AuPPh_3)_8(AuCl)_2(GaMe)]$  (**7**, ähnlich dem Clusterkation von **6**). Die Zuordnung von Zn/Ga durch Einkristalldiffraktometrie ist nicht eindeutig (ähnlicher Streukontrast), und die Herstellung analysenreiner Substanzen (Verunreinigung:  $[Au(PPh_3)_2][Zn_2Cl_6]$ ) war uns nicht möglich, weshalb wir **7** nicht in die Diskussion mit aufgenommen haben. Gleichwohl, der Mo@Au<sub>10</sub>Ga<sub>2</sub>-Kern mit interstitiellem Mo-lybdän und zusätzlicher Schalendotierung durch Gallium ist die bisher beste Annäherung an die neutrale (ligandenfreie) Spezies  $M@Au_{12}$  ( $M = Mo, W$ ), die wir isolieren konnten.<sup>[8]</sup>

In Abbildung 1 sind die durch Einkristallstrukturanalyse (XRD) erhaltenen Strukturen von **1** und **4–6** gezeigt. Das Clusterkation von **1**<sup>[11]</sup> (Abbildung 1a) zeigt eine nahezu perfekt ikosaedrische Pt@Au<sub>12</sub>-Einheit ( $C_{5v}$ ), die durch elf PMe<sub>3</sub>- und ein Cl-Liganden bedeckt ist (die Clusterkationen von **2** und **3** sind isostrukturell; Abbildungen S4, S7 (SI)). Die Bindungslängen  $d_{Au-P}$  und  $d_{Au-Cl}$  sind im Erwartungsbereich.<sup>[7c,d]</sup> Die Abstände  $d_{Pt-Au}$  sind alle sehr ähnlich (Pt(1)-Au(1) 2.741(1) Å für AuCl; 2.705(1)–2.763(1) Å für AuPMe<sub>3</sub>-Gruppen) und stimmen überein mit den für  $[Pt@Au_{24-}(SC_2H_4Ph)_{18}]$  (2.75 Å)<sup>[5b]</sup> und intermetallische Phasen (2.744–



**Abbildung 1.** Molekülstrukturen typischer Clusterkerne im Festkörper (Tabelle 1): a) Pt@Au<sub>12</sub> (**1**), b) Ni@Au<sub>9</sub>Al (**4**), c) Ni@Au<sub>7</sub>Al<sub>2</sub> (**5**) und d) Mo@Au<sub>8</sub>Ga<sub>4</sub> (**6**) (Povray-Zeichnung; Temperaturrellipsoide gegeben mit 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau, Wasserstoffatome und Phosphinliganden sind ausgelassen. Au gelb, Mo rot, Ni blau, Ga hellblau, Al magenta, Pt braun, Cl grün, C weiß; weitere Details siehe SI).

2.778 Å) publizierten Werten.<sup>[12]</sup> Alle bisher bekannten Cluster  $[Pt@Au_n]L_m$  enthalten weniger Au-Atome ( $n \leq 10$ ) und zeigen kleinere  $d_{Pt-Au}$ -Abstände (2.640(1)–2.725(1) Å).<sup>[7e–g]</sup> Hochauflöste Massenspektren (HRMS) von **1–3** wurden an einem FT-ICR-Instrument mit Electrosprayionisation (ESI) aufgenommen (Abbildungen S2, S5, S8 (SI)).<sup>[13]</sup> Die Molekülionen ( $MI$ )-Signale  $MI^{3+}$  wurden detektiert bei  $m/z = 1143.66$  für **1**, 1114.11 für **2** und 1098.20 für **3**, wobei die Isotopenmuster jeweils in perfekter Übereinstimmung mit den durch XRD ermittelten Zusammensetzungen sind (Tabelle 1). Für **1** waren auch die Addukte  $[MI]^{3+}[GaCl_4]^-_n$  ( $n = 1, 2$ ) beobachtbar. Es wurden noch weitere Fragmente detektiert, von denen lediglich das Nebenprodukt  $[Au(PMe_3)_2]^+$  zuordenbar war. Im negativen Modus war für **1–3** das Anion  $[GaCl_4]^-$  die einzige beobachtbare Spezies. <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **1–3** in Lösung liefern nur ein (koalesziertes) Signal (fluktionales PMe<sub>3</sub> oder Ligandenaustausch), während in den Festkörper-NMR-Spektren zur  $C_{5v}$ -Symmetrie passend je drei individuelle Signal auftreten. Die chemische Verschiebung  $\delta(^{31}P)$  [ppm] zeigt einen klaren Trend: 25.71 (Pt), 20.74 (Pd), 13.90 (Ni). In den UV/Vis-Spektren ist eine starke Abhängigkeit der Absorption von der Beschaffenheit von M zu finden: M = Pt: 407 nm; Pd: 447 nm; Ni: 471 nm. Dieses Verhalten hängt mit der graduellen Veränderung der elektronischen Struktur innerhalb der Reihe zusammen. Die IR-Spektren zeigen einen nur geringen Einfluss der Kerndotierung auf die Schwingungsmoden (Abbildung S19d (SI)).

