

Die Renaissance der nichtwässrigen Uranchemie

Stephen T. Liddle*

Stichwörter:

Actinoide · Magnetismus ·
Mehrfachbindungen ·
Kleine Moleküle · Uran

92

U

[Rn]5f³6d¹7s²

Bis zum Jahr 2000 umfasste die nichtwässrige Uranchemie hauptsächlich Metallocen- und klassische Alkyl-, Amid- oder Alkoxidverbindungen sowie bekannte Carben-, Imido- und Oxiderivate. Seither hat das Gebiet einen starken Aufschwung erfahren, einhergehend mit der Entwicklung von Hilfsliganden, mehrfach bindenden Ligandenarten, der Aktivierung niedermolekularer Verbindungen und der Untersuchung magnetischer Eigenschaften. Dieser Aufsatz führt in die theoretischen Grundlagen des Gebiets ein, behandelt wichtige Ausgangsstoffe und untersucht neuere Ligandenklassen für Uran, einschließlich Alkylen, Aryle, Arene, Carbene, Amide, Imide, Nitride, Alkoxide, Aryloxide und Oxoeinheiten. Des Weiteren werden die Fortschritte auf dem Gebiet des Einzelmolekülmagnetismus beschrieben, bevor eine Zusammenfassung der Koordination und Aktivierung niedermolekularer Verbindungen, einschließlich Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoffmonoxid, Distickstoff, weißem Phosphor und Alkanen, gegeben wird.

1. Einleitung

Seit dem Manhattan-Projekt, welches zum Ziel hatte, flüchtige Verbindungen für die Trennung spaltbarer Isotope für Kernenergianwendungen zu identifizieren, besteht ein erhebliches Interesse an der Actinoidchemie.^[1] Im Nuklearzeitalter ist es unerlässlich, die fundamentale Chemie der Actinoide zu verstehen, insbesondere auch für die Aufbereitung radioaktiver Abfälle.^[2] Durch seine bedeutende Rolle in diesen Technologien und seine vergleichsweise einfache Erforschung ist Uran eines der am intensivsten studierten Actinoide.^[3] Über viele Jahre wurden die meisten Studien, die mit den Prozessen von Kernbrennstoffen verbunden waren, in wässrigen Systemen durchgeführt. Allerdings befinden sich Uranylspesies in wässriger Lösung nahe thermodynamischer Senken (z.B. Uranyl) oder können nur durch wasserkompatible Liganden stabilisiert werden. Unter nichtwässrigen Bedingungen lassen sich hingegen Urankomplexe synthetisieren, die in wässriger Lösung nicht existieren können, womit sich Einblicke in den „versteckten“ und „wahren“ Charakter von Uran gewinnen lassen.^[4] Die Erforschung nichtwässriger Systeme, die wir als in wasserfreien organischen Lösungsmitteln synthetisierte Komplexe definieren, ermöglicht die Untersuchung neuer Uran-Ligand-Bindungen und deren Reaktivitäten. Dies wiederum ermöglicht es uns, fundamentale Fragen zum Kovalenzzustand von Uranbindungen und dessen Einfluss auf die Reaktivität und physikalisch-chemische Eigenschaften zu untersuchen. Dies könnte für die Abfallbeseitigung wesentlich sein, wo durch Trennungstechniken das Volumen an radioaktivem Abfall reduziert wird und verwendbare Komponenten wiederaufbereitet werden. Diese Verfahren streben den Einsatz von Liganden an, die den unterschiedlichen Kovalenzzustand der verschiedenen in radioaktivem Abfall vorliegenden Elementen ausnutzen.^[5]

Das Verständnis der elektronischen Struktur von Uran-Komplexen ist auch für eine Reihe anderer Bereiche von Bedeutung. Beispielsweise ist der Magnetismus von Uran

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8727
2. Periodizität und physikochemische Eigenschaften	8728
3. Uranhalogenide: Standard-Ausgangsstoffe	8734
4. Häufige Ligandenklassen in der nichtwässrigen Uranchemie	8736
5. Molekularer Magnetismus	8753
6. Aktivierung niedermolekularer Verbindungen	8755
7. Zusammenfassung und Ausblick	8758

komplex und nur teilweise verstanden, und es wurden neuartige Phänomene wie Einzelmolekülmagnetismus entdeckt. Die umfassende Redoxchemie von Uran bietet einzigartige Möglichkeiten für die Aktivierung niedermolekularer Verbindungen. Ebenso erlaubt die Isolierung neuer Komplexe die Überprüfung theoretischer Modelle. Lange Zeit waren Actinoide im Vergleich zum Rest des Periodensystems wenig erforscht, z.B. waren die unter d-Block-Elementen weit verbreiteten Alkyldien-, Carbin- und terminalen Nitrid-Liganden für Uran bis vor kurzem unbekannt. Frühe Arbeiten galten überwiegend Metallocenderivaten und etablierten damit die Chemie der Elemente der ersten Übergangsmetallreihe mit mehrfach bindenden Liganden sowie statischem Magnetismus. In den letzten Jahren kam es zu einer Renaissance des Gebiets, mit der rasanten Entwicklung von Hilfsliganden, von mehrfach bindenden Liganden, der Aktivierung niedermolekularer Moleküle und beim dynamischen Magnetismus. Neben den Herausforderungen in der Synthese war die lange Zeit geringe Entwicklung des Gebiets eine Folge der schwierigen Beschaffung geeigneter Uran-Ausgangsstoffe sowie tatsächlicher oder vermeintlicher Sicherheitsbeschränkungen. Ein wesentlicher Faktor war zweifellos auch das negative Image von Uran. Interessant ist vielleicht, dass bereits im ursprünglichen Haber-Bosch-Patent von 1909 aufgezeigt wurde, dass Uran ein besserer Promotor für die Ammoniakbildung ist als Eisen.^[6] Daher ist Uran aus chemischer Sicht ein spannendes Element für die Forschung. Einige Arbeitsgruppen forschen heute routinemäßig auf dem Gebiet, und mit modernen Synthesemethoden und immer besseren Analysetechniken hat sich die Uranchemie in den letzten Jahren sehr entwickelt. Dies lässt sich durch die Tat-

[*] Prof. S. T. Liddle
School of Chemistry, University of Nottingham
University Park, Nottingham, NG7 2RD (GB)
E-Mail: stephen.liddle@nottingham.ac.uk

sache belegen, dass nahezu die Hälfte aller zum Uran vorliegenden Daten in der Cambridge Structural Database allein in den letzten zehn Jahren hinterlegt wurden.^[7]

In Bezug auf die Arbeitssicherheit ist das Hauptisotop in abgereichertem Uran, ^{238}U , ein relativ schwacher α -Strahler. In Anbetracht der Halbwertszeit von 4.47×10^9 Jahren können die meisten Forschungslabore mit diesem Isotop umgehen, ohne auf die Spezialausrüstung angewiesen zu sein, wie sie in Großeinrichtungen für die gefährlicheren Transurane benötigt wird. Die Verwendung von abgereichertem (im Gegensatz zu natürlich vorkommendem) Uran ist besonders attraktiv, da es nicht nur einen geringeren Gehalt an ^{235}U aufweist (0.2% im Vergleich zu 0.7% im natürlichen Uran), sondern weil dadurch ein Abfallnebenprodukt der Uranisotopenanreicherung Anwendung in der Forschung findet. Solange eine genaue Überwachung erfolgt, der Stoffverbrauch aufgezeichnet wird, Sicherheitsprotokolle und -überprüfungen durchgeführt werden und die Entsorgung geregelt ist, kann die nichtwässrige Uranchemie routinemäßig im Grammmaßstab durchgeführt werden.

Nach den Anfängen der Entwicklung auf diesem Gebiet in den 1960er und 1970er Jahren^[8,11] sind in den letzten drei Jahrzehnten eine Reihe ausgezeichneter Übersichtsartikel erschienen.^[12–32] Da bereits viele Bereiche (z.B. Cyclopentadienyle, Amide, Alkoxide, Halogenide, Metall-Ligand-Mehrfachbindung, Metall-Metall-Bindungen, pentavalentes Uran, Uranyl, Aktivierung niedermolekularer Verbindungen, Magnetismus, Katalyse) ausführlich an anderer Stelle besprochen wurden, wird in diesem Aufsatz eine andere Herangehensweise gewählt. Möglicherweise sind viele Leser nicht mit den theoretischen Grundlagen der Uranchemie vertraut, sodass dieser Aufsatz zunächst die relevanten Aspekte erläutert, um so für alle neu Interessierten den nötigen Kontext bereitzustellen, der für die sich anschließende Diskussion der Ausgangsmaterialien benötigt wird. Anschließend werden einige Ligandenarten der nichtwässrigen Uranchemie vorgestellt und Aspekte des Einzelmolekülmagnetismus sowie die Aktivierung niedermolekularer Verbindungen erörtert. Wie allgemein in Übersichtsartikeln üblich, wird anstelle einer vollständigen Literaturübersicht eine sorgfältige Auswahl getroffen, und die Diskussion wird auf kristallographisch bestätigte Verbindungen beschränkt. Auf die Chemie von Uranclustern, Festkörpergittern und ionischen Flüssigkeiten kann im Rahmen dieses Aufsatzes nicht

eingegangen werden.^[33,34] Eine ausführliche Diskussion der Chemie von Uranylverbindungen, die selbst eine eigene Klasse darstellen, kann hier ebenfalls nicht geführt werden.

Die folgenden Abkürzungen werden in diesem Aufsatz verwendet: Ad = Adamantyl, Bipy = 2,2'-Bipyridin, dbabh = 2,3:5,6-Dibenzo-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, COT = Cyclooctatetrylen, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, Ditb = 2,6-Di-*tert*-butylphenyl, dmap = 4-Dimethylaminopyridin, DME = 1,2-Dimethoxyethan, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl, OTf = Triflat, Py = Pyridin, tacn = Triazacyclonanon, THF = Tetrahydrofuran, tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, SMM = Einzelmolekülmagnet, TMS = SiMe₃, Tol = *para*-Tolyl, Xy = 3,5-Dimethylphenyl, 12C4 = 12-Krone-4, 15C5 = 15-Krone-5, B15C5 = Benzo-15-Kronenether, 18C6 = 18-Krone-6.

2. Periodizität und physikochemische Eigenschaften

Uran wurde erstmals von Klaproth 1789 aus Pechblende isoliert und nach dem Planeten Uranus benannt, den 1781 Herschel entdeckt hatte. Als erstes isoliertes f-Element stellte Uran für einige Zeit eine Anomalie dar, zumal die Struktur des Periodensystems noch nicht bekannt war. Tatsächlich wurde Uran eine Zeit lang als Übergangsmetall angesehen (wegen seiner Pseudoisovalenz zu Metallen der Gruppe 6), bis Seaborg die 5f-Reihe entdeckte und so dem Element 92 seinen rechtmäßigen Platz im Periodensystem zuweisen konnte. Es wurde angemerkt, dass Uran etwas von „Jekyll und Hyde“ hat,^[26c] zum einen wegen seiner unvereinbar wirkenden Anwendungen zur Erzeugung von Kernenergie und zur Waffenproduktion, zum anderen auch deshalb, weil sich Uran unter manchen Bedingungen wie ein Übergangsmetall und in anderen Fällen eher wie ein Lanthanoid verhält. Daher ist es nicht überraschend, dass Uran ursprünglich falsch eingeordnet wurde. Die folgenden Abschnitte beschreiben einige grundlegende Aspekte der Uranchemie, die für das Verständnis der späteren Abschnitte wichtig sind.

2.1. Periodizität

Mit den Hauptquantenzahlen $n=5$, $l=3$, $m_l=\pm 3, \pm 2, \pm 1$ und 0 (und der Vollständigkeit halber $m_s=\pm \frac{1}{2}$) sind die sieben 5f-Orbitale durch einen großen Drehimpuls charakterisiert. Die Projektion dieser Orbitale ist nicht so einfach wie die der d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} -Orbitale der Übergangsmetalle, da es die kubischen (f_{z^3} , f_{y^3} , f_{x^3} , f_{xyz} , $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{y(z^2-x^2)}$ und $f_{x(y^2-z^2)}$) und allgemeinen Darstellungen (f_{z^4} , f_{xz^2} , f_{yz^2} , f_{xy^2} , $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{x(x^2-3y^2)}$ und $f_{y(3x^2-y^2)}$) gibt. Da die kubische Symmetrie in der molekularen Uranchemie nicht sehr verbreitet ist, scheint die allgemeine Darstellung am besten geeignet (Abbildung 1). Der entscheidende Unterschied zu den 4f-Orbitalen ist die Existenz eines zusätzlichen radialen Knotens aufgrund der $n-l-1$ -Regel (die Gesamtzahl der winkelabhängigen und radialen Knoten ist $n-1$); dies beeinflusst die von den 5f-Orbitalen gespürte Zugwirkung durch die effektive Kernladung.



Stephen T. Liddle wurde 1974 in Sunderland in Nordostengland geboren. Er erhielt 1997 seinen B.Sc. und promovierte 2000 bei Professor Clegg an der Newcastle University. Nach Postdoktoraten in Edinburgh, Newcastle und Nottingham erhielt er ein Royal Society University Research Fellowship in Nottingham, wo er zurzeit Professor für anorganische Chemie ist. Seine Forschungsinteressen gelten Metall-Ligand-Mehrfachbindungen, Metall-Metall-Bindungen, der Aktivierung niedermolekularer Verbindungen und dem Einzelmolekülmagnetismus der f-Block-Elemente mit Schwerpunkt auf Uran.

