

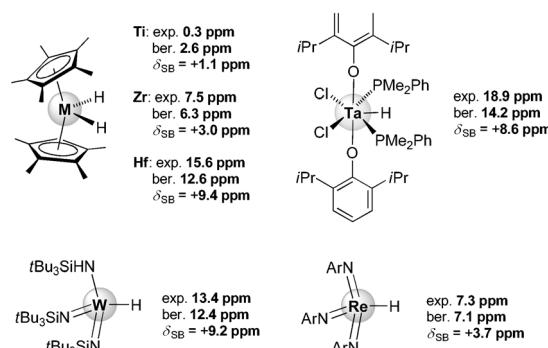


Gigantische Spin-Bahn-Effekte auf NMR-Verschiebungen in diamagnetischen Actinoid-Komplexen: Richtlinien für die Suche nach Uran(VI)-Hydridkomplexen**

Peter Hrobárik,* Veronika Hrobáriková, Anja H. Greif und Martin Kaupp*

Hydridkomplexe der Übergangsmetalle und der inneren Übergangsmetalle sind essentielle Reagentien bei einer großen Anzahl stöchiometrischer und katalytischer Umsetzungen.^[1] Da Wasserstoffatome in der Nähe von schweren Metallkernen nur schlecht durch Röntgenbeugung zu erkennen sind, ist die erste Wahl bei der Charakterisierung die ¹H-NMR-Spektroskopie, teilweise ergänzt durch IR-Spektroskopie. Der entscheidende Vorteil der ¹H-NMR-Spektroskopie sind die charakteristischen und zum Teil extremen Werte für die ¹H-Signale der Hydridliganden. Beispielsweise sind bei Komplexen mit d⁰- oder d⁸-Konfiguration Tieffrequenzverschiebungen jenseits 0 ppm beobachtbar, im Fall bestimmter Iridium-Komplexe bis unter -50 ppm.^[2,3] Nachdem Buckingham und Stephens dieses Phänomen bereits in den 1960er Jahren mithilfe paramagnetischer Ringströme erklärten^[4] (siehe Lit. [5] für die ersten DFT-Resultate), konnten wir kürzlich zeigen, dass die stärksten Tieffrequenzverschiebungen dieser Art zu einem beträchtlichen Teil durch relativistische Spin-Bahn-Effekte verursacht werden.^[2] Wegen eines zugrundeliegenden Fermi-Kontakt-Mechanismus werden hierdurch ¹H-NMR-Signale besonders stark beeinflusst, da die Übertragung der Spin-Bahn(SB)-induzierten Spinpolarisation auf den NMR-Kern durch den großen Bindungsanteil des 1s-Orbitals des Hydridliganden besonders effektiv ist.^[6] Demgegenüber zeigen d¹⁰-Hydridkomplexe mit Quecksilber oder Gold starke Hochfrequenzverschiebungen bis zu +17 ppm, die ebenfalls überwiegend auf SB-Kopplung zurückzuführen sind.^[2] Auch einige d⁰-Metallhydride wurden mithilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Ähnlich wie bei den d¹⁰-Systemen werden hier in erster Linie Hochfrequenzverschiebungen beobachtet

(Schema 1).^[7] Wie in Schema 1 zu sehen, spielen erneut SB-Effekte eine wichtige Rolle für die NMR-Verschiebungen. Ihr Einfluss nimmt innerhalb einer Gruppe im Periodensystem mit steigender Ordnungszahl zu (vgl. ¹H-NMR-Signale



Schema 1. Experimentell ermittelte und berechnete ¹H-NMR-Verschiebungen (in ppm vs. TMS) von d⁰-Übergangsmetall-Hydridkomplexen. Die SB-Beiträge, δ_{SB} , zu den NMR-Verschiebungen sind ebenfalls angegeben. 2c-ZORA-SO/PBE0/TZ2P-Ergebnisse (vgl. Methoden).

für die $[\text{H}_2\text{MCp}^*_2]$ -Reihe; M = Ti, Zr, Hf; Cp* = $\eta\text{-C}_5\text{Me}_5$). Die vermutlich größte bekannte Verschiebung solcher d¹⁰-Komplexe ist mit $\delta = +18.9$ ppm für den Ta-Komplex in Schema 1 zu finden.

