

Cyclopentadienylkomplexe der Actinoide: Bindungsverhältnisse und Elektronenstruktur

Von Bruce E. Bursten* und Richard J. Strittmatter

Kurz nach der Entdeckung von Ferrocen zeigten *Reynolds* und *Wilkinson*, daß die Actinoide Organometallverbindungen mit Cyclopentadienylliganden (Cp) bilden können. Sie berichteten über $[\text{Cp}_3\text{UCl}]$, den ersten von vielen Organoactinoidkomplexen, die Cp - und substituierte Cp -Liganden enthalten. 1968 synthetisierten *Streitwieser* und *Müller-Westerhoff* Uranocen $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}]$, ein Molekül, dessen Existenzmöglichkeit schon fünf Jahre zuvor *R. D. Fischer* vorausgesagt hatte. Die Synthese von Uranocen, das in der Übergangsmetallchemie keine Analoga hat, belebte das Interesse an der Chemie der Organoactinoidverbindungen und an Vergleichen mit der Chemie der Organoübergangsmetallverbindungen. Seit dieser Zeit sind Cp - und substituierte Cp -Liganden wie Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*) die wichtigsten und flexibelsten Liganden der Organometallchemie der Actinoide geworden. Insbesondere in den letzten 15 Jahren wurden die Bindungsverhältnisse zwischen Cp -Liganden und Actinoiden häufig experimentell und auch theoretisch untersucht. Beim Vergleich der Bindungsverhältnisse zwischen Cp -Liganden und den f-Elementen sowie Cp -Liganden und den Übergangsmetallen zeigen sich ausgeprägte Parallelen wie auch bemerkenswerte Unterschiede.

1. Einleitung

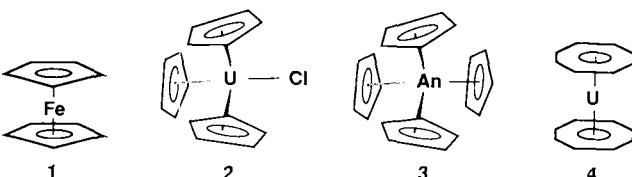
Seit 1952 die bemerkenswerte Struktur von Ferrocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ 1 aufgeklärt wurde^[1], spielt der Cyclopentadienylligand eine zentrale Rolle in der Organometallchemie. Fieberhafte Forschungsaktivitäten folgten der Synthese von 1, wobei Alkalimetallcyclopentadienide mit einer Vielzahl von Metallhalogeniden umgesetzt wurden, um neue Organometallverbindungen mit π -gebundenen Cp -Liganden herzustellen. Die Geburtsstunde der Organometallchemie der Actinoide schlug 1956, als *Reynolds* und *Wilkinson* über die Synthese von $[\text{Cp}_3\text{UCl}]$ 2 berichteten, das drei π -gebundene Cp -Liganden am Uran koordiniert hat^[2]. In den frühen sechziger Jahren synthetisierten *E. O. Fischer* und seine Mitarbeiter $[\text{Cp}_4\text{An}]$ -Komplexe 3 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$)^[3], Systeme mit vier π -gebundenen Cp -Liganden, für die es keine Analoga bei den Übergangsmetallkomplexen gibt.

Die chemischen Unterschiede zwischen den Organoactinoid- und den Organoübergangsmetallkomplexen wurde 1968 durch die Synthese von Uranocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}]$ 4

die mit dem Uranatom einen Sandwich-Komplex bilden^[6]. Danach wurden Actinocene von vielen anderen Actinoiden synthetisiert^[7] und spektroskopisch^[8] wie auch theoretisch^[9] untersucht. Die Elektronenstruktur von Uranocen ist noch immer Anlaß für intensive experimentelle und theoretische Studien; so wurden 1989 beispielsweise das Photoelektronenspektrum^[10] und ab-initio-Untersuchungen^[11] dieses Moleküls veröffentlicht. Die Synthese von Uranocen wird oft als der Beginn der modernen Organometallchemie der Actinoiden angesehen, und viele ausgezeichnete Übersichten und Monographien sind auf diesem Gebiet in den letzten Jahren erschienen^[12].

In den letzten zwei Jahrzehnten hatte die Organoactinoidchemie besondere Sternstunden: 1973 bei der Synthese der ersten isolierbaren Uran-Kohlenstoff- σ -Bindung^[13], 1978 bei der Entdeckung der leichten CO-Aktivierung durch Thorium- und Uranalkylverbindungen^[14], 1981 bei der Synthese der ersten Uran-Kohlenstoff-Mehrfachbindung^[15], 1985 bei der Synthese der ersten Verbindungen mit überbrückten^[16] und freien Metall-Metall-Bindungen^[17] unter Beteiligung eines Actinoids, 1986 bei der Synthese des ersten bei Raumtemperatur stabilen molekularen Carbonylactinoidkomplexes^[18] und der Synthese des ersten gemischten $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Cp}$ -Komplexes^[19] sowie 1989 bei der Herstellung des ersten homoleptischen Alkylurankomplexes^[20]. Mit Ausnahme der letztgenannten Verbindung haben all diese wichtigen Organoactinoidkomplexe Cp - oder substituierte Cp -Liganden.

In diesem Übersichtsartikel werden wir die Entwicklung von Bindungsmodellen für Cp -Actinoidkomplexe vorstellen, ein Thema, das erst im letzten Jahrzehnt gründlicher untersucht wurde. Wir werden uns insbesondere auf den Gebrauch der Molekülorbital(MO)-Theorie zur Untersuchung der Elektronenstruktur dieser Verbindungen konzentrieren. Wenn möglich, werden wir den Zusammenhang zwischen Ergebnissen der MO-Theorie und experimentellen Untersuchungen erörtern, insbesondere bei den Studien, die Photoelektronenspektroskopie (PES) einsetzen. Die PES wird am häufigsten experimentell zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in der Chemie der Organoactinoidkom-



durch *Streitwieser* und *Müller-Westerhoff*^[4] stark betont. Dieses wunderschöne Molekül, das keine Entsprechung bei den Elementen der Übergangsmetalle hat und dessen Existenzmöglichkeit bereits fünf Jahre zuvor von *R. D. Fischer*^[5] vorhergesagt wurde, besteht aus zwei planaren C_5H_5 -Ringen,

[*] Prof. B. E. Bursten, Dr. R. J. Strittmatter
Department of Chemistry
The Ohio State University
Columbus, OH 43210 (USA)

plexen verwendet^[21]. Wir beginnen mit einer kurzen historischen Diskussion der Schwierigkeiten, die das Vorhandensein von f-Orbitalen mit sich bringt. Der Inhalt des restlichen Artikels ist in gewissem Sinn willkürlich in einen Bereich unterteilt, der die Actinoid-Cp-Bindung untersucht, und einen Bereich, der die Bindung von Cp-Actinoidkomplexen zu anderen Liganden behandelt.

2. Die Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Elektronenstruktur von 5f-Elementen

Obwohl sich die Chemie der Organoactinoidkomplexe kurz nach der Geburt der modernen Organometallchemie der Übergangsmetalle entwickelte, weiß man sehr viel weniger über sie. Zum Beispiel ist es bei Organoübergangsmetallverbindungen möglich, über die 18-Elektronen-Regel a priori die Existenz und Stabilität vieler Verbindungen vorherzusagen. Solch eine Regel gibt es für Organoactinoidkomplexe nicht: Es wurden Verbindungen beschrieben, die formal nur neun Elektronen haben, wie $[\text{U}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[20], und solche mit so hohen Elektronenzahlen wie 28 in $[\text{Cp}_3\text{Np} \cdot 3\text{thf}]$ ^[22]. Die Gründe für das - im Vergleich zu Übergangsmetallverbindungen - verhältnismäßig geringe Wissen über die Bindung in Organoactinoidkomplexen sind vielfältig: 1) im Vergleich zu Übergangsmetallkomplexen mangelt es in der Organoactinoidchemie an experimentellen Ergebnissen. Die hohe Radioaktivität und der rasche Zerfall der meisten Actinoiden schließen systematische Studien aus, in denen nur das Zentralatom der Komplexe verändert wird. Thorium und Uran sind die einzigen Actinoide, die im Labor verhältnismäßig einfach zu untersuchen sind. 2) Die Atomgröße der Actinoide führt zu stark unterschiedlichen und unvorhersehbaren Koordinationszahlen. 3) Die Zahl der Elektronen in Organoactinoidkomplexen ist so groß, daß präzise quantenmechanische Rechenverfahren außergewöhnlich Rechenzeit-intensiv werden. 4) Relativistische Effekte sind bei den Actinoiden sehr wichtig. Obwohl viele Untersuchungen die Bedeutung relativistischer Effekte bei den schweren Atomen behandeln^[23], bleiben diese Phänomene für viele Chemiker

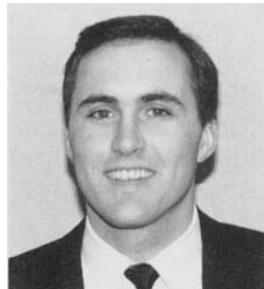
undurchschaubar, wodurch so manche Ergebnisse, die bei der Betrachtung der Elektronenstruktur der Actinoide erhalten werden, nicht richtig verstanden wurden. 5) Die Actinoidmetalle haben f-Orbitale in der Valenzschale, die vielen Chemikern Unbehagen bereiten^[24]. Darüber hinaus können die Computerprogramme vieler quantenchemischer Methoden keine f-Valenzorbitale verarbeiten.

Sogar vor dem Entstehen der Chemie der Organoactinoidverbindungen war, und wird weiter bleiben, das Ausmaß der Bedeutung der 5f-Valenzorbitale für die Beschreibung der Bindung und Elektronenstruktur in Actinoidverbindungen ein Anlaß für weitgehende Diskussionen zwischen theoretisch und experimentell arbeitenden Chemikern. In einem der ersten Publikationen über f-Orbitale wies *Van Vleck* darauf hin, daß sie zur Beschreibung der Bindung in Komplexen mit hoher Koordinationszahl (wie sie gewöhnlich in Organoactinoidverbindungen gefunden wird) unabdingbar sind^[25]. *Eisenstein* benutzte einen gruppentheoretischen Ansatz, um die Beteiligung der 5f-Orbitale an der kovalenten Bindung in $[\text{UO}_2]^{2+}$, $[\text{UCl}_6]$ und $[\text{UCl}_4]$ zu beweisen^[26]. *Kettle* und Mitarbeiter lieferten stereochemische Argumente für die Bindungsbeteiligung der f-Orbitale^[27], schlossen aber später aufgrund der geringen Größe und ungünstigen Orbitalenergie der f-Orbitale, daß die Bindungen, an denen f-Orbitale beteiligt sind, relativ schwach sein müssen^[28].

Den ersten chemischen Hinweis, daß 5f-Orbitale an Bindungen beteiligt sind, lieferten *Glueckauf* und *McKay* 1950 in Verbindung mit ihrer Arbeit über Uranyl nitrate^[29]. Ihre Schlußfolgerungen wurden weniger als fünf Monate später von *Katzin* in Frage gestellt^[30], und damit begann die noch immer andauernde Kontroverse über die Bindungsverhältnisse im Uranyl-Ion^[31]. Weitere Arbeiten über Uranyl- und Uranyl-ähnliche Ionen in den fünfziger Jahren beschäftigten sich ebenfalls mit der Frage einer Beteiligung von f-Orbitalen an der Bindung^[32]. *Coulson* und *Lester* begutachteten diese frühen Arbeiten und folgerten, daß der Beitrag der f-Orbitale am kovalenten Charakter einer Bindung beträchtlich ist, deuten aber an, daß der Anteil der 6f-Orbitale wichtiger als derjenige der 5f-Orbitale sei^[33]. Die Unterschiede im Komplexierungsverhalten der Actinoid- und Lanthanoidhalogene-



Bruce E. Bursten wurde 1954 in Chicago geboren. Er erhielt 1974 von der University of Chicago mit Auszeichnung seinen Bachelor of Science in Chemie und promovierte 1978 bei R. F. Fenske an der University of Wisconsin. Nach zwei Jahren als Post-Doc bei F. A. Cotton an der Texas A & M University wurde er Assistant Professor an der Ohio State University, wo er heute Professor für Chemie ist. Er war Stipendiat der Alfred P. Sloan Foundation sowie Camille und Henry Dreyfus Foundation Teacher-Scholar und erhielt sowohl den Distinguished Teaching Award als auch den Distinguished Scholar Award seiner Universität. Seine Forschungsinteressen umfassen die Elektronenstruktur von Übergangsmetall- und Actinoidkomplexen, metallorganische Photochemie, Metall-Metall-Bindungen und angewandte Quantenchemie.



Richard J. Strittmatter wurde 1963 in Washington, DC, geboren. Er erhielt seinen Bachelor of Science von der Wake Forest University (1985) und promovierte in Anorganischer Chemie bei Bruce E. Bursten an der Ohio State University (1990) über theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Bindung und Elektronenstruktur von Organoactinoid- und ähnlichen Übergangsmetallverbindungen. Dabei arbeitete er auch sechs Monate am Los Alamos National Laboratory unter Dr. A. P. Sattelberger. Jetzt ist er als Senior Chemist bei der Nalco Chemical Company in Naperville, IL, im Advanced Recycling Technologies Department in der Abteilung für Wasser- und Abfallbehandlung beschäftigt.

nide veranlaßten Seaborg und Mitarbeiter dazu, bei der Hybridisierung die 5f-, 6d- und 7s-Orbitale zu berücksichtigen, um die größere Tendenz der Actinoide, kovalente Komplex-Ionen zu bilden, erklären zu können^[34].

Die Frage nach einer Beteiligung der f-Orbitale an der Chemie der Organoactinoidkomplexe stand auch hier im Vordergrund. Moffitt veröffentlichte im Bericht über die Synthese von **2**^[33] auch eine qualitative Diskussion der Orbitalwechselwirkungen in $[\text{Cp}_3\text{U}]^+$. Ein früher Übersichtsartikel über die Bindungsverhältnisse in den Organometallverbindungen der f-Elemente schlußfolgerte, daß die Eigenschaften dieser Substanzen chemisch wie auch physikalisch eine Übergangsstufe zwischen den kovalenten Organoübergangsmetallkomplexen und den ionischen Carbonsäuresalzen der Alkalimetalle bilden^[36]. Darüberhinaus fanden die Autoren Hinweise für eine beträchtliche Beteiligung der f-Orbitale an der Bindung in den frühen An^{IV}-Komplexen. Spätere empirische Studien zu den Bindungsverhältnissen konzentrierten sich auf Tendenzen in der Molekülgeometrie und auf sterische Faktoren. Eine solche Untersuchung, die sich auf die damals geringe Anzahl von verfügbaren Strukturen stützte, kam zu dem Ergebnis, daß die Bindung in Organoactinoidverbindungen in erster Linie ionisch ist^[37]. Ein kalottenartiges Packungsmodell auf der Grundlage sterischer Faktoren wurde entwickelt und zur Erklärung der Molekülstrukturen, Reaktionswege, Umlagerungen der Liganden und Disproportionierungsreaktionen benutzt^[38]. Eine vor kurzem publizierte Untersuchung definierte eine „sterische Koordinationszahl“, die Vergleiche von Molekülgeometrien und Vorhersagen von Bindungslängen ermöglicht^[39]; eine andere Publikation verwendet die statistische Analyse von Strukturdaten, um einen Beweis für das Vorhandensein von Kovalenz in Cp-Komplexen der Alkalimetalle und der f-Elemente zu suchen^[40]. So ist die Debatte über die Kovalenz von Metall-Ligand-Wechselwirkungen in Organoactinoidkomplexen noch immer ein ungelöstes Problem^[41].

3. Die Bindungsverhältnisse zwischen Cyclopentadienylliganden und Actinoiden

Da der Cp-Ligand so häufig in der Chemie der Organoübergangsmetallverbindungen verwendet wird, lassen sich Cyclopentadienyllkomplexe der Actinoide besser mit entsprechenden Übergangsmetallkomplexen vergleichen als mit Actinocenen. Deshalb werden in diesem Abschnitt hauptsächlich die Parallelen und Unterschiede in den Bindungsverhältnissen zwischen Cp-Liganden und Actinoiden oder Übergangsmetallen behandelt. Tatsumi und Hoffmann benutzten die quasirelativistische Extended-Hückel(EH)-MO-Theorie^[42], um die Wechselwirkung eines Cp⁻-Liganden mit den Ionen U⁶⁺ (5f⁰) und Fe²⁺ (3d⁶) zu vergleichen^[43]. Sie fanden eine verschwindend geringe U-Cp-Überlappungspopulation für $[\text{CpU}]^{5+}$ gegenüber einer beträchtlichen für $[\text{CpFe}]^+$, ein Hinweis darauf, daß die Wechselwirkung zwischen Cp und U^{VI} hauptsächlich ionisch ist. Dies ist in Einklang mit der geringen Anzahl an Organoactinoidkomplexen, die neutrale π-Donor-Liganden koordinieren. Wahrscheinlich wird aber der kovalente Bindungscharakter für niedrigere Oxidationsstufen von Uran wichtiger. In den meisten bisher bekannten Cp-Actinoidkomplexen haben die

Metalle die formalen Oxidationsstufen + III und + IV, und wir werden unser Hauptaugenmerk in der folgenden Diskussion auf solche Verbindungen richten.

3.1. Tetrakis(cyclopentadienyl)-Komplexe

[Cp₄An]-Verbindungen **3** wurden für An = Th^[3b], Pa^[44], U^[3a] und Np^[45] hergestellt. Die Struktur von [Cp₄U] im Kristall zeigt, daß das Uranatom pseudotetraedrisch umgeben ist, wobei alle vier Cp-Liganden η⁵-gebunden sind^[46]. Aus der isotopen ¹H-NMR-Verschiebung von [Cp₄U] wurde auf eine totale Spindelokalisierung von 24 % über alle vier Cp-Liganden geschlossen^[47], ein Ergebnis, das unvereinbar mit dem relativ großen U-C-Abstand und der generell kontrahierten Radialverteilung der 5f-Orbitale zu sein scheint. Obwohl einige Gesichtspunkte dieser Arbeit in Frage gestellt wurden^[48], bestätigt die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung zwischen 165 und 428 K die ursprünglichen Hinweise auf einen bemerkenswert hohen indirekten Elektronenspin-Transfer^[49].