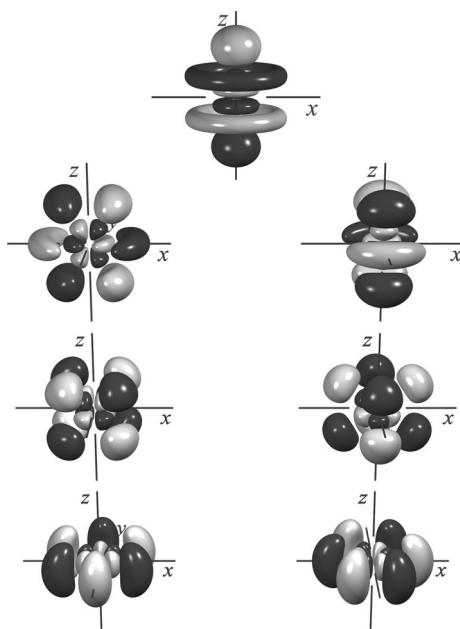


Abbildung 1. Die sieben 5f-Orbitale in allgemeiner Darstellung. Von oben nach unten und von links nach rechts: f_{z^3} , f_{xz^2} , f_{yz^2} , f_{xyz^2} , $f_{z(x^2-y^2)}$ und $f_{y(3x^2-y^2)}$. Mit freundlicher Genehmigung von Prof. Mark Winter (University of Sheffield).

2.2. Relativistische Effekte, Oxidationszustände und Standardpotentiale

An dieser Stelle ist eine Diskussion der relativistischen Effekte geboten. Relativistische Effekte treten prinzipiell bei allen Elementen des Periodensystems auf, in der Praxis kann man sie bei den leichten Elementen jedoch vernachlässigen. Ungefähr ab dem Platin haben relativistische Effekte spürbare Auswirkungen. Ein Beispiel ist die bevorzugte lineare Koordinationsgeometrie von Goldkomplexen. Die spezielle Relativitätstheorie besagt, dass Objekte, die sich der Lichtgeschwindigkeit nähern, aufgrund der Äquivalenz von kinetischer Energie und Masse nach $E=mc^2$ an Masse zunehmen. Somit ist:

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2},$$

mit m_0 = Ruhemasse, v = Geschwindigkeit, c = Lichtgeschwindigkeit.

In atomaren Einheiten beträgt die mittlere Radialgeschwindigkeit $\langle v_{\text{rad}} \rangle$ eines 1s-Elektrons ungefähr Z , für Uran also:

$$\langle v_{\text{rad}} \rangle / c = 92/137 = 0.67,$$

wobei c in atomaren Einheiten ausgedrückt wird, daher die vorgesehene Grenze von 137 für die Ordnungszahlen der Elemente.

Folglich beträgt die Massezunahme:

$$m = m_{\text{Elektron}} / \sqrt{1 - (0.67)^2} = 1.35 m_{\text{Elektron}}$$

Da sich das Elektron mit einem merklichen Bruchteil der Lichtgeschwindigkeit bewegt, steigt seine relativistische Masse an, und das 1s-Orbital wird kontrahiert, so wie alle anderen s-Funktionen auch. Ein ähnlicher Effekt tritt für p-Orbitale auf. Das Phänomen wird als direkte relativistische Orbitalkontraktion bezeichnet. Die d- und f-Orbitale werden dadurch stärker vor der effektiven Kernladung abgeschirmt und expandieren radial; dies wird als indirekte relativistische Orbitalexploration bezeichnet. Umso schwerer ist das Element, desto größer ist der Effekt, und beim Uran wirkt er sich auf die physikalischen Eigenschaften aus. Die 5f-Orbitale erstrecken sich dadurch vom Atomkern bis in die Valenzregion, was in den Darstellungen der radialen Verteilungen deutlich wird (Abbildung 2). Das Phänomen ist die Ursache

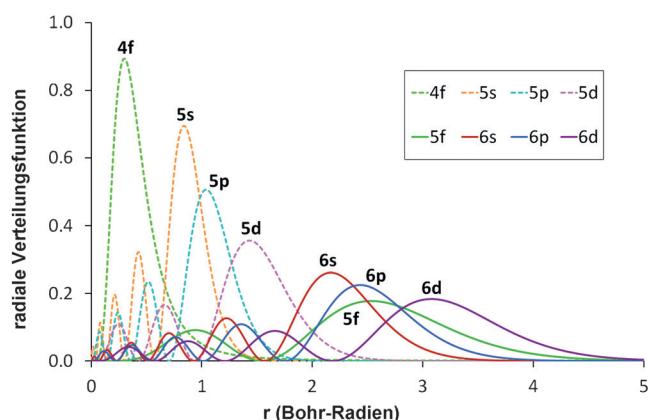
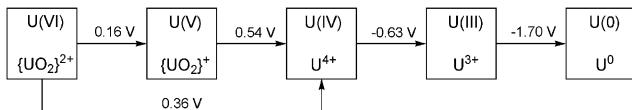


Abbildung 2. Radiale Verteilungsfunktionen für 4f-, 5s-, 5p-, 5d-, 5f-, 6s-, 6p- und 6d-Atomorbitale.

für die stärkere Kovalenz der 5f- im Vergleich zu den 4f-Orbitalen, bedingt durch die bessere Überlappung mit den Grenzorbitalen der Liganden. Es erklärt auch, weshalb Uranverbindungen einen höheren kovalenten Charakter als die Lanthanoide und Übergangsmetalle haben.

Relativistische Effekte, und die damit einhergehende radiale Ausdehnung der 5f-Orbitale, sind auch die Ursache für die vielseitigen Oxidationszustände des Urans (+3 bis +6). Diese „Multivalenz“ ist normalerweise für Übergangsmetalle typisch, während Transurane mit 5f-Orbitalen, die mit steigendem Z zunehmend „kernartig“ werden, verstärkt den Oxidationszustand +3 anstreben, wie die Lanthanoide. Ein Rechenbeispiel soll die tiefgreifende Wirkung dieser relativistischen Effekte veranschaulichen: Eine nichtrelativistische Berechnung ergibt eine Bindungsenergie für ein 5f-Elektron am Uran von 1665 kJ mol⁻¹, während unter Einbeziehung relativistischer Effekte nur etwa der halbe Wert resultiert, nämlich 869 kJ mol⁻¹.^[4] Daraus folgt, dass Ionisierung und Multivalenz in einem relativistischen Regime leichter zu erreichen sind. Erwähnt werden sollte, dass einige Oxidationsstufen beim Uran häufiger vorkommen als andere. Beispielsweise kann Uran(III) in 0.75 Äquivalente Uran(IV) und 0.25 Äquivalente Uran(0) disproportionieren. Uran(III) wirkt stark reduzierend und kann Substrate mit niedrig liegenden π -Systemen reduzieren und Uran(IV)-Komplexe

bilden, während Uran(V) und Uran(VI) stark oxidierend sind. Uran(V) ist aufgrund der Disproportionierung zu Uran(IV) und Uran(VI) häufig instabil und muss kinetisch stabilisiert werden. Insgesamt sind Uran(IV) und Uran(VI) die häufigsten Oxidationszustände, wobei Uran(VI) im Uranyldikation, $\{\text{UO}_2\}^{2+}$, überwiegt. Dies ist vollständig im Einklang mit den 5f-Standardreduktionspotentialen für Uran (Schema 1).^[35]



Schema 1. Formale Reduktionspotentiale für Uran (in V gegen SHE in 1 M HClO_4 bei 298 K).

Neben den 5f-Orbitalen spielen auch die 6d-Orbitale eine wichtige Rolle. Am Anfang der Actinoidreihe liegen die 5f-Orbitale auf einem höheren Energieniveau als die 6d-Orbitale, doch mit Fortsetzung der Reihe fällt die Energie der 5f-Orbitale und wird zunehmend „kernartig“ (vgl. die geringe Elektronendichte nahe am Kern in Abbildung 2). Gleichzeitig steigen die Energieniveaus der 6d-Orbitale. Infolge relativistischer Effekte sind die Valenzorbitale des Urans in einem engeren Energiebereich zusammengedrängt als dies normalerweise der Fall wäre (Abbildung 3a).^[36] Da die 5f- und 6d-Orbitale anfänglich relativ nah beieinander liegen (ca. 1.5 eV) und die 5f-Orbitale energetisch fallen und die 6d-Orbitale energetisch steigen, werden sie sich irgendwann überkreuzen. Beim Uran tritt eine solche Überkreuzung auf [$\Delta(5f/6d) \approx 300 \text{ cm}^{-1}$],^[37] wie in Abbildung 3b anhand der berechneten Grenzorbitale in Cp_3An ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) gezeigt ist.^[38] Dadurch können beim Uran auf einzigartige Weise 5f- und 6d-Orbitale hybridisieren.

Erwähnt werden sollte, dass die Oxidationszustände und die energetische Separierung der 5f- und 6d-Orbitale durch die Ligandenumgebung stark beeinflusst werden können. Beispielsweise waren bis vor kurzem keine Molekülverbindungen von Uran(II) bekannt. Beginnend bei einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$ würde man erwarten, dass Uran leicht zu Uran(III) mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}]5f^3$ ionisiert wird, wohingegen Uran(II) mit $[\text{Rn}]5f^36d^1$ nur schwer gebildet werden sollte. In experimentellen Studien bei -45°C wurde jedoch der Uran(II)-Komplex $[\text{U}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3][\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]$ (**1**) erhalten (Abbildung 4a), dessen Charakterisierungsdaten mit einem $[\text{Rn}]5f^36d^1$ -Grundzustand im Einklang sind.^[39] Bald darauf wurde gezeigt, dass die Ligandenumgebung für den Grundzustand entscheidend ist, und in einem weiteren Tieftemperaturexperiment wurde der Uran(II)-Komplex $[\text{U}(\eta^6-\text{C}_6\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-Me-5-Ad-6-O})_3)][\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]$ (**2**) mit unterstützender δ -Rückbindung synthetisiert (Abbildung 4b).^[40] Interessanterweise sind die Charakterisierungsdaten dieses Komplexes mit einem $[\text{Rn}]5f^4$ -Grundzustand im Einklang. Diese zwei bahnbrechenden Komplexe zeigen, dass

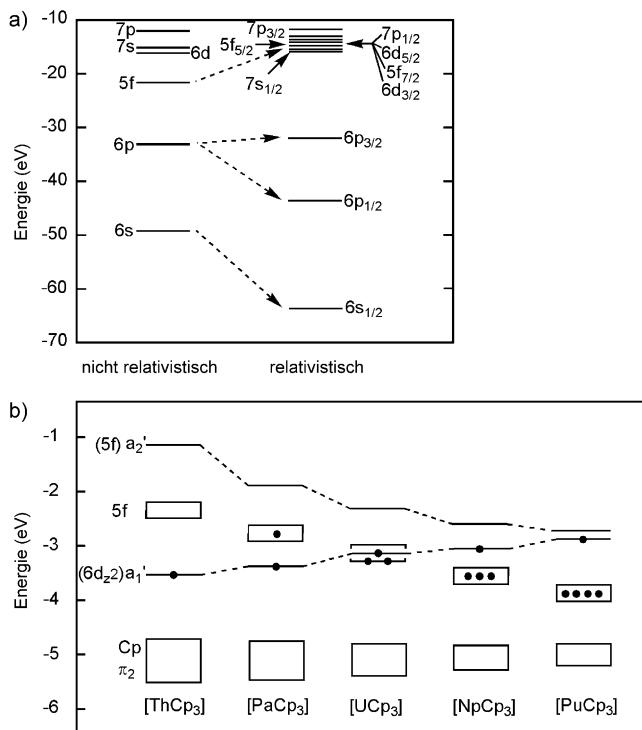


Abbildung 3. a) Grenzorbitalenergien von Uran mit und ohne relativistische Effekte; Grenzorbitalenergien ohne relativistische Effekte schließen Spin-Bahn-Kopplung ein. Wiedergabe aus dem *Handbook of Nuclear Chemistry*, Bd. 2, Dordrecht, 2003. b) Metallbasierte Grenzorbitalenergien für die $5f^{n-1}6d^1$ -Elektronenkonfigurationen von Cp_3An -Komplexen ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$); die Grenzelektronen sind als schwarze Punkte dargestellt. Wiedergabe aus Bursten et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2756.

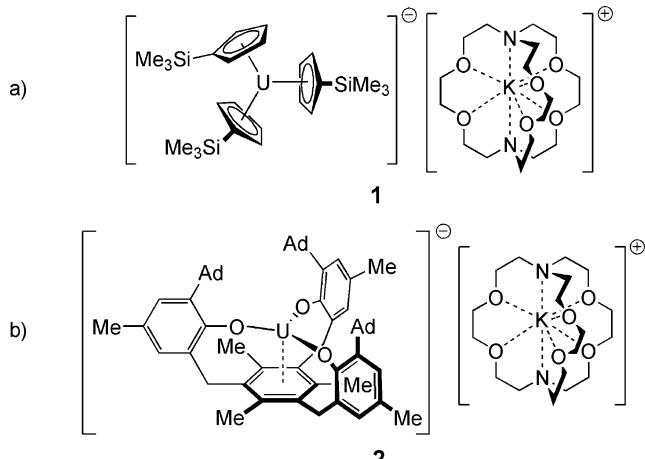


Abbildung 4. Neuartige Uran(II)-Komplexe. a) Struktur von **1**. b) Struktur von **2**.

das Ligandendesign für die Stabilisierung neuer Struktur motive und die Kontrolle der elektronischen Struktur des Urans entscheidend ist.

2.3. Spin-Bahn-, Russell-Saunders- (LS-) und j-j-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung spielt ebenfalls bei allen Elementen eine Rolle, hat aber bei den schweren Elementen deutlichere Auswirkungen. Beim d-Block ist die Spin-Bahn-Kopplung relativ klein ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$), und es überwiegen Kristallfeldeffekte ($\Delta_o = 15000\text{--}25000 \text{ cm}^{-1}$), sodass der Bahndrehimpuls (L) häufig ausgelöscht wird und nur noch der Spindrehimpuls (S) vorliegt. Bei den Lanthanoiden sind die Kristallfeldeffekte klein ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$), und die Spin-Bahn-Kopplung gewinnt an Bedeutung ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$), insgesamt dominieren jedoch interelektronische Abstössungen. Beim Uran hingegen sind die Kristallfeldeffekte ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) spürbar, wenngleich die interelektronische Abstoßung immer noch überwiegt, und die Spin-Bahn-Kopplung ist relativ groß ($\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$). Daher muss für Uran die Kopplung von S mit L zur Quantenzahl J , dem atomaren Gesamtdrehimpuls, berücksichtigt werden.