Wir können nebenbei festhalten, dass entschirmende SB-Beiträge im Allgemeinen in Zusammenhang mit hochenergetischen, besetzten Orbitalen mit σ -Symmetrie relativ zur Bindung des SB-Atoms zum NMR-Atom auftreten (z. B. für d¹⁰- und d⁰-Hydridkomplexe). Besetzte π -artige Orbitale hingegen verursachen abschirmende SB-Beiträge (z. B. für d⁶- und d⁸-Hydridkomplexe oder bei schweren Halogensubstituenten).^[8]

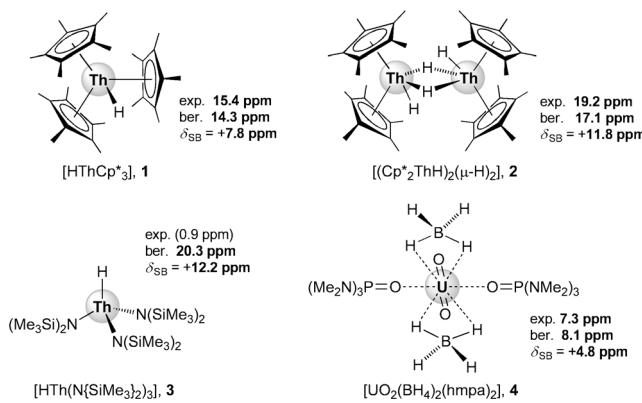
In Anbetracht dieser Beobachtungen stellen wir uns die Frage, welches Ausmaß die Hydridverschiebungen annehmen, wenn das d⁰-Zentrum durch ein Actinoid-Ion ersetzt wird, da die SB-Effekte für die entsprechenden f⁰-Verbindungen besonders hoch sein sollten. Die Literatur bietet nur eine geringe Zahl diamagnetischer Hydrid-Komplexe, die Thorium-Komplexe **1–3** in Schema 2^[9] sowie einige Borhydrid-Komplexe von Th^{IV} und UO₂²⁺.^[10] Die Hydridverschiebungen von **1–3** liegen im Hochfrequenzbereich, vergleichbar mit dem zuvor erwähnten Ta-Komplex (nur einige ¹H-Werte in Low-Barrier-Wasserstoffbrücken weisen ähnliche Verschiebungen auf, z. B. Hydrogenmaleat mit $\delta = +20.3$ ppm),^[11] und sie legen somit die obere Grenze der

[*] Dr. P. Hrobárik, V. Hrobáriková, A. H. Greif, Prof. Dr. M. Kaupp
Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Theoretische
Chemie
Sekr. C7, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: martin.kaupp@tu-berlin.de

Dr. P. Hrobárik
Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences
Dúbravská cesta 9, SK-84536 Bratislava (Slowakei)
E-Mail: peter.hrobark@savba.sk

[**] Diese Arbeit wurde durch den DFG-Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (UniCat) und die Slowakische Agentur für Forschung und Entwicklung APVV (0483-10) gefördert. P.H. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Wir danken Katarína Starinská für Unterstützung bei der Gestaltung des Innentitelbildes.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204634> zu finden.



Schema 2. Experimentell ermittelte und berechnete ^1H -NMR-Verschiebungen (in ppm vs. TMS) bekannter f^0 -Actinoid-Hydridkomplexe. Die SB-Beiträge, δ_{SB} , zu den NMR-Verschiebungen sind ebenfalls angegeben. 2c-ZORA-SO/PBE0/TZ2P-Ergebnisse (vgl. Methoden).

derzeitig bekannten ^1H -Verschiebungen für diamagnetische Verbindungen fest. Der experimentelle Wert von **3** ($+0.9 \text{ ppm}$)^[9d] wurde höchstwahrscheinlich falsch zugeordnet, da der analoge Zr-Komplex eine Hydridverschiebung von $\delta = +9.6 \text{ ppm}$ aufweist.^[12] Daraus wird ersichtlich, wie nützlich relativistische quantenchemische Berechnungen bei der Spektrenzuordnung für Systeme mit schweren Atomen sein können. Unsere Berechnungen verdeutlichen, dass auch hier SB-Effekte von entscheidender Bedeutung sind (Schema 2). Ähnlich wie im Fall der d^0 -Metalle sind bereits die paramagnetischen Beiträge zur ^1H -NMR-Verschiebung positiv, die Spin-Bahn-Beiträge erhöhen die Werte noch einmal signifikant (bei **2** und **3** um etwa 12 ppm).

