

Ein ungewöhnlicher ambivalenter Zinn(II)-oxo-Cluster

Mark Niemeyer*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Reaktion eingegangen am 10. Juli 2003.

Inhaltsübersicht. Die Umsetzung des Kupferaryls CuDmp (Dmp = 2,6-Mes₂C₆H₃; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) mit dem Stannandiyl Sn{1,2-(*t*BuCH₂N)₂C₆H₄} führt nach langsamer Hydrolyse in Gegenwart von Lithium-*tert*-butanolat mit geringer Ausbeute zu dem Zinn(II)-oxo-Cluster {(Et₂O)(LiO*t*Bu)(SnO)(CuDmp)}₂ (5). Die

Festkörperstruktur der farblosen Verbindung zeigt ein zentrales Li₂Sn₂O₂(O*t*Bu)₂-Fragment mit Heterocubanstruktur. Zusätzlich werden die Li-Akzeptor- und O(Sn)-Donoratome zur Koordination von je einem Molekül Diethylether und Kupferaryl CuDmp benutzt.

An Unusual Ambivalent Tin(II)-oxo Cluster

Abstract. The reaction of the copper aryl CuDmp (Dmp = 2,6-Mes₂C₆H₃; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) with the stannandiyl Sn{1,2-(*t*BuCH₂N)₂C₆H₄} followed by hydrolysis affords in the presence of lithium-*tert*-butoxide the tin(II)-oxo cluster {(Et₂O)(LiO*t*Bu)(SnO)(CuDmp)}₂ (5) in small yield. The solid state structure of the colorless compound shows a central Li₂Sn₂O₂(O*t*Bu)₂

fragment with heterocubane structure. In addition, the Li-acceptor and O(Sn)-donor atoms are used for the coordination of one molecule diethylether and copper aryl CuDmp, respectively.

Keywords: Copper aryls; DFT calculations; Heterocubane clusters; Tin

Einleitung

Durch Untersuchungen von Fässler, Grützmacher, Klinkhammer, Weidenbruch und anderen [1–3] ist bekannt, dass Stannan- und Plumbandiyle bereitwillig Ligandenaustauschreaktionen mit anderen Carben-analogen Verbindungen eingehen. So reagieren etwa die Dihypersilyle SnHyp₂ {Hyp = Si(SiMe₃)₃} und PbHyp₂ [4] quantitativ mit verschiedenen homoleptischen Diarylderivaten unter Bildung der heteroleptischen Verbindungen E(Ar)Hyp. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass sich dieses Reaktionsprinzip auch auf Umsetzungen mit koordinativ ungesättigten Kupfer(I)-organen ausdehnen lässt [5]. Als Produkt der Reaktion von SnHyp₂ oder PbHyp₂ mit dem sterisch anspruchsvollen Kupferaryl CuDmp (1) (Dmp = 2,6-Mes₂C₆H₃; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) [6] werden dabei neuartige Verbindungen, darunter das erste homoleptische, im Festkörper trimere Kupfer(I)-silyl CuHyp und eine molekulare Spezies mit Cu–Sn-Bindung, der Donor-Akzeptor-Komplex Ar(Hyp)Sn→CuHyp (2) des heteroleptischen Stannandiyls Ar(Hyp)Sn an Hypersilylkupfer CuHyp (3), erhalten (Schema 1, Gl. (1.1) und (1.2)).

Eine Umverteilung von Liganden wird auch bei der Reaktion von Mesitylkupfer mit Germanium-bis{bis(trimethylsilyl)amid} beobachtet (Schema 1, Gl. (1.3)). Das dabei

gebildete Kupfer-bis(trimethylsilyl)amid kristallisiert in Gegenwart von überschüssigem Kupferaryl als heteroleptischer Komplex der Zusammensetzung Cu₄{N(SiMe₃)₂}₂Mes₂ aus [7].