Das ²³⁷Np-Mößbauer-Spektrum von [Cp₄Np] zeigt eine Isomerieverziehung von δ = + 0.72 cm s⁻¹^[22], die sich bemerkenswert von ionischen Np^{IV}-Verbindungen unterscheidet. Ein beträchtlicher Anteil der Elektronen der Cp-Liganden ist in den Metallorbitalen von [Cp₄Np] lokalisiert, jedoch kein so großer Anteil wie in [(η⁸-C₈H₈)₂Np]. Diese spektroskopischen Hinweise auf kovalente Bindungsanteile in [Cp₄Np] sind mit den chemischen Hinweisen bei [Cp₃UCI] in Einklang: [Cp₃UCI] reagiert nicht mit FeCl₂ unter Bildung von Ferrocen^[21].

Viele theoretische Untersuchungen zur Elektronenstruktur von [Cp₄An]-Verbindungen wurden durchgeführt. Beim Versuch, die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von [Cp₄U] zu interpretieren, wurden Rechnungen am tetraedrischen Modellsystem [(η⁶-C₆H₆)₄An] durchgeführt^[50]. Drei unterschiedliche semiempirische Ansätze wurden benutzt, die alle zum grundsätzlich gleichen Ergebnis führten und die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität erfolgreich simulieren konnten. In einer ähnlichen Untersuchung wurden die Banden des Raumtemperatur-Absorptionsspektrums von [Cp₄U] zugeordnet, wobei eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten erreicht wurde^[51].

Quasirelativistische EH- und Xα-SW-MO-Rechnungen für [Cp₄Th] und [Cp₄U] wurden beschrieben^[52]. Sowohl in den Ergebnissen der EH- wie auch der Xα-SW-Rechnungen sind die berechneten MOs energetisch so gruppiert, daß sie gut durch die tetraedrische Symmetrie beschrieben werden können (Abb. 1). Abgesehen von einem sehr geringen An-7s-Koeffizienten der Wellenfunktion zeigen die Xα-SW-Rechnungen keine größere Elektronendichte vom Metall in den Cp-π₁-Orbitalen. Die Cp-π₂-Orbitale geben beträchtlich Elektronendichte an die An-5f- und -6d-Orbitale ab; die Elektronenübertragung vom Liganden in die Metall-6d-Orbitale ist vergleichbar oder sogar noch größer als die in die Metall-5f-Orbitale. Es wurde weiter gezeigt, daß die Elektronenübertragung in die 6d-Orbitale eine stärker stabilisierende Wechselwirkung liefert als bei der Elektronenabgabe in die 5f-Orbitale^[53]. Bei tetraedrischer Symmetrie ergab sich als energetische Reihenfolge dieser am Cp-π₂-lokalierten Orbitale $t_1 > t_2 > e$. Die HOMOs des Urankomplexes

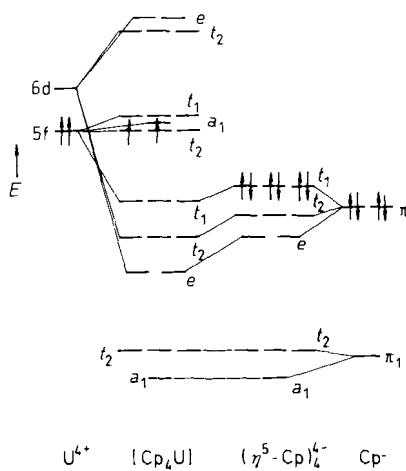


Abb. 1. Qualitatives MO-Schema für $[Cp_4U]$ bei pseudotetraedrischer Symmetrie.

sind im Prinzip reine 5f-Atomorbitale, in denen sich die beiden ungepaarten am Metall lokalisierten Elektronen befinden. Generell zeigen die EH-Rechnungen viel weniger Metall-5f- und -6d-Anteile in den bindenden Orbitalen zwischen Metall und Ligand als die Xα-SW-Rechnungen.

Vor diesen Berechnungen wurden die Valenz-PE-Spektren von $[Cp_4Th]$ und $[Cp_4U]$ beschrieben^[54]. Vier Ionisationsbanden von $[Cp_4U]$ sind im Ionisationsenergie(IE)-Bereich von 6–10 eV sichtbar (Abb. 2). Hier, wie auch bei Uranocen^[10], kann die erste Ionisationsbande leicht der Ionisation der U-lokalisierten 5f-Elektronen zugeordnet werden.

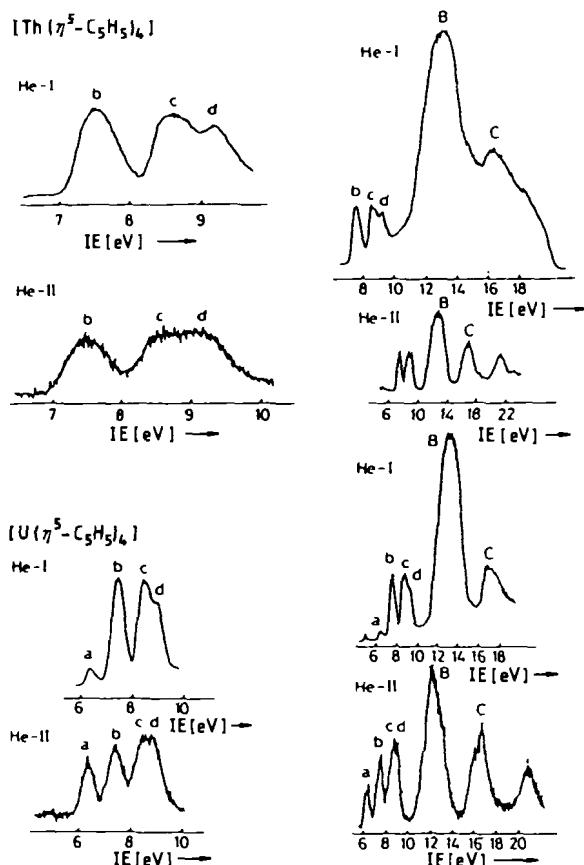


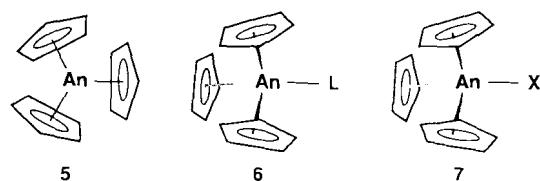
Abb. 2. He(I)- und He(II)-Photoelektronenspektren von $[Cp_4Th]$ und $[Cp_4U]$ [54].

Die anderen drei Ionisationsbanden stammen von den am Liganden lokalisierten π_2 -MOs. Aufgrund der relativen Intensitäten der Banden bei He(I)- und auch He(II)-Ionisationsquellen wurden die $Cp-\pi_2$ -Ionisationsenergien in der Reihenfolge $t_1 < e < t_2$ zugeordnet. In Verbindung mit den oben genannten EH- und Xα-SW-Rechnungen wurden auch die He(I)- und He(II)-PE-Spektren der Methyl-substituierten Cyclopentadienylkomplexe $[Cp'_4Th]$ und $[Cp'_4U]$ ($Cp' = \eta^5-C_5H_4CH_3$) gemessen^[52]. Eine befriedigende Übereinstimmung ergab sich zwischen den berechneten Xα-SW-IEs im Übergangszustand und den experimentell beobachteten, wenn auch die berechneten Werte immer um etwa 0.3 eV zu tief liegen. Die Rechnungen sprechen für die Zuordnung $t_1 < t_2 < e$ für die $Cp-\pi_2$ -Ionisationen, die im Widerspruch zur früheren Zuordnung durch Green und Mitarbeiter stehen^[54]. Die Autoren stellten daher die Annahme in Frage, daß die Zunahme des Wirkungsquerschnitts in den He(II)-PE-Spektren für die 5f-Orbitale größer als für die 6d-Orbitale ist^[52].

Da nur 5f-Elemente vier η^5 -gebundene Cp-Liganden koordinieren können, wurde die Vorliebe der Actinoide für η^5 - gegenüber η^1 -gebundenen Cp-Liganden untersucht. Tatsumi und Nakamura benützten EH-Rechnungen für einen Vergleich von $[(\eta^5-Cp)_4U]$ mit $[(\eta^5-Cp)_3(\eta^1-Cp)U]$, wobei letzterer den bekannten Komplexen des Typs $[Cp_3UR]$ (R = Alkyl) ähnelt. Sie konnten zeigen, daß $[(\eta^5-Cp)_4U]$ in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden stabiler als $[(\eta^5-Cp)_3(\eta^1-Cp)U]$ ist^[55]. Ähnliche Rechnungen für die Allylderivate $[Cp_3U(\eta^3\text{-allyl})]$ und $[Cp_3U(\eta^1\text{-allyl})]$ sagen dagegen – ebenfalls in Übereinstimmung mit experimentellen Daten – eine höhere Stabilität für den η^1 -koordinierten Allylkomplex voraus. Die Bevorzugung einer monohapto- gegenüber einer polyhapto-Koordination ist wohl durch mehrere genau aufeinander abgestimmte Faktoren festgelegt, darunter auch die Tatsache, daß ein η^1 -Allylligand ein stärkerer σ -Donor als η^1 -Cp ist.

3.2. Tris(cyclopentadienyl)-Komplexe

Sicherlich sind die Komplexe mit drei η^5 -Cp-Liganden in der Koordinationsphäre die am häufigsten gebildeten Organooactinoidkomplexe. Bei Actinoiden in der Oxidationsstufe + III sind die „basenfreien“ $[Cp_3An]$ -Komplexe **5**, aber auch diejenigen mit einer zusätzlich gebundenen Lewis-Base $[Cp_3AnL]$ **6**, allgemein bekannt. Die tetravalenten Actinoide bilden häufig Komplexe des Typs $[Cp_3AnX]$ **7**, wobei X ein



formal anionischer Ligand wie Halogenid oder Alkyl ist. In diesem Abschnitt werden wir vor allem die Bindung der drei Cp-Liganden zum Actinoidzentralmetall behandeln; zur Diskussion der An-L- und An-X- σ -Bindungen siehe Abschnitt 4.

Die Verbindungen **5** sind für die Actinoide von Th bis Cf bekannt, wobei die Cm- und Cf-Komplexe die einzigen gut charakterisierten Organometallverbindungen dieser Elemente sind. Zwei dieser Verbindungen wurden strukturell charakterisiert: sowohl $[\text{Cp}_3^*\text{Th}]^{[56]}$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3$) als auch $[\text{Cp}_3^*\text{U}]^{[57]}$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$) haben bezüglich der Vektoren vom Metall zum Flächenmittelpunkt des Cp-Liganden planare pseudo- D_{3h} -symmetrische Strukturen. Verbindungen des Typs **6** und **7** sind pseudotetraedrische Moleküle, wobei die Flächenmittelpunkte der Cp-Ringe drei Ecken eines Tetraeders besetzen^[58–60]. Diese Moleküle haben exakt oder annähernd C_{3v} -Symmetrie.

Ordnet man drei Cp-Liganden unter dreizähliger Symmetrie um ein Metallzentrum an, so erzwingt man interessante Symmetrieeinschränkungen für die Metall-Ligand-Wechselwirkungen. Diese Problematik wurde zuerst von *Moffitt* erkannt, der qualitativ die Orbitalwechselwirkungen in $[\text{Cp}_3\text{U}]^+$ als Teil seines Artikels über die Synthese von $[\text{Cp}_3\text{UCl}]$ diskutierte^[35]. Bei C_{3v} -Symmetrie bilden die π_2 -Orbitale der Cp-Liganden die Basis für $(a_1 + a_2 + 2e)$ -Repräsentationen. Die symmetrieerlaubten Metall-Ligand-Orbitalwechselwirkungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Metallorbital-Wechselwirkungen mit Cp_3^- bei C_{3v} -Symmetrie.

Cp_3^- -Orbital	Metall	f-Orbitale
	s-, p-, d-Orbitale	
a_1	s p_z ($p\sigma$) d_{z^2} ($d\sigma$)	f_{z^2} ($f\sigma$) $f_{x(z^2-3y^2)}$ ($f\phi$)
e	p_x, p_y ($p\pi$) d_{xz}, d_{yz} ($d\pi$) $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ ($d\delta$)	f_{xx^2}, f_{yz^2} ($f\pi$) $f_{xyz}, f_{z(x^2-y^2)}$ ($f\delta$)
a_2	–	$f_{y(3x^2-y^2)}$ ($f\phi$)

Es ist insbesondere hervorzuheben, daß das am Ligand lokalisierte a_2 -Orbital nicht mit den s-, p- oder d-Orbitalen am Metallzentrum wechselwirken kann, aber mit einem der f-Orbitale. Diese Beobachtung wurde zur Erklärung herangezogen, weshalb der scheinbar 20-Elektronen-Übergangsmetallkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})_3(\eta^1\text{-Cp})\text{Zr}]$ in Wirklichkeit ein 18-Elektronen-Komplex ist, der damit der 18-Elektronen-Regel folgt^[61]. Die erlaubte Wechselwirkung des am Ligand lokalisierten a_2 -Orbitals mit einem f-Orbital wurde als Grund dafür angegeben, daß eine Fülle von Komplexen des Typs $[\text{Cp}_3\text{An}]$ existiert, während Übergangsmetallkomplexe des Typs $[\text{Cp}_3\text{M}]$ selten sind^[62].

Quantitative MO-Rechnungen an $[\text{Cp}_3\text{An}]$ -Komplexen bestätigen *Moffitts* Symmetrieanalyse. EH-Rechnungen zu $[\text{Cp}_3\text{U}]^+$ zeigen, daß das 5f-Orbital von Uran einen Beitrag von 8 % zum am Liganden lokalisierten a_2 -Orbital^[55] liefert. Quasirelativistische Xα-SW-Rechnungen an $[\text{Cp}_3\text{U}]$ finden einen U-5f-Koeffizienten von 29 %^[62]. Die Xα-SW-Rechnungen wurden auch dazu verwendet, die Elektronenabgabe aus den anderen π_2 -Orbitalen des Cp_3 -Ligandenfragments zum U^{3+} -Zentralatom zu analysieren. Die e-Orbitale des Liganden, die Elektronendichte in die 5f-, 6d- oder 7p-Orbitale von Uran abgeben können, wechselwirken wie auch in den $[\text{Cp}_4\text{An}]$ -Komplexen bevorzugt mit den 6d-Orbitalen. Daher wird nur das 5f-Orbital mit a_2 -Symmetrie signifikant durch das Ligandenfeld beeinflußt. Das a_1 -Orbital des Li-

ganden, das räumlich weniger günstig für eine Wechselwirkung mit dem $6d_{z^2}$ -Orbital angeordnet ist, wechselwirkt schwächer mit dem U-Atom als die anderen Ligandenorbitale. Die gesamten Orbitalwechselwirkungen sind in Abbildung 3 dargestellt.

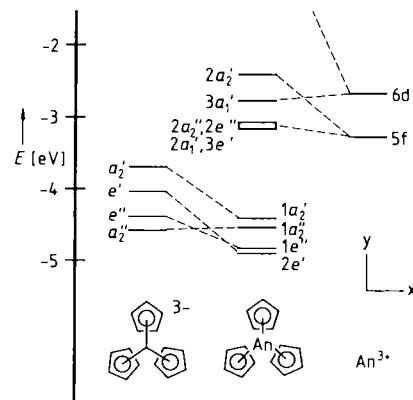


Abb. 3. MO-Schema für die Wechselwirkung von Cp_3^- und U^{3+} unter Bildung von $[\text{Cp}_3\text{U}]$ [69].

Vergleicht man die Molekülorbitale, die zur Bindung in $[\text{Cp}_3\text{U}]$ und $[\text{UCl}_3]$ verwendet werden, tritt in $[\text{Cp}_3\text{U}]$ eine charakteristisch größere Elektronenübertragung vom Liganden zum Metall auf^[62]. Ähnliche Schlußfolgerungen wurden beim Vergleich von $[\text{Cp}_4\text{U}]$ mit $[\text{UCl}_4]$ gezogen^[53]. Der stärkere Donorcharakter des Cp-Liganden wurde als Beweis für den größeren kovalenten Anteil der U-Cp-Bindung gegenüber der U-Cl-Bindung angesehen.

Für einen Temperaturbereich von 10–300 K wurden Elektronenspinresonanz(EPR)-Spektren von Pulverproben und Lösungen von $[\text{Cp}_3^*\text{Th}]$ gemessen^[63]. Mit einem vereinfachten Kristalfeldmodell wurden die Daten als $5f^06d^1$ -Elektronenkonfiguration für den Grundzustand der Th^{III} -Verbindung interpretiert. Diese Schlußfolgerung wurde von quasirelativistischen Xα-SW-Rechnungen für $[\text{Cp}_3\text{Th}]$ bestätigt^[64], die zeigen, daß eines der 6d-Orbitale energetisch günstiger als die Th-5f-Orbitale liegt. Die Autoren untersuchten auch eine Reihe von $[\text{Cp}_3\text{An}]$ -Verbindungen für $\text{An} = \text{Pa}$ bis Pu und erkannten, daß der 5f-Orbitalsatz in dieser Reihe energetisch abgesenkt wird, während die Energie des a_1 -Orbitals, das auf den 6d-Wellenfunktionen des Metalls basiert, leicht zunimmt. Dieses Ergebnis führte zur Vorhersage, daß $[\text{Cp}_3\text{Pa}]$ einen $5f^16d^1$ -Grundzustand haben sollte, die Transurane dagegen einen $5f^06d^0$ -Grundzustand. Aus Xα-SW-Rechnungen resultierte eine überaus kleine Energiedifferenz zwischen dem $5f^26d^1$ - und dem $5f^36d^0$ -Grundzustand bei $[\text{Cp}_3\text{U}]$, obwohl bei präziseren Rechnungsmethoden, die die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigen, im Grundzustand eine $5f^36d^0$ -Elektronenkonfiguration energetisch günstiger ist^[65].