Die Quantenzahl J lässt sich auf zwei Wegen konstruieren. LS-Kopplung (auch Russell-Saunders-Kopplung) kann in Systemen mit schwacher Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zur interelektronischen Abstoßung angewendet werden. Es werden dann zwei Annahmen getroffen: Erstens, dass alle Elektronenspins miteinander koppeln, um S zu erzeugen; zweitens, dass alle Elektronenbahndrehimpulse miteinander koppeln, um L zu erzeugen. S und L koppeln dann miteinander und ergeben J . Dies führt zu den Termsymbolen $^{(2S+1)}L_J$, die für Uran(II) (unter der Annahme von $[\text{Rn}]5f^4$ und nicht $[\text{Rn}]5f^36d^1$), Uran(III) ($[\text{Rn}]5f^3$), Uran(IV) ($[\text{Rn}]5f^2$), Uran(V) ($[\text{Rn}]5f^1$) und Uran(VI) ($[\text{Rn}]$) $^5\text{I}_4$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^3\text{H}_4$, $^2\text{F}_{5/2}$ bzw. $^1\text{S}_0$ geschrieben werden. Bei diesem Verfahren wird angenommen, dass der Grundzustand deutlich von den Anregungszuständen getrennt ist, d.h. keine gemischten J -Niveaus vorliegen. Die alternative Methode ist die j-j-Kopplung. Diese Methode ist anwendbar, wenn die Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zur interelektronischen Abstoßung stark ist. In diesem Schema vereinigen sich die Spindrehimpulse und Bahndrehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls für jedes einzelne Elektron, j . Die einzelnen j -Werte koppeln dann zu J . Jedoch ist es für Uran nicht einfach, die LS- oder j-j-Kopplungsschemata anzuwenden, da Uran zwischen den beiden Annahmen liegt. Außerdem ist aufgrund des diffusen Charakters der 5f-Orbitale im Vergleich zu 4f-Orbitalen und ihrer zunehmenden Empfindlichkeit gegenüber dem Ligandenfeld keine der Methoden für Uran vollständig geeignet, da anders als bei Lanthanoiden, die deutlich getrennte J -Niveaus haben, die J -Niveaus beim Uran mischen; das heißt, J ist keine verlässliche Quantenzahl mehr. Es ist jedoch nützlich, irgendein System heranzuziehen, und das LS-Kopplungsschema bietet eine gute erste Näherung, auf der sich die elektronische Struktur von Uran und Magnetismusmodelle gründen können.

2.4. Elektronenabsorptionsspektroskopie

Wie für jeden anderen Metallkomplex können auch Elektronenabsorptionsspektren von Urankomplexen prinzipiell LMCT-, MLCT- und $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge zeigen, jedoch ist

die Auswertung von Uran-UV/Vis/NIR-Spektren im Zusammenhang mit f-f- und f-d-Übergängen nicht immer einfach. Es ist hilfreich, diese Spektren im Vergleich zu den optischen Absorptionsspektren der Übergangsmetalle und Lanthanoide zu betrachten. Die Bindung von Lanthanoiden ist im Wesentlichen ionisch, und daher erfahren Lanthanoidionen ein sehr kleines Kristallfeld. Infolgedessen ähneln ihre optischen Spektren denen der freien Ionen und hängen im Grunde nicht von der Ligandenumgebung ab; f-f-Absorptionsbanden sind folglich sehr scharf (schwacher vibronischer Charakter) und schwach, da sie nach der Laporte-Regel verboten sind (für diese und folgende Erklärungen wird ein zentrosymmetrisches Molekül angenommen, wie in der O_h -Symmetrie). f-d-Übergänge treten aufgrund der großen 4f-5d-Energielücken normalerweise weit im UV-Bereich auf, obgleich dies natürlich vom Oxidationszustand abhängt. Im Gegensatz dazu sind die optischen Spektren von Übergangsmetallen häufig breit und spiegeln eine umfangreiche vibronische Kopplung durch starke Kristallfelder wider. d-d-Übergänge unterliegen ebenfalls dem Laporte-Verbot, jedoch löst das Einmischen von d-Orbitalen in Grenzorbitale des Liganden entgegengesetzter Parität Übergänge aus, sodass merkliche Intensitäten beobachtet werden, obwohl sie noch nicht in der Größenordnung von $\pi\text{-}\pi^*$ - und LMCT-/MLCT-Übergängen liegen.

Uran liegt ungefähr zwischen diesen beiden Extremen, und die Spektren sind vom Oxidationszustand abhängig. Die vibronische Kopplung ist größer als bei den Lanthanoiden, doch f-f-Übergänge sind noch schwach. Jedoch führt eine größere Kovalenz zu einer moderaten Linienverbreiterung und einem verstärkten Mischen mit Ligandenorbitalen, was die Absorptionsintensitäten erhöht. In einigen Fällen ist das Mischen folglich so stark, dass beträchtliche Intensitäten für f-f-Übergänge beobachtet werden können, was als „intensity stealing“ bezeichnet wird.^[41] Die 5f-6d-Energielücke ist kleiner als die entsprechende 4f-5d-Lücke, und somit werden nach der Laporte-Regel für Uran(III) erlaubte 5f-6d-Übergänge bei etwa 500–700 nm beobachtet; für höhere Oxidationszustände vergrößert sich die 5f-6d-Lücke, und die Übergänge verschieben sich normalerweise in den UV-Bereich. Die optischen Spektren von Uran(III) und Uran(IV) zeigen häufig schwache ($\epsilon = 5\text{--}100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und zahlreiche f-f-Übergänge, da mehrere Zustände und Kristallfeld-Unterniveaus vorliegen. Beispielsweise enthalten die Spektren von Uran(III) 41 Zustände freier Ionen (die der interelektronischen Abstoßung und Spin-Bahn-Kopplung zugeschrieben wurden) und 182 Kristallfeld-Unterniveaus (jeder Zustand ist in $(2J+1)/2$ Niveaus aufgespalten). Uran(V) ist ein besonders anschauliches Beispiel;^[10] da nur ein 5f-Elektron vorhanden ist, tritt keine interelektronische Abstoßung aus, und die Effekte der Spin-Bahn-Kopplung und des Kristallfelds vereinfachen sich. Unter der Annahme, dass der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung größer ist als der des Kristallfelds, spaltet die Spin-Bahn-Kopplung den ^2F -Term in den $^2\text{F}_{5/2}$ -Grundzustand und den $^2\text{F}_{7/2}$ -Anregungszustand. Unter Berücksichtigung des Kristallfelds wird jeder der $^2\text{F}_{5/2}$ - und $^2\text{F}_{7/2}$ -Zustände in $(2J+1)/2$ Niveaus aufgespalten. Da der Spin (ein halbzahligter Term) und der Bahndrehimpuls (ein ganzzahligter Term) vereinigt wurden, muss die Doppelgruppentheorie

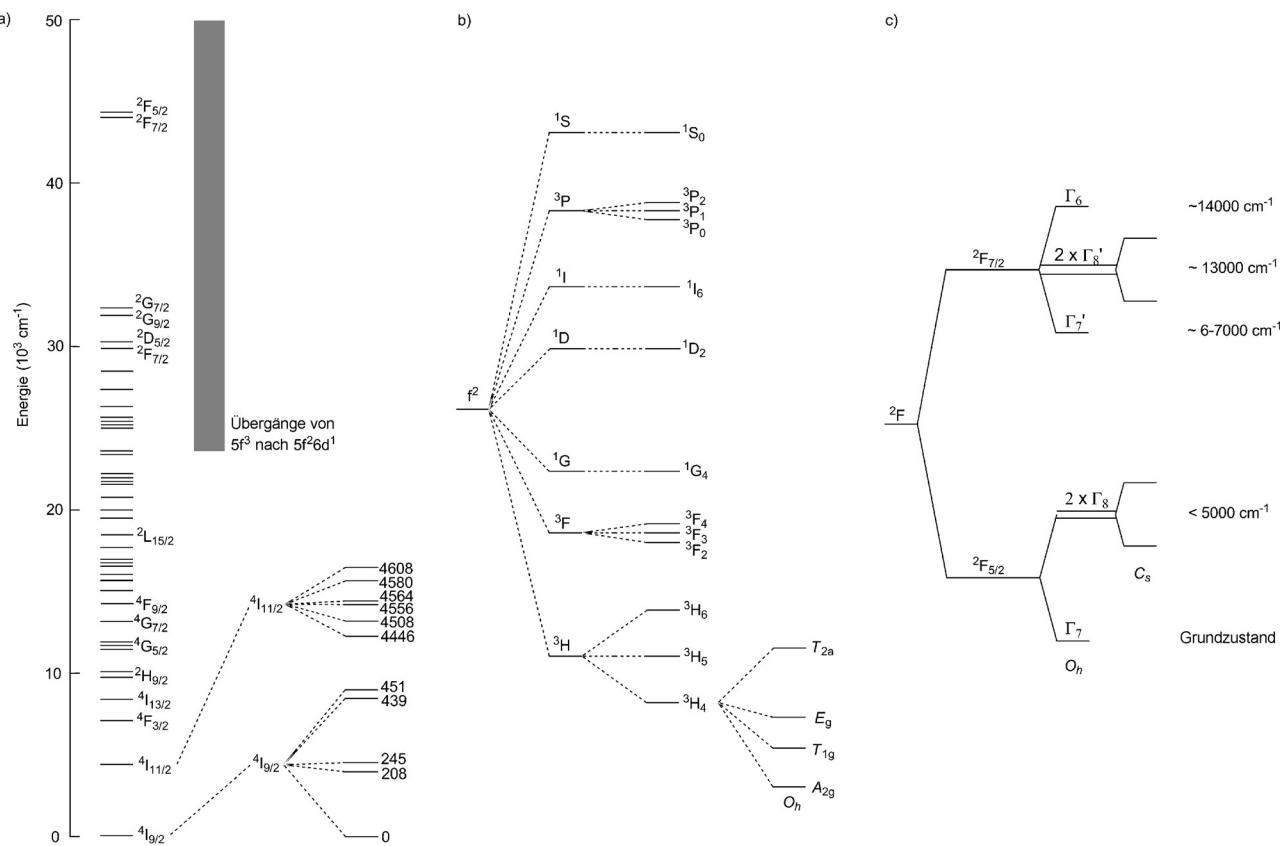


Abbildung 5. Effekte von elektrostatischer Abstoßung, Spin-Bahn-Kopplung und Kristallfeld auf Elektronenkonfigurationen des Urans: a) ${}^4\text{I}$ von Uran(III), b) ${}^3\text{H}$ von Uran(IV), c) ${}^2\text{F}$ von Uran(V).

angewendet werden. Diese erzeugt die Orbitalmannigfaltigkeit für Uran(V) (Abbildung 5). Die Bezeichnungen ändern sich mit unterschiedlichen Symmetrien, und die genauen Energieabstände variieren als Funktion der Größenordnungen von Spin-Bahn-Kopplung und Kristallfeld.^[42] Uran(V) zeigt somit gewöhnlich eine gut aufgelöste Mannigfaltigkeit von f-f-Übergängen ($\epsilon < 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), deren Intensität Hinweise auf die Punktlagensymmetrie am Uran geben kann: O_h -Symmetrie führt zur Kopplung mit der A_{1g} -Mode, was die Absorptivität auf ca. $50 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ reduziert, während in niedersymmetrischen Systemen höhere molekulare Extinktionskoeffizienten bekannt sind.^[43]

2.5. Magnetismus

Der statische Magnetismus von Uran (dynamischer Magnetismus wird in Abschnitt 5 diskutiert) kann für die Bestimmung der formalen Oxidationszustände herangezogen werden, falls eine solche Zuordnung zweifelhaft ist.^[31c] Für ein d-Block-Ion wird das magnetische Moment μ_{eff} durch $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$ angegeben. Bei vielen Übergangsmetallen kann die Bahnkomponente aufgrund des Kristallfelds ignoriert werden, sodass die Formel mit lediglich der Spinkomponente zur Anwendung kommt. Für Lanthanoide ist das Bahnmoment nicht ausgelöscht, und da S und L

schwach koppeln, muss J einbezogen werden, was zur Landé-Formel führt:

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)},$$

$$\text{mit } g_J = 3/2 + [(S(S+1) - L(L+1))/2J(J+1)]$$

Mithilfe der Landé-Formel können die magnetischen Momente der Lanthanoide in Komplexen gut vorhergesagt werden. Sie ähneln denen freier Ionen und sind weitgehend von der Ligandenumgebung unabhängig. Die Formel versagt lediglich in zwei Fällen, in denen die Annahme einer guten Trennung von Grundzustand und erstem Anregungszustand nicht zutrifft (bei Sm und Eu tragen niedrige paramagnetische Zustände zu ihren magnetischen Momenten bei).