Das neue Synthesekonzept der multiplen Transmetallierung ermöglicht nicht nur den Zugang zu „homoleptischen“ Clustern  $M@Au_{12}$  mit einem interstitiellen Heterometallatom M, sondern auch die Dotierung der M umgebenden Goldschale mit Heterometallen M'. So sind die Verbindungen Ni@Au<sub>9</sub>Al (**4**) und Ni@Au<sub>7</sub>Al<sub>2</sub> (**5**) mit Aluminiumatomen

und  $\text{Mo}@\text{Au}_8\text{Ga}_4$  (**6**) mit Galliumatomen in der Hülle dotiert. Die heterometallische Clusterschale und die heteroleptische Ligandensphäre mit sterisch anspruchsvollen, an die Al- und Ga-Atome gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Liganden verursachen Abweichungen der Strukturen für **4–6** von idealen Polyedern. Ein quantitativer Vergleich der Strukturen zu idealen Polyedern ist mit der „Continuous Shape Measure“-Methode (CSHM,  $S_Q(P)$ ) möglich.<sup>[14]</sup> Hiernach lässt sich  $\text{Ni}@\text{Au}_9\text{Al}_2$  (**5**) am besten durch ein reguläres dreifach überdachtes, trigonales Prisma ( $S_Q(P) = 0.47$ ) beschreiben und  $\text{Mo}@\text{Au}_8\text{Ga}_4$  (**6**) als verzerrter Ikosaeder ( $S_Q(P) = 0.84$ ). In  $\text{Ni}@\text{Au}_9\text{Al}$  (**4**) ist die Verzerrung stärker ausgeprägt, was eine typische Eigenschaft von zehneckigen Polyedern ist (Centaur-Polyeder ( $S_Q(P) = 1.48$ ) oder zweifach überdachtes, quadratisches Antiprisma ( $S_Q(P) = 1.52$ )). In allen Clustern sind die Liganden so angeordnet, dass sich die höchstmögliche Symmetrie ergibt.

In **4**<sup>[11]</sup> ist das zentrale Ni-Atom  $C_{3v}$ -symmetrisch umgeben von einer  $\text{AlCp}^*$ -, drei  $\text{AuCl}$ - und sechs  $\text{AuPPh}_3$ -Gruppen (Abbildung 1b). Die  $\text{AuCl}$ -Einheiten sind in direkter Nachbarschaft zum sperrigen  $\text{AlCp}^*$ -Rest zu finden, was wiederum zu einer signifikanten Krümmung der Ni-Au-Cl-Winkel ( $164.18(2)^\circ$ – $170.18(2)^\circ$ ) führt. Des Weiteren weichen die Ni-Au-P-Winkel auch von der Linearität ab ( $163.82(2)^\circ$ – $175.72(2)^\circ$ ).  $d_{\text{Au-Cl}}$  und  $d_{\text{Au-P}}$  sind vergleichbar mit den Werten für andere interstitielle (M) und  $\text{PR}_3$ -geschützte Goldcluster.<sup>[7]</sup> Der Ni(1)-Al(1)-Abstand ( $2.352(6)$  Å) ist signifikant größer als in  $[\text{Ni}(\text{AlCp}^*)_4]$  ( $2.173(1)$  Å).<sup>[15]</sup> Die  $d_{\text{Au-Al}}$ -Werte rangieren zwischen  $2.596(6)$  und  $2.633(6)$  Å und die  $d_{\text{Ni-Au}}$ -Werte zwischen  $2.537(2)$  und  $2.700(2)$  Å. Ni und Au bilden keine mischbaren Phasen im Festkörper. Ternäre Phasen Ni/Au/Al sind bekannt, wobei es sich um ein  $\text{Al}_2\text{Au}$ -Gitter handelt, bei dem Au partiell durch Ni substituiert ist, und ihre typischen Abstände  $d_{\text{Ni-Au}}$  von  $2.57$  Å gut zu den Bindungslängen von **4** und **5** passen.<sup>[16]</sup>