Die Art der An^{III} -Cp-Bindung wurde spektroskopisch und chemisch untersucht. In einer frühen Arbeit erfolgte eine Abschätzung der nephelauxetischen Parameter von $[\text{Cp}_3\text{Am}]$ und $[\text{Cp}_3\text{Cm}]$ durch einen Vergleich ihrer Absorptions- und Emissionsspektren im sichtbaren Bereich mit denen der Metall-Ionen in Wasser^[66]. Obwohl die Werte größer sind als die der $[\text{Cp}_3\text{M}]$ -Verbindungen der Lanthanide, ist der kovalente Bindungsanteil von 2.8 % in $[\text{Cp}_3\text{Am}]$

und 2.5% in $[\text{Cp}_3\text{Cm}]$ gegenüber den wäßrigen An^{3+} -Ionen doch ein Anzeichen für einen starken ionischen Anteil an der Bindung. Die Mößbauer-Isomerieverschiebung von $[\text{Cp}_3\text{Np} \cdot 3\text{thf}]$ ist mit 3.64 cm s^{-1} derjenigen von $[\text{NpCl}_3]$ ($+3.54 \text{ cm s}^{-1}$) sehr ähnlich und deutet damit an, daß sich

dern sich in Abhängigkeit vom Cp-Liganden in der Reihe Indenyl < Cp' < Cp. Ein Vergleich der He(I)- und He(II)-Spektren zeigt einen viel größeren Beitrag der 5f-Orbitale zur Metall-Ring-Bindung bei den Uran- als bei den Thoriumverbindungen (Abb. 4). Dies weist auch darauf hin, daß für die

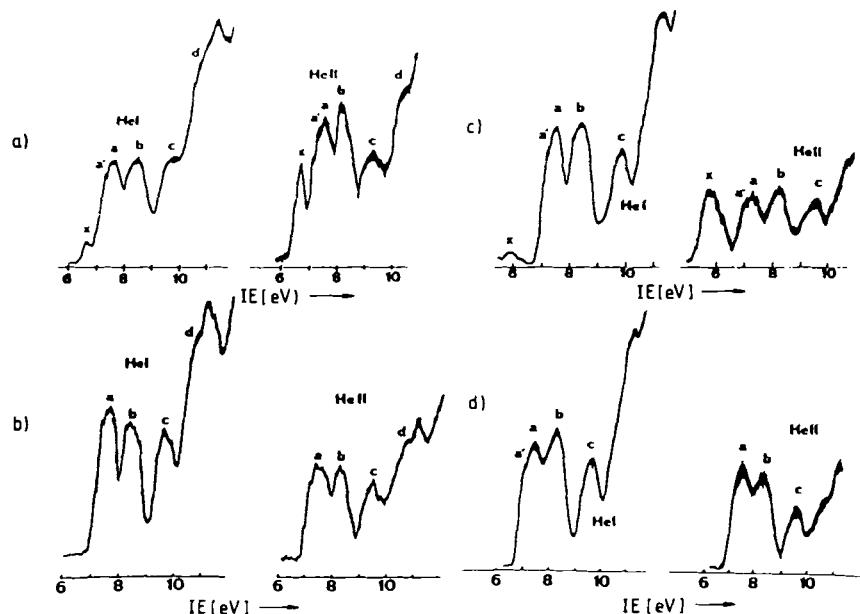
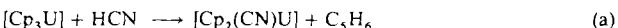


Abb. 4. Niederenergetischer Bereich der He(I)- und He(II)-Spektren von a) $[\text{U(indenyl)}_3\text{Cl}]$, b) $[\text{Th(indenyl)}_3\text{Cl}]$, c) $[\text{U(indenyl)}_3\text{CH}_3]$, d) $[\text{Th(indenyl)}_3\text{CH}_3]$ [70].

die Art der Bindung zum Cp- oder Cl-Ligand kaum unterscheidet^[22]. Die Protolyse der Metall-Cp-Bindung in $[\text{Cp}_3\text{U}]$ [Gl. (a)] wurde als chemischer Beweis für den vorwiegend ionischen Charakter der Ligand-Metall-Bindung angesehen^[67].



Erste Rechnungen zu den Bindungsverhältnissen in Transuran- $[\text{Cp}_3\text{An}]$ -Verbindungen vergleichen die $[\text{Cp}_3\text{An}]$ -Komplexe mit den entsprechenden $[\text{AnCl}_3]$ -Verbindungen^[68]. Von Th bis Cf sinkt die Energie der $[\text{AnCl}_3]$ -5f-Orbitale stark. Obwohl in der Reihe der $[\text{Cp}_3\text{An}]$ -Komplexe qualitativ dieselbe Tendenz zu beobachten ist, ist der Cp-Ligand doch ein viel besserer Donor als der Cl-Ligand und puffert demzufolge die Ladung am Metall ab, so daß die Energie der Metall-5f-Orbitale viel weniger absinkt^[69].

$[\text{Cp}_3\text{ThX}]$ und $[\text{Cp}_3\text{UX}]$, Verbindungen des Typs 7, sowie Th^{IV}- und U^{IV}-Verbindungen mit Cp'- und Indenylliganden, wurden gründlich PE-spektroskopisch untersucht^[54, 70–72]. Die Ionisationsbande bei niedrigster IE der U^{IV}-Komplexe (bei 6.5–7.0 eV) wird bei den analogen Th^{IV}-Verbindungen nicht detektiert und wurde daher den 5f²-Elektronen von U^{IV} zugeordnet. Diese Zuordnung wird durch He(II)-spektroskopische Untersuchungen bestätigt. Wie man aufgrund der Veränderung der Oxidationsstufe des Metalls erwarten kann, erscheint die erste Ionisationsbande im U^{III}-Komplex $[\text{Cp}_3\text{U} \cdot \text{thf}]$ bei einer niedrigeren Ionisationsenergie als in den U^{IV}-Komplexen^[54]. Für die Ionisationen aus dem Cp- π_2 -Orbitalen von $[\text{Cp}_3\text{ThX}]$ und $[\text{Cp}_3\text{UX}]$ wurden drei Bänder im PE-Spektrum detektiert. Die Ionisationsenergien än-

deren sich in Abhängigkeit vom Cp-Liganden in der Reihe Indenyl < Cp' < Cp. Ein Vergleich der He(I)- und He(II)-Spektren zeigt einen viel größeren Beitrag der 5f-Orbitale zur Metall-Ring-Bindung bei den Uran- als bei den Thoriumverbindungen (Abb. 4). Dies weist auch darauf hin, daß für die

5f-Orbitale in den Indenylverbindungen ein größerer kovalenter Bindungsanteil resultiert als in den unsubstituierten Cp-Verbindungen^[70]. Alle $[\text{Cp}_3\text{AnX}]$ -Verbindungen mit X = Cl zeigen eine Ionisationsbande, die energetisch etwas höher als die Cp- π_2 -Bande liegt und die einer Ionisation aus einem freien Elektronenpaar des Chloroliganden zugeordnet werden kann (Bande d in Abb. 4)^[71]. Die Zuordnung wird durch eine Verschiebung dieser Bande zu tieferer Energie bestätigt, wenn X = Br oder OCH₃ sowie durch ihr Fehlen, wenn X = BH₄ oder CH₃.

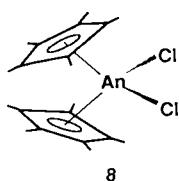
In Verbindung mit PES-Untersuchungen wurden nichtrelativistische DV-X α -Rechnungen für $[\text{Cp}_3\text{UX}]$ (X = F, Cl, Br) durchgeführt^[72]. Die oben genannten allgemeinen Zuordnungen stimmen ziemlich gut mit den Rechnungen überein. Für $[\text{Cp}_3\text{UCl}]$ wurden die Ionisationsenergien im angelegten Zustand berechnet. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist gut, auch die Korrelation zwischen den relativen Intensitäten der He(I)-Spektren und der Analyse der Orbitalpopulation. Der Beitrag der Uran-6d-Orbitale zu den bindenden Orbitalen zwischen Metall und Ligand scheint in den Rechnungen aufgrund des nichtrelativistischen Ansatzes zu niedrig eingeschätzt worden zu sein.

3.3. Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe

Von frühen Übergangsmetallen ist eine Vielzahl von Komplexen des Typs $[\text{Cp}_2\text{MX}_2]$ bekannt und ihre Chemie wurde ausführlich studiert. Die entsprechenden An^{IV}-Verbindungen Cp_2AnX_2 mit unsubstituierten Cyclopentadienylliganden sind relativ seltene Verbindungen, hauptsächlich wegen der hohen Affinität der Actinoide gegenüber Cp-Liganden. Daher führen Reaktionen von $[\text{AnCl}_4]$ mit Cyclopentadien-

nidsalzen im allgemeinen entweder zu $[Cp_3AnCl]$ oder $[Cp_4An]$ ^[2, 3]; es ist nicht möglich, diese Reaktionen auf der Stufe von $[Cp_2AnX_2]$ zu stoppen^[73]. Einige Komplexe des Typs $[Cp_2AnX_2]$ können dennoch isoliert werden, setzt man für X einen starken π -Donor oder einen zweizähnigen Chelatliganden ein^[74].

Sterisch anspruchsvolle Cyclopentadienylliganden, insbesondere Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*), wurden benutzt, um Bis(cyclopentadienyl)actinoid-Komplexe zu synthetisieren. Zum Beispiel führt die Reaktion von $[AnCl_4]$ mit $[Cp^*MgCl]$ durch Austausch zweier Cl- durch Cp^* -Liganden zur Bildung von $[Cp^*AnX_2]$ 8 (An = Th, U)^[75]. Die Komplexe vom Typ 8 entsprechen den Übergangsmetallkomplexen $[Cp_2MX_2]$ und $[Cp^*MX_2]$ mit einer pseudotetraedrischen Umgebung am zentralen Actinoid^[76, 77]. Da die Ligandenanordnung in 8 identisch mit derjenigen der gut charakterisierten Übergangsmetallkomplexe ist, wird ein direkter Vergleich erleichtert.



8

Die Valenz-PE-Spektren von $[Cp_2^*ThCl_2]$ und $[Cp_2^*UCl_2]$ und die der analogen Zr- und Hf-Komplexe^[54, 78] sind sehr ähnlich. Die erste Ionisationsbande des Urankomplexes entsteht durch die 5f-Elektronen dieses f²-Komplexes. Die Ionisationsbanden der $Cp\text{-}\pi_2$ -Orbitale sind bei tieferer Energie als die Banden, die durch die freien Elektronenpaare der Chloroliganden in $[Cp_2^*MCl_2]$ (M = Zr, Th, U) hervorgerufen werden. Diese Reihenfolge kehrt sich bei $[Cp_2WCl_2]$ um. Darüber hinaus sind die Banden der $Cp\text{-}\pi_2$ -Orbitale im wesentlichen isoenergetisch für die $[Cp_2^*MCl_2]$ -Komplexe. Dies deutet darauf hin, daß entweder die Metall-Ring-Bindung in den drei Verbindungen ähnlich ist oder die Metall-Ring-Wechselwirkungen von geringer Bedeutung für die relativen Energien der MOs der Cp-Ringe ist. Vergleiche dieser Verbindungen mit mehreren Cp-haltigen Organometallverbindungen zeigen, daß die Metall-Ring-Bindung in diesen Organoactinoidkomplexen viel stärker ionisch zu sein scheint als die Bindung in $[Cp_2^*MoCl_2]$ und $[Cp_2^*VCl_2]$, aber weniger ionisch als in Lanthanoidkomplexen $[(Cp_2GdCl)_2]$ und $[(Cp_2YCl)_2]$ ^[54].

Ein Vergleich der PE-Spektren von $[Cp_2^*AnMe_2]$ -Verbindungen mit denen der Dichlorokomplexe zeigt die größere Donorfähigkeit der beiden Methylliganden^[78]. Die 5f-Ionisationsbande von $[Cp_2^*UMe_2]$ liegt bei geringerer IE als die in $[Cp_2^*UCl_2]$, wenn auch die Energiedifferenz viel geringer ist, als man für ein ähnliches d²-System erwarten würde. Die $Cp\text{-}\pi_2$ -Banden, die ebenfalls bei tieferer IE als in den Chlorokomplexen liegen, sind in den Spektren der Actinoidkomplexe deutlich breiter als im Spektrum von $[Cp_2^*ZrMe_2]$, wahrscheinlich aufgrund der durch die 5f-Orbitale vergrößerten Metall-Ring-Wechselwirkung.

PE-spektroskopische Untersuchungen von $[Cp_2UX_2]$ -Verbindungen mit unsubstituierten Cp-Liganden und Chelat- oder π -Donor-X-Liganden wurden beschrieben^[79]. In all diesen Verbindungen wird die Ionisationsbande bei nied-

rigster Energie durch die 5f²-Elektronen des U^{IV}-Metallzentrums hervorgerufen, wobei die energetische Reihenfolge umgekehrt proportional zur Donorfähigkeit des Liganden X ist: S_2CNEt_2 (6.19 eV) < NEt_2 (6.24 eV) < $O_2CC(CH_3)$ (6.73 eV) < BH_4 (7.97 eV). Im Spektrum von $[Cp_2U(BH_4)_2]$, das bei tiefer Energie keine Ionisationsbanden für die BH_4^- -Liganden aufweist, haben die nächsten drei tiefsten Banden ein Verhältnis von 1:2:1 und sind der Ionisation aus den $Cp\text{-}\pi_2$ -Orbitalen zuzuordnen. Die Aufspaltung dieser Banden ist vergleichbar mit denjenigen anderer Komplexe des Typs $[Cp_2^*UX_2]$; wie erwartet, ist die Aufspaltung kleiner als die der $Cp\text{-}\pi_2$ -Banden in Verbindungen vom Typ $[Cp_3UX]$ oder $[Cp_4U]$. Die breite energetische Verteilung der π_2 -Ionisationsbanden und ihre unterschiedlichen He(I)/He(II)-Intensitätsverhältnisse weisen darauf hin, daß die Aufspaltung nicht allein auf der Abstoßung zwischen den Liganden beruht. Daraus wurde geschlossen, daß die π_2 -MOs des Cp-Liganden und die 5f- und 6d-Orbitale von Uran ziemlich stark wechselwirken. Der Pivalatokomplex $[Cp_2U\{O_2CC(CH_3)_3\}_2]$, der in Lösung dimer vorliegt^[74c], hat pseudo-octaedrische Geometrie und ist sterisch anspruchsvoller substituiert als andere $[Cp_2UX_2]$ -Verbindungen. Die größere Abstoßung innerhalb der Cp_2 -Einheit führt zu einer breiten, konturlosen Bande für die $Cp\text{-}\pi_2$ -Ionisationsbanden dieses Komplexes. Die Interpretation der Spektren der Komplexe mit NEt_2 - und S_2CNEt_2 -Liganden ist durch Überlappungen der Ionisationsbanden aus den freien Elektronenpaaren des Stickstoff- bzw. Schwefelatoms mit den $Cp\text{-}\pi_2$ -Banden kompliziert. Die Autoren ordneten beim Amidokomplex die tiefste dieser Banden den Orbitalen des freien Elektronenpaares am Stickstoff, im Dithiocarbamatokomplex jedoch den $Cp\text{-}\pi_2$ -Orbitalen zu.

Die Ergebnisse aus PE-spektroskopischen Untersuchungen wurden verwendet, um die Reaktivität dieser Komplexe verständlich zu machen^[79]. Die IEs der $Cp\text{-}\pi_2$ -Orbitale in $[Cp_2U(BH_4)_2]$ sind die höchsten, die bisher für Komplexe des Typs $[Cp_2UX_2]$ und $[Cp_2^*UX_2]$ beobachtet wurden. Dies stimmt mit der hohen Stabilität und daher geringen Reaktivität von $[Cp_2U(BH_4)_2]$ überein. Mit Ausnahme der 5f²-Elektronen ist das HOMO von $[Cp_2U(NEt_2)_2]$ fast ausschließlich ein freies 2p-Elektronenpaar am Stickstoff, was in Übereinstimmung mit der höheren Reaktivität dieses Komplexes gegenüber Molekülen, die dipolare Doppelbindungen und acide H-Atome haben, ist. In $[Cp_2U(O_2CCMe_3)_2]$ und $[Cp_2U(S_2CNEt_2)_2]$ ist das Orbital, das unmittelbar energetisch unter dem der 5f²-Elektronen liegt, in den Cp-Liganden lokalisiert, aber nahe den MOs, die in den Liganden X lokalisiert sind. Diese energetische Beziehung der MOs zueinander könnte für die größere Labilität der U-Cp-Bindungen in diesen Komplexen relativ zu $[Cp_2U(NEt_2)_2]$, wo die U-N-Bindung labiler ist, verantwortlich sein.

Die Bindungsverhältnisse in $[Cp_2^*UX_2]$ (X = Cl, Me) wurde mit quasirelativistischen Xα-SW-Rechnungen am Modell der entsprechenden Cp-Komplexe untersucht^[80]. Obwohl die berechneten IEs generell zu kleinen Werten haben, sind die berechneten Aufspaltungen der Banden doch in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentellen PES-Daten. Das zeigt, daß das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen dem zentralen Uran und den Liganden durch die quasirelativistischen Rechnungen vernünftig beurteilt wird. Die Bindung zu den Cp-Liganden ist in den beiden Komplexen ähnlich, mit beträchtlichen Anteilen der 6d- und 5f-Orbitale

des Metalls. Die höhere Energie der 5f-Orbitale in $[\text{Cp}_2\text{UMe}_2]$ gegenüber $[\text{Cp}_2\text{UCl}_2]$ zeigt, daß der Methylligand ein stärkerer σ -Donor als der Chloroligand ist. Die Rechnungen geben keine Anhaltspunkte dafür, daß der Chloroligand als π -Donor zum Uran wirkt. Dies bestätigt auch der Vergleich von $[\text{Cp}_2\text{UCl}_2]$ mit $[\text{Cp}_4\text{U}]$ und $[\text{UCl}_4]^{[53]}$. Die 5f-Orbitale in $[\text{Cp}_2\text{UCl}_2]$ sind energetisch viel näher am entsprechenden Orbitalsatz in $[\text{Cp}_4\text{U}]$ als in $[\text{UCl}_4]$; die Energie der 5f-Orbitale wird in erster Linie durch die Wechselwirkung mit den Cp-Liganden bestimmt. Die zwei restlichen Elektronen des U^{IV} -Metallzentrums sind im wesentlichen in reinen Uran-5f-AOs lokalisiert und in einem engen Energieband konzentriert, woraus sich der Paramagnetismus des Moleküls erklärt. Im Gegensatz dazu bestätigen analoge Rechnungen und experimentelle Untersuchungen den Diamagnetismus von $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$.

4. Cyclopentadienylactinoid-Komplexe mit σ -gebundenen Liganden

Neben den An-Cp-Bindungen enthalten die im vorherigen Kapitel behandelten Komplexe $[\text{Cp}_3\text{AnL}]$, $[\text{Cp}_3\text{AnX}_2]$ auch σ -Bindungen zwischen einem oder mehreren Liganden und dem Actinoidatom. Die Art dieser Actinoid-Ligand- σ -Bindungen, ihre Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu Actinoid-Ligand- π -Bindungen stehen im Mittelpunkt dieses Kapitels.