Bedingt durch die stärkere Beteiligung der f-Orbitale an der Bindung erwarteten wir besonders hohe SB-Effekte für U^{VI} -Hydridkomplexe. Bis auf eine Matrixisolations-IR-Studie an H_2UO_2 ^[13] sind solche Komplexe bisher allerdings nicht bekannt. Der einzige diamagnetische Uran-Komplex mit direkter $\text{U}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung, der bisher durch NMR-Spektroskopie untersucht wurde, ist der Borhydrid-Komplex **4** (Schema 2).^[10c] Dieser zeigt eine ungewöhnlich große ^1H -NMR-Verschiebung ($\delta = +7.3 \text{ ppm}$) für den BH_4^- -Liganden (typische Werte für BH_4^- -Liganden in Übergangsmetallkomplexen reichen von -0.1 ppm bis $+2.0 \text{ ppm}$, bis zu $+4.2 \text{ ppm}$ im Extremfall eines Th^{IV} -Komplexes).^[10a] Unsere Berechnungen zeigen, dass diese Tieffeldverschiebung wiederum durch beträchtliche SB-Beiträge hervorgerufen wird ($+4.8 \text{ ppm}$).^[14] Da die Bindungsordnung für die $\text{U}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung von **4** relativ gering ist ($d(\text{U}\cdots\text{H}) = 2.28 \text{ \AA}$ im Vergleich zu ca. 2.0 \AA in den Uran(VI)-Hydridkomplexen in Tabelle 1), erwarteten wir drastischere SB-Beiträge für echte Uran(VI)-Hydridkomplexe.

Die Berechnung einer Reihe von Komplexen vom Typ $[\text{HAnL}_5]^q$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}; \text{L} = \text{F}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$) und von Uranyldihydridkomplexen (Tabelle 1; die Ergebnisse der analogen d^0 -Übergangsmetallkomplexe dienen dem Vergleich) bestärken diese Annahme: Während der Wert für den Th^{IV} -Modellkomplex im Bereich der d^0 -Systeme liegt, was im Einklang mit der relativ geringen Beteiligung der 5f-Orbitale an der Bindung ist (vgl. Tabelle 2), werden für den Pa^{V} -Mo-

Tabelle 1: Berechnete ^1H -NMR-Verschiebungen (in ppm vs. TMS) für f^0 -Actinoid-Hydrid-Modellkomplexe und ihre d^0 -Übergangsmetall-Analoga.^[a,b]

Komplex	Symm.	$d(\text{M}-\text{H})$ [\AA]	δ_{SR}	δ_{SB}	δ_{total}
$[\text{HHfF}_5]^{2-}$	C_{4v}	2.028	4.7	4.8	9.6
$[\text{HTaF}_5]^-$	C_{4v}	1.834	4.6	10.3	14.9
HWF_5	C_s	1.683	7.2	23.5	30.7
$\text{HWM}_{\text{e}5}$	$C_s^{[c]}$	1.673	8.6	11.0	19.6
HW(OMe)_5	$C_s^{[c]}$	1.730	4.2	11.2	15.4
H_2WO_2	C_{2v}	1.729	4.6	17.7	22.3
$[\text{HThF}_5]^{2-}$	C_{4v}	2.364	6.0	10.5	16.5
$[\text{HPaF}_5]^-$	C_{4v}	2.076	6.3	57.3	63.6
HUF_5	C_{4v}	1.911	0.7	254.1	254.8
$\text{HUM}_{\text{e}5}$	$C_{4v}^{[c]}$	1.997	14.4	155.8	170.2
HU(OMe)_5	$C_{4v}^{[c]}$	1.957	3.8	176.1	179.9
H_2UO_2	C_{2v}	1.965	13.1	50.6	63.7
H_2UO_2	D_{2h}	2.000	5.0	215.9	220.9

[a] 2c-ZORA-SO-Ergebnisse auf PBE0/TZ2P-Niveau (vgl. Methoden).

[b] δ_{SR} steht für die NMR-Verschiebung unter Berücksichtigung nur skalar-relativistischer Effekte und δ_{SB} für den SB-Beitrag zur chemischen Verschiebung. [c] Dies ist die Symmetrie des HML_5 -Zentrums ohne H-Atome der Methylgruppen (die Symmetrie des Gesamtsystems ist niedriger).