Der dreifach überdachte, trigonal prismatische Cluster von **5**<sup>[11]</sup> (Abbildung 1c) ist aus zwei  $\text{AlAu}_2$ -Dreiecksflächen aufgebaut, die von drei  $\text{AuCl}$ -Einheiten überdacht sind. Der Cluster hat kein Symmetrieelement, und die Struktur ist chiral. Das Enantiomerengemisch von **5** kristallisiert in der achiralen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit (Abbildungen S11–S13 (SI)). Das Ni-Atom ist umgeben von vier  $\text{AuPPh}_3$ -, drei  $\text{AuCl}$ - und zwei  $\text{AlCp}^*$ -Liganden. Wiederum sind die Werte für  $d_{\text{Au-P}}$  und  $d_{\text{Au-Cl}}$  typisch.<sup>[7]</sup> Die Ni-Al-Cp\*-Winkel sind beinahe linear (Ni(1)-Al(1)-Cp\*<sub>Centroid</sub>(1)  $178.74^\circ$ , Ni(1)-Al(2)-Cp\*<sub>Centroid</sub>(2)  $178.99^\circ$ ), während die Ni-Au-Cl-Winkel leicht ( $172.70(5)^\circ$ – $177.35(5)^\circ$ ) und die Ni-Au-P-Winkel stärker ( $166.99(5)^\circ$ – $176.75(5)^\circ$ ) von der Linearität abweichen. Die Abstände Ni(1)-Al(1/2) ( $2.283(2)$ – $2.265(2)$  Å) sind kleiner als in **4**. Es können zwei individuelle Sätze an  $d_{\text{Al-Au}}$  gefunden werden: Die Al-AuCl-Kontakte ( $2.650(2)$ – $2.694(2)$  Å) sind kürzer als die Al-Au( $\text{PPh}_3$ )-Kontakte ( $2.957(2)$ – $3.152(2)$  Å). Die  $d_{\text{Ni-Au}}$ -Abstände bewegen sich bei  $2.492(1)$ – $2.537(1)$  Å und sind ähnlich zu denen in **4**.

Das Clusterkation von **6**<sup>[11]</sup> entspricht einem verzerrten Ikosaeder, dessen Mo-Zentrum von acht  $\text{Au}(\text{PMe}_3)$ -, drei  $\text{GaCl}_2$ - und einem  $\text{GaCl}$ -Rest in  $C_1$ -Symmetrie umgeben ist. Die  $d_{\text{Mo-Au}}$ -Abstände liegen zwischen  $2.735(1)$  und  $2.811(1)$  Å und stimmen damit gut mit den berechneten Werten für die

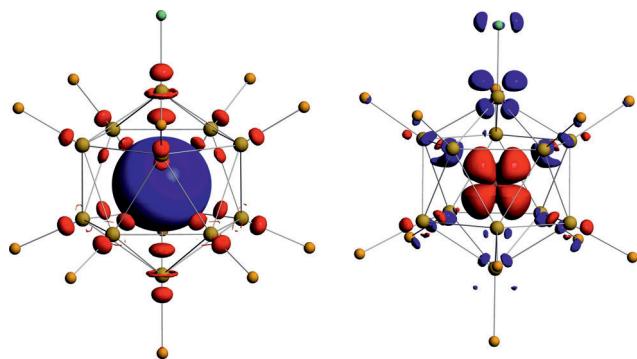
$I_h$ -symmetrische Gasphasenspezies  $\text{Mo}@\text{Au}_{12}$  ( $2.757$  Å) überein.<sup>[8]</sup> Au/Mo-Legierungen sind wegen der fehlenden Mischbarkeit der Metalle unbekannt.<sup>[17]</sup> Die tangentialen Abstände  $d_{\text{Au-Au}}$  ( $\varnothing = 2.939$  Å) von **6** sind auch sehr ähnlich zu denen in  $\text{Mo}@\text{Au}_{12}$  ( $2.898$  Å). Die  $d_{\text{Au-Ga}}$ -Abstände liegen zwischen  $2.575(2)$  und  $3.084(2)$  Å und sind vergleichbar mit denen in  $[\text{Au}_3(\mu\text{-GaI}_2)_3(\text{GaCp}^*)_5]$  ( $2.377(2)$ – $2.620(1)$  Å) oder jenen in der intermetallischen Phase  $\text{AuGa}_2$  ( $2.63$  Å).<sup>[18]</sup> Der Mo-Ga-Abstand  $d_{\text{Mo-Ga}}$  ist größer für die  $\text{GaCl}_2$ -Reste ( $\text{Mo}(1)\text{-Ga}(2)$   $2.671(2)$ ,  $\text{Mo}(1)\text{-Ga}(3)$   $2.647(2)$ ,  $\text{Mo}(1)\text{-Ga}(4)$   $2.666(2)$  Å) als für  $\text{GaCl}$  ( $\text{Mo}(1)\text{-Ga}(1)$   $2.504(2)$  Å). Alle vier Mo-Ga-Bindungen sind länger als im homoleptischen  $[\text{Mo}(\text{GaCp}^*)_6]$  ( $2.384(1)$ – $2.493(1)$  Å).<sup>[19]</sup> Die Mo-Au-P-Winkel weichen nur wenig von der Linearität ab ( $\varnothing = 173.90^\circ$ ) und haben typische  $d_{\text{Au-P}}$ -Werte ( $\varnothing = 2.310$  Å).<sup>[7h,i]</sup>