Die Unterschiede zwischen σ - und π -Bindungen unter Beteiligung von Actinoidatomen wurden erstmals von *Tatsumi* und *Hoffmann* theoretisch untersucht^[43]. Unter Benutzung der Extended-Hückel-Theorie erkannten sie, daß es zwischen einem CH_3^- -Liganden und dem U^{6+} -Ion zu einer größeren Wechselwirkung kommt als zwischen einem Cp^- -Liganden und demselben Ion. Die U-C-Überlappungspopulation in $[\text{U}-\text{CH}_3]^{5+}$ ist groß und vergleichbar mit derjenigen in $\text{Fe}-\text{CH}_3^-$. Die $5f_{z^2}$ -, $6d_{z^2}$ -, $7s$ - und $7p_z$ -Orbitale von Uran liefern alle einen Beitrag zur U-C- σ -Bindung.

4.1. Tris(cyclopentadienyl)-Komplexe

4.1.1. Die Art der An-X- σ -Bindung

Wenn ein vierter Ligand, wie in Abschnitt 3.2 erwähnt, an ein $[\text{Cp}_3\text{An}]$ -Fragment gebunden wird, erfolgt zuvor eine Pyramidalisierung der Cp-Liganden am Metall, um eine freie Koordinationsstelle für den neu hinzukommenden Liganden zu schaffen. Quasirelativistische EH-Rechnungen am $[\text{Cp}_3\text{U}]^+$ zeigen, daß während der Pyramidalisierung Orbitale, die vorwiegend Uran-6d-Charakter haben, durch zunehmende 6d-7p-Mischung stabilisiert werden^[55]. Dieser Effekt ist am ausgeprägtesten für das $6d_{z^2}$ - und das $7p_z$ -Orbital und führt zu einem energetisch tiefliegenden, σ -bindenden Hybridorbital, das so angeordnet ist, daß es Elektronendichte von dem zusätzlichen vierten Liganden aufnehmen kann. Dieses Orbital, das in erster Linie den Charakter eines $\text{U}-6d_{z^2}$ -Orbitals aufweist, ist gemäß der EH-Rechnungen etwa 4 eV über dem 5f-Orbitalsatz.

Ergebnisse von X α -SW-Rechnungen zeigen ebenfalls ein σ -bindendes Orbital bei tiefer Energie^[64]; allerdings liegt bei

dieser Rechenmethode dieses Orbital etwa energiegleich mit dem 5f-Orbitalsatz in $[\text{Cp}_3\text{U}]$ und sogar bei tieferer Energie als die 5f-Orbitale in $[\text{Cp}_3\text{Th}]$ (vgl. Abschnitt 3.2). Die unterschiedlichen Oxidationsstufen in $[\text{Cp}_3\text{U}]^+$ und $[\text{Cp}_3\text{U}]$ können der Grund für einen Teil dieser Energieunterschiede zwischen EH- und X α -SW-Rechnungen sein, und die zwei Modelle unterscheiden sich in der relativen Energielage von 5f-gegenüber 6d-Orbitalen. Wie auch im Fall der EH-Rechnungen zeigen die Ergebnisse der X α -SW-Rechnungen eine Hybridisierung dieses Orbitals während der Pyramidalisierung der Cp-Liganden.

Ziegler und Mitarbeiter haben die Lokale-Dichtefunktional(LDF)-Theorie benutzt, um An-R- σ -Bindungsenergien in verschiedenen $[\text{Cl}_3\text{AnR}]$ -Komplexen zu untersuchen ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$)^[8]. Ihre Methode benutzt Dichtefunktionen nach *Becke*^[82] und das Hartree-Fock-Slater-LCAO-Programm von *Baerends* et al.^[83]. Außer nichtrelativistischen Rechnungen an diesen Molekülen wurden Rechnungen mit zwei unterschiedlichen Modellen für relativistische Korrekturen verwendet: das relativistische Verfahren erster Ordnung basierte auf Störungsrechnungen, der quasirelativistische Ansatz auf einer Optimierung der Valenzdichtefunktionen hinsichtlich des relativistischen Hamilton-Operators erster Ordnung. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß die Bindungsenergien, die mit der letztgenannten Methode berechnet wurden, in exzellenter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Bindungsenergien für die R-An-Bindung in $[\text{Cp}_2^*\text{An}(\text{R})(\text{Cl})]$ -Komplexen sind^[84]. Interessanterweise zeigen die nichtrelativistischen Rechnungen, die normalerweise bei der Berechnung der Bindungsenergie nur sehr schlechte Ergebnisse liefern, daß das An- $5f_{z^2}$ -Orbital das wichtigste für die Bildung der An-R-Bindung ist. Wird der quasirelativistische Ansatz benutzt, steigt die Energie der 5f-Orbitale an; als Folge wird der Beitrag des $6d_{z^2}$ -Orbitals zur Bindung größer.

Aus all diesen Untersuchungen wird deutlich, daß ein σ -bindendes Hybridorbital mit vorwiegend $6d_{z^2}$ -Charakter für die hohe Lewis-Acidität von $[\text{Cp}_3\text{U}]$ verantwortlich ist. Eine X α -SW-Untersuchung der Wechselwirkung von $[\text{Cp}_3\text{U}]$ mit einem Hydridoliganden unter Bildung der hypothetischen, ausschließlich σ -gebundenen Verbindung $[\text{Cp}_3\text{UH}]$ zeigt, daß der Metallanteil der U-H-Bindung tatsächlich durch das $6d_{z^2}$ -Orbital dominiert wird, wobei $5f_{z^2}$ -, $7p_z$ - und $7s$ -Orbitale mit kleinen Koeffizienten beteiligt sind^[62]. Außerdem weist der 5f-Orbitalsatz in $[\text{Cp}_3\text{U}]$ keine stärkere Aufspaltung durch die Wechselwirkung mit dem Wasserstoffatom auf, was die geringe Rolle der 5f-Orbitale für die σ -Bindung unterstreicht. Diese σ -bindende Wechselwirkung ist typisch für alle $\text{Cp}_3\text{U-X}$ - oder $\text{Cp}_3\text{U-L-}\sigma$ -Bindungen. Thermochemische Daten ermöglichen eine interessante Vermutung, warum $[\text{Cp}_3\text{UH}]$ trotz zahlloser Syntheseversuche nie isoliert werden konnte^[85]. Wenn angenommen wird, daß der Wert für die Dissoziationsenergie $D(\text{U}-\text{H})$ um 10 kcal mol⁻¹ höher ist als $D(\text{U}-\text{CH}_3)$, dann wäre eine bimolekulare H_2 -Eliminierung ausreichend nahe an der Thermoneutralität, um eine entropiesteuerte Reaktion zu ermöglichen. Eine Bestätigung dieses Gedankens ergibt sich aus den Ergebnissen von LDF-Rechnungen an $[\text{Cl}_3\text{AnR}]$ -Komplexen^[81], die zeigen, daß Actinoide in Analogie zu den frühen Übergangsmetallen^[86] Bindungen von nahezu gleicher Stärke zu Wasserstoff und Alkylresten bilden.

4.1.2. An-X-Bindungsenergien

Marks und Mitarbeiter haben die Art der Actinoid-Ligand- σ -Bindung gründlich thermochemisch untersucht. Eine thermochemische Studie der Alkylladdukte von $[\text{Cp}_3\text{U}]$ zeigt, daß die U-R-Bindungsenergien $D(\text{Cp}_3\text{U}-\text{R})$ Werte in einem großen Bereich von etwa 58 kcal mol^{-1} liefern^[85]. Diese Werte sind ungefähr 20 kcal mol^{-1} niedriger als die entsprechenden von $[\text{Cp}_2\text{UR}-\text{R}]$ -Verbindungen, wobei dieser Unterschied den ungünstigeren sterischen Verhältnissen in $[\text{Cp}_3\text{U}-\text{R}]$ -Verbindungen zugeschrieben wird. Die experimentell bestimmten Bindungsenergien zeigen, daß starke nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Liganden die U-R-Bindung in $[\text{Cp}_3\text{UR}]$ destabilisieren. Die Bindungsenthalpien von $[\text{Cp}_2\text{UR}_2]$ und $[\text{Cp}_3\text{UR}]$ haben qualitativ ähnliche Tendenzen, wobei $\text{U}-\text{Me} \geq \text{U}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3 \geq \text{U}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me} > \text{U}-\text{CH}_2\text{Ph}$. In Übereinstimmung mit den Rechnungen von Ziegler et al.^[81] zeigen die Enthalpien der Actinoid-Alkyl-Bindungen Parallelen zu denen der Übergangsmetallkomplexe der 4. Gruppe. Die graphische Darstellung von $D(\text{Cp}_3\text{U}-\text{R})$ gegen $D(\text{R}-\text{H})$ zeigt grob einen linearen Verlauf (Abb. 5). Die größten Abweichungen wer-

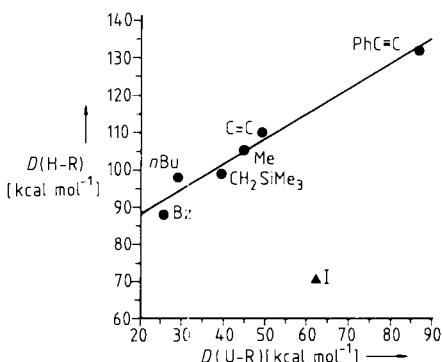


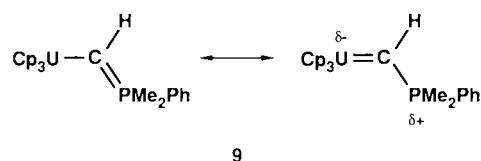
Abb. 5. Auftragung der U-R-Bindungsenergien in $[\text{Cp}_3\text{U}]$ gegen R-H-Bindungsenergien [85].

den für $\text{R} = n\text{Bu}$ und CH_2Ph (Bz) beobachtet, für die die Werte für $D(\text{U-R})$ kleiner bzw. größer als erwartet sind. Die Abweichung im Fall von $n\text{Bu}$ könnte aus der großen Raumbeanspruchung des Liganden resultieren, während die Abweichung beim Benzylkomplex wohl ein Zeichen für induktive Effekte des Benzylliganden ist. Die Werte für $\text{R} = \text{Vinyl}$ und für $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$ liegen auf der Geraden, ein Zeichen, daß U-R- π -Bindungsanteile keine bedeutende Rolle spielen.

Unter den thermochemisch untersuchten Alkylgruppen bildet $\text{C}\equiv\text{CPh}$ mit Uran die stärkste Bindung, was mit dem relativ geringen U-C-Abstand in $[\text{Cp}_3\text{UC}\equiv\text{CPh}]$ übereinstimmt^[87]. EH-Untersuchungen von $[\text{Cp}_3\text{UR}]$ -Komplexen zeigen eine signifikante Steigerung der U-C-Überlappungspopulation im Modellsystem $[\text{Cp}_3\text{UC}\equiv\text{CH}]$ gegenüber $[\text{Cp}_3\text{U}-\text{CH}_3]$ ^[55]. Interessanterweise erklären die σ -Wechselwirkungen in $[\text{Cp}_3\text{UC}\equiv\text{CH}]$ immerhin die halbe Steigerung der Überlappungspopulation, ein Hinweis darauf, daß π -Wechselwirkungen weniger wichtig sind als man bei der kurzen U-C-Bindung vermuten möchte. Die Ergebnisse der Rechnungen lassen sich daher mit den Schlußfolgerungen aus den thermochemischen Untersuchungen gut in Einklang bringen.

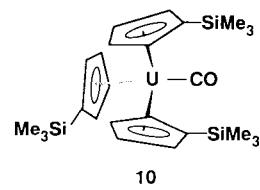
4.1.3. An-X-Mehrfachbindungen und - π -Bindungen

Cramer, Gilje und Mitarbeiter haben U-C-Mehrfachbindungen in $[\text{Cp}_3\text{UR}]$ -Komplexen untersucht, wobei R ein Phosphorylid ist^[15]. Die U-C-Bindung in $[\text{Cp}_3\text{U}\{\text{CHP}-(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ 9 ist die bislang kürzeste (2.29 Å); sogar



nach einer Korrektur, die die unterschiedliche Hybridisierung des Kohlenstoffatoms berücksichtigt, ist die U- $\text{CH}(\text{PR}_3)$ -Bindung immer noch 0.11 Å kürzer als die Uran-Kohlenstoff-Bindung in $[\text{Cp}_3\text{U}(n\text{Bu})]$ ^[88]. Analog zu $[\text{Cp}_3\text{UC}\equiv\text{CH}]$ zeigen EH-Rechnungen am Modell $[\text{Cp}_3\text{UCHPH}_3]$ im Vergleich zu $[\text{Cp}_3\text{UCH}_3]$ eine charakteristische Steigerung der Überlappungspopulation^[55]. Im Gegensatz zum Acetylidkomplex ist diese Steigerung aber fast vollständig auf eine Wechselwirkung zwischen dem C- π -Orbital von $[\text{CHPH}_3]$ und den $5f_{yz^2}$ - (7%), $6d_{yz}$ - (2%) und $7p_y$ -Orbitalen (1%) von Uran zurückzuführen.

π -Bindungseffekte wurden bereits in $[\text{Cp}_3\text{UL}]$ -Verbindungen, in denen der vierte Ligand kein Alkylligand ist, als wichtig erkannt. Zum Beispiel bilden Trialkoxyphosphan($\text{P}(\text{OR})_3$) und Isocyanidliganden (CNR), die allgemein als π -Acceptor-Liganden klassifiziert werden, stärkere Bindungen zum $[\text{Cp}_3\text{U}]$ -Fragment als Pyridin, THF oder Cyanide, die reine σ -Liganden sind^[89]. Andersen et al. erbrachten durch Einwirkung von Kohlenmonoxid auf eine Lösung von $[\text{Cp}_3''\text{U}]$ in einem Kohlenwasserstoff einen quantitativen Beweis für eine U-L- π -Bindung^[18]. Der Carbonylkomplex $[\text{Cp}_3''\text{UCO}]$ 10 zeigt bei 1976 cm^{-1} eine Carbonylbande im IR-Spektrum, etwa 170 cm^{-1} tiefer als ν_{co} in freiem Kohlenmonoxid. Diese Abnahme der CO-Streckschwingungsfrequenz ist ein Anzeichen für eine Metall-Carbonyl- π -Rückbindung.



Die Elektronenstruktur von 10 wurde mit quasirelativistischen Xα-SW-Rechnungen am Modellsystem $[\text{Cp}_3\text{UCO}]$ untersucht^[90]. Die U-CO- σ -Bindung ist der oben diskutierten U-H-Bindung ähnlich, wobei das freie Elektronenpaar am CO-Kohlenstoff vorwiegend Elektronendichte in das U- $6d_{z^2}$ - σ -Acceptororbital abgibt. Zwischen den CO- π^* -Orbitalen und den π -artigen $5f$ -Orbitalen von Uran erfolgt eine beträchtliche π -Wechselwirkung. Das resultierende, doppelt entartete U-CO- π -bindende MO wird so stark stabilisiert, daß es energetisch unter der verbleibenden Gruppe von $5f$ -Orbitalen liegt. Es wird zum HOMO des Komplexes und repräsentiert in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden eine bedeutende Metall-Carbonyl- π -Rückbindung (Abb. 6). Die Wechselwirkung von $[\text{Cp}_3\text{U}]$ mit der

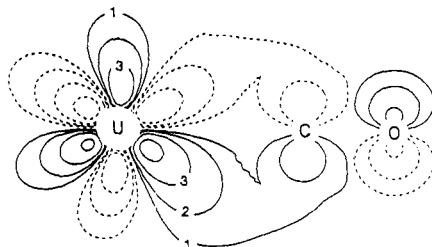


Abb. 6. Konturliniendarstellung des HOMOs von $[Cp_3UCO]$ in der U-C-O-Ebene [90].

noch stärkeren π -Säure NO würde zum hypothetischen Komplex $[Cp_3UNO]$ mit einer verstärkten π -Rückbindung führen, die das HOMO noch mehr stabilisieren würde als in $[Cp_3UCO]$ ^[62]. Da NO ein zusätzliches Elektron gegenüber CO hat, wäre dieses bis jetzt unbekannte Molekül die erste diamagnetische U^{IV} -Verbindung.

Die U-CO-Bindungsdisssoziationsenergie beträgt in **10** etwa 10 kcal mol^{-1} ^[85]. Im Vergleich zu Carbonylen der frühen Übergangsmetalle, die typischerweise Dissoziationsenergien von etwa 40 kcal mol^{-1} aufweisen, ist die U-CO-Bindungsdisssoziationsenergie ziemlich gering und etwa mit der von $D(Cp_3U\text{-thf})$ vergleichbar. Da die CO-Streckschwingungsfrequenz von **10** jedoch eher eine Bindung vermuten läßt, die derjenigen in typischen Übergangsmetallkomplexen ähnlich ist, wird die geringe Bindungsenthalpie starken nichtbindenden Abstoßungskräften zwischen den Liganden zugeschrieben.

Da die Molekülstruktur von **10** noch nicht eindeutig bestimmt wurde, und da bekannterweise Uran höchst oxophil ist, wurde auch die Möglichkeit eines Sauerstoff-gebundenen Isocarbonyladdukts $[Cp_3UOC]$ in Betracht gezogen^[90]. Die π^* -Orbitale von CO sind am Kohlenstoffatom lokalisiert, das im Isocarbonylkomplex nicht dem Uranatom benachbart ist, so daß eine starke Rückbindung ausgeschlossen ist. Wahrscheinlich ist der Isocarbonyl- gegenüber dem Carbonylkomplex deshalb nicht stabil, weil die U-OC- σ -Bindung unter Beteiligung der freien Elektronenpaare am Sauerstoff von Kohlenmonoxid erfolgen muß, das bei zu tiefer Energie ist, um mit einem leeren σ -Acceptor-Orbital des Urans wechselwirken zu können. Deshalb wechselwirkt das Isocarbonyl mit den gefüllten 6p-Orbitalen der zweitinnersten Schale von Uran, woraus eine Wechselwirkung zwischen einem Paar vollständig besetzter Orbitale resultiert, die nicht zur Orbitalstabilisierung und Bindung führt.