Tabelle 2: NLMO-Hybridisierungsanalyse der M-H-Bindungen für f^0 -Actinoid-Hydridkomplexe und ihre d^0 -Übergangsmetall-Analoga.^[a]

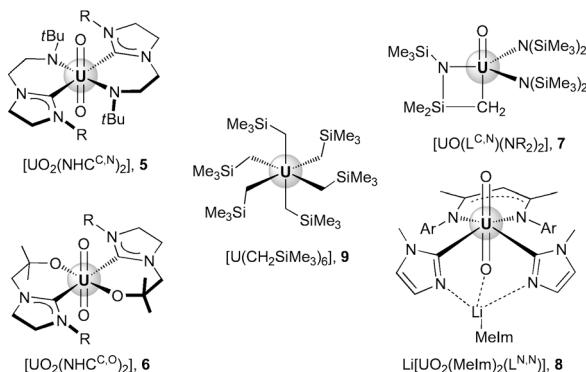
Komplex	Symm.	$q(\text{H})$	%M	S	p	d	f
$[\text{HHfF}_5]^{2-}$	C_{4v}	-0.674	17.2	34.6	0.8	64.3	0.4
$[\text{HTaF}_5]^-$	C_{4v}	-0.469	28.6	27.3	0.8	71.6	0.2
HWF_5	C_s	-0.100	47.2	15.5	0.5	83.9	0.2
$\text{HWM}_{\text{e}5}$	$C_s^{[b]}$	+0.030	49.9	7.6	0.1	92.2	0.1
HW(OMe)_5	$C_s^{[b]}$	-0.196	41.4	15.9	0.2	83.8	0.1
H_2WO_2	C_{2v}	-0.269	36.4	27.6	1.2	71.0	0.2
$[\text{HThF}_5]^{2-}$	C_{4v}	-0.717	14.3	31.8	1.5	44.0	22.7
$[\text{HPaF}_5]^-$	C_{4v}	-0.439	28.0	18.7	0.3	34.7	46.3
HUF_5	C_{4v}	-0.064	47.2	10.6	0.2	22.4	66.8
$\text{HUM}_{\text{e}5}$	$C_{4v}^{[b]}$	-0.223	39.3	13.5	0.8	31.9	53.8
HU(OMe)_5	$C_{4v}^{[b]}$	-0.099	44.2	10.6	0.2	26.1	63.1
H_2UO_2	C_{2v}	-0.305	34.9	23.5	0.2	52.6	23.7
H_2UO_2	D_{2h}	-0.344	32.8	14.9	0.5	31.9	52.7

[a] PBE0/def-TZVPP-Ergebnisse (vgl. Methoden). [b] Dies ist die Symmetrie des HML_5 -Zentrums ohne H-Atome der Methylgruppen (die Symmetrie des Gesamtsystems ist niedriger).

dellkomplex und vor allem für die U^{VI} -Komplexe in Tabelle 1 riesige Hochfrequenzverschiebungen bedingt durch SB-Effekte vorausgesagt. Die prognostizierten Werte fallen komplett aus dem bekannten Bereich für ^1H -NMR-Signale für diamagnetische Verbindungen heraus. Im Fall des H_2UO_2 hängen die Spin-Bahn-Effekte stark von der Struktur ab, was mit der unterschiedlichen Beteiligung der f-Orbitale an der U-H-Bindung übereinstimmt (es wurden zwei Minima mit C_{2v} - bzw. D_{2h} -Symmetrie ermittelt; das erste ist um etwa 22 kJ mol^{-1} energetisch bevorzugt und weist weniger 5f-Orbitalbeteiligung an der Bindung auf; Tabelle 2). Nähere Untersuchungen mithilfe einer störungstheoretischen Behandlung der SB-Kopplung (siehe Tabelle S1 der Hintergrund-

informationen) verdeutlichen, dass die Anwesenheit energetisch niedriger unbesetzter Orbitale mit dominierendem 5f-Metallcharakter und geeigneter Symmetrie relativ zur An-H-Bindung (Abbildungen S2 und S3) für die ungewöhnlich stark positiven Spin-Bahn-Beiträge verantwortlich ist.