Die Gründe für die Unzugänglichkeit der Cluster  $\{[\text{M}@\text{Au}_{12}](\text{PR}_3)_2\}_{12}^{q+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $q = 0$ ;  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $q = 4$ ) mit homoleptischer Schale liegen höchstwahrscheinlich im hohen sterischen Anspruch der Liganden  $\text{PR}_3$  und  $\text{Cp}^*$  sowie in der Gegenwart von kleinen, reaktiven, nukleophilen Ge-Genionen wie  $\text{Cl}^-$ , die über die Goldkomponente  $[\text{ClAuPR}_3]$  eingeführt werden. Die elektronische Situation (siehe unten) könnte eine Ladung  $q$  für die Cluster erfordern, d.h., die Käfig-Metallatome sind zu einem gewissen Grad elektrophil, was wiederum Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen begünstigt. Es ist klar, dass im Falle der gemischten Au/Ga-Schale in **6** die elektrophileren (harten) Galliumzentren die Chloridionen binden, während die weicheren  $\text{PR}_3$ -Liganden an die Goldzentren koordinieren. Die stärkere (ionische) Bindung von  $\text{Cp}^*$  zu Aluminium in  $\text{AlCp}^*$  gegenüber der zu  $\text{GaCp}^*$  sowie auch der sterische Anspruch des Liganden führen zur bevorzugten Koordination von  $\text{Cp}^*$  an Al in **4** und **5**, während im Au/Ga-gemischten Cluster **6** die Koordination von Chloridionen an Ga gegenüber der Koordination von  $\text{Cp}^*$  bevorzugt wird.

Pykkö stellte fest, dass die in der Koordinationschemie verwendete 18-Elektronenregel auch für Goldcluster  $\text{Au}_n$  und  $\text{M}@\text{Au}_n$ , d.h.  $\text{W}@\text{Au}_{12}$ , gilt (Au ist ein Einelektronenligand, d.h., er steuert ein Elektron zum Cluster bei).<sup>[20]</sup> Um die Bindungssituation der neuen M- und M'-dotierten Goldcluster **1–6** quantitativ zu analysieren und einen Vergleich mit verwandten 18-ve-Verbindungen  $[\text{M}(\text{M}'\text{R})_a]^{9,10}$  durchzuführen, haben wir DFT-Rechnungen auf dem BP86/TZVPP-Niveau mit den Modellverbindungen **1M–6M** vorgenommen ( $\text{PMe}_3$  und  $\text{PPh}_3$  durch  $\text{PH}_3$  ersetzt). Deren optimierte Strukturen sind in guter Übereinstimmung mit den Daten der realen Systeme (Tabellen S13–16 (SI)). Die elektronischen Strukturen wurden durch EDA-NOCV (Energy Decomposition Analysis with Natural Orbitals of Chemical Valence) analysiert.<sup>[21]</sup> Diese Rechnungen liefern detaillierte Informationen über die Bindungssituation in Molekülen (Tabelle 2, Abbildung 2). Die Wechselwirkungsenergien  $\Delta E_{\text{int}}$  zwischen dem zentralen M und dem Käfig  $\{\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_{11}\text{Cl}\}^{3+}$  ( $\text{Au}_{12}$ ) von **1M–3M** weisen den bekannten V-förmigen Trend  $\text{Pd} < \text{Ni} < \text{Pt}$  auf.<sup>[22]</sup> Die Bindung wird hauptsächlich durch elektrostatische Anziehung  $\Delta E_{\text{elstat}}$  bestimmt, während die (kovalenten) Orbitalwechselwirkungen  $\Delta E_{\text{orb}}$  etwa 28–35 % beitragen. Untersuchung der Deformationsdichten (deformation densities)  $\Delta\rho$  der paarweisen Metall-Käfig-Wechselwirkun-

**Tabelle 2:** EDA-NOCV-Resultate für **1M–3M** (BP86/TZ2P+). Energien in  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Die wechselwirkenden Fragmente sind der Käfig  $\{\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_{11}\text{Cl}\}^{3+}$  in Singulettzustand und das zentrale M mit der Elektronenkonfiguration  $s^0p^0d^{10}$ .