Auch Kristallstrukturuntersuchungen liefern weitere Beweise für eine π -Rückbindung zwischen Uran und einem vierten Liganden^[91]. Ein Vergleich zwischen isostrukturellen Uran- und Cerverbindungen zeigt, daß die M-N-Abstände in $[Cp_3U(\text{quin})]$ und $[Cp_3Ce(\text{quin})]$ (quin = $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}]$) vergleichbar sind, wohingegen die M-P-Abstände in $[Cp_3U(\text{PMe}_3)]$ und $[Cp_3U\{(\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CEt}\}]$ bemerkenswert kürzer sind als in den analogen Cerverbindungen. Die Autoren schließen daraus, daß eine π -Rückbindung von $[Cp_3U]$ zu den Phosphan- und Trialkoxyphosphanliganden möglich ist, wohingegen das Lanthanoidfragment $[Cp_3Ce]$ mit Lewis-Basen nur durch eine σ -Bindung oder elektrostatisch wechselwirken kann. Auch die ungefähr gleich langen M-O-Abstände in $[Cp_3Pr(\text{thf})]$ und $[Cp_3U(\text{thf})]$ und die wesentlich verkürzten M-C-Abstände in $[Cp_3''UCNEt]$ gegenüber $[Cp_3PrCNEt]$ deuten auf eine Uran-Isocyanid- π -

Rückbindung hin. Weitere Hinweise auf unterschiedliches Bindungsverhalten von Lanthanoiden und frühen Actinoiden gegenüber Isocyanidliganden ergibt sich durch eine IR-spektroskopische Untersuchung von Verbindungen des Typs $[Cp_3MCNEt]$ ^[92]. Die C-N-Streckschwingungsfrequenzen der Lanthanoidverbindungen absorbieren alle bei 2200 cm^{-1} , ungefähr 50 cm^{-1} höher als in freiem CNEt. Höhere Wellenzahlen sind für CNR-Liganden üblich, die an höhervalente Übergangsmetalle gebunden sind, und deuten an, daß nur geringe oder keine Rückbindungen vorliegen^[93]. Demgegenüber verteilen sich die $\tilde{\nu}_{CN}$ der Verbindungen der frühen Actinoide (Th bis Am) über einen Bereich von 60 cm^{-1} , wobei $[Cp_3ThCNEt]$ die niedrigste $\tilde{\nu}_{CN}$ (2140 cm^{-1}) und $[Cp_3AmCNEt]$ die höchste (2202 cm^{-1}) aufweist. Die größere Abhängigkeit der Lage der CN-Absorptionen vom Metallatom bei den Actinoiden im Gegensatz zu den Lanthanoiden ist zwar auch kein schlüssiger Beweis für eine beträchtliche π -Rückbindung, deutet aber darauf hin, daß in den Organoactinoidverbindungen eine andere Bindungsart als in den Organolanthanoidverbindungen vorliegt.

Mehr Fachbindung zwischen einem $[Cp_3U]$ -Fragment und Stickstoff- oder Sauerstoff-enthaltenden Donorliganden wurde ausgiebig sowohl experimentell^[94, 95] als auch theoretisch^[96] untersucht. Verschiedene N-Donorkomplexe wurden hergestellt und strukturell charakterisiert, wobei man feststellte, daß die U-N-Bindungslängen sich stark unterscheiden ($[Cp_3UNPh_2]$: 2.29, $[Cp_3UNPPh_3]$: 2.07, $[Cp_3UNC(Me)CHPMePh_2]$: 2.06, $[CpUNPh]$: 2.02 Å). Alle diese U-N-Bindungen sind beträchtlich kürzer als die, die allgemein in Komplexen mit neutralen, an Uran gebundenen N-Donorliganden beobachtet werden. Dort sind die Bindungen typischerweise $2.4 - 2.8 \text{ \AA}$ lang^[91, 95].

Die so unterschiedlich langen U-N-Bindungen und die Schwierigkeiten, die oben genannten Komplexe mit einer einzigen Resonanzstruktur zu beschreiben, waren die Ursache für EH-Rechnungen an den Modellkomplexen $[Cp_3UNH_3]^+$ und $[Cp_3UL]$ ($L = \text{NH}_2$, NPH_3 , NPh , NHCHCHPH_3)^[96]. Die Rechnungen zeigen bei den Komplexen mit $L = \text{NPH}_3$, NHCHCHPH_3 und NPh eine bedeutende $N\text{-}2p\pi\text{-}U\text{-}\pi$ -Elektronenübertragung, in erster Linie in die $6d\pi$ -Orbitale. Die stärkste U-N- π -Bindung sollte in einem Nitridokomplex wie $[Cp_3UN]^{q-}$ beobachtet werden. Kein solcher Organonitridoactinoidkomplex ist bisher bekannt. Die σ -Donorfähigkeit von Stickstoff gegenüber Uran ist für formal anionische Stickstoffliganden viel größer als für einen neutralen NH_3 -Liganden. Die Autoren zeigen, daß eine exzellente Korrelation zwischen der U-N-Gesamtüberlappungspopulation (berechnet bei einer konstanten U-N-Bindungslänge von 2.06 \AA für alle Verbindungen) und den kristallographisch beobachteten U-N-Bindungslängen für diese Modellkomplexe besteht (Abb. 7). Die positive Ladung am Uran ist in $[Cp_3UNPh]$ am größten, was mit einer Formulierung als $5f^1\text{-}U^V$ -Komplex im Einklang ist.

Dieselben Autoren haben auch Rechnungen für $[Cp_3UOH_2]$, $[Cp_3UOPH_3]$, $[Cp_3UOCHCHPH_3]^+$ und $[Cp_3UOCH_3]$ durchgeführt, um die Veränderungen der U-O-Bindung zu untersuchen^[96]. Wieder wurde eine exzellente Korrelation zwischen den berechneten U-O-Überlappungspopulationen und gemessenen U-O-Bindungslängen (über einen Bereich von $> 0.4 \text{ \AA}$) erhalten. Vergleicht man homologe Verbindungen, die U-O- und U-N-Bindungen enthalten, zeigt sich, daß die Stickstoffdonoren besser Mehrfach-

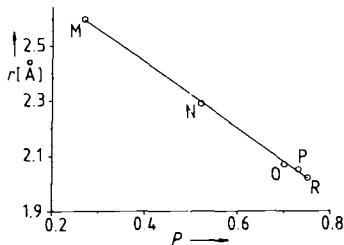


Abb. 7. Darstellung der experimentell beobachteten U-N-Abstände r in Abhängigkeit von der U-N-Überlappungspopulation P berechnet für U-N = 2.06 Å für $[\text{Cp}_3\text{UX}]$ -Komplexe: M = $[\text{Cp}_3\text{UNH}_3]$; N = $[\text{Cp}_3\text{UNH}_2]$; O = $[\text{Cp}_3\text{UNPH}_3]$; R = $[\text{Cp}_3\text{UNCHCHPH}_3]$; R = $[\text{Cp}_3\text{UNPh}]$ [96].

bindungen zum Uran bilden können. X α -SW-Rechnungen für $[\text{Cp}_3\text{UOH}]$ unterstützen die Schlüssefolgerungen aus den EH-Studien^[62]. Beträchtliche Elektronenübertragung aus dem O-2p π -Orbital in U-6d- und, in geringerem Umfang, in U-5f-Orbitale, wurde beobachtet. Mit der π -Donorfähigkeit von Alkoxoliganden gegenüber Actinoidatomen können die ungewöhnlich großen U-O-R-Bindungswinkel in Alkoxoactinoidkomplexen erklärt werden^[97, 98].

4.2. Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe

4.2.1. Die An-X- σ -Bindung

Zu den am besten untersuchten σ -Bindungen zwischen Actinoiden und Liganden zählen die der Verbindungen $[\text{Cp}_2^*\text{AnX}_2]$ (An = Th, U). Die An-X-Bindungen in diesen Komplexen zeigen eine bemerkenswert vielseitige Chemie, die oftmals Parallelen zu der der $[\text{Cp}_2\text{MX}_2]$ -Komplexe der Übergangsmetalle aufweist. Die unbesetzten, durch EH-Rechnungen erhaltenen Grenzorbitale eines $[\text{Cp}_2\text{U}]^{2+}$ -Fragments sind in Abbildung 8 dargestellt^[99]. Diese Orbita-

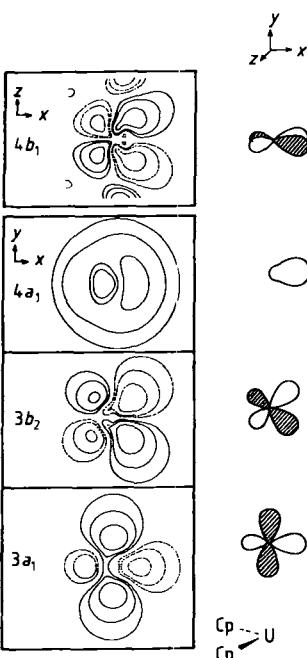


Abb. 8. Konturliniendarstellung der wichtigsten Valenzorbitale des $[\text{Cp}_2\text{U}]^{2+}$ -Fragments [99].

le, die vorwiegend 6d-Charakter haben, ähneln stark denen von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^{2+}$ ^[61], obwohl die Orbitale des $[\text{Cp}_2\text{U}]^{2+}$ -Fragments bei etwas höherer Energie liegen und diffuser sind. Sowohl bei den Actinoid- als auch bei den Übergangsmetallkomplexen können die Grenzorbitale Ladung aus den formal anionischen σ -Donor-Liganden aufnehmen, wodurch Metall-Ligand-Bindungen mit a_1^- , b_2^- und, im Fall der Actinoidkomplexe, auch b_1^- -Symmetrie gebildet werden.

Die Donorfähigkeit der Liganden X in den Komplexen $[\text{Cp}_2^*\text{AnX}_2]$ beeinflußt direkt die Energien der Valenzorbitale. Ein Vergleich der PE-Spektren von $[\text{Cp}_2^*\text{AnMe}_2]$ und $[\text{Cp}_2^*\text{AnCl}_2]$ zeigt, daß die $\text{Cp}_2\pi_2$ -Ionisationsbanden im Dimethylkomplex bei tieferer IE sind^[78]. In ähnlicher Weise liegt bei $[\text{Cp}_2^*\text{UMe}_2]$ die $5f^2$ -Ionisation bei tieferer Ionisationsenergie als bei $[\text{Cp}_2^*\text{UCl}_2]$, obwohl die Energiedifferenz zwischen beiden (0.21 eV) beträchtlich geringer ist als die zwischen d²-Übergangsmetallkomplexen (die ersten IEs von $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ ^[100] und $[\text{Cp}_2\text{MoMe}_2]$ ^[101] unterscheiden sich z. B. um 0.7 eV). Es erscheint überraschend, daß trotz starker An-Me- σ -Bindung die Abnahme der $5f^2$ -IEs in $[\text{Cp}_2^*\text{UMe}_2]$ gegenüber $[\text{Cp}_2^*\text{UCl}_2]$ so viel geringer ist als die für $[\text{Cp}_2^*\text{UCl}_2]$ gegenüber $[\text{UCl}_4]$. X α -SW-Rechnungen an den Systemen $[\text{Cp}_2\text{AnX}_2]$ (X = Cl, Me) zeigen auch, daß CH_3^- ein stärkerer σ -Donor ist als Cl^- und daß Cl^- kein bedeutender π -Donor gegenüber Uran ist^[80].

Marks und Mitarbeiter haben detaillierte Studien zu den Strukturen, Reaktivitäten und Bindungsenergien von $[\text{Cp}_2^*\text{AnR}_2]$ -Komplexen (R = H, Alkyl) durchgeführt^[102]. Der Bis(neopentyl)komplex $[\text{Cp}_2^*\text{Th}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ **11** hat eine ungewöhnliche Struktur: die zwei Neopentylgruppen sind nicht äquivalent, da eine davon eine viel kürzere Th-C-Bindung und einen stark aufgeweiteten Th-C-C-Winkel hat^[103] (Abb. 9). Dieses Verhalten wird mit einer agostischen Wech-

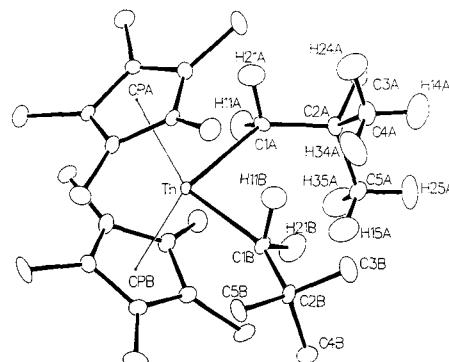
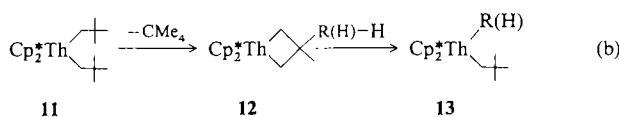


Abb. 9. Neutronenbeugungsstruktur von **11** bei 50 K. Wichtige Bindungswinkel und -längen: Th-C1A-C2A = 132.1°; Th-C1A = 2.543 Å; Th-C1B-C2B = 158.2°; Th-C1B = 2.456 Å [103].

selwirkung^[104] zwischen den α -C-H-Bindungen und dem zentralen Thoriumatom erklärt. Eine EH-Analyse des Modellkomplexes $[\text{Cp}_2\text{ThEt}_2]$ weist auch tatsächlich bei großen Th-C-C-Winkeln eine bedeutende agostische Wechselwirkung nach^[99, 105]. Das berechnete Energiepotential als Funktion eines der Th-C-C-Winkel hat ein Minimum beim experimentell beobachteten Winkel von 158°, und die Potentialkurve ist ziemlich flach. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß in **11** die Alkylgruppen stereochemisch nicht starr sind.

Aufgrund der offensichtlichen Affinität von Th^{IV} gegenüber zusätzlicher Elektronendichte, deutlich erkennbar am oben beschriebenen agostischen Verhalten, konnte die bemerkenswerte Fähigkeit von solchen Verbindungen zur Aktivierung von C-H- und H-H-Bindungen erklärt werden^[106]. Zum Beispiel kann **11** entropiegesteuert in das Thoracyclobutan **12** umgelagert werden, das leicht unter Ringöffnung und C-H-Aktivierung reagiert [Gl. (b)]^[107, 108]. Oxidative Addition von R-H an **12** kann als möglicher Schritt bei der Umlagerung von **12** zu **13** ausgeschlossen werden; solch ein



Schritt würde zu einer formalen Oxidation von d⁰f⁰-Th^{IV} führen. Die kinetischen Daten von Reaktionen wie die von **12** und **13** weisen auf einen konzertierten, heterolytischen Vierzentren-C(H)-H-Aktivierungsmechanismus, der über eine Präkoordination der aktivierte Bindung verläuft (Schema 1)^[108]. Dieser Mechanismus gleicht denen, die für die

Tabelle 2. Dissoziationsenthalpien D(M-R) [kcal mol⁻¹] für einzelne M-R-Bindungen.

Verbindung	D(M-R)	Lit.
[Cp ₂ *ThMe ₂]	77.2	[111]
[Cp ₂ *Th(C ₆ H ₅)Cl]	90.5	[112]
[Cp ₂ *UMe ₂]	67.8	[112]
[Cp ₂ *U(C ₆ H ₅)Cl]	86.7	[112]
[Cp ₂ *ZrMe ₂]	67.0	[113]
[Cp ₂ *ZrMe ₂]	67.2	[113]
[Cp ₂ *HfMe ₂]	72.0	[113]

reich theoretisch nachvollzogen werden. Die größere Stabilität der M-R-Bindungen der frühen Übergangsmetalle gegenüber den späteren wird einer Abstoßungswechselwirkung zwischen den gefüllten d-Orbitalen der späten Übergangsmetalle und den besetzten Ligandorbitalen zugeschrieben^[115].

Interessanterweise sind die Th-R-Dissoziationsenthalpien in Komplexen des Typs [Cp₃ThR] beträchtlich größer (um ca. 5 kcal mol⁻¹) als die in den entsprechenden [Cp₂*ThR₂]-Komplexen^[116]. Diese Ergebnisse waren etwas überraschend, da drei Cp-Liganden in der Koordinationsphäre des Th-Atoms die sterische Überfüllung beträchtlich erhöhen sollten. Der Unterschied in der Bindungsstärke der zwei Komplextypen wurde als Folge von unterschiedlicher Th-R-Orbitalüberlappung zu erklären versucht, obwohl in den PE-Spektren keine wesentlichen Unterschiede in der Bindungsart zu erkennen sind^[78].

4.2.3. CO-Insertionsprodukte und andere Komplexe

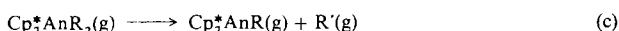
Marks und Mitarbeiter haben gezeigt, daß, in Analogie zu den frühen Alkylübergangsmetallocenen, [Cp₂*An(R)(X)]- und [Cp₂*AnR₂]-Komplexe leicht CO und andere kleine Moleküle in ihre An-R-Bindungen inserieren [Gl. (e)]^[117]. Die Struktur von **14** im Kristall (Abb. 10) zeigt einen ungewöhn-

Schema 1. Vierzentren-C(H)-H-Aktivierungsmechanismus.

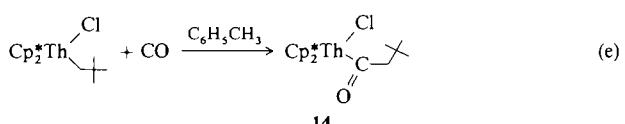
C-H-Aktivierung durch d⁰-Organoübergangsmetall- und Organolanthoidverbindungen vorgeschlagen^[109, 110] und theoretisch untersucht^[111] wurden. In diesen Komplexen sind die Metall-d-Orbitale entscheidend für die Präkoordination, was nahelegt, daß die 6d-Orbitale der Actinoidverbindungen eine ähnliche Rolle spielen.