Aufgrund des Fehlens experimenteller Daten mussten wir die Verlässlichkeit der vorausgesagten ^1H -NMR-Signale in Tabelle 1 sicherstellen. Es wurde bereits zuvor eine starke Abhängigkeit der ^{19}F -Verschiebungen in U^{VI} -Chlorid-Fluorid-Komplexen vom Anteil exakten Austauschs am Funktional festgestellt.^[15] Diese Abhängigkeit ist für Hydrid- ^1H - und Methyl- ^{13}C -Verschiebungen in U^{VI} -Systemen noch viel ausgeprägter als für d⁰-Analoga (vgl. HUMe₅-Modellkomplex in Tabellen S2 und S3 den Hintergrundinformationen). Da auch die ^{13}C -Verschiebungen metallgebundener Ligandenatome stark durch SB-Effekte beeinflusst werden und ebenso deutlich wie die ^1H -Verschiebungen vom exakten Austausch abhängen, kann die Wahl des verlässlichsten Funktionalen durch Evaluierung der ^{13}C -Verschiebungen für bekannte U^{VI} -Komplexe mit direkten U-C- σ -Bindungen getroffen werden (Schema 3).



Schema 3. U^{VI} -Komplexe mit direkten U-C- σ -Bindungen.

Während die ^{13}C -Verschiebungen von **5** und **6** nur moderat auf die Beimischung exakten Austauschs reagieren, sind für die Komplexe **7–9** (vgl. Tabelle 3) starke Abhängigkeiten erkennbar. Bis auf eine Ausnahme wird mit 40% exaktem Austausch ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erhalten. Ein detailliertes Verständnis dieser Abhängigkeiten für Actinoid-Systeme sprengt den Rahmen dieser Arbeit und wird separat diskutiert werden. Es scheint jedoch, dass 40% exakter Austausch einen optimalen Kompromiss zwischen reduzierten Selbstwechselwirkungsfehlern (optimiert bei hohem exaktem Austausch) und der Simulation von links-rechts-Korrelation (bevorzugt bei geringem exaktem Austausch) bieten. Nur der Hexaalkyl- U^{VI} -Komplex **9** stellt einen Sonderfall dar. Für diesen wurde eine Verschiebung von 34 ppm dem an das Uran gebundenen Kohlenstoffatom zugeordnet,^[16] was drastisch von den berechneten Verschiebungen abweicht. Letztere passen jedoch z.B. besser zur SB-induzierten Hochfrequenzverschiebung für **8**. Bei näherer Betrachtung der experimentellen Daten für **9** wird deutlich, dass a) diese Verbindung in situ hergestellt und als Mischung vermessen wurde, und b) das ^{13}C -NMR-

Tabelle 3: Berechnete und experimentell ermittelte ^{13}C -NMR-Verschiebungen (in ppm vs. TMS) für an Uran gebundene Kohlenstoffatome in U^{VI} -Komplexen.^[a]

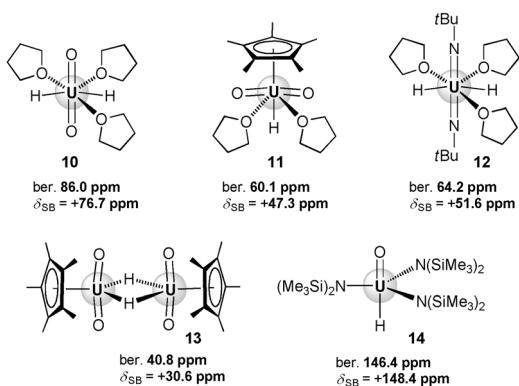
Komplex	GGA PBE	Hybridfunktional			Exp.
		PBE0	40HF	50HF	
$[\text{UO}_2(\text{NHC}^{\text{C},\text{N}})_2]$ 5	267.1 (64.7)	271.3 (60.8)	270.7 (56.7)	270.4 (53.9)	262.8 ^[b]
$[\text{UO}_2(\text{NHC}^{\text{C},\text{O}})_2]$ 6	281.7 (55.7)	286.7 (48.7)	287.5 (43.6)	289.3 (42.2)	283.6 ^[c]
$[\text{UO}(\text{L}^{\text{C},\text{N}})(\text{NR}_2)_2]$ 7	208.3 (55.0)	257.3 (86.4)	303.2 (123.6)	350.3 (164.9)	317.4 ^[d]
$\text{Li}[\text{UO}_2(\text{MeIm})_2(\text{L}^{\text{N},\text{N}})]$ 8	365.8 (141.8)	351.4 (131.3)	336.2 (119.9)	320.3 (108.1)	329.4 ^[e]
$[\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6]$ 9	256.0 (101.7)	357.5 (195.2)	529.1 (347.9)	809.9 (599.5)	(34.0) ^[f]

[a] 2c-ZORA-SO-Ergebnisse. SB-Beiträge zur NMR-Verschiebung sind in Klammern gegeben (siehe Methoden). [b] Lit. [19]. [c] Lit. [20].