	<b>1M</b>	<b>2M</b>	<b>3M</b>
$\Delta E_{\text{Int}}$	−245.4	−178.0	−224.4
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	457.0	379.4	279.6
$\Delta E_{\text{elstat}}$	−493.1 (70.2 %)	−403.8 (72.2 %)	−328.4 (65.2 %)
$\Delta E_{\text{orb}}$	−209.2 (29.8 %)	−155.6 (27.8 %)	−175.6 (34.8 %)
$\Delta E_{\text{orb (a)}}$	−30.5 (14.6 %)	−25.1 (16.1 %)	−30.7 (17.5 %)
$\Delta E_{\text{orb (b)}}$	−30.4 (14.5 %)	−25.0 (16.1 %)	−30.7 (17.5 %)
$\Delta E_{\text{orb (c)}}$	−29.7 (14.2 %)	−24.6 (15.8 %)	−30.5 (17.4 %)
$\Delta E_{\text{orb (d)}}$	−27.6 (13.2 %)	−22.2 (14.3 %)	−25.2 (14.4 %)
$\Delta E_{\text{orb (e)}}$	−27.6 (13.2 %)	−22.2 (14.2 %)	−25.2 (14.4 %)
$\Delta E_{\text{orb (f)}}$	−29.4 (14.1 %)	−11.8 (7.6 %)	−25.3 (14.4 %)
$\Delta E_{\text{orb (g)}}$	−7.3 (3.5 %)	−5.1 (3.3 %)	−5.7 (3.2 %)
$\Delta E_{\text{orb (h)}}$	−7.2 (3.4 %)	−5.0 (3.2 %)	−5.6 (3.2 %)
$\Delta E_{\text{orb (i)}}$	−7.2 (3.4 %)	−5.0 (3.2 %)	−5.6 (3.2 %)
$\Delta E_{\text{orb(res)}}$	−12.3 (5.9 %)	−9.6 (6.2 %)	−8.9 (5.1 %)



**Abbildung 2:** Beispiele für die Deformationsdichten  $\Delta\rho$  von **1M** (BP86/TZ2P+), rot: Elektronenverarmung; blau: Elektronenanreicherung; links:  $\Delta E_{\text{orb(f)}} = -29.4 \text{ eV}$  für  $\text{Au}_{12} \rightarrow \text{s}$  und rechts:  $\Delta E_{\text{orb(f)}} = -27.6 \text{ eV}$  für  $\text{d} \rightarrow \text{Au}_{12}$ .<sup>[24]</sup>

gen ermöglicht die Zuordnung jedes Terms zu einer bestimmten Orbitalwechselwirkung mit zugehörigem Ladungsumfluss und Stabilisierungsenergie. Abbildung 2 zeigt als repräsentatives Beispiel für **1M** den Ladungsumfluss von besetzten Käfigorbitalen in das leere s-Valenzorbital von Pt (links) und von einem besetzten d-Valenzorbital von Pt in ein freies Käfigorbital (rechts). Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, kommt der größte einzelne Gesamtanteil zum Orbitalterm aus der Donierung der d-Valenzelektronen von M in die freien d-ähnlichen Orbitale des  $\text{Au}_{12}$ -Käfigs. In **1M** und **3M** ist die Rückbindung  $\text{Au}_{12} \rightarrow \text{s}$  von einem besetzten Clusterorbital in die freien s-Atomorbitale des Zentralmetalls so stark wie eine einzelne d- $\rightarrow$ Au<sub>12</sub>-Bindung. Dies bedeutet, dass die Stärke der Bindung und Rückbindung nicht von der Ladung der Fragmente, sondern primär von der Orbitalbesetzung abhängt. Die isolierte  $\text{Au}_{12} \rightarrow \text{p}$ -Rückbindung ist um einiges schwächer als die Orbitalwechselwirkung unter Einbeziehung der s- und d-Valenzatomorbitale. Dieses Verhalten wurde schon in anderen Fällen festgestellt.<sup>[9,20,23]</sup> Die Gesamtbindungs situation der interstitiellen Ni-Cluster **4M** und **5M** ist sehr ähnlich zu der in **3M** mit einer nur wenig schwächeren Käfig- $\rightarrow$ s(Ni)-Wechselwirkung. Diese Art der computergestützten Analyse (EDA-NOCV) bestätigt die empirische Aufbauregel solcher