4.2.2. An-X-Bindungsenergien

Thermochemische Untersuchungen an Komplexen des Typs [Cp₂*AnR₂] und [Cp₂MR₂] lieferten experimentell ermittelte Werte für die Bindungsdissoziationsenthalpie von An-R- und M-R-Bindungen^[112–114]. Typische Werte, die zum Bindungsbruch bei den Reaktionen (c) und (d) führen,



sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Th-R-Bindungen sind in der Regel 5–10 kcal mol⁻¹ stabiler als die entsprechenden U-R-Bindungen und die An-R-Bindungen stabiler als vergleichbare M-R-Bindungen, falls M ein mittleres oder spätes Übergangsmetall ist^[113]. Sie sind jedoch geringfügig stärker oder vergleichbar mit den M-R-Bindungen von frühen Übergangsmetallen^[114]. Wie bereits erwähnt, konnten die Tendenzen für die Bindungsdissoziationsenthalpien erfolg-



lich kurzen Th-O-Abstand, 0.07 Å kürzer als die Th-C(acyl)-Bindung. Demgegenüber sind die M-O-Abstände, die in den meisten Acylübergangsmetallverbindungen beobachtet wer-

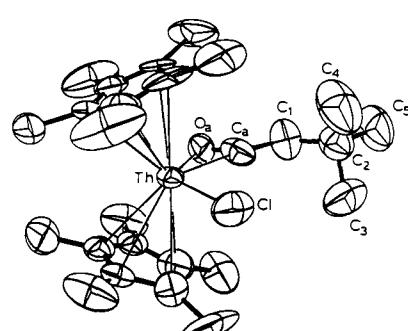
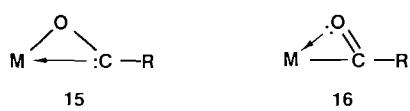


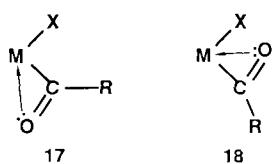
Abb. 10. ORTEP-Darstellung (ohne Wasserstoffatome) des Komplexes [Th{(CH₃)₃C₅}₂{ η ²-COCH₂C(CH₃)₃}]Cl [117].

den, ohne Ausnahme länger als die M-C-Abstände. Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Acylactinoid-Einheit bevorzugt als Carben-artiges dihaptico-Acyl **15** anstelle der üblichen Acyl-Metall-Koordination **16** formuliert. Ähnliche



Beobachtungen wurden bei der Insertion von CO in An-NR₂-Bindungen unter Bildung von η^2 -Carbamoylkomplexen^[118] und bei der Insertion von Isocyaniden in An-R-Bindungen^[119] gemacht. Die Carben-artige Struktur **15** der Bindung in Acylactinoid- und ähnlichen Komplexen steht im Einklang mit den bemerkenswerten C-C-Kupplungsreaktionen, die diese Verbindungen eingehen^[14a, 117].

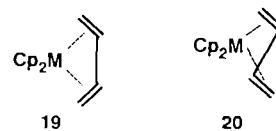
Die Strukturen der Acylkomplexe der Actinoide und der Übergangsmetalle unterscheiden sich in der Orientierung der η^2 -Acyl-C-O-Bindung in bezug auf den anderen σ -gebundenen Liganden. Die Acylkomplexe der Actinoide bilden sowohl Strukturen, bei denen der Acylsauerstoff vom anderen σ -gebundenen Liganden wegzeigt (**17**), als auch solche, bei denen das O-Atom diesem zugewandt ist (**18**). In den Carba-



moylkomplexen [Cp₂An(ConMe₂)Cl] existieren in Lösung beispielsweise beide Isomere im Gleichgewicht^[120]. Demgegenüber kristallisieren alle strukturell charakterisierten Acylkomplexe der Metalle der 4. Gruppe ausschließlich im Strukturtyp **18**^[121, 122]. Tatsumi, Hofmann, Hoffmann und Mitarbeiter haben mit Hilfe von EH-Rechnungen die Unterschiede zwischen η^1 - und η^2 -Acylstruktur und bei Carbamoylkomplexen die Bevorzugung der Strukturtypen **17** und **18** untersucht^[123]. Die Frage nach der Bildung von η^1 - oder η^2 -Isomeren wurde durch einen Vergleich der Wechselwirkungen des COCH₃-Liganden mit den [Mn(CO)₅]⁺, [Cp₂ZrMe]⁺ und [Cp₂UCl]³⁺-Metallfragmenten angegangen. Jedes Fragment hat ein Grenzorbital, das für die Bildung einer M-C- σ -Bindung mit dem Acylliganden geeignet ist. Die Zr- und U-Fragmente haben darüber hinaus ein unbesetztes Orbital, das zur Aufnahme von Elektronendichte von den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs der Acylgruppe geeignet ist, wodurch die Bildung des η^2 -Acyl-isomers bevorzugt wird. Im elektronenreicherem [Mn(CO)₅]⁺-Fragment ist das 3d-Orbital, das geeignet wäre, Ladung vom Sauerstoff der Acylgruppe zu übernehmen, besetzt, wodurch eine Mn-O(Acyl)-Wechselwirkung ausgeschlossen wird und ein η^1 -Acylkomplex entsteht. Die Form des am U lokalisierten Hybridorbitals in [Cp₂UCl]³⁺, das die η^2 -Acylstruktur begünstigt, stabilisiert den Strukturtyp **17** bei Acylactinoidkomplexen im Verhältnis zu Übergangsmetallkomplexen: bei [Cp₂Zr(COMe)(Me)] ist Struktur **17** um 5 kcal mol⁻¹ weniger stabil als **18**; in [Cp₂U(COMe)Cl]²⁺ sind die beiden

Strukturen (in Übereinstimmung mit den Experimenten) energiegleich.

Die Elektronenstruktur von Verbindungen mit 1,3-Dienliganden und [Cp₂Th]- oder [Cp₂U]-Fragmenten wurde ebenfalls untersucht. [Cp₂Zr(1,3-Dien)] kann entweder als *s-cis*-(**19**) oder *s-trans*-(**20**) Isomer vorliegen^[124], [Cp₂Th-



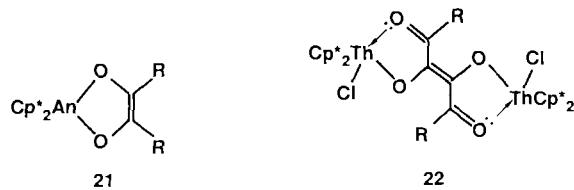
(C₄H₆)] zeigt nur die *cis*-Koordination^[125]. Bei EH-Rechnungen resultiert eine beträchtliche Energiedifferenz zwischen den Minima für das *s-cis*- und das *s-trans*-Isomer von [Cp₂Th(C₄H₆)] (0.74 eV) und [Cp₂Zr(C₄H₆)] (0.42 eV), wobei in jedem Fall das *s-cis*-Isomer energetisch günstiger ist^[199]. Ähnliche Berechnungen für [Cp₂Zr(C₄H₆)] zeigen, daß die *s-cis*- und die *s-trans*-Koordination nahezu energiegleich sind (*s-cis* ist 0.07 eV stabiler). Der Unterschied zwischen den Actinoid- und den Zirconiumverbindungen ist eine Folge des 3a₁-Grenzorbitals des [Cp₂M]-Fragments (Abb. 8). Im Zr-System wechselt dieses a₁-Orbital mit dem π₃^{*}-Orbital von Butadien im *s-cis*- und *s-trans*-Isomer gleich gut, aber in den Actinoidverbindungen ist die 3a₁-π₃^{*}-Wechselwirkung in der *cis*-Anordnung viel größer. Die terminalen Kohlenstoffatome von Butadien haben in den Actinoidverbindungen eine hohe negative Ladung. Die hohe Polarität der Th-C(terminal)-Bindungen kann die heftige Reaktivität des Komplexes gegenüber organischen Carbonylverbindungen und die leichte Insertion von Pyridin in die Th-C-Bindung erklären.

Tatsumi und Nakamura haben einen Vergleich zwischen zwei Isomeren von [Cp₂U(C₄H₄)] angestellt, dem Uranacyclopentadienkomplex, [Cp₂UCH=CHCH=CH] und der Cyclobutadienverbindung [Cp₂U(η⁴-C₄H₄)]^[99]. Während es keine Beispiele für Cyclobutadienkomplexe der Actinoide gibt, ist der Uranacyclopentadien-Komplex [Cp₂U(C₄Ph₄)] bekannt^[126]. Dieser ist laut Rechnung 2.5 eV stabiler als der hypothetische Cyclobutadienkomplex. Allerdings weisen die Autoren darauf hin, daß [Cp₂U(η⁴-C₄H₄)] kinetisch stabil wäre, da erstens die Bindung vom U zum (η⁴-C₄H₄)-Liganden ziemlich stark wäre (stärker als die U-Cp-Bindung) und zweitens ein C-C-Bindungsbruch in [Cp₂U(η⁴-C₄H₄)] mit gleichzeitiger Bildung zweier U-C-σ-Bindungen symmetrieverboten wäre.

Die Bindung in den Komplexen [Cp₂Mo(pz)₂], [Cp₂Mo(pz)₂]²⁺ und [Cp₂U(pz)₂] (pz = C₃H₅N₂⁻) wurde mit EH-Rechnungen untersucht^[127]. Der pz-Ligand kann entweder η^1 -(2e-Donor) oder wie in [Cp₃U(pz)]^[128] η^2 -(4e-Donor) koordiniert sein. Die elektronisch begünstigten Strukturen der Molybdänkomplexe sind die, die aufgrund der 18-Elektronen-Regel vorhergesagt werden können, d. h. η^1, η^1 im neutralen Komplex und η^1, η^2 im dikationischen. Demgegenüber zeigt [Cp₂U(pz)₂] ein η^2, η^2 -Minimum, wobei die berechneten U-N-N-Winkel gut mit denen der Röntgenstrukturanalyse von [Cp₂U(pz)₂] übereinstimmen^[129]. Zur Bevorzugung von η^1 - oder η^2 -Koordination kommt es aus den gleichen Gründen wie bei den Acylkomplexen und kann durch dieselben Grenzorbitale erklärt werden.

Mehrere Untersuchungen über den Mechanismus der CO-Insertion in Actinoid-Alkyl-Bindungen von $[Cp^*_2AnR_2]$ -Komplexen wurden durchgeführt. Mit EH-Rechnungen wurde der Reaktionsverlauf untersucht, auf dem ein CO-Molekül sich $[Cp_2U(CH_3)_2]^{2+}$ vor der Insertion in die M-R-Bindung annähert^[123]. Dabei wurde festgestellt, daß die Annäherung des CO-Liganden entlang eines Wegs senkrecht zur Ebene, die die beiden Flächenmittelpunkte der Cp-Liganden und das Metallatom aufspannen, keine wesentliche Barriere hat und dies im Einklang mit der experimentellen Beobachtung steht, daß die CO-Insertion sehr leicht abläuft.

Es wurde gezeigt, daß bei $[Cp^*_2AnR_2]$ und $[Cp^*_2AnRX]$ sehr leicht eine Carbonylierung mit anschließender C-C-Doppelbindungsbildung erfolgt, wobei monomere oder dimere Produkte wie **21** oder **22** gebildet werden^[130]. Ein



möglicher Mechanismus für die Bildung von **21** verläuft über eine Insertion von CO unter Bildung des Bis(η^2 -acyl)-Komplexes mit anschließender Kupplung der beiden Acylliganden^[131]. Es wurde vorhergesagt, daß der Bis(acyl)-Komplex $[Cp_2U(COR)_2]^{2+}$ eine Bis- η^2 -Struktur haben sollte im Gegensatz zu Komplexen von frühen Übergangsmetallen, bei denen die η^1,η^2 -Struktur am stabilsten ist. Das HOMO von $[Cp_2Ti(COR)_2]$ wird bei einem Übergang von der η^1,η^2 - zur η^2,η^2 -Struktur durch eine ungünstige Antiphasenwechselwirkung der freien Elektronenpaare der Acylgruppe destabilisiert. Bei $[Cp_2U(COR)_2]$ enthält das HOMO in der η^2,η^2 -Struktur ebenfalls eine Antiphasenkombination der Orbitale der freien Elektronenpaare; diese können aber stabilisierend mit einem U-5f-Orbital wechselwirken. Das HOMO wird daher bei der Umlagerung von η^1,η^2 nach η^2,η^2 stabilisiert. Die experimentell beobachtete η^2,η^2 -Struktur von $[Cp^*_2U(CONMe_2)_2]$ ^[132] bestätigt diese Ergebnisse.

Für eine Acylkupplung (Bildung der C=C-Bindung) in $[Cp_2U(COR)_2]^{2+}$ ist der Reaktionsweg, bei dem sich die Kernkoordinaten am wenigsten ändern (least motion), ein symmetrieverbotener Prozeß mit einer berechneten Energiebarriere von 1.6 eV. Beim energetisch günstigsten Reaktionsweg drehen sich die beiden Acylgruppen bei der Annäherung an den Übergangszustand um 30° aus der planaren Position heraus, um dann zum stabileren planaren Produkt **21** umzulagern (Energiebarriere von 0.7 eV). Der entstehende Endiolatokomplex ist 2.9 eV stabiler als die η^2 -(COR)₂-Struktur, die Reaktion ist also stark exotherm. Die Drehung der beiden η^2 -COR-Gruppen aus der äquatorialen Ebene benötigt überraschenderweise sehr wenig Energie (0.1 eV). Daß diese Bewegungen leicht möglich sind, bestätigt die Struktur von $[Cp^*_2U(CONMe_2)_2]$, in der tatsächlich verdrehte Carbamoylgruppen vorliegen^[132]. In diesem Fall kommt es aufgrund des elektronischen Einflusses der NR₂-Gruppen nicht zur Kupplung der Carbamoylgruppen, da dann der ausgesprochen syinmetrieverbotene Least-motion-Reaktionsweg

eine Barriere von 2.9 eV besitzt und eine Nicht-least-motion-Umlagerung immerhin noch eine Barriere von 1.1 eV. Die Kupplung von Acylliganden zu Endiolaten am $[Cp_2Zr]$ -Fragment verläuft auf einem völlig anderen Weg^[133].

Polysulfidoliganden wie S₅²⁻ bilden sowohl mit Actinoiden als auch mit Übergangsmetallatomen Metallacyclen. Im Gegensatz zu Übergangsmetallkomplexen, die eine [MS₅]-Einheit enthalten, wobei der MS₅-Ring immer Sessel-Konformation einnimmt, hat $[Cp^*_2ThS_5]$ eine einmalige Twist-Boot-Konformation (Abb. 11)^[134]. Diese Verbindung

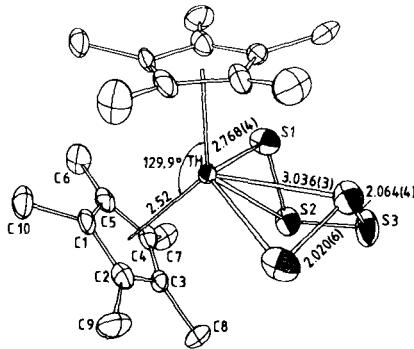
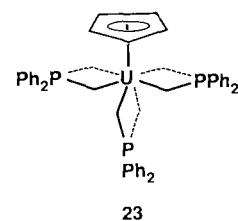


Abb. 11. Struktur von $[Cp^*_2ThS_5]$ im Kristall [134].

hat ungewöhnlich kurze Th- β -S-Abstände, die ein Zeichen für Wechselwirkungen zwischen dem Metall und den Bindungen S1-S2 und S4-S5 sind. EH-Rechnungen am Modell $[CpThS_5]$ zeigen, daß die Elektronenabgabe aus den zwei höchsten besetzten MOs von S₅²⁻ in die leeren Orbitale (vorwiegend 6d) des $[Cp_2Th]^{2+}$ -Fragments erfolgt. Während die Th- α -S-Bindung am stärksten ist, ergeben sich doch auch beträchtliche Th- β -S-Bindungsanteile.

4.3. Mono(cyclopentadienyl)-Komplexe

$[CpU\{(CH_2)(CH_2)P(C_6H_5)_2\}_3]$ **23** hat mit 2.66 Å die längsten bisher ermittelten U-C- σ -Bindungsabstände. EH-Rechnungen an dieser Verbindung ergeben eine durchschnittliche U-C-Überlappungspopulation der σ -Bindung von 0.26 verglichen mit einer Überlappungspopulation von – 0.03 für U-C(Cp). Dies beweist den kovalenten Charakter der U-C- σ -Bindung^[135]. Allerdings sind die Überlappungspopulationen, die man für die U-C- σ -Bindung in diesem Komplex findet, viel kleiner als die für die U-C- σ -Bindung in $[Cp_3UCH_3]$. Diese Unterschiede sind keine Folge der langen U-C-Bindungen in **23**, da für beide Komplexe auch Vergleichsrechnungen mit einer Bindungslänge von 2.4 Å ($[Cp_3UCH_3]$) durchgeführt wurden. Bei diesem Abstand steigt die Überlappungspopulation in **23** nur unwesentlich

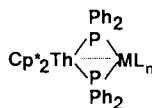


auf 0.27. Die geringe Überlappungspopulation und damit die langen U-C-Abstände sind die Folge einer Deformation. Die freien Elektronenpaare an den Ylid-Kohlenstoffatomen sind nach außen, entlang einer direkten Linie zum Uranatom gerichtet. Darüber hinaus wird die Größe der nach innen zeigenden Orbitallappen durch die coplanare Anordnung von fünf Kohlenstoffatomen und leicht abstoßende Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren an den benachbarten Yliden weiter reduziert.

5. Cyclopentadienylactinoid-Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen

Bislang wurden in der Chemie der Organoactinoidverbindungen noch keine Bindungen zwischen zwei Actinoidzentren beobachtet. Die Möglichkeit der Existenz von Metall-Metall-Bindungen, die allein mit 5f-Orbitalen gebildet werden, wurde an nackten Uran- und Neptuniumdimeren mit nichtrelativistischen X α -SW-MO-Rechnungen untersucht^[136]. Es ergibt sich für U₂ eine $\sigma^2\pi^4\phi^2$ -Konfiguration und damit eine Sechsfachbindung, für Np₂ eine $\sigma^2\pi^4\delta^4\phi^4$ -Konfiguration, d. h. eine Siebenfachbindung. Die Aufspaltung zwischen den ϕ_u - und den ϕ_g -Orbitalen in Np₂ beträgt lediglich 0.3 eV, was zu einer High-spin-Konfiguration und damit Fünffachbindung führen könnte. Eine kürzlich veröffentlichte ab-initio-Rechnung für die Elektronenstruktur von U₂, die relativistische effektive Kernpotentiale und Elektronenkorrelation einbezieht, lässt Bedenken gegenüber einem einfachen f-Orbital-Überlappungsmodell einer U-U-Bindung aufkommen^[137].

Über zwei Systeme, die eine Phosphanido-überbrückte Bindung zwischen Th und einem Übergangsmetall enthalten, wurde berichtet. Die Reaktion von [Cp₂*Th(PPh)₂]₂ mit [Pt(cod)₂] in Gegenwart von PMe₃ führt zum Komplex **24a**, dessen Th-Pt-Abstand 2.98 Å beträgt, d. h. 0.2 Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien der Metallatome ist^[138].