Im Prinzip kann man nicht erwarten, dass der Magnetismus von Uran durch die Landé-Formel gut beschrieben wird, da J , wie in Abschnitt 2.3 dargelegt, keine gute Quantenzahl ist. Dennoch wurde gefunden, dass die Landé-Formel die magnetischen Momente von Uran in verschiedenen Oxidationszuständen gut vorhersagen kann.^[44] Repräsentative Darstellungen von μ_{eff} (μ_B) gegen die Temperatur (K) für Uran(III), Uran(IV) und Uran(V) sind in Abbildung 6 gezeigt. Die theoretischen magnetischen Momente von Uran(III) und Uran(IV) bei Raumtemperatur betragen 3.62 bzw. 3.58 μ_B . Dieser Unterschied reicht nicht aus, um einen formalen Oxidationszustand festzulegen, falls dieser zweifelhaft

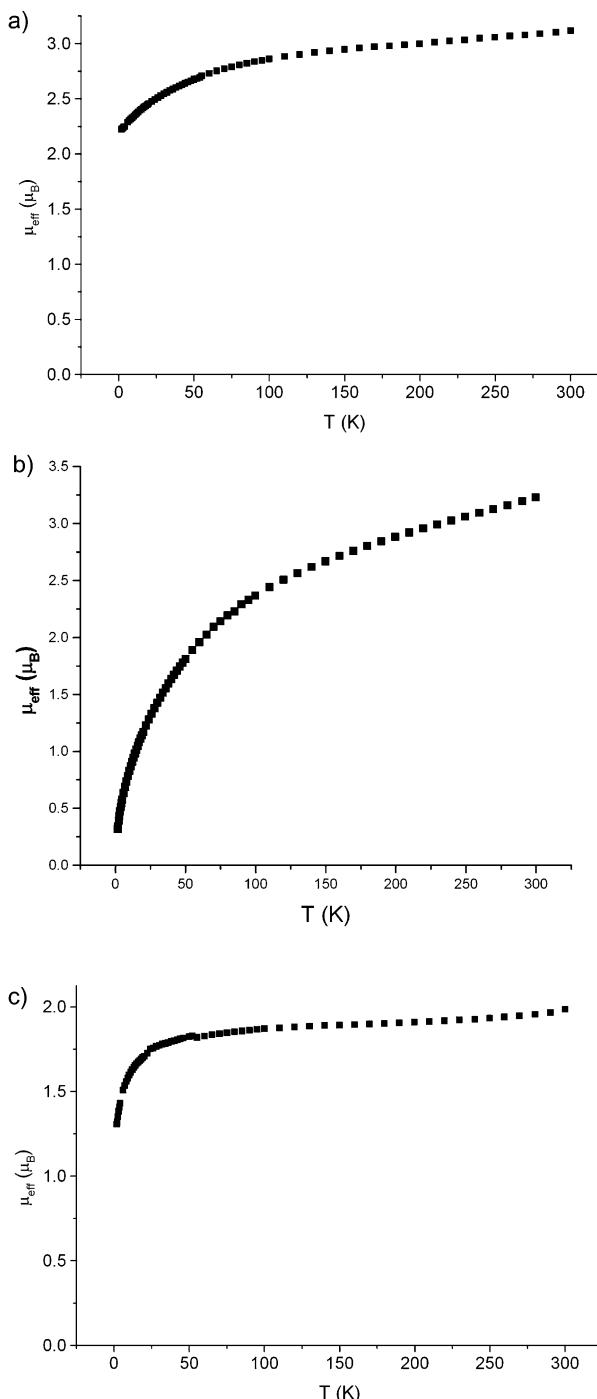


Abbildung 6. Typische Auftragungen von μ_{eff} gegen die Temperatur für:
a) Uran(III),^[44a] b) Uran(IV),^[44b] c) Uran(V).^[44a]

ist.^[31c] Jedoch ist das unterschiedliche Temperaturverhalten charakteristisch und aufschlussreich, und die genaue Form der Magnetisierungskurve kann Aussagen über Kristallfeldeffekte ermöglichen.^[45] Normalerweise nimmt das magnetische Moment von Uran(III)-Verbindungen (Abbildung 6a) zunächst langsam ab, bevor es bei tiefer Temperatur stark abfällt, da niedrig liegende Zustände entvölkert werden und das Uran-Ion einen Dublett-Grundzustand annimmt. Be merkenswerterweise ist aber das magnetische Moment ge-

wöhnlich größer als für das Äquivalent mit einem ungepaarten Elektron erwartet werden würde, da einige niedrig liegende Zustände, selbst bei tiefer Temperatur, nicht vollständig entvölkert sind. Beim Uran(IV) (Abbildung 6b) wird gewöhnlich eine gleichmäßige Abnahme des magnetischen Moments beobachtet, und die Kurve nähert sich null, da Uran(IV) bei tiefer Temperatur ein Singulett in O_h -Symmetrie darstellt (Abbildung 5b), dem die meisten Komplexe annähernd entsprechen. Bei 2 K besteht normalerweise ein magnetisches Restmoment von 0.3–0.5 μ_B aufgrund von temperaturunabhängigem Paramagnetismus. Für den Magnetismus von Uran(V) (Abbildung 6c) wird gewöhnlich eine flache Kurve von Raumtemperatur (berechnetes Moment von 2.54 μ_B) bis ca. 50 K erhalten, unterhalb dieser Temperatur tritt dann ein schneller Abfall des magnetischen Moments aufgrund der Entvölkering der niedrig liegenden Zustände beobachtet. Gewöhnlich bleibt ein merkliches Moment ($\approx 1.1 \mu_B$) erhalten, da Uran(V) immer ein Dublett ist; das Moment ist kleiner als beim Uran(III) aufgrund der geringeren Vermischung mit Anregungszuständen. Ange merkt werden sollte, dass experimentell beobachtete magnetische Momente von Urankomplexen häufig unterhalb des idealen Verhaltens liegen. In Abbildung 6 betragen die magnetischen Momente bei 298 K für Uran(III) und Uran(IV) ca. 3 μ_B , während für Uran(V) ca. 2 μ_B gefunden wurde. Dies könnte der teilweisen Auslöschung von L durch das Kristallfeld zuzuschreiben sein, was Kovalenz hervorruft. Allerdings tragen stets zahlreiche Faktoren zum beobachteten Magnetismus bei, deren gegenseitige Wechselbeziehungen komplex und nichtlinear sind, sodass eine reine Beschränkung auf Kovalenzeffekte zu stark vereinfachend wäre.^[26f]

2.6. Bindungsenergien und chemische Bindung

Thermochemische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Spaltungsenthalpien für Uran-Kohlenstoff-Bindungen 70–90 kcal mol⁻¹ betragen.^[46] Daraus kann gefolgert werden, dass Uran-Ligand-Verknüpfungen thermodynamisch nicht instabil sind. Wegen der überwiegend elektrostatischen Bindung sind aber viele dieser Verknüpfungen aus kinetischen Gründen labil.

Der Oxidationszustand von Uran beeinflusst stark den Kovalenzgrad einer Uran-Ligand-Bindung, der außerdem von der Art des Liganden abhängt. In der Regel kann festgestellt werden, dass Uran(III) den stärksten ionischen Charakter und Uran(VI) den höchsten Kovalenzgrad zeigt. Zwar dominieren elektrostatische Wechselwirkungen die Bindung, es kann aber auch ein merklicher kovalenter Anteil vorliegen, was heftig diskutiert wird. Obgleich theoretische Studien für die Entwicklung von Modellen der elektronischen Mannigfaltigkeit von Urankomplexen sehr wertvoll sind, müssen diese experimentell bestätigt werden; XANES-Untersuchungen bieten hierfür vielversprechende Möglichkeiten.^[47]

Die größere radiale Ausdehnung von 5f- im Vergleich zu 4f-Orbitalen ermöglicht die Bildung von polarisierten kovalenten Mehrfachbindungen mit terminalen π -Donorliganden^[27a, 30e] und Rückbindungen zu π -Akzeptorliganden, wie

Kohlenmonoxid und Arenen. Dieses sich entwickelnde Gebiet der nichtwässrigen Uranchemie steht im Gegensatz zu den stärker ionischen Lanthanoiden, die kaum Bindungen zu π -Akzeptorliganden eingehen oder starre Ligandenstrukturen zur Stabilisierung von terminalen, mehrfach gebundenen Liganden benötigen. Daher muss dem Ligandendesign in der nichtwässrigen Uranchemie für die Stabilisierung neuer und potentiell reaktiver Uran-Ligand-Bindungen besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Befinden sich die Uran- und Ligand-Grenzorbitale in einer geeigneten Anordnung, kann Uran σ -, π -, δ - und, scheinbar einzigartig für Actinoide, φ -Bindungen bilden. φ -Bindungen sind allerdings auf besondere Fälle beschränkt, wie Uranocen^[48]- und vielleicht Uran-Aren-Wechselwirkungen.^[40]

Da eine elektrostatische Bindung vorliegt, ordnen sich die meisten Ligandenkombinationen mit Uran so an, dass die sterische Hinderung minimiert wird. Ein besonders erwähnenswertes Strukturmotiv ist die streng *trans*-konfigurierte Uranyleinheit. Für d-Block-Elemente, insbesondere Dioxoverbindungen der Gruppe 6, würde man annehmen, dass sich die Oxogruppen *cis* zueinander anordnen, um eine Konkurrenz dieser starken Donoren um gemeinsame d-Orbitale (wie es bei der *trans*-Struktur der Fall ist) zu vermeiden. Für Uranyl ist genau das Gegenteil der Fall. Insbesondere wenn die Paritäten der höchsten besetzten Core-Orbitale (p, ungerade) und der niedrigsten unbesetzten Metallorbitale (d, gerade) verschieden sind, tritt eine dipolare Polarisation auf, sodass in einer *trans*-Position Ladungakkumulation stattfindet, die *trans*-Bindung daher instabil wird und eine *cis*-Anordnung bevorzugt wird. Sind die Paritäten gleich (p und f, ungerade), dann ist die Polarisation quadrupolar, und *cis*-Positionen werden instabil, sodass die *trans*-Stellung begünstigt wird. Eine andere Erklärung wäre, dass die Semicore-6p-Orbitale Elektronendichte auf freie 5f-Orbitale übertragen und eine 6p-Lücke bewirken, die zur *trans*-Position gerichtet ist, sodass sich *trans*-gebundene Liganden gegenseitig stützen („von unten drücken“). Dies ist ein komplexes und nicht vollständig verstandenes Phänomen, das als inverser *trans*-Effekt (ITI, inverse *trans* influence) bezeichnet wird.^[30b,49] Bemerkenswerterweise wird zunehmend ein ITI-Effekt in bestimmten Uran(V)-Komplexen nachgewiesen, sodass dieses Phänomen vielleicht verbreiteter ist als derzeit angenommen wird.^[50]

2.7. Hauptreaktionsarten

Aufgrund der überwiegend ionischen Wechselwirkungen sind Uran-Ligand-Bindungen häufig instabil und können daher sehr verschiedene Reaktionen eingehen.^[51] Salz-, Amin- und Alkaneliminierungsreaktionen sind häufig. Migratorische Insertionen sind ebenfalls bekannt. Eine β -Hydrid-Eliminierung kann zur Zersetzung führen und muss durch Verwendung von Alkylen, die keine β -Wasserstoffe aufweisen, oder durch sterische Blockierung/Sättigung vermieden werden. Anders als bei Übergangsmetallen ist die klassische oxidative Zwei-Elektronen-Addition mit einem Metall unbekannt, und die umgekehrte reduktive Eliminierung äußerst selten.^[52] In der Redoxchemie von Uran schei-

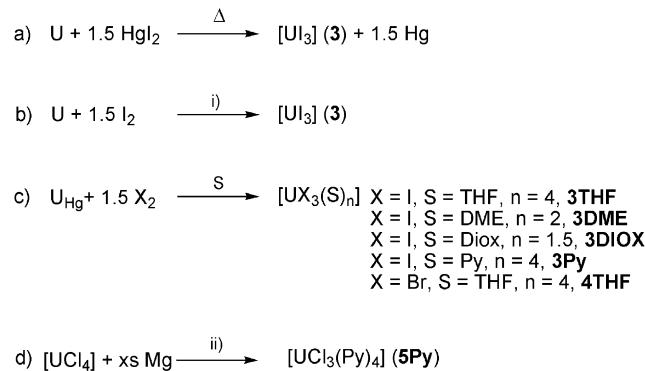
nen hingegen Ein-Elektronen-Redoxreaktionen zu überwiegen, und Beispiele für bimetallische oxidative Additionen sind in großem Umfang beschrieben worden.^[53] Mehrelektronen-Reduktionen sind bekannt,^[23f] an denen jedoch Metalle und redoxaktive („non-innocent“) Liganden beteiligt sind. Es wurden auch seltene Fälle von Zwei-Elektronen-Oxidationen berichtet, beispielsweise Reaktionen mit Aziden oder Sauerstoff-übertragenden Reagentien zur Synthese terminaler Imido- bzw. Oxokomplexe.^[27a,30e] Niedervalentes Uran wirkt stark reduzierend, und entsprechend ist die Reduktion von Substraten mit niedrig liegenden π -Systemen zu gekuppelten organischen Verbindungen allgemein bekannt, während Uran(V) und Uran(VI) stark oxidierend sind.

3. Uranhalogenide: Standard-Ausgangsstoffe

Uranhalogenide dienen als Ausgangsstoffe praktisch für die gesamte nichtwässrige Uranchemie. Es wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um entsprechende Ausgangsverbindungen im Labor eigenhändig zu synthetisieren, da nur sehr wenige kommerzielle Quellen existieren. Die folgenden Abschnitte beschreiben die wichtigsten Fortschritte in diese Richtung, die zur Renaissance der nichtwässrigen Chemie beigetragen haben.