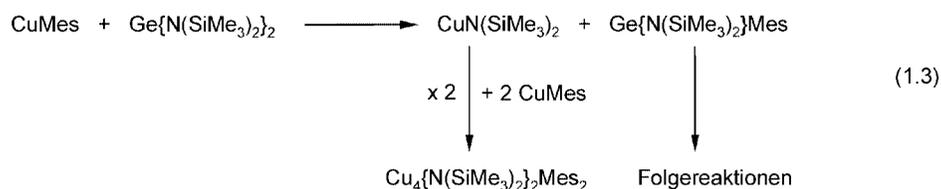
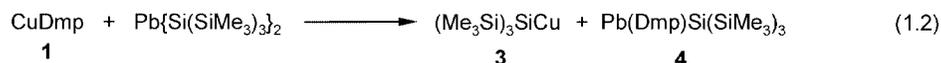
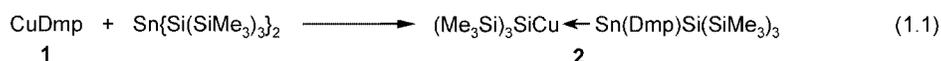
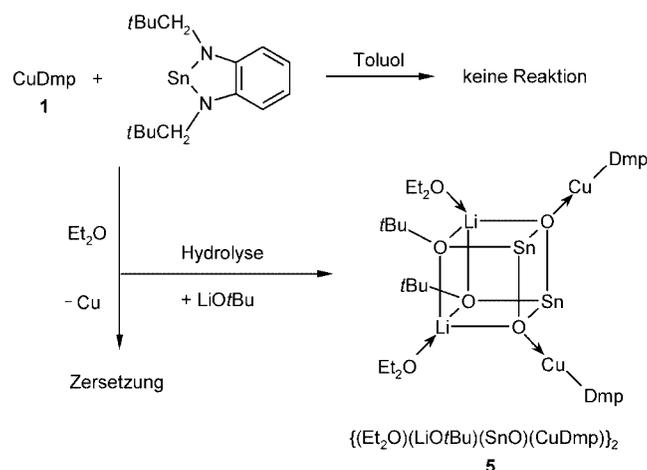
Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Festkörperstruktur

Die zuvor beschriebenen Ligandenaustauschreaktionen zwischen Kupferarylen und Tetrelendiolen verhindern die Isolierung der primär gebildeten Addukte RCu←ER'₂. Bei Verwendung geeigneter Carben-homologer Derivate, in denen beide Substituenten R' in ein Ringsystem eingebunden sind, sollte jedoch die Ligandenwanderung erschwert sein oder völlig ausbleiben [8]. Aus diesem Grund wurde die Reaktion von CuDmp mit dem zyklischen Stannandiyl Sn(NN) {(NN) = 1,2-(*t*BuCH₂N)₂C₆H₄} [9] untersucht.

Wie sich NMR-spektroskopisch zeigen lässt, reagieren beide Verbindungen in aromatischen Solventien nicht miteinander. In Diethylether erfolgt dagegen unter Ausscheidung von metallischem Kupfer eine langsame Umsetzung zu nicht eindeutig charakterisierbaren Zersetzungsprodukten. In geringer Ausbeute von weniger als 2 % gelang dabei die Isolierung eines ungewöhnlichen Nebenproduktes der Zusammensetzung {(Et₂O)(LiO*t*Bu)(SnO)(CuDmp)}₂ (5). Nach dem Ergebnis der Strukturanalyse (Abb. 1) an einem farblosen Einkristall handelt es sich dabei um einen dimeren Donor-Akzeptor-Komplex mit Zinn(II)-oxid als Lewis-Base und dem Kupferaryl CuDmp als Lewis-Säure, welcher durch solvatisiertes Lithium-*tert*-butanolat zusätzlich stabilisiert wird. Die Anwesenheit des Alkoholats lässt sich mit

* Priv.-Doz. Dr. M. Niemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart
Fax: (49) 711 685 4241
e-mail: niemeyer@iac.uni-stuttgart.de


Schema 1 Ligandenaustausch zwischen Kupfer(I)-arylen und Tetrelandiälen.

Schema 2 Darstellung des Zinn(II)-oxo-Clusters **5**.

der Verunreinigung des eingesetzten Kupferaryls, das hier nicht wie üblich durch Umkristallisation gereinigt wurde, erklären.

Im Festkörper liegen aus kondensierten Sn_2O_2 - und Li_2O_2 -Ringen aufgebaute Heterocuban-Einheiten vor, durch deren Mitten die kristallographisch vorgegebene zweizählige Drehachse verläuft. Bedingt durch die unterschiedlichen Atomradien weichen die Winkel an den Würfelflecken mit $80 \pm 2^\circ$ an den Zinnatomen, mit $98 \pm 3^\circ$ und $89 \pm 5^\circ$ an den beiden Sauerstoffatomen O1 und O4 bzw. mit $91 \pm 5^\circ$ an den Lithiumatomen vom Idealwert ab.