[d] Lit. [21]. [e] Lit. [22]. [f] Lit. [16]; Wert wahrscheinlich falsch bestimmt, siehe Text.

Spektrum nur im Bereich von –125 ppm bis +300 ppm aufgenommen wurde, also weit entfernt von den theoretisch vorhergesagten Werten (dies wurde uns vom Autor bestätigt; eine experimentelle Neubewertung ist im Gange).^[17] Das ist verständlich, da die Vorhersagen im Bereich der größten ^{13}C -Hochfrequenzverschiebungen diamagnetischer Verbindungen überhaupt liegen.^[18] Die anderen für **9** auf PBE0-40HF-Niveau berechneten ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen stimmen hervorragend mit dem Experiment überein (Tabelle S4 der Hintergrundinformationen). Sie zeigen ebenfalls beispiellos große SB-Beiträge für mehrere Bindungen vom schweren Atom entfernte Kerne: Bis zu –6.2 ppm für ^1H -Signale (CH_2 -Gruppe) und bis zu +11.5 ppm für ^{13}C -Signale (SiMe_3 -Gruppe). Ein ähnlicher, aber weniger ausgeprägter SB-induzierter Abschirmungseffekt wurde ebenfalls für die ^1H -Verschiebung der Methylengruppe in **7** gefunden.

Nachdem wir die hohe Vorhersagekraft quasirelativistischer 2-komponentiger PBE0-40HF/TZ2P/ZORA-Rechnungen für ^{13}C -Verschiebungen von Uran-gebundenen Kohlenstoffatomen (und ebenso der ^1H -Verschiebungen für **7** und **9**) demonstriert haben können, können wir nun auf dem gleichen Theorielevel zuverlässiglich die bisher unbekannten ^1H -Hydridverschiebungen für eine Reihe größerer, synthetisch realistischer U^{VI} -Hydridkomplexe **10–14** (Schema 4) vorhersagen. In Übereinstimmung mit den einfacheren Modellkomplexen in Tabelle 1 (siehe auch Tabelle S5 der Hintergrundinformationen für 2c-ZORA-SO-Ergebnisse auf PBE0-40HF/TZ2P-Niveau) reichen die bestimmten ^1H -Verschiebungen von ca. $\delta = +40$ ppm (für einen Hydrid-verbrückten Komplex **13** mit etwas längerer U-H-Bindung) bis zu fast $\delta = +150$ ppm für Komplex **14**. Das entspricht einem noch nie dagewesenen Bereich für ^1H -Verschiebungen bei diamagnetischen Verbindungen! Es ist demnach in Betracht zu ziehen, dass das derzeitige Fehlen von unter normalen Bedingungen (d.h. nicht in Matrixisolations-IR-Untersuchungen) charak-



Schema 4. Berechnete ^1H -NMR-Verschiebungen (in ppm vs. TMS) einer Reihe von Uran(VI)-Hydridkomplexen. 2c-ZORA-SO-Ergebnisse auf PBE0-40HF/TZ2P-Niveau. SB-Beiträge zur gesamten NMR-Verschiebung sind ebenfalls angegeben.

terisierten diamagnetischen U^{VI} -Hydridkomplexen darauf zurückzuführen sein könnte, dass die ^1H -NMR-Signale so stark vom bekannten Spektralbereich abweichen.

Da die Identifizierung mit ^1H -NMR-Spektroskopie besonders charakteristisch ist, regen wir die Experimentatoren in diesem Gebiet dazu an, die hier vorhergesagten extremen Hochfrequenzverschiebungen in ihren Arbeiten zu berücksichtigen, wenn sie Reaktionen durchführen, die unter Umständen zu Uran(VI)-Hydridkomplexen führen. Reduktive Eliminierung ist vermutlich das größte Hindernis bei der Isolierung von Uran(VI)-Hydridkomplexen. Vorläufige theoretische Untersuchungen (nicht gezeigt) lassen vermuten, dass solche Reaktionen häufig exotherm sind. Dennoch sollten zumindest metastabile Verbindungen zugänglich sein, wenn ausreichend große Barrieren vorliegen. Derartige Verbindungen wurden bereits als Intermediate einiger ungewöhnlicher Umsetzungen angenommen, um die beobachtete Chemie zu erklären.^[23]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mithilfe relativistischer Berechnungen Rekord-SB-Effekte auf Ligan den-NMR-Verschiebungen diamagnetischer Actinoidkomplexe gefunden wurden. Die erhaltenen Werte erweitern den bekannten Bereich der ^{13}C - und vor allem der ^1H -NMR-Verschiebungen diamagnetischer Verbindungen. Auch für andere, direkt an ein hochvalentes, geschlossenschaliges Actinoidzentrum gebundene Atome mit signifikantem s-Orbitalcharakter in den U-bindenden Orbitalen (das schließt beispielsweise ^{19}F - oder ^{17}O -Verschiebungen aus, aber ^{29}Si - oder ^{31}P -Verschiebungen ein) sollten stark entschirmende SB-Effekte berücksichtigt werden. Moderne relativistische quantenchemische Rechnungen erlauben die Vorhersage der erwarteten Verschiebungsbereiche. Sie stellen damit ein wichtiges Werkzeug dar, um Forschern bei der Charakterisierung neuartiger Komplexe und metallorganischer Verbindungen der Actinoide zu helfen.