3.1. Uran(III)

Es sind mehrere Synthesewege für Uran(III)-halogenide bekannt (Schema 2). Obwohl die direkte Reaktion von Uran



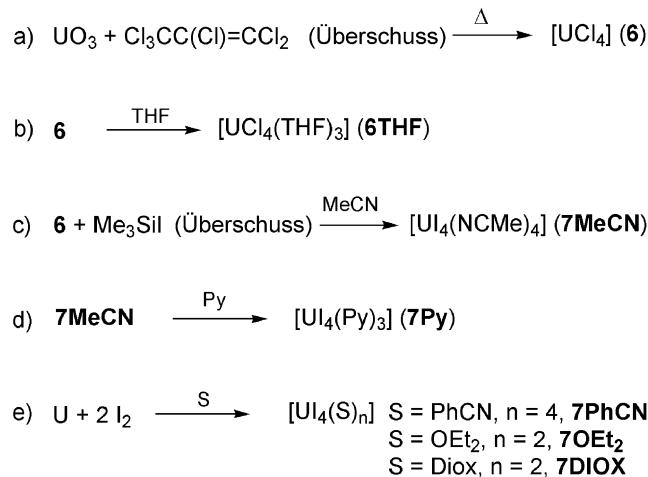
Schema 2. a–d) Synthese von Uran(III)-halogeniden. Spezielle Reagenzien und Bedingungen: i) Festphase oder Diethylether; ii) Dioxan, dann Hexan/Pyridin.

und Quecksilberdiiodid eine bewährte Methode zur Herstellung von $[\text{UI}_3]$ (**3**) ist,^[54] erfordert das Verfahren harsche Reaktionsbedingungen sowie Spezialausstattung und erzeugt Quecksilber als Nebenprodukt. Die Reaktion von Uran mit Iod wurde ebenfalls beschrieben, hierfür muss Uran aber bis zur Rotglut erhitzt werden.^[55] Ein wesentlicher Fortschritt, der einen besseren Zugang zu diesem Gebiet erlaubte, war der Bericht von 1989 über eine robuste Synthese von $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$ (**3THF**) aus Uran ($\approx 5\%$ amalgamiert) und Iod in

THF.^[56] Durch diese sehr flexible Methode können $[\text{UI}_3\text{-}(\text{DME})_2]$ (**3DME**) oder $[\text{UI}_3(\text{Py})_4]$ (**3Py**) einfach durch Austausch des Lösungsmittels (DME bzw. Py) synthetisiert werden.^[56b] Durch Verwendung von Brom abstelle von Iod lässt sich ferner $[\text{UBr}_3(\text{THF})_4]$ (**4THF**) erhalten.^[56b] Die Verbindung **3THF** bewährte sich als Ausgangsstoff in zahlreichen experimentellen Untersuchungen, die in den letzten 25 Jahren mit Uran durchgeführt wurden, doch zuweilen wird auch noch eine lösungsmittelfreie Verbindung **3** benötigt. Um die Anwendung von Festkörperreaktionen zu vermeiden, wurde 2008 eine Methode in Lösung entwickelt, bei der Uran mit 1.5 Äquivalenten I₂ in Diethylether unter Ultraschallbehandlung reagiert.^[57] Die Elementaranalyse des auf diese Weise hergestellten dunkelvioletten Pulvers zeigt minimale Einschlüsse von Kohlenwasserstoff (ca. 1% C, 0.5% H), und da diese Methode die Herstellung von amalgamiertem Uran umgeht, im Gegensatz zum Verfahren von 1989,^[56] kann **3** mithilfe von Soxhlet-Extraktion in THF aufgereinigt und **3THF** erhalten werden, wobei eine Verunreinigung unbekannter Zusammensetzung von 2 Gew.-% zurückbleibt. 2011 wurde eine verbesserte Synthese der solvatisierten Verbindung **3** entwickelt,^[58] und zwar die Reaktion von Uran mit 1.35 Äquivalenten I₂ in 1,4-Dioxan, die zu $[\text{UI}_3(1,4\text{-Dioxan})_{1.5}]$ (**3DIOX**) in ausgezeichneter Ausbeute führt. Der Komplex **3DIOX** zeigt eine höhere thermische Stabilität als **3THF**. Ein Uran(III)-trihalogenid, für das etliche Jahre keine eindeutige Methode entwickelt werden konnte, war $[\text{UCl}_3]$ (**5**).^[59] Die Verbindung wurde häufig durch eine In-situ-Reduktion von $[\text{UCl}_4]$ (**6**) mit Natriumnaphthalenid synthetisiert, doch das Produkt wurde nicht ausreichend charakterisiert, und Derivate wurden meist nur in niedrigen Ausbeuten erhalten, was auf eine komplexe Reaktion hindeutet. Erst 2014 wurde eine robuste Synthese von solvatisierten Komplexen von **5** beschrieben.^[60] Die Reduktion von **6** in einer Suspension von 1,4-Dioxan mit Magnesiumspänen bei 100°C über 3 Tage erzeugte ein blaues Pulver, und nach Abtrennung von überschüssigem Magnesium, Auflösung in Pyridin und Aufarbeitung wird $[\text{UCl}_3(\text{Py})_4]_2$ (**5Py**) in guter Ausbeute als violett-schwarzer, kristalliner Feststoff isoliert.

3.2. Uran(IV)

Uran(IV) ist ein häufiger Oxidationszustand für Uran, und daher existieren etliche tetravalente Halogenidvorstufen (Schema 3). Urantetrachlorid wurde in den letzten Jahren durch mehrere Methoden synthetisiert.^[61] Das wohl beste Verfahren ist die Reaktion von UO₃ mit Hexachlorpropen, die $[\text{UCl}_4]$ (**6**) in Form eines smaragdgrünen Feststoffs in praktisch quantitativer Ausbeute ergibt. $[\text{UCl}_4]$ (**6**) kann leicht in $[\text{UCl}_4(\text{THF})_3]$ (**6THF**) umgewandelt werden, für den Fall, dass die Löslichkeit für die anschließenden Reaktionen ein Problem darstellt.^[62] Die Reaktion erfordert eine hohe Temperatur (ca. 200°C), und Hexachlorpropen ist hochtoxisch. Die Umsetzung beginnt mit einer starken exothermen Reaktion, sodass Varianten, wie die langsame Zugabe von UO₃ zum heißen Hexachlorpropen, eingeführt wurden.^[61d] Trotz einiger Nachteile wird UCl₄, neben **3THF** und Uranyl derivaten, am häufigsten als Uranhalogenid-Ausgangsstoff

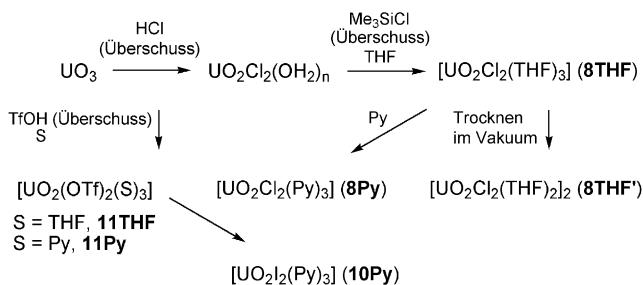


Schema 3. a–e) Synthese von Uran(IV)-halogeniden als wertvolle Ausgangsstoffe.

verwendet. Chlorid ist nicht immer das optimale Halogenid für Salzeliminierungsreaktionen, und häufig waren Tetraiodide von größerem Interesse als ausgezeichnetes Halogenid zur Eliminierung, insbesondere als KI, wenn auch einige wenige UBr₄-Derivate bekannt sind.^[63] Jedoch wurde berichtet, dass $[\text{UI}_4]$ (**7**) bei Raumtemperatur instabil ist und sich zu UI₃ und I₂ zersetzt.^[64] Obwohl Pyridin- oder Nitriladdukte, wie $[\text{UI}_4(\text{S})_n]$ (S = Py, n = 3, **7Py**; S = MeCN, n = 4, **7MeCN**; S = PhCN, n = 4, **7PhCN**) beschrieben wurden,^[65] sind Nitriladdukte aufgrund der ungesättigten Nitrilbindung unweigerlich nur beschränkt einsetzbar. Sie fanden beispielweise Anwendung in der Synthese von Nitrido-Azid-Clustern.^[66] Im gleichen Bericht von 2008^[57] über die Synthese von UI₃ wurde außerdem beschrieben, dass Uran bei Reaktion mit 2 Äquivalenten I₂ in Diethylether unter Ultraschallbehandlung das Produkt $[\text{UI}_4(\text{OEt}_2)_2]$ (**7OEt₂**) als rotes Pulver in guter Ausbeute bildet. Der Komplex **7OEt₂** verliert leicht Diethylether. 2011 wurde die Synthese von robusteren Uranhalogeniden von 1,4-Dioxan veröffentlicht,^[58] in denen ein schwacher Ligand die thermisch robusten Addukte zu stabilisieren scheint, und die gegenüber Ringöffnungsreaktionen beständig sind. Somit führt die Reaktion von Uran mit 2.05 Äquivalenten I₂ in 1,4-Dioxan zu $[\text{UI}_4(1,4\text{-Dioxan})_2]$ (**7DIOX**), das durch Behandlung mit Diethylether oder HCl/1,4-Dioxan in **7OEt₂** bzw. $[\text{UCl}_4(1,4\text{-Dioxan})_2]$ (**6DIOX**) umgewandelt werden kann.

3.3. Uran(V) und Uran(VI)

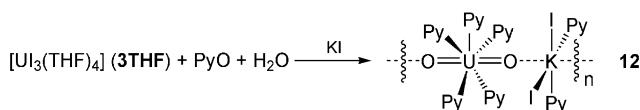
Die Synthese von Uran(V)-chlorid ist bekannt, doch die Verbindung findet selten Anwendung als Ausgangsstoff,^[67] vermutlich aufgrund von auftretenden Disproportionierungen und/oder Reduktionen bei Reaktionen zur Salzeliminierung. Hexahalogenide von Uran(VI) sind zwar bekannt, doch sie wirken stark oxidierend und sind daher in der Synthese nur begrenzt einsetzbar. Die häufigsten Uran(VI)-Ausgangsstoffe sind Uranylderivate (Schema 4). Nach der Behandlung von UO₃ mit wässriger HCl-Lösung erfolgt eine



Schema 4. Synthese von Uranyl(VI)-halogeniden.

Reaktion des entstehenden $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_n$ mit einem sechsfachen Überschuss an Me_3SiCl in THF. Nach Aufkonzentration und Zugabe von Hexan als Fällungsmittel wird $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_3]$ (**8THF**) als gelbes Pulver isoliert.^[68] Angemerkt werden sollte, dass nur ein THF-Molekül labil ist und die Trocknung unter Vakuum daher zu $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]_2$ (**8THF'**) führt. Obgleich **8**, aus experimenteller Sicht, wohl die wichtigste Halogenid-Koligand-Kombination darstellt, wurden etliche ebenfalls nützliche Varianten synthetisiert, einschließlich $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_3]$ (**8Py**), $[\text{UO}_2\text{Br}_2(\text{THF})_3]$ (**9THF**) und $[\text{UO}_2\text{I}_2(\text{Py})_3]$ (**10Py**).^[69] Uranyltriflate, $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2(\text{S})_3]$ ($\text{S} = \text{THF}$, **11Tf**; $\text{S} = \text{Py}$, **11Py**), konnten auch direkt aus UO_3 hergestellt werden.^[70]

Nach ersten Studien in den 1960er Jahren^[10] hat sich die Chemie des pentavalenten Urans in letzter Zeit rasant entwickelt.^[26f] Nach etwa 40 Jahren Ruhepause wurden insbesondere große Fortschritte in der Chemie pentavalenter Uranyle erzielt; obwohl $\{\text{UO}_2\}^+$ -Derivate aus hexavalenten Vorstufen synthetisiert werden können, ist der Vorstoß auf diesem Gebiet größtenteils auf die Entwicklung neuer Uranyl(V)-Ausgangsstoffe zurückzuführen. Beispielsweise führte die Behandlung von **3THF** mit Pyridin-N-oxid und Wasser zu einer als $[\text{UO}_2\text{I}(\text{Py})_n]$ formulierten Verbindung, die mit Kaliumiodid behandelt wurde und das Koordinationspolymer $[(\text{UO}_2(\text{Py})_5)\{\text{KI}_2(\text{Py})_2\}]_\infty$ (**12**) bildete (Schema 5).^[71] Die Ver-



Schema 5. Synthese des Uranyl(V)-halogenid **12**.

bindung **12** kann auch aus UO_2I_2 und dem Pentamethylcyclopentadienylkalium-Komplex erhalten werden; tatsächlich kann eine Reihe an pentavalenten Uranylkomplexen der allgemeinen Form $[(\text{UO}_2(\text{S})_5)\{\text{MX}_2(\text{S})_n\}]$ ($\text{S} = \text{Py, THF}$; $\text{M} = \text{Li, K}$; $\text{X} = \text{OTf, I}$) aus UO_2X_2 ($\text{X} = \text{I, OTf}$) und Organolithium- oder Organothalliumreagentien synthetisiert werden.^[69c]

4. Häufige Ligandenklassen in der nichtwässrigen Uranchemie

Die folgenden Abschnitte beschreiben nichtwässrige Urankomplexe, die von einer Reihe häufiger eingesetzter Liganden stabilisiert werden. Die Abschnitte sind nach der Art des Donoratoms des Liganden von Gruppe 14 bis 16 eingeteilt, wobei die Reihenfolge in der jeweiligen Gruppe von oben nach unten verfolgt wird.

4.1. Liganden mit Tetralin-Donoratom

Die Organouranchemie begann 1956 (Abbildung 7) mit der Synthese von $[\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}]$ (**13**), dessen Struktur 1965

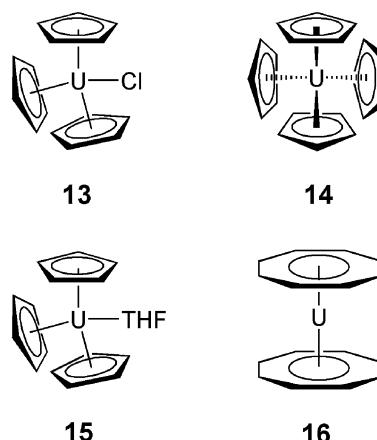
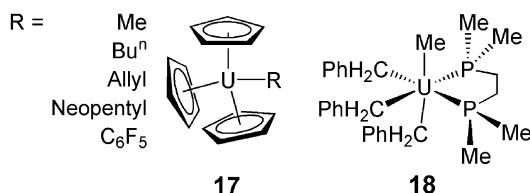


Abbildung 7. Organische Urankomplexe **13–16**.

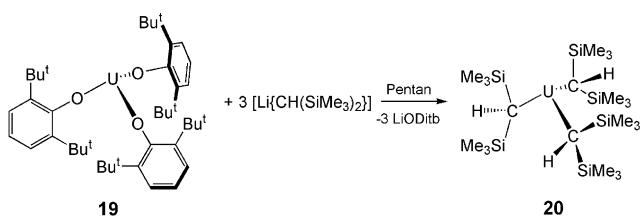
bestätigt wurde.^[72] 1962 wurde $[\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4]$ (**14**) beschrieben,^[73] und dann 1970 $[\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{THF})]$ (**15**) isoliert.^[74] Dabei ist wichtig, dass für diese Komplexe in der Übergangsmetallchemie keine entsprechenden Analoga bekannt sind, was die Neuartigkeit von f-Block-Organometallverbindungen ankündigte. Ein entscheidendes Ergebnis für die Actinoidchemie war 1968 der Bericht über das Uranocen $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ (**16**) und 1969 die Bestätigung der Struktur, da dieser Komplex die Diskussion über die Beteiligung von f-Elektronen an der Metall-Ligand-Bindung anregte, die bis heute anhält.^[75] Uran-Alkyl-, Uran-Cyclopentadienyl- und Uran-Aren-Komplexe wurden kürzlich sehr ausführlich beschrieben,^[30c,d,32b,c] und der folgende Abschnitt hebt die wichtigsten Erkenntnisse hervor.