Die freien Akzeptor- und Donoratome Li, Li' bzw. O1, O1' des zentralen $\text{Li}_2\text{Sn}_2\text{O}_2(\text{OtBu})_2$ -Clusters werden zur Koordination von jeweils zwei Molekülen Diethylether und Kupferaryl CuDmp benutzt. Die Ether-artige Koordination des OSn_2Li -Fragments ist insofern bemerkenswert, als Kupfer(I)-Verbindungen nur eine sehr geringe Neigung zur Bindung von neutralen O-Donoren haben. Mit 184,8(2) pm ist der Abstand Cu–O1 trotz einer Koordinationszahl von vier am Sauerstoffatom sehr kurz. Er liegt am unteren Ende des

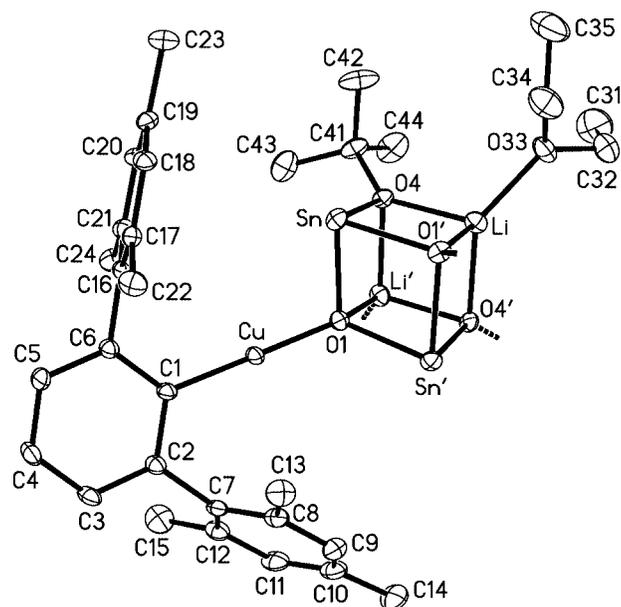


Abb. 1 Molekülstruktur des Zinn(II)-oxo-Clusters **5**. (Darstellung ohne Wasserstoffatome; die Auslenkungsellipsoide sind auf 30 % skaliert). Die Substituenten an den symmetrieäquivalenten Atomen Li', O1' und O4' [Symmetrieoperation ('): $-x, y, 0,5-z$] sind der besseren Übersicht halber nur angedeutet.

für anionisch gebundene O-Liganden typischen Bereichs. Ähnliche Bindungslängen um 185 pm werden beispielsweise im oktaeren Kupfer-*tert*-butanolat [10] beobachtet, während der Cu–O-Abstand zum komplexierten Tetrahydrofuran im Scorpionat $(\text{thf})\text{Cu}(\text{MesPy})$ {MesPy = Tris(3-mesitylpyrazol-1-yl)borat} [11] mit 200,4(7) pm deutlich länger ist.

Es gibt nur sehr wenige literaturbekannte Beispiele für strukturell charakterisierte Verbindungen mit molekularen Zinn(II)-oxid-Einheiten und dreifach koordinierten Zinnatomen. Bereits vor etwa zwanzig Jahren berichteten Veith und Mitarbeiter [12–14] über die Darstellung des Imido-