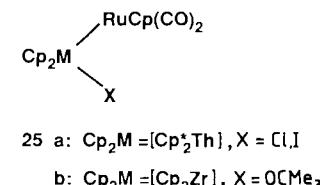


24 a: ML_n = [PtPMe₃]
b: ML_n = [Ni(CO)₂]

Aufgrund dieser Strukturinformationen in Zusammenhang mit Daten aus ³¹P-NMR-Messungen und aufgrund von Vergleichen mit anderen Heterodimetallverbindungen schließen die Autoren auf eine Th-Pt-Bindung. Ab-initio-Rechnungen nach der Hartree-Fock- und der Verallgemeinerten Valenzbindungs(GVB)-Methode an der Modellverbindung [Cl₂Th(μ -PH₂)₂Pt(PH₃)] führen zu qualitativ ähnlichen Beschreibungen der Metall-Metall-Bindung. Die Bindung wird zwischen den Orbitalen 5d_{x²-y²} am Pt und 6d_{x²-y²} am Th gebildet, wobei der größere Teil der Elektronendichte am Pt-Atom lokalisiert ist. Die Mulliken-Populationsanalyse liefert eine Ladung von + 1.48 am Th- und 0.00 am Pt-Atom. Deshalb kann die Th-Pt-Bindung als eine formale Donor-Acceptor- oder dative Bindung angesehen werden, wobei aus der gefüllten 5d¹⁰-Schale von Pt in die leere 6d-Schale von Th Elektronendichte transferiert wird.

Komplex **24b** hat einen Th-Ni-Abstand von 3.206 Å und ist damit kürzer, als man aufgrund ionischer Modelle annehmen könnte. EH-Rechnungen zeigen, daß die Th-Ni-Überlappungspopulation, obwohl sie bei allen untersuchten Bindungslängen negativ ist, am günstigsten beim experimentellen Abstand von 3.2 Å ist und zunehmend negativer wird, wenn der Th-Ni-Abstand auf 3.7 Å verlängert wird^[139]. Darüber hinaus ist die Th-Ni-Wechselwirkung von allen bedeutenderen Wechselwirkungen zwischen den Metallen und den überbrückenden Phosphanidoliganden die, die am empfindlichsten auf strukturelle Veränderungen reagiert. Dies beweist, daß die M-P-Bindungen in Maßen geometrisch flexibel sind. Wird das Molekül in zwei Fragmente getrennt, können grundsätzlich zwei Quellen für die Th-Ni-Wechselwirkung unterschieden werden. Zum einen gibt es die Abstoßungswechselwirkung zwischen den gefüllten d-Niveaus am Ni-Atom und den Orbitalen der Th-PH₂-Bindung, die netto zu einer antibindenden Wechselwirkung zwischen Th und Ni führen. Zum zweiten gibt es die Wechselwirkung zwischen den gefüllten d-Orbitalen des [Ni(CO)₂]-Fragments und den Grenzorbitalen von [Cp₂Th(PH₂)₂]. Die größte Wechselwirkung davon ist eine π -Wechselwirkung zwischen dem HOMO von [Ni(CO)₂], das ein Hybrid aus d_{xz} und p_x ist und auf das Th-Atom gerichtet ist, und dem 3b₂-Grenzorbital am Th. Eine σ -Wechselwirkung besteht zwischen dem SHOMO von [Ni(CO)₂], einer Mischung aus d_{x²-y²}, d_{z²}, p_z und s-Orbitalen von Ni, und dem 3a₁-Grenzorbital von Th, das eine Mischung aus d_{z²}, p_z und s-Orbitalen ist. Aufgrund der größeren radialen Ausdehnung der Th-6d-Orbitale werden sowohl die σ - als auch die π -Wechselwirkungen eher durch die Th-6d- als durch die Th-5f-Orbitale dominiert. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kommt man aufgrund von X α -SW-Rechnungen an der Verbindung **24b**^[140].

Marks und Mitarbeiter haben die ersten zwei Komplexe synthetisiert, die eine direkte, nichtüberbrückte Bindung zwischen einem Actinoid und einem Übergangsmetall haben. Die Reaktion von [Cp₂*ThX] mit [CpRu(CO)₂] Na führt zu den Verbindungen **25a** (X = Cl, I)^[17]. Im Iodokomplex ist die Th-Ru-Bindung 3.028 Å lang, d. h. vergleichbar mit der Zr-Ru-Bindungslänge von 2.910 Å in der Verbindung **25b** (X = OCMe)^[141]. Die Art der Metall-Metall-Bindung in



25 a: Cp₂M = [Cp₂*Th], X = Cl, I
b: Cp₂M = [Cp₂Zr], X = OCMe₃

25 wurde mit quasirelativistischen X α -SW-Rechnungen am Modellkomplex [Cp₂(I)M-RuCp(CO)₂] (M = Zr, Th) untersucht^[142]. Die M-Ru-Bindung wird tatsächlich in beiden Verbindungen auf dieselbe Weise gebildet und entsteht durch Elektronenabgabe aus dem gefüllten 4d_{z²}-Orbital von Ru in das leere d_{z²}-Orbital von Th oder Zr. Das Ergebnis ist eine leicht gebogene M-Ru- σ -Bindung (Abb. 12), die in hohem Maß in Richtung Ru polarisiert ist (ca. 70%). Daher wird die Bindung am besten durch eine dative Donor-Acceptor-Bindung beschrieben, die durch Elektronenübertragung von [CpRu(CO)₂]⁻ auf ein d⁰- oder d⁰f⁰-M^{IV}-Metallzentrum

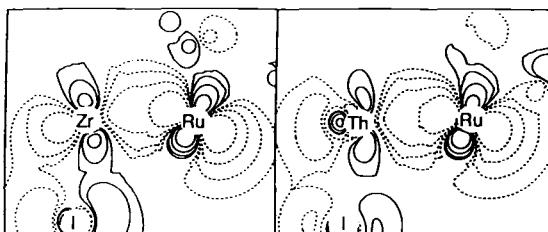


Abb. 12. Konturliniendiagramme der Metall-Metall-bindenden Orbitale in den Heterodimettalkomplexen $[Cp_2(I)M-RuCp(CO)_2]$ ($M = Zr, Th$) [142].

entsteht. $[CpRu(CO)_2]^-$ kann auch als „Organometall-Pseudohalogenid“ betrachtet werden. Diese Analogie wurde durch die Synthese von Komplexen des Typs $[Cp_3An-MCp(CO)_2]$ ($An = Th, U$; $M = Fe, Ru$) experimentell bestätigt^[143].

6. Schlußfolgerung und Ausblick

In diesem Übersichtsartikel haben wir versucht, das Zusammenspiel, das es auf dem vergleichsweise neuen und sehr aufregenden Gebiet der Chemie der Organoactinoidverbindungen zwischen experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Elektronenstruktur gibt, zu betonen. Aufgrund der Verbindungen, die in diesem Übersichtsartikel diskutiert werden, wird deutlich, daß der Löwenanteil der Studien zur Elektronenstruktur der Organoactinoidverbindungen die beiden am besten experimentell zugänglichen Actinoidelemente, nämlich Thorium und Uran, betrifft. Die Untersuchungen lassen einige generelle Schlußfolgerungen für die qualitative Beschreibung der Bindung in diesen Verbindungen zu.

1. Die starke Donorfähigkeit von formal anionischen Liganden führt insbesondere im Vergleich zu Actinoidhalogeniden zu einem im allgemeinen hohen Grad an Kovalenz in den Bindungen von Organoactinoidkomplexen.

2. Die 6d-Orbitale der Actinoide sind im allgemeinen stärker an der Metall-Ligand-Bindung beteiligt als die 5f-Orbitale, eine Vorstellung, die zuerst von *Clark* und *Green* bei ihrer Interpretation des PE-Spektrums von Uranocen vertreten wurde^[144]. Als Folge davon werden die 6d-Orbitale durch das Ligandenfeld stärker beeinflußt als die 5f-Orbitale.

3. Die 5f-Orbitale der Actinoide bilden nur dann die Metall-Ligand-Bindungen, wenn aus Symmetriegründen keine anderen Actinoidorbitale zur Verfügung stehen.

4. Die am Metall lokalisierten Elektronen in Komplexen mit anderen Elektronenkonfigurationen als f^0 (wie etwa bei U^{IV}) sind in fast reinen f-Orbitalen der Actinoide lokalisiert. Zu den Ausnahmen von dieser Verallgemeinerung zählen die koordinativ ungesättigten Komplexe der frühen Actinoide wie etwa $[Cp_3Th]$.

Das Bild, das sich daraus entwickelt, zeigt eine Aufgabenteilung für die 5f- und 6d-Orbitale der Actinoide: Die 6d-Orbitale werden benutzt, um Liganden zu binden, die 5f-Orbitale nehmen dagegen die am Metall lokalisierten Elektronen auf. In Organometallkomplexen der Übergangsmetalle werden die Valenz-nd-Orbitale hauptsächlich für Metall-Ligand-Bindungen benötigt, bilden aber auch den Verwahrungsort für die am Metall lokalisierten Elektronen. Dieser

Vergleich ist schematisch in Abbildung 13 dargestellt. Man erkennt, daß diese einfache Beschreibung den Paramagnetismus von U^{IV} -Komplexen gegenüber dem Diamagnetismus in d^2 -Übergangsmetallkomplexen wie etwa $[Cp_2MoCl_2]$ hinreichend erklärt^[180].

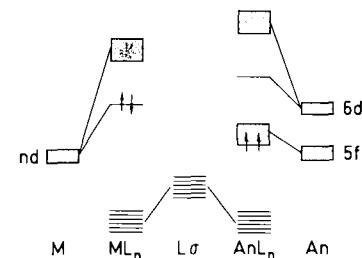


Abb. 13. Qualitatives MO-Schema zum Vergleich der Funktionen der Metalllokalisierten Orbitale in Übergangsmetallkomplexen (links) und Actinoidkomplexen (rechts).

Wie sehen in der Zukunft Untersuchungen zur Elektronenstruktur von Organoactinoiden aus? Die Studien, die bislang durchgeführt wurden, haben in erster Linie die relative Rolle der Actinoidorbitale für die Bindungen und Vergleiche zwischen den Bindungsverhältnissen von Organoactinoid- und Übergangsmetallkomplexen zum Ziel gehabt. Aus einem quantenchemischen Blickwinkel waren die Rechnungen zur Elektronenstruktur von Organoactinoidverbindungen recht oberflächlich; nur sehr wenig wurde hinsichtlich einer Anwendung von Elektronenkorrelation bei Rechnungen zu diesen Verbindungen untersucht, und obgleich quasirelativistische Korrekturen vorgenommen wurden, gab es doch kaum Überlegungen zur Auswirkung der Spin-Bahn-Kopplung auf die erhaltenen Ergebnisse. Diese Situation ändert sich schnell durch die zunehmende Geschwindigkeit und Zugänglichkeit von Supercomputern. Die jüngst von *Chang* und *Pitzer*^[11] veröffentlichte Rechnung über Uranocen mit Spin-Bahn-Konfigurationswechselwirkungen ist ein Vorzeichen für künftige Entwicklungen, die auf diesem Fachgebiet erwartet werden dürfen.

Glossar: Kurzer Überblick über Methoden zur Aufklärung der Elektronenstruktur von Actinoidverbindungen

Unsere Übersicht macht deutlich, daß eine Vielzahl von Methoden zur Aufklärung der Elektronenstruktur auch auf große Actinoidmoleküle angewendet wurde. Jede Methode verwendet bestimmte Näherungen bei der Konstruktion oder Lösung des Elektronenstrukturproblems und jede hat damit einhergehende Vorteile oder Nachteile. Im folgenden wird (ohne Literaturstellenangaben) eine kurze Zusammenfassung der Methoden, die in dieser Übersicht zitiert werden, gegeben; eine weiterführende Abhandlung bietet unser kürzlich erschienener, ausführlicher Übersichtsartikel über diese Methoden und ihre Anwendungen in der metallorganischen und nichtmetallorganischen Actinoidchemie^[145].

Nichtrelativistische gegenüber quasirelativistischen und relativistischen Methoden

Die „konventionellen“, auf der Schrödinger-Gleichung basierenden Verfahren zur Berechnung der molekularen Elektronenstruktur berücksichtigen die Konsequenzen nicht, die sich für ein System durch eine Anwendung der speziellen Relativitätstheorie ergeben. Diese nichtrelativistischen Methoden gehen von der Voraussetzung aus, daß die Masse

jedes Elektrons im System gleich seiner Ruhemasse gesetzt werden kann und daß die Elektronenspinoordinaten völlig unabhängig von den Ortskoordinaten sind. Bei den schwereren Elementen, wie etwa den Übergangsmetallen der dritten Periode und den Actinoiden, gelten diese Annahmen nicht mehr. Die Größe der klassischen Winkelgeschwindigkeit der Kern-nahen Elektronen in diesen Elementen ist ein nicht vernachlässigbarer Teil der Lichtgeschwindigkeit, und daher ist eine relativistische Massenkorrektur unumgänglich. Quasirelativistische Methoden schließen solche Massenkorrekturen (wie auch geheimnisvollere, etwa die Darwin-Korrektur) ein, behalten aber die Trennung von Spin- und Ortskoordinaten bei. Die Ergebnisse quasirelativistischer Verfahren ähneln denen nichtrelativistischer Methoden darin, daß Raummomentorbitale, die mit Spinfunktionen verknüpft werden können, abgeleitet werden. Die quasi-relativistische Extended-Hückel- und die quasirelativistische Xα-SW-Methode sind Beispiele für solche quasirelativistischen MO-Verfahren.

Zusätzlich zu den oben genannten Effekten berücksichtigen relativistische Methoden die Wechselwirkung zwischen den Orts- und den Spinmomenten eines Elektrons, d. h. die Spin-Bahn-Kopplung. Die Dirac-Gleichung, eine Verknüpfung von Quantenmechanik und spezieller Relativitätstheorie, ist gewöhnlich der Ausgangspunkt für relativistische Verfahren zur Berechnung der Elektronenstruktur. Die Anwendung der Dirac-Gleichung auf Moleküle ist viel komplizierter als die Anwendung der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung; deshalb wurden mehrere Rechenmodelle zur Lösung dieser Gleichung verwendet. Das relativistisch parametrisierte Extended-Hückel-Verfahren (relativistically parametrized EH = REX) von Lohr und Pyykkö ist wahrscheinlich der einfachste Ansatz für eine vollständig relativistische Rechnung. Da die relativistischen Methoden die Spin-Bahn-Kopplung explizit einschließen, sind die Zustände und Orbitale, die sich ergeben, eine Basis für die Doppelgruppe statt für die vertraute Einfachgruppe des Moleküls. Aufgrund des Rechenaufwands bei vollständig relativistischen Rechnungen wurden bisher nur wenige für Organoactinoidverbindungen durchgeführt.

MO-Verfahren

Die meisten Rechnungen zur Elektronenstruktur, über die hier berichtet wird, benutzen den MO-Formalismus, bei dem angenommen wird, daß sich jedes Elektron im gemittelten elektromagnetischen Feld aller anderen Elektronen des Moleküls bewegt. Die MOs werden gewöhnlich als Linearkombinationen von Atomorbitalen (LCAO), die analytische oder numerische Funktionen sein können, angesetzt. In der Hartree-Fock-Methode, die aber kaum für Verbindungen mit schweren Elementen verwendet wurde, werden alle relevanten Integrale exakt gelöst. Um solche Rechnungen mit der zur Verfügung stehenden Computerkapazität überhaupt möglich zu machen, werden in der Regel relativistische effektive Rumpfpotentiale (*relativistic effective core potentials* = ECP oder RCP) benutzt. Diese ECPs, die aus relativistischen Rechnungen an Atomen folgen, ersetzen die Funktionen für die inneren AOs und reduzieren auf diese Weise die Zahl der Integrale stark, während die relativistischen Effekte bei den Rumpfelektronen erhalten bleiben. LCAO-MO-Näherungsverfahren wie die *Extended-Hückel*-Methode verwenden entweder empirische oder semiempirische Näherungen für einige der Integrale.

Eine Gruppe von MO-Rechenverfahren, die in den letzten Jahren in den Vordergrund gerückt ist, basiert auf Lokalen-Dichtefunktional(LDF)-Methoden. Diese Methoden ersetzen die nichtklassische, nichtlokalisierte Austauschwechselwirkung, die ein fester Bestandteil des Hartree-Fock-Verfahrens ist, durch einen lokalen Austauschoperator, der von der Elektronendichte in einer nicht ganzzahligen Potenz abhängig ist. Da die Gleichungen, die den lokalen Austauschoperator betreffen, nicht einfach mit analytischen Methoden gelöst werden können, erfordert die Anwendung der LDF-Methode numerische Verfahren. Das älteste LDF-Verfahren, die Xα-scattered-wave(Xα-SW)- oder Multiple-scattering-Xα(MS-Xα)-Methode verwendet einen Modell-Hamilton-Operator, für den angenommen wird, daß jedes Atom eines Moleküls von einer Kugel umgeben ist. Streutheorieverfahren dienen dazu, die Randbedingungen für die Kugeloberfläche zu erfüllen. Die resultierenden Orbitale

sind Hybride aus numerischen und analytischen Funktionen, die zum Teil auf einer Vielzentren-Streuwellenfunktion basieren. Bei Xα-SW-Rechnungen können quasirelativistische Korrekturen leicht ergänzt werden, und auch eine vollständig relativistische Version des Verfahrens wurde entwickelt.

In den neueren LDF-Methoden werden die MOs in einer Basis von AOs expandiert. Die notwendigen molekularen Integrale werden durch numerische Integration berechnet. Die Discrete-variational-Xα(DV-Xα)-Methode benutzt numerische Atomorbitale, die aus Rechnungen für Atome erhalten werden. Eine vollständig relativistische Implementierung dieses Verfahrens, die Dirac-Slater-discrete-variational(DS-DV)-Methode, ermöglicht relativ kostengünstig relativistische Rechnungen an größeren Molekülen. Das Hartree-Fock-Slater(HFS)-Verfahren ist der DV-Xα-Methode sehr ähnlich, verwendet aber analytische Funktionen zur Darstellung der AOs. Quasirelativistische und relativistische Effekte wurden auch in die HFS-Methode eingebaut.