Verbindungen, die auf der 18-ve-Regel für das interstitielle Metallatom M in  $\{[\text{M}@\text{Au}_n\text{M}'_m]\text{L}_k\}^{q+}$  ( $k \geq n+m \geq 9$ ) beruht. **1–6** sollten also eher als Koordinationsverbindungen betrachtet werden, ähnlich zu  $[\text{M}(\text{M}'\text{R})_a]$ , und nicht als reine Cluster.<sup>[10,20]</sup>

Alternativ können **1–6** auch als Derivate von Clustern wie  $[\text{Au}_{13}(\text{PPhMe}_2)\text{Cl}_2]^{3+}$  angesehen werden und sollten folglich die Zählregeln von Clustervalenzelektronen (cve) des Superatomkonzeptes erfüllen, basierend auf dem Jellium-Modell für  $\{[\text{Au}_n\text{X}_p]\text{L}_k\}^{q+}$  ( $\text{X} = \text{Halogenide, Thiolat; L = Phosphin usw.}$ ): cve =  $n\nu_{\text{A}} - p - q$ ; mit  $\nu_{\text{A}} = 1$  für Au (effektive Valenzelektronen).<sup>[25,26]</sup> Ein sphärischer  $\text{Au}_{13}$ -Cluster erfordert cve = 8 für eine volle  $1\text{S}^2$ - und  $1\text{P}^6$ -Jellium-Schale.  $[\text{M}@\text{Au}_{11}(\text{PMe}_3)_{11}(\text{AuCl})]^{3+}$  (**1–3**) folgt dieser Regel mit  $\nu_{\text{A}}(\text{d}^{10}\text{M}) = 0$ . Dasselbe gilt für **4–6** mit  $\nu_{\text{A}}(\text{Al}/\text{Ga}) = 3$  unter Berücksichtigung der d<sup>6</sup>Mo-Konfiguration (Abzug von vier Elektronen für eine volle Mo-d-Schale; Tabelle S11 (SI)).

Für **1–6** ist eine leichte Störung der idealen  $\text{Au}_{13}$ -Bindungssituation zu finden, was durch eine leichte Aufweitung der  $d_{\text{Au-Au}}$ -Abstände innerhalb der Käfige ersichtlich ist (Tabelle S12 (SI)). Eine vollständige Bindungsanalyse und ein Vergleich mit  $[\text{M}(\text{M}'\text{R})_a]$  sowie die Beziehung zu anderen Goldclustern, die durch das Jellium-Modell beschrieben werden können, soll an anderer Stelle erfolgen.<sup>[24]</sup>

Wir haben ein neues Konzept zur Synthese mehrfach metalldotierter, ligandenstabilisierter, kleiner Au-Cluster präsentiert (Schema 1), das auch die Verwendung ungewöhnlicher Dotierungsmetalle wie Mo, Ni, Al und Ga ermöglicht. Aus unseren Daten und der Diskussion folgt, dass die schützenden Liganden X und L, die durch  $[\text{XAuL}]$  eingeführt werden, eine Steuerung der Transmetallierungsreaktion zulassen, d.h. auch andere, über die in Tabelle 1 genannten hinausgehende Cluster zugänglich sein sollten. Zum Beispiel: Austausch von Cl gegen schwächer koordinierende Anionen X (z.B.  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) sowie Modifikation von  $\text{PR}_3$  oder Verwendung anderer neutraler Liganden L, wie Isonitrile CNR oder N-heterocyclische Carbene in der Goldkomponente  $[\text{XAuL}]$ . Dem steht eine wachsende Zahl an M- und M'-Transferreagentien gegenüber, z.B. Verbindungen wie  $[\text{M}(\text{M}'\text{R})_n]$  und  $[\text{M}(\text{M}'\text{R})_a(\text{M}'\text{R})_b]$ , vielkernige  $[\text{M}_a(\text{M}'\text{Cp}^*)_b]$  und heteroleptische  $[(\text{R}_3\text{P})_a\text{M}(\text{M}'\text{Cp}^*)_b]$ .<sup>[10]</sup> Dieses weite Spektrum an verfügbaren Reagentien eröffnet eine Vielfalt an Möglichkeiten zur weiteren Erforschung unseres Synthesekonzeptes für mehrfach metalldotierte Goldcluster.