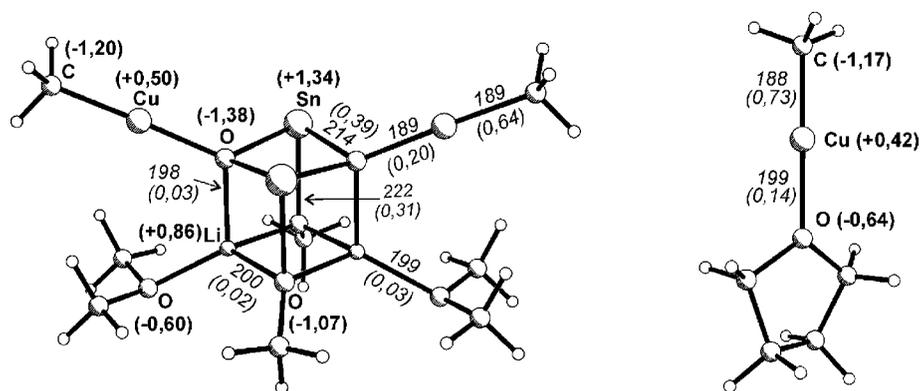


Abb. 2 DFT-optimierte Strukturen der Modellverbindungen a) $\{(Me_2O)Li(OMe)SnOCuMe\}_2$ (**5M**) (C_{2v} -Symmetrie) und b) $(thf)CuMe$ (**6M**) (C_1) mit ausgewählten Ergebnissen der NBO-Analyse. Angegeben sind Bindungslängen (kursiv), NPA-Ladungen (fett, in Klammern) und Wiberg-Bindungsordnungen (kursiv, in Klammern). Die Anteile [%] der natürlichen Atomorbitale (NAO) an den Sn-Atomen betragen: s 3,9; p 95,6; d 0,5 (Sn–O); s 3,2; p 96,6; d 0,2 (Sn–OtBu); s 89,1; p 10,9 (Freies Elektronenpaar). Anteile der NAO an den Cu-Atomen: s 85,6; p 0,5; d 13,9 {a} Cu–C; s 86,9; p 0,3; d 12,9 {b} Cu–C; Donor–Akzeptor-Wechselwirkungsenergien $E^{(2)}$ / kJ mol^{-1} , berechnet durch Störungsrechnung 2. Ordnung: Freies Elektronenpaar (O) $\rightarrow \sigma^*(Cu-C)$: 258 {a}, 163 {b}.

oxo-Clusters $Sn_4(NtBu)_3O$ und dessen Reaktion mit Trimethylaluminium. In Fortführung dieser Arbeiten gelang vor kurzem *Wright* et al. die Darstellung weiterer Addukte [15]. Die guten Donoreigenschaften des Clusters wurden zum einen von *Veith* mit der durch die Koordination reduzierten Abstoßung der freien Elektronenpaare und zum anderen von *Wright* mit der Erhöhung der negativen Ladungsdichte am Sauerstoffatom begründet.

DFT-Rechnungen

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse im Komplex **5** wurden vergleichende DFT-Rechnungen an den Modellsystemen $\{(Me_2O)Li(OMe)SnOCuMe\}_2$ (**5M**) und $(thf)CuMe$ (**6M**) durchgeführt. Die energieoptimierten Modellstrukturen sind zusammen mit ausgewählten Ergebnissen der durchgeführten NBO-Analysen in Abb. 2 dargestellt.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsparameter/pm, ° für den Cluster **5**:

| | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| Cu–O1 | 184,8(2) | Li–O1' | 197,6(7) |
| Cu–C1 | 188,4(4) | Li–O4' | 207,3(7) |
| Sn–O1 | 212,3(3) | Cu...Sn | 306,61(7) |
| Sn–O4 | 214,4(2) | Sn...Li | 301,3(7) |
| Sn–O1' | 210,0(3) | Sn...Li' | 309,2(6) |
| Li–O33 | 196,1(7) | Li...Li' | 272,8(13) |
| Li–O4 | 200,2(7) | Sn...Sn' | 325,45(7) |
| O1–Sn–O1' | 77,92(11) | O1–Cu–C1 | 178,23(14) |
| O1'–Sn–O4 | 82,18(9) | Cu–O1–Li' | 135,9(2) |
| O1–Sn–O4 | 81,21(9) | Cu–O1–Sn' | 119,53(13) |
| Li'–O1–Sn' | 95,2(2) | Cu–O1–Sn | 100,89(11) |
| Li'–O1–Sn | 97,9(2) | O33–Li–O1' | 117,1(3) |
| Sn'–O1–Sn | 100,82(11) | O33–Li–O4 | 117,6(3) |
| O1'–Li–O4 | 89,1(3) | O33–Li–O4' | 137,7(4) |
| O1'–Li–O4' | 86,6(3) | C41–O4–Li | 136,2(3) |
| O4–Li–O4' | 95,9(3) | C41–O4–Li' | 119,2(3) |
| Li–O4–Li' | 84,0(3) | C41–O4–Sn | 118,8(2) |
| Li–O4–Sn | 93,1(2) | Cu–C1–C2 | 118,8(3) |
| Li'–O4–Sn | 94,3(2) | Cu–C1–C6 | 123,8(3) |
| C2–C1–C6 | 117,4(3) | | |