Methoden mit Elektronenkorrelation

Die Bedeutung der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation bei Elektronenstruktur-Berechnungen ist für Systeme mit leichten Atomen vielfach belegt. Bei den auf MOs basierenden Verfahren als Ausgangspunkt wird die Korrelation in der Regel durch Konfigurationswechselwirkungs(configuration interaction, CI)- oder Multiconfiguration-self-consistent-field(MCSCF)-Verfahren eingeführt. Da diese Methoden außerordentlich große Computerkapazitäten erfordern, wurden sie erst jüngst in der Organoactinoidchemie angewendet. ECPs werden in diesen Rechnungen benutzt, um die Bahnfunktionen der Rumpfelektronen zu ersetzen, und auch die Spin-Bahn-Kopplung kann expliziert berücksichtigt werden. Auch die Verallgemeinerte Valenzzbindungs(GVB)-Methode, die im Unterschied zu MO-Methoden die Elektronenkorrelation berücksichtigt, wurde vereinzelt auf Organoactinoidverbindungen angewendet. Die GVB-Verfahren benutzen eine andere Form der Wellenfunktion als die Methoden, die auf MOs basieren.

Wir möchten uns besonders bei unseren Mitarbeitern an der Ohio State University, insbesondere bei Anne Fang, Kevin Novo-Gradac, Melanie Pepper, Larry Rhodes und Bill Schneider, die wichtige Beiträge zu unserem Verständnis der Chemie der Organoactinoide beigetragen haben, bedanken. Unser Dank gebührt außerdem vielen auswärtigen Kollegen für anregende Diskussionen und der Isotope and Nuclear Chemistry Division des Los Alamos National Laboratory für die großzügige Gastfreundschaft. Wir möchten auch dem U.S. Department of Energy, dem Petroleum Research Fund (verwaltet durch die American Chemical Society), dem Ohio Supercomputer Center, den Associated Western Universities und der Ohio State University Graduate School für ihre großzügige Unterstützung unserer Forschung auf dem Gebiet der Actinoidchemie danken.

Eingegangen am 19. September 1990 [A 830]
Übersetzt von Dr. Helmut R. Schmidt, Delft

- [1] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **168** (1951) 1039; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* 1952, 632; c) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 2125; d) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **7** (1952) 377.
- [2] L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2** (1956) 246.
- [3] a) E. O. Fischer, A. Treibner, *Z. Naturforsch. B* **17** (1962) 276; b) E. O. Fischer, Y. Hristidu, *ibid.* **17** (1962) 275.
- [4] A. Streitwieser, Jr., U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7364.
- [5] R. D. Fischer, *Theor. Chim. Acta* **1** (1963) 418.
- [6] a) A. Zalkin, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5667; b) A. Avdeef, K. N. Raymond, K. O. Hodgson, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1083.

- [7] Th: A. Streitwieser, Jr., N. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7528; Pa: J. Goffart, J. Fuger, D. Brown, G. Duyckaerts, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10 (1974) 413; Np, Pu: D. G. Karraker, J. A. Stone, E. R. Jones, Jr., N. Edelstein, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4841.
- [8] Siehe beispielsweise: a) R. F. Dallinger, P. Stein, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7865; b) W. D. Luke, A. Streitwieser, Jr., (Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy) *ACS Symp. Ser.* 131 (1980) 93.
- [9] Siehe beispielsweise: a) K. D. Warren, *Struct. Bonding (Berlin)* 33 (1977) 97; b) N. Rösch, A. Streitwieser, Jr., *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 195; c) P. Pyykkö, L. L. Lohr, Jr., *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1950; d) N. Rösch, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7237; e) N. Rösch, *Inorg. Chim. Acta* 94 (1984) 297; f) P. M. Boerrigter, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Chem. Phys.* 122 (1988) 357.
- [10] J. G. Brennan, J. C. Green, C. M. Redfern, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2373.
- [11] A. H. H. Chang, R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2500.
- [12] a) T. J. Marks, A. Streitwieser, Jr., in J. J. Katz, L. R. Morss, G. T. Seaborg (Hrsg.): *The Chemistry of the Actinide Elements*, Chapman and Hall, New York 1986, Kap. 22; b) T. J. Marks in [12a], Kap. 23; c) T. J. Marks, R. D. Ernst in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, Kap. 21; d) T. J. Marks, *Science* 217 (1982) 989; e) T. J. Marks, *Prog. Inorg. Chem.* 25 (1979) 223; f) T. J. Marks, I. L. Fragalà (Hrsg.): *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1985; g) T. J. Marks, R. D. Fischer (Hrsg.): *Organometallics of the f-Elements*, Reidel, Dordrecht 1979.
- [13] a) G. Brandi, M. Brunelli, G. Lugli, A. Mazzei, *Inorg. Chim. Acta* 7 (1973) 319; b) A. E. Gebala, M. Tsustui, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 91; c) T. J. Marks, A. M. Seyam, J. R. Kolb, *ibid.* 95 (1973) 5529.
- [14] a) J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, C. S. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7112; b) K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, R. Hoffmann, K. G. Moloy, T. J. Marks, *ibid.* 108 (1986) 4467, zit. Lit.; c) Dem ersten Bericht einer Insertion von CO in Alkylactinoidkomplexe [14a] folgte der erste Bericht einer CO-Insertion in eine Metall-Hydrid-Bindung unter Bildung von Formylmetallkomplexen. P. J. Fagan, K. G. Moloy, T. J. Marks, *ibid.* 103 (1981) 6959.
- [15] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3589.
- [16] J. M. Ritchey, A. J. Zozulin, D. A. Wroblecki, R. R. Ryan, H. J. Wasserman, D. C. Moody, R. T. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 501.
- [17] R. S. Sternal, C. P. Brock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8270.
- [18] J. G. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 335.
- [19] T. M. Gilbert, R. R. Ryan, A. P. Sattelberger, *Organometallics* 8 (1989) 857.
- [20] W. G. Van Der Sluys, C. J. Burns, A. P. Sattelberger, *Organometallics* 8 (1989) 855.
- [21] Siehe beispielsweise: a) I. L. Fragalà in T. J. Marks, R. D. Fischer (Hrsg.): *Organometallics of the f-Elements*, Reidel, Dordrecht 1979, S. 421; b) J. C. Green, *Struct. Bonding (Berlin)* 43 (1981) 37.
- [22] D. G. Karraker, J. A. Stone, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1742.
- [23] a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563, zit. Lit.; b) P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276; c) K. S. Pitzer, *ibid.* 12 (1979) 271.
- [24] Abhandlung über f-Orbitale a) H. G. Friedman, G. R. Choppin, D. G. Feuerbacher, *J. Chem. Educ.* 41 (1964) 354; b) E. A. Orgryzlo, *ibid.* 42 (1965) 150.
- [25] J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 803.
- [26] J. C. Eisenstein, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 142.
- [27] S. F. A. Kettle, A. J. Smith, *J. Chem. Soc. A* 1967, 688.
- [28] S. F. A. Kettle, A. J. P. Pioli, *J. Chem. Soc. A* 1968, 122.
- [29] E. Glueckauf, H. A. C. McKay, *Nature* 165 (1950) 594.
- [30] L. I. Katzin, *Nature* 166 (1950) 605.
- [31] K. Tatsumi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2656.
- [32] a) R. E. Connick, Z. Z. Hugus, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 6012; b) R. J. Elliott, *Phys. Rev.* 89 (1953) 659; c) J. C. Eisenstein, M. H. L. Pryce, *Proc. R. Soc. London A* 229 (1955) 20.
- [33] C. A. Coulson, G. R. Lester, *J. Che. Soc.* 1956, 3650.
- [34] a) K. Street, Jr., G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 2790; b) R. M. Diamond, K. Street, Jr., G. T. Seaborg, *ibid.* 76 (1954) 1461.
- [35] W. Moffitt in [2].
- [36] E. C. Baker, G. W. Halstead, K. N. Raymond, *Struct. Bonding (Berlin)* 25 (1976) 23.
- [37] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot, Jr., *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 276.
- [38] L. Xing-Fu, F. Xi-Zhang, X. Ying-Ting, W. Hai-Tung, S. Jie, L. Li, S. Peng-Nian, *Inorg. Chim. Acta* 116 (1986) 85.
- [39] J. Marcalo, A. Pires De Matos, *Polyhedron* 8 (1989) 2431.
- [40] S. C. Sockwell, T. P. Hanusa, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 76.
- [41] C. J. Burns, B. E. Bursten, *Comments Inorg. Chem.* 2 (1989) 61.
- [42] P. Pyykkö in S. Wilson (Hrsg.): *Methods in Computational Chemistry*, Vol. 2, Plenum, New York 1980, S. 136.
- [43] K. Tatsumi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1633.
- [44] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos, P. Laubereau, *Angew. Chem.* 81 (1969) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 202.
- [45] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos, P. Laubereau, *Angew. Chem.* 80 (1968) 661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 634.
- [46] J. H. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3815.
- [47] R. von Ammon, B. Kanellakopulos, R. D. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* 2 (1968) 513.
- [48] T. H. Siddall, III, W. E. Stewart, D. G. Karraker, *Chem. Phys. Lett.* 3 (1969) 498.
- [49] R. von Ammon, B. Kanellakopulos, R. D. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* 4 (1970) 553.
- [50] H.-D. Amberger, R. D. Fischer, B. Kanellakopulos, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 12.
- [51] H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* 110 (1976) 59.
- [52] B. E. Bursten, M. Casarin, S. DiBella, A. Fang, I. L. Fragalà, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2169.
- [53] B. E. Bursten, A. Fang, *Inorg. Chim. Acta* 110 (1985) 153.
- [54] J. C. Green, M. R. Kelly, J. A. Long, B. Kanellakopulos, P. I. W. Yarrow, *J. Organomet. Chem.* 212 (1981) 329.
- [55] K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 141.
- [56] P. C. Blake, M. F. Lappert, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1148.
- [57] a) J. G. Brennan, Dissertation, University of California, Berkeley 1985; b) A. Zalkin, J. G. Brennan, R. A. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect. C* 44 (1988) 2104.
- [58] H. J. Wasserman, A. J. Zozulin, D. C. Moody, R. R. Ryan, K. V. Salazar, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 305.
- [59] C. Wong, T. Yen, T. Lee, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 340.
- [60] J. Leong, O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1329.
- [61] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729.
- [62] B. E. Bursten, L. F. Rhodes, R. J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2758.
- [63] W. K. Kot, G. V. Shalimoff, N. M. Edelstein, M. A. Edelman, M. F. Lappert, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 986.
- [64] B. E. Bursten, L. F. Rhodes, R. J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2756.
- [65] R. J. Strittmatter, Dissertation, The Ohio State University, Columbus, OH, USA 1990.
- [66] L. J. Nugent, P. G. Laubereau, G. K. Werner, K. L. Vander Sluis, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) 365.
- [67] B. Kanellakopulos, E. Dornberger, H. Billich, *J. Organomet. Chem.* 76 (1974) C42.
- [68] B. E. Bursten, L. F. Rhodes, R. J. Strittmatter, *J. Less-Common Met.* 149 (1989) 207.
- [69] R. J. Strittmatter, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 552.
- [70] I. L. Fragalà, J. Goffart, G. Granozzi, E. Ciliberto, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 216.
- [71] I. Fragalà, E. Ciliberto, R. D. Fischer, G. R. Sienel, P. Zanella, *J. Organomet. Chem.* 120 (1976) C9.
- [72] A. Vittadini, M. Casarin, D. Ajò, M. Bertoncello, E. Ciliberto, A. Gulino, I. Fragalà, *Inorg. Chim. Acta* 121 (1986) L23.
- [73] L. Doretti, P. Zanella, G. Faraglia, I. Faleschini, *J. Organomet. Chem.* 43 (1972) 339; b) B. Kanellakopulos, C. Aderhold, E. Dornberger, *ibid.* 66 (1974) 447; c) K. Bagnall, J. Edward, A. C. Tempest, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 295; d) R. D. Ernst, W. J. Kennelly, C. Secaur-Day, V. W. Day, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2656.
- [74] a) A. L. Arduini, N. M. Edelstein, J. E. Jamerson, J. G. Reynolds, K. Schmid, J. Takats, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2470; b) A. L. Arduini, J. G. Jamerson, J. Takats, *ibid.* 20 (1981) 2474; c) A. L. Arduini, J. Takats, *ibid.* 20 (1981) 2480.
- [75] J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3939.
- [76] V. W. Day, T. J. Marks, siehe auch [12a].
- [77] C. W. Eigenbrot, Jr., K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2653.
- [78] E. Ciliberto, G. Condorelli, P. J. Fagan, J. M. Manriquez, I. Fragalà, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4755.
- [79] A. L. Arduini, J. Malito, J. Takats, E. Ciliberto, I. Fragalà, P. Zanella, *J. Organomet. Chem.* 326 (1987) 49.
- [80] B. E. Bursten, A. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6495.
- [81] T. Ziegler, V. Tschinke, E. J. Baerends, J. G. Snijders, W. Ravenek, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3050.
- [82] A. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524.
- [83] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 71.
- [84] J. W. Bruno, H. A. Stecher, L. R. Morss, D. C. Sonnenberger, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7275.
- [85] L. E. Schock, A. M. Seyam, M. Sabat, T. J. Marks, *Polyhedron* 7 (1988) 1517.
- [86] T. Ziegler, W. Cheng, E. J. Baerends, W. Ravenek, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3458.
- [87] J. L. Atwood, C. J. Haines, M. Tsutsui, A. E. Gebala, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 452.
- [88] G. Perego, M. Cesari, F. Farina, G. Lugli, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 3034.
- [89] J. G. Brennan, S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chim. Acta* 139 (1987) 201.
- [90] B. E. Bursten, R. J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6606.

- [91] J. G. Brennan, S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* 7 (1988) 1329, zit. Lit.
- [92] B. Kannellakopoulos in T. J. Marks, R. D. Fischer (Hrsg.): *Organometallics of the f-Elements*, Reidel, Dordrecht 1978.
- [93] L. Malatesta, F. Bonati: *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, New York 1969.
- [94] J. G. Brennan, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 514.
- [95] R. E. Cramer, U. Engelhardt, K. T. Higa, J. W. Gilje, *Organometallics* 6 (1987) 41, zit. Lit.
- [96] R. E. Cramer, F. Edelmann, A. L. Mori, S. Roth, J. W. Gilje, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Organometallics* 7 (1988) 841.
- [97] B. E. Bursten, M. Casarin, D. E. Ellis, I. Fragala, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1257.
- [98] A. P. Sattelberger, W. G. Van Der Sluys, *Chem. Rev.* 90 (1990) 1027.
- [99] K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3195.
- [100] C. Cauletti, J. P. Clark, J. C. Green, S. E. Jackson, I. L. Fragala, E. Ciliberto, A. W. Coleman, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 18 (1980) 61.
- [101] J. C. Green, S. Jackson, B. Higginson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 403.
- [102] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6650.
- [103] J. W. Bruno, G. M. Smith, T. J. Marks, C. K. Fair, A. J. Schultz, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 40.
- [104] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* 36 (1988) 1.
- [105] K. Tatsumi, A. Nakamura, *Organometallics* 6 (1987) 427.
- [106] Z. Lin, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7979.
- [107] J. W. Bruno, T. J. Marks, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7357.
- [108] C. M. Fendrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 425.
- [109] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 51.
- [110] H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 337.
- [111] H. Rabaa, J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4327.
- [112] J. W. Bruno, T. J. Marks, L. R. Morss, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6824.
- [113] J. W. Bruno, H. A. Stecher, L. R. Morss, D. C. Sonnenberger, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7275.
- [114] L. E. Schock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7701.
- [115] T. Ziegler, V. Tschinke, L. Versluis, E. J. Baerends, W. Ravenek, *Polyhedron* 7 (1988) 1625.
- [116] D. C. Sonnenberger, L. R. Morss, T. J. Marks, *Organometallics* 4 (1985) 352.
- [117] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer, C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5393.
- [118] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, S. H. Vollmer, C. S. Day, V. W. Day, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2206.
- [119] A. Dormond, A. A. Elbouadili, C. Moise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 749.
- [120] P. Hofmann, P. Stauffert, K. Tatsumi, A. Nakamura, R. Hoffmann, *Organometallics* 4 (1985) 404.
- [121] P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 121.
- [122] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 103, zit. Lit.
- [123] K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4440.
- [124] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6346.
- [125] G. M. Smith, H. Suzuki, D. C. Sonnenberger, V. W. Day, T. J. Marks, *Organometallics* 5 (1986) 549.
- [126] J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, S. H. Vollmer, C. S. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5075.
- [127] K. Tatsumi, A. Nakamura, *Inorg. Chim. Acta* 139 (1987) 247.
- [128] C. W. Eigenbrot, Jr., K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1553.
- [129] C. W. Eigenbrot, Jr., K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2653.
- [130] a) T. J. Marks, V. W. Day in [12f], S. 115–157; b) T. J. Marks, J. M. Manriquez, P. J. Fagan, V. W. Day, C. S. Day, S. H. Vollmer, (Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy) *ACS Symp. Ser.* 131 (1980) 3.
- [131] K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, R. Hoffmann, K. G. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4467.
- [132] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer, C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2206.
- [133] a) P. Hofmann, P. Stauffert, M. Frede, K. Tatsumi, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1559; b) D. M. Roddick, J. E. Bercaw, *ibid.* 122 (1989) 1579.
- [134] D. A. Wroblewski, D. T. Cromer, J. V. Ortiz, T. B. Rauchfuss, R. R. Ryan, A. P. Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 174.
- [135] R. E. Cramer, A. L. Mori, R. B. Maynard, J. W. Gilje, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5920.
- [136] B. E. Bursten, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2910.
- [137] M. Pepper, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7803.
- [138] P. J. Hay, R. R. Ryan, K. V. Salazar, D. A. Wroblewski, A. P. Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 313.
- [139] J. V. Ortiz, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 550.
- [140] M. A. Makhyoun, B. D. El-Issa, B. A. Salsa, *J. Mol. Struct.* 153 (1987) 241.
- [141] C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 665.
- [142] B. E. Bursten, K. J. Novo-Gradac, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 904.
- [143] R. S. Sternal, T. J. Marks, *Organometallics* 6 (1987) 2621.
- [144] J. P. Clark, J. C. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 505; Die Zuordnung der Ionisationsbanden von Uranocene war ziemlich umstritten; siehe: J. P. Clark, J. C. Green, *J. Organomet. Chem.* 112 (1976) C14; I. Fragala, G. Condorelli, P. Zanella, E. Tondello, *ibid.* 122 (1976) 357; [10].
- [145] M. Pepper, B. E. Bursten, *Chem. Rev.* 91 (1991) 719.