## Experimentelles

**1–3:** Frisch präparierte Proben von  $[\text{M}(\text{GaCp}^*)_a]$  ( $\text{M} = \text{Pt, Pd, Ni}$ ) (0.065 mmol) und  $[\text{ClAuPMe}_3]$  (0.240 g, 0.777 mmol) wurden in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein gelblicher, metallischer Niederschlag bildete. Die Reaktionslösung wurde filtriert und aufkonzentriert. Die Reinigung erfolgte per Säulenchromatographie über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Eluent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ , Volumenanteile 12.5:1). Ein orangefarbener Feststoff wurde mit *n*-Hexan ausgefällt, nach Trocknung im Vakuum wurden reine, orangefarbene Kristalle durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten (Diffusion durch Überschichtung mit *n*-Hexan). Ausbeute: 20–30 %. Informationen zu den verwandten

Synthesen für **4–6** und weitere Charakterisierungsdaten können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

Eingegangen am 2. Dezember 2013,  
veränderte Fassung am 1. Februar 2014  
Online veröffentlicht am 2. April 2014

**Stichwörter:** Gold · Clusterverbindungen · Interstitielle Cluster · Einelektronendonoren · Übergangsmetalldotierung

- [1] a) M. Akutsu, K. Koyasu, J. Atobe, N. Hosoya, K. Miyajima, M. Mitsui, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12073–12076; b) H. Qian, M. Zhu, Z. Wu, R. Jin, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1470–1479.
- [2] a) C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mungo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 201–202; b) G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634–3642.
- [3] a) Y. Zhu, H. Qian, R. Jin, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6793–6799; b) W. Tang, S. Jayaraman, T. F. Jaramillo, G. D. Stucky, E. W. McFarland, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5014–5024; c) R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2028–2045; d) N. Lu, J. Zheng, M. Gleiche, H. Fuchs, L. Chi, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1097–1099.
- [4] a) N. K. Chaki, H. Tsunoyama, Y. Negishi, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4885–4888; b) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18736–18751; c) C. Kumara, A. Dass, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4084–4086.
- [5] a) H. Qian, D. Jiang, G. Li, C. Gayathri, A. Das, R. Gil, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16159–16162; b) S. L. Christensen, M. A. MacDonald, A. Chatt, P. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26932–26937.
- [6] a) R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray, *Langmuir* **2009**, *25*, 13840–13851; b) T. G. Schaaff, G. Knight, M. N. Shafiqullin, R. F. Borkman, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10643–10646; c) V. L. Jimenez, M. C. Leopold, C. Mazzitelli, J. W. Jorgenson, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 199–206; d) Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6518–6519.
- [7] a) M. Laupp, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 210–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 207–209; b) –i) weitere einschlägige Literatur: siehe Hintergrundinformationen.
- [8] a) P. Pyykkö, N. Runeberg, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2278–2280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2174–2176; b) X. Li, B. Kiran, J. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4980–4983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4786–4789.
- [9] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, I. Fernandez, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9290–9295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9150–9154.
- [10] a) T. Bollermann, C. Gemel, R. A. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 537–555; b) M. Molon, C. Gemel, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12296–11230.
- [11] Kristalldaten für **1**, **4**, **5** wurden bei 113(2) K auf einem Oxford-Excalibur-2-Diffraktometer mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) gemessen. **1**: PtAu<sub>12</sub>P<sub>11</sub>Ga<sub>3</sub>C<sub>34</sub>H<sub>101</sub>Cl<sub>15</sub>;  $M_r = 4150.42$ ; orthorhombisch; Raumgruppe *Pna2(1)*;  $Z = 4$ ;  $a = 19.7506(7)$ ,  $b = 25.7976(6)$ ,  $c = 17.8562(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 9098.1(5) \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 3.030 \text{ mg mm}^{-3}$ ,  $\mu = 22.323 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 113(2) \text{ K}$ ;  $2\theta_{\text{max.}} = 55.12^\circ$ ; 150 635 Reflexe gemessen, von denen 20826 unabhängig waren,  $R_{\text{int.