Die bereits erwähnten Komplexe sind alle π -Organometallverbindingen, doch es bestand bereits zuvor ein Interesse an homoleptischen Uran- σ -Alkyl-Verbindungen als flüchtige Kandidaten für die Isotopentrennung.^[30d] Anfängliche Bemühungen zur Synthese solcher Spezies wurden jedoch durch Zersetzung vereitelt, und tatsächlich führte der wiederholte erfolglose Versuch der Herstellung homoleptischer Uran-alkylverbindungen zur Annahme, dass ihre Synthese nicht möglich sei.^[1] Diese Ansicht änderte sich in den 1970er Jahren (Abbildung 8), als gezeigt wurde, dass $[\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{R}]$ -Kom-

**Abbildung 8.** Stabile Uran(IV)-Alkyl-Verbindungen **17** und **18**.

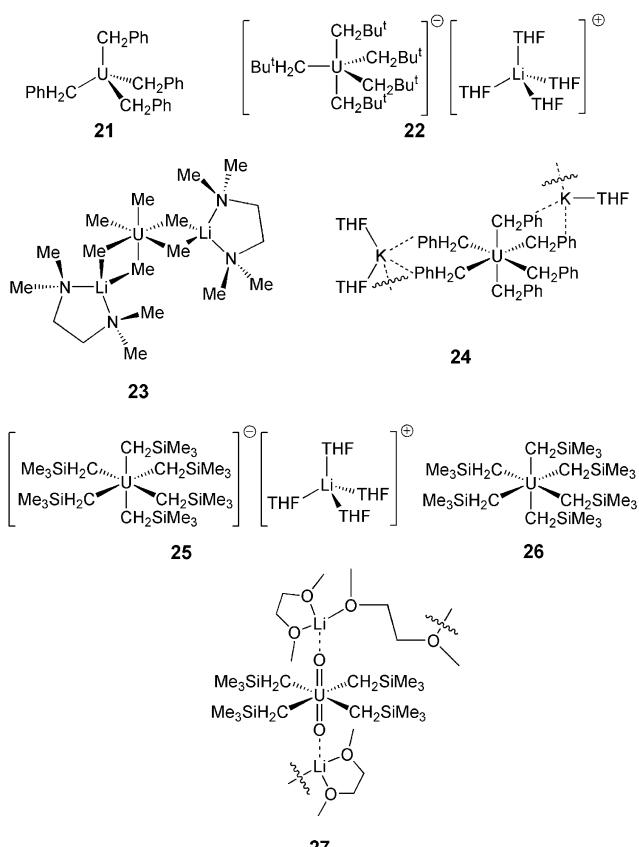
plex (**17**, $R = \text{Alkyl}$) zugänglich sind^[76] und dass sterische Sättigung die U-R-Bindung stabilisieren kann, indem die erforderliche freie Stelle für eine mögliche β -Hydrid-Eliminierung blockiert wird. Ein Beispiel für diesen Ansatz ist die Synthese von $[\text{U}(\text{Me})(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)]$ (**18**).^[77] Es geht also darum, die Verknüpfung sterisch zu stabilisieren,^[78] und mithilfe entsprechender Hilfsliganden konnten Uranmonoalkyl und Uranylalkyl-Derivate erhalten werden.^[32b]

Mit dem Ansatz der sterischen Sättigung wurden homoleptische Uranalkyle beispielsweise durch Einsatz des sterisch anspruchsvollen, β -Wasserstoff-freien Alkyls $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}\}^-$ synthetisiert. Die Reaktion von $[\text{U}(\text{ODitb})_3]$ (**19**) und drei Äquivalenten $[\text{Li}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$ zur Bildung des trigonal-pyramidalen Uran(III)-Komplexes $[\text{U}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ (**20**) wurde 1989 beschrieben (Schema 6).^[79] Der Komplex **20**, ein

**Schema 6.** Synthese des niederkordinierten Uran(III)-Alkyl-Komplexes **20**.

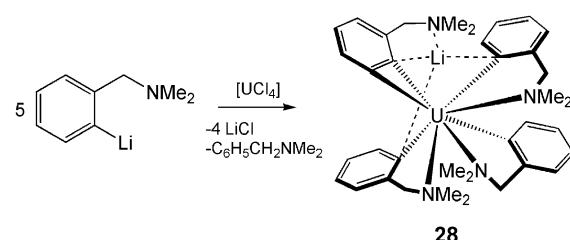
durch neun Valenzelektronen dreifach koordinierter Komplex, wird durch agostische $\text{CH}\cdots\text{U}$ -Wechselwirkungen stabilisiert und beweist den kinetisch stabilisierenden Effekt der $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}\}^-$ -Gruppen.

Kürzlich wurde der Ansatz der sterischen Sättigung erfolgreich zur Synthese hochvalenter homoleptischer Uranalkylverbindungen angewendet (Abbildung 9), von denen zwischen 2009 und 2012 $[\text{U}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ (**21**),^[52b] $[\text{U}(\text{CH}_2\text{Bu}^t)_5]$ [$\text{Li}(\text{THF})_4$] (**22**), $[\text{U}(\text{Me})_6\{\text{Li}(\text{tmida})\}_2]$ (**23**), $\{[\text{U}(\text{CH}_2\text{Ph})_6]\text{[K}(\text{THF})\text{][K}(\text{THF})_2\}_\infty$ (**24**), $[\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6]\text{[Li}(\text{THF})_4\}$ (**25**) und $[\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6]$ (**26**) beschrieben wurden. Letztere Verbindung ist trotzdem der sterischen Sättigung nur unterhalb von -25°C stabil.^[80] Die starke Reaktivität von Uran(VI)-Alkyl-Verbindungen zeigt sich weiterhin in der Chemie der Uranylalkylspezies. 1982 wurde gezeigt, dass die Behandlung von UO_2Cl_2 mit zwei Äquivalenten Alkyllithium zu kurzlebigen Uranyldialkylen führt, die sich durch eine Kombination aus reduktiver Eliminierung und homolytischer Spaltung/ β -Hydrid-Eliminierung zu UO_2 und organischen Verbindungen zersetzen.^[52a] 2013 wurde erneut durch den

**Abbildung 9.** Uran(IV)-, Uran(V)- und Uran(VI)-Alkyl-Verbindungen **21–27**.

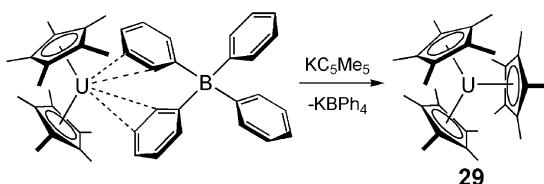
Ansatz der sterischen Sättigung gezeigt, dass die Behandlung von UO_2Cl_2 mit vier Äquivalenten $[\text{Li}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ bei -25°C zu $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4\{\text{Li}_2(\text{DME})_{2.5}\}]$ (**27**) führt,^[81] obwohl der Komplex **27**, wie Komplex **26**, nur bei tiefer Temperatur stabil ist und sich bei Raumtemperatur in wenigen Stunden zersetzt.

Wie ihre Alkyanaloga sind Uran-Aryl-Komplexe relativ selten und neigen zur thermischen Zersetzung oder erfordern eine Stabilisierung durch Chelatbildung und sind daher reaktiv. Ein Beispiel dafür wurde 2013 beschrieben. Bei der Reaktion von fünf Äquivalenten an *ortho*-lithiiertem *N,N*-Dimethylbenzylamin mit UCl_4 wurde der Uran-Didehydrobenzyl-Komplex $[\text{U}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)\text{-Li}]$ (**28**) erhalten (Schema 7).^[82] Der Komplex **28** ist das einzige Beispiel eines isolierbaren f-Block-Didehydrobenzyl-Komplexes, obwohl Uran-Didehydrobenzyl-Komplexe zuvor

**Schema 7.** Synthese des Uran-Didehydrobenzyl-Komplexes **28**.

als reaktive Intermediate beschrieben wurden^[83] und eine theoretische Studie ergab, dass die 5f-Orbitale eine wesentliche Rolle bei der Stabilisierung der Uran-Didehydrobenzyl-Wechselwirkung spielen.

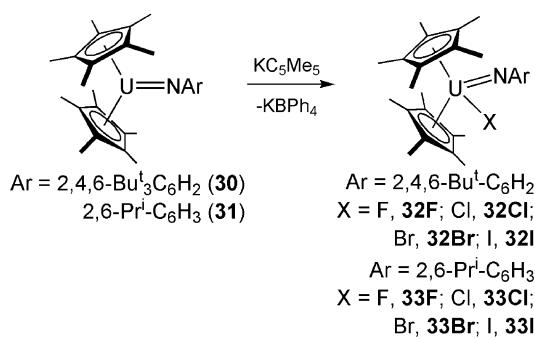
In Bezug auf Metallocene wurde lange angenommen, dass die Verknüpfung von drei Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden an ein Metallzentrum nicht möglich ist, da der Kegelwinkel dieses Liganden 120° übersteigt. Doch 1997 wurde gezeigt, dass durch eine gezielte Auswahl der Strategie und Reagenzien $[U(\eta^5-C_5Me_5)_3]$ (29) synthetisiert werden kann (Schema 8).^[84] Obwohl kleine zylindrische Moleküle zu Uran



Schema 8. Synthese des Tris(pentamethylcyclopentadienyl)-Uran(III)-Komplexes 29.

in 29 komplexieren können (Abbildung 12, 17 und 37),^[85] ist der Komplex unverkennbar sterisch komprimiert, wie durch eine Reihe von sterisch induzierten Reduktionsreaktionen, die dieses Molekül eingehen kann, veranschaulicht wurde.^[23] Diese Komplexklasse zeigt auch, dass zur Lösung des Problems des Kegelwinkels der Abstand zwischen Uran und dem Cyclopentadienylzentrum einfach länger wird, also die Verzerrung leicht, d.h. in einem flachen Potentialtopf erfolgt, was die vorherrschende elektrostatische Uran-Ligand-Bindung widerspiegelt.

Metallocene sind auch ein ausgezeichneter Ausgangspunkt für den Zugang zum weniger verbreiteten Oxidationszustand des Uran(V). Komplexe der Form $[U-(\eta^5-C_5Me_5)_2NAr]$ ($Ar = 2,4,6-Bu^t_3-C_6H_2$, 30; $Ar = 2,6-Pr^t_2-C_6H_3$, 31) können eine Ein-Elektronen-Oxidation durch Kupfer(I/II)-halogenid-Reagentien eingehen und $[U-(\eta^5-C_5Me_5)_2(NAr)X]$ ($X = F, Cl, Br, I$, 32F-I bzw. 33F-I) bilden (Schema 9),^[86] die zu einer Reihe von $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(NAr)Y]$ -Derivaten ($Y = OTf, SPh, CCPh$) umgewandelt werden können. Es wurde gezeigt, dass diese im Wesentlichen isostrukturellen Komplexe, mit Ausnahme der varierenden X- oder Y-Gruppe, ausgezeichnete Verbindungen zur Ana-



Schema 9. Synthese von Uran(V)-Komplexen mit Metallocenstruktur.

lyse der elektronischen ²F-Mannigfaltigkeit von Uran(V) darstellen und die Kristallfeldeffekte der X- und Y-Gruppe untersucht werden können.

Ein auffallendes Merkmal der meisten Metallocenkomplexe, die keine divalenten d-Block-Metalle enthalten, ist ihre gekrümmte Form (sofern keine sehr sperrigen Substituenten an den Cyclopentadienylliganden vorliegen). Abweichend von der überwältigenden Anzahl an Metallocenderivaten quer durch das Periodensystem wurde 2006 und 2007 gezeigt, dass Donorliganden wie Acetonitril und Cyanid die Iodid- und Triflatliganden in $[U-(\eta^5-C_5Me_5)_2X_2]$ -Komplexen ($X = I, OTf$) ersetzen können.^[87] Die entstehenden getrennten Ionenpaarkomplexe enthalten eine lineare Metalloceneinheit $[U-(\eta^5-C_5Me_5)_2L_5]^n$ ($L = MeCN, n = +2, 34$; $L = CN, n = -3, 35$) mit fünf Nitril- oder Cyanidliganden in der äquatorialen Ebene (Abbildung 10).

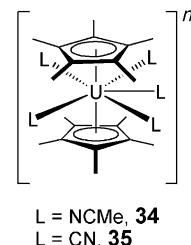


Abbildung 10. Lineares Metallocen-Anion von 34 und 35 ($L = MeCN, n = +2$ bzw. CN^- , $n = -3$).

Im Gegensatz zu den überwiegend gekrümmten Strukturen der Metallocene werden Moleküle wie Uranocen als linear und ziemlich unreakтив angesehen. Diese schwache Reaktivität wird darauf zurückgeführt, dass das Uranzentrum im Uranocen von den äußeren Liganden stark abgeschirmt ist, doch auch darauf, dass eine streng lineare Koordinationsgeometrie die Symmetrie-erlaubte Überlappung zwischen Uran- und Ligand-Grenzorbitalen erhöht. Daher würde eine Abweichung von dieser idealen Geometrie zu einem thermodynamisch höheren Energieniveau führen, und tatsächlich liegt Uranocen häufig in einer thermodynamischen Senke bezüglich der Zersetzung von Uran-COT-Komplexen. 2008 gelang jedoch die Koordination von Cyanid an Uranocen unter Bildung eines abgewinkelten Uranocen-Anions $[U-(\eta^8-C_8H_8)_2(CN)]^-$ (36) (Abbildung 11).^[88] Es gibt nur wenige Beispiele für abgewinkeltes Uranocen, während wesentlich mehr gekrümmte Thorocenderivate bekannt sind, was auf den Lewis-saureren Charakter von Th im Vergleich zu U zurückgeführt wird.^[89]

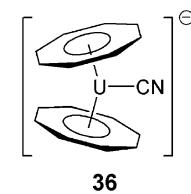


Abbildung 11. Struktur des abgewinkelten Uranocen(IV)-Addukts 36.