Methoden

Die Optimierung der Strukturen aller Komplexe erfolgte auf PBE0-Niveau^[24] mit def-TZVPP-GTO-Basisätzen und quasirelativistischen Small-Core-Pseudopotentialen (ECPs) für die Metallzen-

tren,^[25] unter Verwendung des Turbomole-Programmpakets.^[26] Als Startpunkt dienten, wo vorhanden, Kristallstrukturen, die der Cambridge Strukturdatenbank entnommen wurden (siehe Hintergrundinformationen für den Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Strukturparameter ausgewählter Komplexe). Stationäre Punkte der Potentialfläche wurden mittels harmonischer Schwingungsfrequenzanalyse charakterisiert. Quasirelativistische All-Elektronen-DFT-Rechnungen der Kernabschirmung wurden mit dem Amsterdam-Density-Functional(ADF)-Paket durchgeführt.^[27] Dabei fanden STO-Basisätze von triple-zeta-doubly-polarized-Qualität (TZ2P) und eine Integrationsgenauigkeit von 7.0 (als vertretbarer Kompromiss zwischen Genauigkeit und rechnerischem Aufwand) Anwendung. Die skalar-relativistischen und SB-Effekte wurden mittels zweikomponentiger ZORA-Rechnungen (Zero-Order-Regular-Approximation) berücksichtigt.^[28] Zur Abschätzung des Einflusses exakten Hartree-Fock-Austausches wurden verschiedene PBE-basierte Austauschkorrelationsfunktionale getestet [PBE in der generalized gradient approximation (GGA) mit 0 %, das PBE0 globale Hybrid mit 25 %, PBE0-40HF mit 40 % und PBE0-50HF mit 50 % exaktem Austausch]. Die berechneten ^1H - und ^{13}C -Kernabschirmungen wurden relativ zur auf gleichem Niveau bestimmten Abschirmung von Tetramethylsilan (TMS) in chemische Verschiebungen umgerechnet (δ in ppm). Natural-localized-molecular-orbital(NLMO)-Hybridisierungsanalysen wurden mithilfe der im Gaussian-Programmpaket^[29] eingebauten NBO-Subroutinen^[30] auf PBE0/def-TZVPP/ECP-Niveau durchgeführt.

Eingegangen am 14. Juni 2012,
 veränderte Fassung am 7. August 2012
 Online veröffentlicht am 28. September 2012

Stichwörter: Actinoide · Chemische Verschiebungen · Hydridkomplexe · Relativistische Effekte · Uran

- [1] Siehe z.B.: a) R. G. Bergman, *Nature* **2007**, *446*, 391–393; b) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514; c) T. J. Marks, *Science* **1982**, *217*, 989–997; d) A. E. Shilov, G. B. Shulpin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932; e) H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231–281; f) D. Grant, T. J. Stewart, R. Bau, K. A. Miller, S. A. Mason, M. Gutmann, G. J. McIntyre, L. Gagliardi, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3613–3624; g) W. J. Evans, K. A. Miller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, T. J. Stewart, R. Bau, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5153–5156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5075–5078.
- [2] P. Hrobarik, V. Hrobarikova, F. Meier, M. Repisky, S. Komorovsky, M. Kaupp, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5654–5659.
- [3] Die niedrigste Frequenz für ^1H -NMR-Verschiebungen, die bisher für eine diamagnetische Verbindung erhalten wurde, ist unseres Wissens –59.1 ppm für $[\text{HIr}(\text{H}_2\text{O})(\text{TMPS})]^8^-$ (TMPS = Tetra(3,5-disulfonatomesityl)porphyrin); siehe: S. Bhagan, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11011–11020.
- [4] a) A. D. Buckingham, P. J. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4583–4587; b) A. D. Buckingham, P. J. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2747–2759.
- [5] Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Organometallics* **1996**, *15*, 3920–3923.
- [6] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pykkö, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 118–126.
- [7] Experimentell ermittelte ^1H -NMR-Verschiebungen von d^0 -Systemen, die in Schema 1 angegeben sind, wurden den folgenden Arbeiten entnommen: (Ti, Zr, Hf): J. E. Gozum, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3829–3837; (Ta): B. C. Parkin, J. R. Clark, V. M. Visciglio, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1995**, *14*, 3002–3013; (W): D. F. Schafer, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Organometallics* **2011**, *30*, 6539–6561;