}} = 0.1570$ ; endgültige Werte für *R*1 und *wR*2 waren 0.0404 bzw. 0.0723 [ $I > 2\sigma(I)$ ]; Restelektronendichte 2.71/–2.66 e $\text{\AA}^{-3}$ . **4**: NiAu<sub>9</sub>P<sub>6</sub>AlC<sub>119</sub>H<sub>107</sub>Cl<sub>5</sub>;  $M_r = 3758.50$ ; triklin; Raumgruppe *P\bar{1}*;  $Z = 2$ ;  $a = 14.6468(4)$ ,  $b = 16.5588(5)$ ,  $c = 24.9024(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88.187(2)^\circ$ ,  $\beta = 87.101(2)^\circ$ ,  $\gamma = 80.385(3)^\circ$ ,  $V = 5945.5(3) \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 2.099 \text{ mg mm}^{-3}$ ,  $\mu = 11.457 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 110(2) \text{ K}$ ;  $2\theta_{\text{max.}} = 58.08^\circ$ ; 66 590 Reflexe gemessen, von denen 27 495 unabhängig waren,  $R_{\text{int.}} = 0.1100$ ; endgültige Werte für *R*1 und *wR*2 waren 0.0738 bzw. 0.1612 [ $I > 2\sigma(I)$ ]; Restelektronendichte 6.25/–3.84 e $\text{\AA}^{-3}$ . **5**: NiAu<sub>7</sub>P<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>96</sub>H<sub>98</sub>Cl<sub>11</sub>;  $M_r = 3257.01$ ; monoklin; Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*;  $Z = 4$ ;  $a = 16.5733(2)$ ,  $b = 19.9867(3)$ ,  $c = 30.0311(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.5810(10)^\circ$ ,  $V = 9947.2(3) \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 2.175 \text{ mg mm}^{-3}$ ,  $\mu = 10.889 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 113(2) \text{ K}$ ;  $2\theta_{\text{max.}} = 55.12^\circ$ ; 199 315 Reflexe gemessen, von denen 22 737 unabhängig waren,  $R_{\text{int.}} = 0.0868$ ; endgültige Werte für *R*1 und *wR*2 waren 0.0348 bzw. 0.0596 [ $I > 2\sigma(I)$ ]; Restelektronendichte 2.00/–1.65 e $\text{\AA}^{-3}$ . Kristalldaten für **6** wurden auf einem Oxford-Supernova-Diffraktometer mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) gemessen: MoAu<sub>8</sub>Ga<sub>3</sub>P<sub>8</sub>C<sub>24</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>11</sub>;  $M_r = 3018.80$ ; monoklin; Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*;  $Z = 4$ ;  $a = 13.45026(18)$ ,  $b = 25.3314(3)$ ,  $c = 20.02384(18) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.1494(11)^\circ$ ,  $V = 6822.39(13) \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 2.939 \text{ mg mm}^{-3}$ ,  $\mu = 40.903 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 101(2) \text{ K}$ ;  $2\theta_{\text{max.}} = 148.3^\circ$ ; 27 661 Reflexe gemessen, von denen 11 491 unabhängig waren,  $R_{\text{int.}} = 0.0468$ ; endgültige Werte für *R*1 und *wR*2 waren 0.0415 und 0.1051 [ $I > 2\sigma(I)$ ]; Restelektronendichte 2.64/–2.73 e $\text{\AA}^{-3}$ ; für alle Strukturen **1**–**6** wurde Full matrix least squares on  $F^2$  als Verfeinerungsmethode verwendet. CCDC 970571 (**4**), 970572 (**6**), 970573 (**1**) und CCDC 970574 (**5**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [12] H. Okamoto, T. B. Massalski, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1985**, *6*, 46–57.
- [13] D. Miura, J. Tsuji, K. Takahashi, H. Wariishi, K. Saito, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 5887–5891.
- [14] a) H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843–7851; b) H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8278–8289; c) M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575–5582.
- [15] B. Buchin, T. Steinke, C. Gemel, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2756–2762.
- [16] Z. Zhang, C. Zhang, Y. Gao, J. Frenzel, J. Sun, G. Eggeler, *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*, 8292–8300.
- [17] M. M. Biener, J. Biener, R. Schalek, C. M. Friend, *Surf. Sci.* **2005**, *594*, 221–230.
- [18] a) F. Weibke, E. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *240*, 289–299; b) U. Anandhi, P. R. Sharp, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6254–6257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6128–6131.
- [19] T. Bollermann, T. Cadenbach, C. Gemel, K. Freitag, M. Molon, V. Gwildies, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5808–5814.
- [20] a) P. Pyykkö, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4336–4340; b) P. Pyykkö, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 273–274.
- [21] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–970.
- [22] a) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–765; b) M. Lein, G. Frenking, *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years* (Hrsg.: C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria), Elsevier, Amsterdam, **2005**, S. 367–411; c) G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238–239, 55–91; d) M. Lein, A. Szabó, A. Kovács, G. Frenking, *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 365–381.
- [23] A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6449–6461.
- [24] Ein vollständiger Bericht der Bindungsanalyse von **1**–**6** soll in einer anderen Veröffentlichung publiziert werden.
- [25] H. Häkkinen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1847–1859.
- [26] B. S. Gutrath, I. B. Oppel, O. Presly, I. Beljakov, V. Meded, W. Wenzel, U. Simon, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3614–3617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3529–3532.