Kohlenmonoxid ist ein klassischer Ligand in der Übergangsmetallchemie, und hunderte der Komplexe wurden kristallographisch charakterisiert. Das Bindungsmodell für CO ist gut verstanden, und elektronenreiche Übergangsmetalle sind für das Rückbindungsmodell unter Umgebungsbedingungen gut geeignet. Unter Umgebungsbedingungen sind Lanthanoidcarbonylverbindungen instabil aufgrund der ionischen Bindung und des Core-Charakters der f-Orbitale, der eine Rückbindung ausschließt, die eine dominierende Rolle in der synergetischen Metall-Carbonyl-Bindung spielt.^[90] Aufgrund des stärkeren Kovalenzcharakters von Uranbindungen sind Uran-CO-Komplexe hingegen vorstellbar und tatsächlich bekannt. Allerdings sind diese Komplexe eher

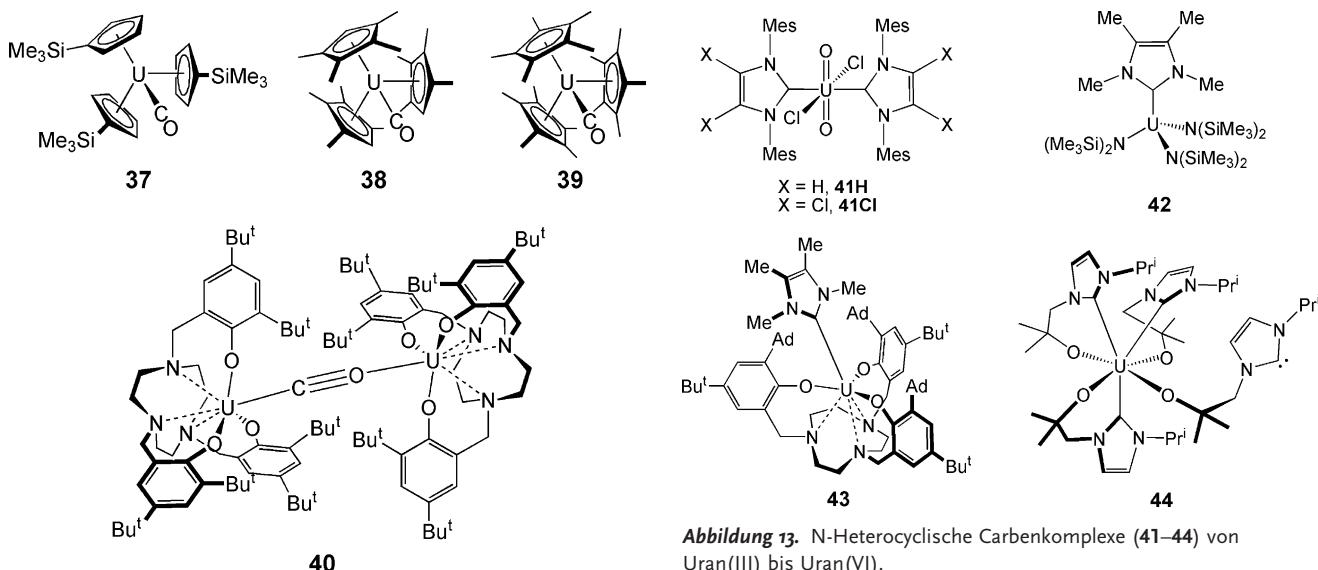


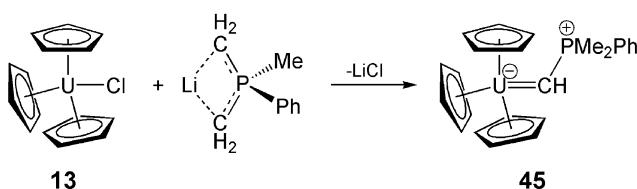
Abbildung 12. Terminale (37–39) und überbrückende (40) CO-Komplexe von Uran.

selten, da die Bindung von Uran immer noch vorwiegend ionisch ist (Abbildung 12). Urancarbonyl wurde spektroskopisch in Matrixisolationsexperimenten beobachtet.^[90] Der Uran-Carbonyl-Komplex $[U(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_3(CO)]$ (37) wurde 1986 unter Umgebungsbedingungen beschrieben.^[91] Der Komplex wurde strukturell nicht charakterisiert, doch die Behandlung von $[U(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_3]$ mit einer CO-Atmosphäre führte von einem Farbumschlag der grünen zu einer burgunderroten Lösung, und es wurde eine ν_{CO} -Bande bei 1976 cm^{-1} im IR-Spektrum beobachtet, die sich bei Verwendung von ^{13}CO zu 1935 cm^{-1} verschob. Der strukturelle Nachweis für einen Uran-Carbonyl-Komplex wurde 1995 durch die Synthese und Struktur von $[U-(\eta^5-C_5Me_4H)_3(CO)]$ (38) erbracht,^[92] wofür im festen Zustand eine ν_{CO} -Bande bei 1880 cm^{-1} ermittelt wurde. Die Seltenheit der Uran-Carbonyl-Komplexe wird durch die Tatsache hervorgehoben, dass der einzige andere strukturell charakterisierte, terminale Uran-Carbonyl-Komplex, $[U(\eta^5-C_5Me_5)_3(CO)]$ (39),^[93] nicht vor 2003 bekannt war. Das IR-Spektrum von 39 zeigt eine ν_{CO} -Bande bei 1922 cm^{-1} , die sich für das ^{13}CO -Isotopomer zu 1877 cm^{-1} verschiebt. Es ist nur ein weiteres strukturell bewiesenes CO-Addukt von Uran bekannt, bei dem es sich um ein überbrückendes Radikal in $[[U(tacn[CH_2C_6H_2-2-O-3,5-Bu^t_2])_2](CO)]$ (40) handelt, welches 2005 beschrieben wurde. Dieser Komplex wurde mit CO synthetisiert, das aus der reduktiven Spaltung von CO_2 stammte.^[94] Das IR-Spektrum von 40 zeigt eine ν_{CO} -Bande bei 2092 cm^{-1} , die der überbrückenden Form von CO entspricht. Da die Komplexe 37–40 Carbonylbanden zeigen, wobei die ν_{CO} -Banden wesentlich unterhalb des Werts für freies CO liegen (2143 cm^{-1}), deutet dies an, dass das π^* -Orbital von CO Elektronendichte aufweist, was auf eine Rückbindung in diesen Komplexen schließen lässt. Theoretische Studien zeigten jedoch, dass zwar Rückbindung auftritt, dennoch aber ein wesentlicher Unterschied zum klassischen Rückbindungsmodell zwischen dem d-Orbital des

Übergangsmetalls zum π^* -Orbital vorliegt; in Uran-Carbonyl-Komplexen, die durch Cyclopentadienylliganden stabilisiert sind, hat das an der Rückbindung beteiligte Grenzorbital Metall- und Ligandencharakter.^[95]

2001 wurde das sich rasant entwickelnde Gebiet der N-heterocyclischen Carbene (NHCs) mit der Uranchemie zusammengeführt (Abbildung 13). Insbesondere wurden die Bis-NHC-Uranyl-Komplexe $[UO_2Cl_2(C(NMesCX)_2)]$ ($X = H$, 41H; $X = Cl$, 41Cl) beschrieben,^[96] die die ersten Beispiele für Actinoyl-Kohlenstoff-Bindungen darstellen. 2004 wurden niedervalente Uran(III)-Komplexe beschrieben, darunter $[U\{C(NMeCMe)_2\}_2\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ (42) und $[U\{tacn(CH_2C_6H_2-2-O-3-Ad-5-Bu^t)\}_2\{C(NMeCMe)_2\}]$ (43).^[97] Für den Komplex 43 wurden Rechnungen durchgeführt, die eine π -Bindung unter Beteiligung eines einfach besetzten f-Orbitals und des unbesetzten p-Orbitals des Carben-Kohlenstoffatoms ergaben. Seit 2004 wurde über eine Reihe von zunehmend komplizierteren Uran-NHC-Komplexen des Uran(III), Uran(IV) und Uranyl(VI) berichtet, die Pinzetteliganden oder Amid- oder Alkoxy-angebundene NHCs aufweisen, wie z.B. der Alkoxy-NHC-Komplex $[U\{OCH_2CMe_2C(NCHCHNPr^t)\}_4]$ (44),^[23h, 24b, 98] in dem drei NHCs koordiniert sind und ein NHC frei angehängt ist.

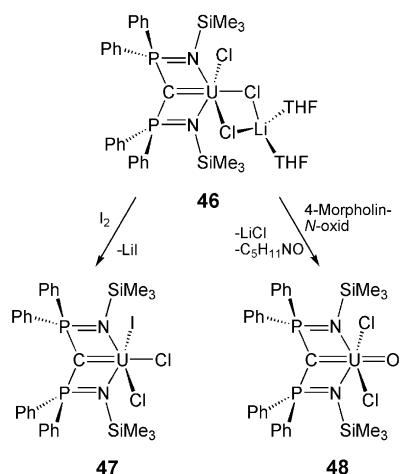
NHCs binden koordinativ über das einsame Elektronenpaar des Carbens an das Metallzentrum und können, je nach Metall, an einer Rückbindung beteiligt sein oder nicht. Kovalente Urancarbene (d.h. $U=C$ -Doppelbindungen) sind seit über dreißig Jahren bekannt. 1981 wurde berichtet, dass die Behandlung von 13 mit $[\text{Li}((\text{CH}_2)_2\text{PMePh})]$ zum Uran-Carbene-Komplex $[U(\eta^5-C_5H_5)_3\{C(H)\text{PMe}_2\text{Ph}\}]$ (45) führt (Schema 10),^[99] der eine kurze $U=C$ -Bindung von $2.29(3)$ Å aufweist. Die Reaktivität des Komplexes 45 wurde mit verschiedenen Substraten in Bindungsmetathesereaktionen untersucht.^[100] Ein wichtiges Produkt einer dieser Umsetzungen ist der erste Uran-Imido-Komplex (Schema 18). Die $U=C$ -Bindung ist deutlich polarisierter als in entsprechenden Übergangsmetallkomplexen, und es ist anzumerken, dass bisher keine echte Alkylenbindung $U=CR_2$ beschrieben



Schema 10. Synthese des Uran(IV)-Carben-Komplexes **45**.

wurde. Alle Beispiele für U=C-Bindungen enthalten mindestens einen Phosphor(V)-Substituenten zur Stabilisierung des Carbens, und es sind noch immer nur wenige Beispiele für U=C-Bindungen bekannt. Nach anfänglichen umfangreichen Bemühungen kamen die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet für nahezu dreißig Jahre zum Erliegen, sodass U=C-Bindungen für viele Jahre auf Uran(IV) beschränkt blieben. Erst in jüngerer Zeit konnten nun etliche Fortschritte bezüglich der Bildung von U=C-Doppelbindungen mit Uran in verschiedenen Oxidationszuständen mit $\{C(PPh_2NR)_2\}^{2-}$ - (BIPM^R, R = SiMe₃ (TMS), Mes, Dipp) und $\{C(PPh_2S)_2\}^{2-}$ - (SCS)-Liganden erzielt werden.^[30g]

2011 wurde berichtet, dass der Uran(IV)-Carben-Komplex $[U(BIPM^{TMS})(Cl)_3Li(THF)_2]$ (**46**) auf einfache Weise aus UCl_4 und $[Li_2(BIPM^{TMS})]_2$ synthetisiert werden kann und durch Oxidation mit I_2 das Uran(V)-Carben $[U-$



Schema 11. Synthese der Uran(V)- und Uran(VI)-Carben-Komplexe **47** und **48** aus dem Uran(IV)-Carben-Komplex **46**.

(BIPM^{TMS})(Cl)₂(I)] (**47**) bildet (Schema 11).^[101] In einer Untersuchung von 2012 wurde festgestellt, dass die Oxidation von **46** mit 4-Morpholin-N-oxid zum Uran(VI)-Carben $[U-(BIPM^{TMS})(Cl)_2(O)]$ (**48**) führt,^[102] das eine *trans*-[R₂C=U=O]²⁺-Verknüpfung entsprechend der Uranyl-Einheit [O=U=O]²⁺ aufweist (Schema 11). Der Unterschied in der U=C-Bindungslänge wird in der Reihenfolge von Uran(IV) zu Uran(V) zu Uran(VI) in den Komplexen **46–48** deutlich, deren U=C-Bindungen von 2.310(4) bis 2.268(10) bis 2.184(3) Å abnehmen; letzterer Wert stellt den bisher kürzesten bekannten U-C-Abstand dar. Diese Beobachtung sowie theoretische Studien deuten an, dass, ähnlich wie in

Uranylverbindungen, ein ITI-Effekt in der *trans*-[R₂C=U=O]²⁺-Verknüpfung vorliegt und folglich die elektronischen Strukturen beider Verbindungsarten ähnlich sind. Eine wichtige Feststellung ist, dass der Beitrag des 5f-Orbitals zur U=C-Bindung den des 6d-Orbitals überwiegt. Der Kovalenzcharakter in diesen U=C-Bindungen kann aus ihrer Reaktivität abgeleitet werden: Sie reagieren, wie auch Cer(IV)-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, mit Carbonylverbindungen unter Bildung von Metalloc-Wittig-Alken-Produkten $RC(H)=C(PPh_2NSiMe_3)_2$ (R = Phenyl, 9-Anthracen), während ionische Yttrium-BIPM-Komplexe C-H-Bindungen aktivieren.^[103]

In den letzten fünf Jahren wurden mehrere Uran(IV)-Carben-Komplexe $[U(SCS)L_2S_n]$ (z. B. L = BH₄, S = THF, n = 2, **49**; L = C₅H₅, n = 0, **50**) synthetisiert.^[104] 2011 kam der Uranyl(VI)-Carben-Komplex $[UO_2(SCS)(Py)_2]$ (**51**) aus **11Py**