- (Re): D. S. Williams, R. R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 1148–1160.
- [8] M. Kaupp, *Relativistic Effects on NMR Chemical Shifts in Relativistic Electronic Structure Theory II: Applications* (Hrsg.: P. Schwerdtfeger), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 552–597.
- [9] a) W. J. Evans, G. W. Nyce, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, *20*, 5489–5491; b) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6650–6667; c) R. W. Broach, A. J. Schultz, J. M. Williams, G. M. Brown, J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, *Science* **1979**, *203*, 172–174; d) H. W. Turner, S. J. Simpson, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2782–2782.
- [10] a) S. R. Daly, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. K. Todorova, L. Gagliardi, G. S. Girolami, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3451–3453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3379–3381; b) T. M. Trnka, J. B. Bonanno, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **2001**, *20*, 3255–3264; c) C. Villiers, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 891–893.
- [11] P. A. Frey, S. A. Whitt, J. B. Tobin, *Science* **1994**, *264*, 1927–1930.
- [12] C. C. Cummins, G. D. Vanduyne, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1991**, *10*, 164–170.
- [13] B. Liang, R. D. Hunt, G. P. Kushto, L. Andrews, J. Li, B. E. Bursten, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2159–2168.
- [14] Die terminalen und verbrückenden B-H-Einheiten wechseln schnell innerhalb der NMR-Zeitskala, wodurch nur ein breites Quartett für BH_4^- beobachtet werden kann. Wasserstoffatome mit direkter U···H-Wechselwirkung erfahren größere SB-Effekte (vgl. Abbildung S1 der Hintergrundinformationen).
- [15] a) G. Schreckenbach, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *101*, 372–380; b) M. Straka, M. Kaupp, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 45–56.
- [16] S. Fortier, J. R. Walensky, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11732–11743.
- [17] T. W. Hayton, persönliche Mitteilung.
- [18] Die bisher am stärksten entschirmten ^{13}C -Verschiebungen (bis zu + 486 ppm) in diamagnetischen Verbindungen wurden für interstitielle Carbide in Metallclustern gefunden. Siehe: J. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6056–6062.
- [19] S. A. Mungur, S. T. Liddle, C. Wilson, M. J. Sarsfield, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2004**, 2738–2739.
- [20] P. L. Arnold, I. J. Casely, Z. R. Turner, C. D. Carmichael, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10415–10422.
- [21] S. Fortier, N. Kaltsoyannis, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14224–14227.
- [22] M. F. Schettini, G. Wu, T. W. Hayton, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1484–1486.
- [23] J. L. Kiplinger, D. E. Morris, B. L. Scott, C. J. Burns, *Chem. Commun.* **2002**, 30–31.
- [24] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 113–119.
- [25] a) X. Y. Cao, M. Dolg, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2004**, *673*, 203–209; b) D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [26] Turbomole, version 6.3.1, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, **1989–2007**, Turbomole GmbH seit **2007**; erhältlich unter <http://www.turbomole.com>.
- [27] Amsterdam Density Functional (ADF) Paket, Version 2012.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, Niederlande, **2012**; erhältlich unter <http://www.scm.com>.
- [28] a) S. K. Wolff, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 895–905; b) S. K. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7689–7698. Siehe außerdem für eine neuere Übersicht relativistischer DFT-Rechnungen von NMR-Parametern: J. Autschbach, S. Zheng, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2009**, *67*, 1–95.
- [29] Gaussian 09 (Revision A.02), M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**. Siehe Hintergrundinformationen für die vollständige Literaturstelle.
- [30] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.