Bedingt durch die Koordination an vier elektropositive Metallatome weist in der Modellverbindung **5M** die NPA-Ladung (Natürliche Populationsanalyse) an den Sauerstoffatomen der Sn_2O_2 -Einheit mit $-1,38$ den negativsten Wert auf. Vom Betrag her deutlich kleinere Werte werden für die Sauerstoffatome des *OtBu*-Liganden ($-1,07$) und des OMe_2 -Donors ($-0,60$) sowie für das O-Atom im Modellkomplex $(thf)CuMe$ ($-0,64$) berechnet. Wie sich der im NBO-Modul integrierten Störungsrechnung 2. Ordnung entnehmen läßt, führt die im Vergleich zu $O(thf)$ erhöhte negative Ladungsdichte an $O(LiSn_2)$ zu einer stärkeren Wechselwirkung mit dem σ^*Cu-C -Orbital. Damit verbunden ist eine Verkürzung des Cu–O-Abstands von 199 auf 189 pm und eine Erhöhung der Bindungsordnung von 0,14 auf 0,20. Für die guten Donoreigenschaften der Zinn(II)oxo-Cluster dürfte neben der Ladungsverteilung auch die aufgrund der längeren Sn–O-Abstände verringerte Pauli-Abstoßung zwischen Donor und Akzeptor von Bedeutung sein.

Erwartungsgemäß weisen die für die Bindungen zu den Sauerstoffatomen benutzten Orbitale am Zinnatom mit ungefähr 96 % einen hohen p -Anteil auf. Entsprechend hoch ist mit ca. 89 % der s -Anteil des freien Elektronenpaares. Nach dem Ergebnis der Störungsrechnung kann der Beitrag des "inerten" freien Elektronenpaares zu den endo- und exocyclischen Bindungen vernachlässigt werden.

Experimentelles

Alle Umsetzungen erfolgten mit Hilfe von Schlenk-Techniken unter Schutzgas (nachgereinigtes Argon) an einer Vakuumapparatur. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Natriumdraht oder $LiAlH_4$ getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Die Synthese der Ausgangsverbindungen $CuDmp$ [6] und $Sn\{1,2-(tBuCH_2N)_2C_6H_4\}$ [9] erfolgte entsprechend den angegebenen Literaturvorschriften.

Bildung von Bis(μ_3 -tert-butoxo-1 κ^2 O,3 κ O)-bis(diethylether-1 κ O)-bis(2,4,6,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl-3 κ C²·2')-bis(μ^4 -oxo-1 κ O,2 κ O,3 κ^2 O)dikupfer(I)-dilithiumdizinn(II) (5). Eine Lösung von Sn{1,2-(tBuCH₂N)₂C₆H₄} (0,31 g, 0,85 mmol) und CuDmp (0,32 g, 0,85 mmol), das durch eine geringe Menge an LiOtBu verunreinigt ist, wird bei 25 °C in 20 mL Toluol gerührt. Eine nach 6 h entnommene Probe zeigt im ¹H-NMR-Spektrum nur die Signale der Edukte. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der braungelbe Rückstand in Diethylether aufgenommen und die entstandene Lösung bei -25 °C gelagert. Nach einigen Tagen ist die Bildung eines rotbraunen Niederschlags aus fein verteiltem Cu, welcher sich teilweise auch als Metallspiegel abscheidet, zu beobachten. Daneben können einige wenige Kristalle der Titelverbindung isoliert werden.

Einkristallstrukturanalyse. Die Sammlung des Datensatzes erfolgte bei -100 °C mit dem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 unter Verwendung von MoK α -Strahlung. Die zu untersuchenden Kristalle wurden aus den Schutzgasgefäßen in mit hochviskosem Öl (Paratone N, Exxon) gefüllte Uhrgläser überführt. Ein geeignetes Exemplar wurde unter dem Mikroskop ausgewählt, im Öltröpfchen an der Spitze eines Glasfadens befestigt und sofort in den Kältegasstrom des Diffraktometers eingebracht [16]. Die Lösung des Phasenproblems gelang mit den im Programmsystem SHELXTL PC 5.03 [17] implementierten statistischen Methoden zur Phasenbestimmung. Bei der mit dem Programm SHELXL-97 [18] durchgeführten Verfeinerung der Strukturparameter, die auf F²-Werten basieren, wurden alle Messdaten mit $F_o^2 \geq -3\sigma(F_o^2)$ berücksichtigt. Ausgewählte Parameter zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tab. 2, wichtige Bindungsabstände und -winkel in Tab. 1 zusammengefasst. Die kristallographischen Daten der Strukturen wurden unter der Nummer CCDC-214325 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos unter www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html oder bei: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK

Tabelle 2 Ausgewählte kristallographischen Daten für Verbindung 5^{a)}

| | |
|---|--|
| Formel | C ₆₄ H ₈₈ Cu ₂ Li ₂ O ₆ Sn ₂ |
| Molare Masse/g cm ⁻³ | 1331,68 |
| Farbe, Habitus | farblos, Block |
| Kristallgröße/mm | 0,40 × 0,35 × 0,35 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | C2/c |
| a/pm | 2279,5(5) |
| b/pm | 1260,2(2) |
| c/pm | 2404,8(4) |
| β /° | 110,761(12) |
| V/10 ⁶ pm ³ | 6459(2) |
| Z | 4 |
| $d_{\text{ber.}}/\text{g cm}^{-3}$ | 1,369 |
| μ/cm^{-1} | 14,60 |
| Messbereich/° | 4 ≤ 2 θ ≤ 54 |
| gemessene Reflexe | 7210 |
| unabhängige Reflexe (R _{int}) | 7033 (0,030) |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N _o) | 5099 |
| Anzahl Parameter (N _p) | 396 |
| Restraints | 0 |
| R1 ($I > 2\sigma(I)$) ^{b)} | 0,041 |
| wR2 (alle Reflexe) ^{c)} | 0,103 |
| GOF ^{d)} | 0,929 |
| max. und min. Differenzelektronendichte / e 10 ⁻⁶ pm ⁻³ | 0,81/-1,08 |

^{a)} Alle Daten wurden bei -100 °C mit Mo K α -Strahlung gemessen. ^{b)} R1 = $\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma(|F_o|)$. ^{c)} wR2 = $\{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$. ^{d)} GOF = $\{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_o - N_p)\}$

(Fax: Int. +(1223)336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk) angefordert werden.

Quantenchemische Rechnungen. Alle DFT-Rechnungen an den Modellverbindungen $\{(Me_2O)Li(OMe)SnOCuMe\}_2$ (5M) und (thf)CuMe (6M) wurden mit dem Programmpaket Gaussian98 [19] unter Verwendung des Funktionals B3PW91 [20, 21] durchgeführt. Die Geometrieoptimierung mit dem GDIIIS-Algorithmus (Konvergenzkriterium TIGHT; ultrafeines Grid) erfolgte für 5M unter Vorgabe von C_{2v}-Symmetrie. Stationäre Punkte wurden durch Frequenzanalysen charakterisiert (6M: N_{imag} = 0; 5M: Sattelpunkt 2. Ordnung hinsichtlich der Rotation der Methylgruppen an den Cu-Atomen). Die Populationsanalysen erfolgten nach dem NAO/NBO-Verfahren (Natural Atomic Orbitals/Natural Bond Orbitals) von Reed und Weinhold [22] mit der im Gaussian-Programm implementierten Version [23]. Für die Atome Cu (Anzahl der Rumpfelektronen N = 10) [24] und Sn (N = 46) [25] fanden quasi-relativistische Pseudopotenziale vom Stuttgart/Köln-Typ mit dem zugehörigen optimierten Valenzbasissatz (8s7p6d)/[6s5p3d] (Cu [24]) Verwendung. Für Sn wurde der Basissatz (4s4p1d)/[2s2p1d] [25] um zusätzliche diffuse Funktionen (Exponenten s: 0,029079; p: 0,02199833) ergänzt. Der im Gaussian-Programm implementierte Standard-Basissatz 6-31G* wurde für C-, H-, Li- und O-Atome verwendet.

Literatur

- [1] T. Fässler, H. Grützmacher, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124.
- [2] M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4425.
- [3] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 579.
- [4] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1334.
- [5] J. Klett, K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2531.
- [6] M. Niemeyer, *Organometallics* **1998**, *17*, 4649.
- [7] M. Niemeyer, *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, m491.
- [8] M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1535.
- [9] H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1922.
- [10] M. Häkansson, C. Lopes, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 178.
- [11] J. L. Schneider, S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, V. G. Young Junior, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11408.
- [12] M. Veith, H. Lange, *Angew. Chem.* **1980**, *92* 408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 401.
- [13] M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 144.
- [14] M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1054.
- [15] C. Brown, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 487.
- [16] H. Hope, *Progr. Inorg. Chem.* **1995**, *41*, 1.
- [17] SHELXTL PC 5.03, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc.: Madison, WI, **1994**.
- [18] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Solution and Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [19] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson,

- P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Rev. A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev.* **1996**, *B54*, 16533.
- [22] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [23] *NBO* Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.
- [24] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuß, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
- [25] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.