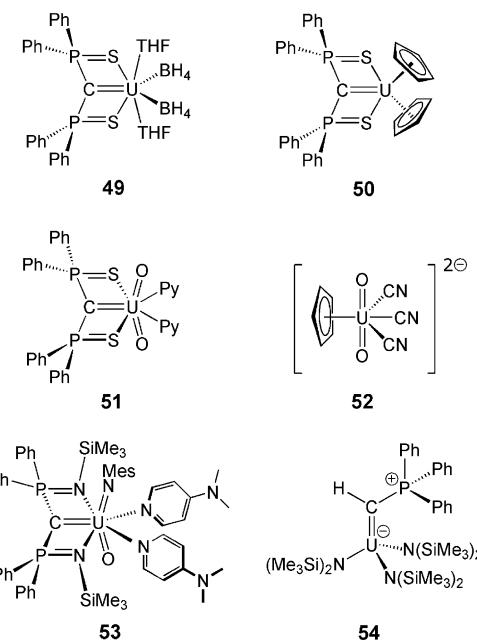


Abbildung 14. Uran(IV)-Carben-Komplexe **49** und **50**, Uranyl(VI)-Carben-Komplex **51**, Uranyl(VI)-Cyclopentadienyl-Komplex **52**, Uranyl(VI)-Carbenimidooxo-Komplex **53** und Uran(IV)-Carben-Komplex **54**.

und der Methanvorstufe $SCS(Li)_2$ hinzu (Abbildung 14).^[105] Dieses Ergebnis ist überraschend, da kovalente metallorganische Uranylverbindungen selten auftreten.^[44b, 102, 106] Tatsächlich fehlte viele Jahre ein Cyclopentadienylkomplex des Uranyls, und erst 2007 wurde gezeigt, dass das lineare Metallocen-Anion **35** durch vorsichtige Behandlung mit Pyridin-N-oxid in den Uranylkomplex $[UO_2(\eta^5-C_5H_5)(CN)_3]^{2-}$ (**52**) umgewandelt wird (Abbildung 14).^[107] Es wurde festgestellt, dass die U=C-Bindung in **51** stark polar ist und nahezu Einfachbindungscharakter mit einer Bindungslänge von 2.430(6) Å aufweist, was die starke Bindung in der *trans*-[O=U=O]²⁺-Verknüpfung zu Lasten der U=C-Bindung wider spiegelt. Ein ähnlicher Effekt wurde für den gemischten Uranyl(VI)-Carbenimidooxo-Komplex $[U(BIPM^{TMS})-(NMes)(O)(dmap)]$ (**53**) beobachtet,^[108] der eine *trans*-

[MesN=U=O]²⁺-Einheit enthält (Abbildung 14). Die starke Bindung in dieser Einheit geht offensichtlich zu Lasten der U=C-Bindung, wie auch aus der Berechnung der Bindungs-längen nach Nalewajski-Mrozek in der Reihenfolge 1.23, 2.34 und 2.68 für die U=C-, U=N- bzw. U=O-Bindung deutlich wird. Genau 30 Jahre nach der ersten U=C-Bindungsbildung wurde der verwandte Uran(IV)-Carben-Komplex [U{N-(SiMe₃)₂}₃(CHPPPh₃)] (**54**) synthetisiert (Abbildung 14).^[109] Wird eine Lösung des trivalenten Ylids [U{N(SiMe₃)₂}₃-(CH₂PPPh₃)] (**54H**) in Diethylether ruhen gelassen, entsteht **54**, [U{N(SiMe₃)₂}₃(CH₃)] und PPh₃. Bemerkenswert ist, dass die U=C-Bindung in **54** mit 2.278(8) Å kurz und vergleichbar mit der in **45** ist; sie ist länger als die Bindung in **48**. Schließlich sollte angemerkt werden, dass Moleküle wie UC, CUC und CUO unter Argonatmosphäre bei ca. 10 K synthetisiert wurden und dass die Möglichkeit der Herstellung solcher Moleküle die Forschung in der Carbenchemie angetrieben hat.^[110]

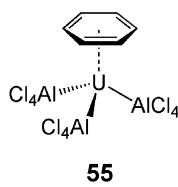
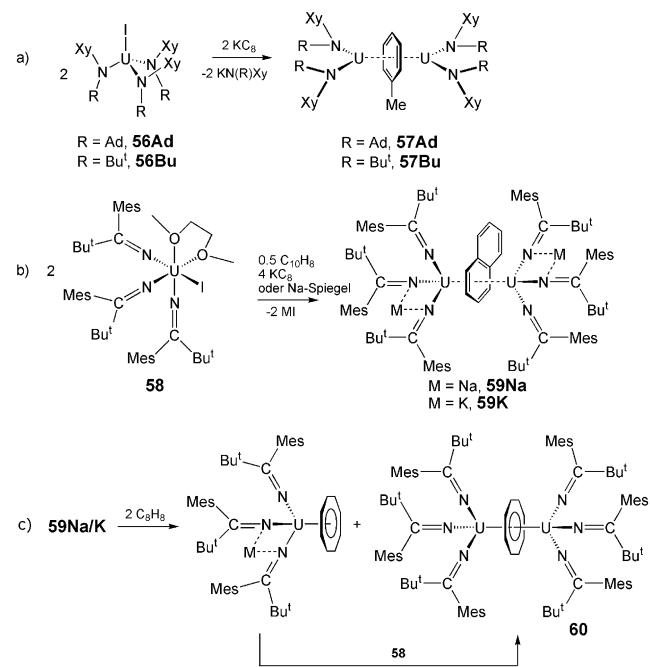


Abbildung 15. Der Benzol-Uran(III)-Komplex **55**.

Nach der erfolgreichen Synthese der Arenkomplexe **13** (C₅) und **16** (C₈) war auffällig, dass zunächst keine C₆-Benzol-derivate auftauchten, und erst 1971 wurde der Uran(III)-Komplex [U-(η⁶-C₆H₆)(AlCl₄)₃] (**55**) beschrieben (Abbildung 15).^[111] Daraufhin wurde über weitere Komplexe berichtet,^[32c] für die entweder der elektronenreiche Charakter von Hexamethylbenzol oder kationische Formulierungen genutzt wurden. 2000 wurde jedoch ein neuer Typ an Uran-Aren-Verbindungen vorgestellt:^[112] Die Reduktion von [U(I){N(Xy)(R)}₃] (R = Ad, **56Ad**; R = Bu^t, **56Bu**) durch KC₈ führte zur Bildung des invertierten Sandwich-Komplexes [{U[N(Xy)(R)]₂}₂(μ:η⁶-η⁶-C₆H₅Me)] (R = Ad, **57Ad**; R = Bu^t, **57Bu**) (Schema 12). Die C-C-Bindungslängen des überbrückenden Arens waren mäßig vergrößert im Vergleich zu freiem Toluol und führten zusammen mit den theoretischen Studien zu der Vermutung, dass zwischen Uran und dem Aren eine δ-Rückbindung vorliegt. Der Oxidationszustand könnte entweder als Uran(II) mit neutralem Aren, Uran(III) mit dianionischem Aren oder Uran(IV) mit tetraanionischem Aren formuliert werden. Die Charakterisierung durch spektroskopische und theoretische Methoden weist stark auf ein Uran(III) mit dianionischem Aren, allerdings reagieren die Komplexe **57** als divalente Synthone und spalten beispielsweise PhN=NPh oder PhS-SPh, um zweikernige Uran(IV)-μ-Imido- bzw. Uran(IV)-Thiolat-Derivate zu bilden. Zwei Jahre nach dem Bericht über **57Ad/Bu** wurde die Reduktion des Uran-Tris(ketimid)-Komplexes [U(NCBu^tMes)₃(I)(DME)] (**58**) mit Natriummetallspiegel oder Kaliumgraphit zu den invertierten Sandwich-Naphthalin-Komplexen [{U(NCBu^tMes)₃}₂(μ:η⁶-η⁶-C₁₀H₈)(M)]₂ (M = Na, **59Na**; M = K, **59K**) beschrieben (Schema 12).^[113] In der Synthese von **59Na/K** blieben alle Ketimidliganden am Uran erhalten, während bei der Reduktion von **56Ad/Bu** ein Amidligand abgespalten wird. Die μ:η⁶-η⁶-überbrückende Anordnung des Naphthalins ist bemerkenswert, da in analogen Lanthanoiden jeder Sechsring zu einem separaten Metall auf entgegengesetzten Seiten des Naphthalins bindet. Dies spiegelt abermals den

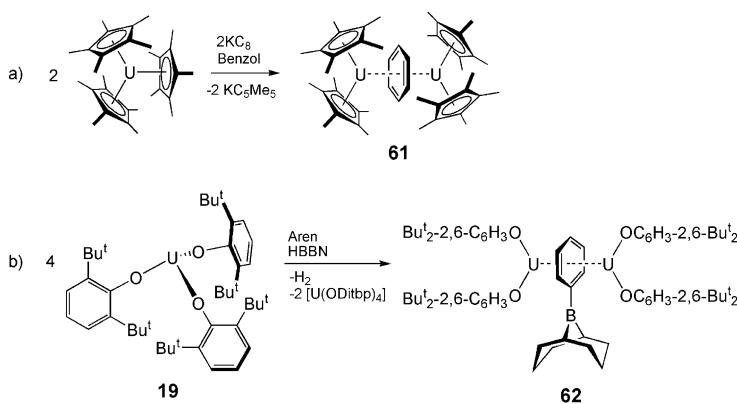


Schema 12. a-c) Synthese der invertierten Sandwich-Diuran-Aren-Komplexe **57Ad/Bu** und **59Na/K** und Umwandlung von **59Na/K** zum invertierten Cyclooctatetraenylkomplex **60**.

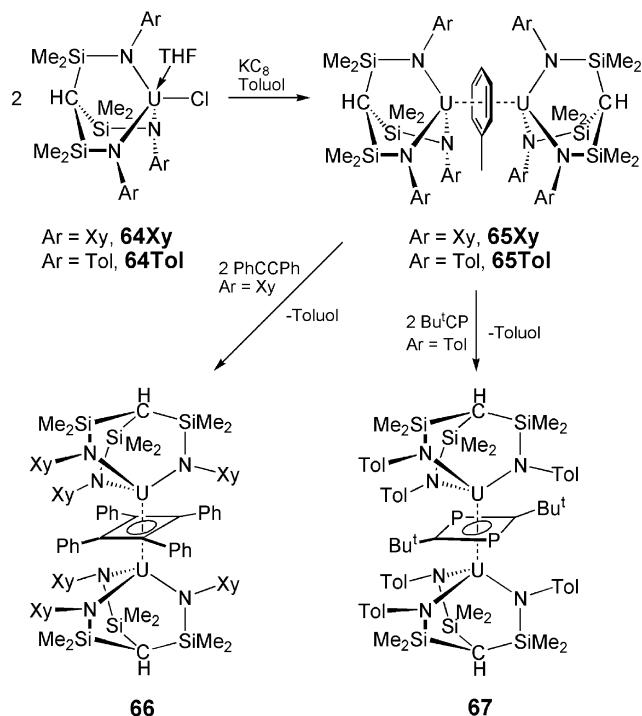
erhöhten Kovalenzcharakter in den Uran-Naphthalin-Wechselwirkungen wider. Die Komplexe **59Na/K** brachten eine Reihe von Aren-überbrückten Diurankomplexen hervor, die in Redoxreaktionen mit verschiedenen reduzierbaren Substraten reagieren und so etwa den Zugang zu dem in der Uranchemie bisher einzigen Beispiel mit einem symmetrisch überbrückenden COT-Liganden, nämlich [{U(NCBu^tMes)₃}₂(μ:η⁸-η⁸-C₈H₈)] (**60**), ermöglichten (Schema 12).

2004 wurde über einen invertierten Sandwich-Komplex berichtet, in dessen Synthese die sterische Einschränkung in **29** ausgenutzt wurde und der ein Analogon von **57Ad/Bu** darstellt. Die Behandlung von **29** mit KC₈ in Gegenwart von Benzol führte dabei zu [{U(η⁵-C₅Me₅)₂}₂(μ:η⁶-η⁶-C₆H₆)] (**61**) (Schema 13).^[114] Als passendste Formulierung wurde für **61**, wie für **57Ad/Bu**, die Existenz von Uran(III)-Zentren mit einem Arendianion angegeben. Dies weist darauf hin, dass gute π-Akzeptor-Arene bevorzugte Liganden sein sollten, was experimentell durch den Austausch von para-Methyltoluol gegen Benzol bestätigt wurde. Diesbezüglich unterscheidet sich die Bindung von der in analogen Übergangsmetallkomplexen deutlich, in denen die Arene prinzipiell als π-Donoren agieren. Der Komplex **61** war in Mehrelektronen-Reduktionen mit verschiedenen Substraten reaktiv. Andere erwähnenswerte Beispiele auf diesem Gebiet schließen einen Diuranaren-SMM (Abschnitt 5.1) sowie die Reduktion und C-H-Borylierung von Arenen unter Uran(III)-Disproportionierung zu [{U(O'Ditbp)_{262) aus **19** unter Eliminierung von [U(O'Ditbp)₄] (**63**) ein.^[115]}

In den ersten 11 Jahren der Chemie invertierter Diuranaren-Sandwich-Komplexe entsprachen alle Beispiele der Beschreibung des Uran(III)-Arendianions. Doch 2011 wurde eine neue Klasse von Diuranaren-Verbindungen vorgestellt.



Schema 13. a, b) Synthese der invertierten Sandwich-Diuran(III)-Aren-Komplexe **61** und **62**.



Schema 14. Synthese der invertierten Sandwich-Diuran(V)-Aren-Komplexe **65Xy/Tol** und ihre Umwandlung zum Diuran(IV)-Cyclobutadienyl-Komplex **66** und Diuran(IV)-Diphosphacyclobutadienyl-Komplex **67**.

Die Reduktion der Uran-Triamidchlorid-Komplexe $[\text{U}(\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{NAr})_3)(\text{Cl})(\text{THF})]$ ($\text{Ar} = \text{Xy}$, **64Xy**; $\text{Ar} = \text{Tol}$, **64Tol**) mit KC_8 führte zu $[\{\text{U}(\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{NAr})_3)\}_2(\mu:\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]$ (**65Xy/Tol**) (Schema 14).^[116] Im Unterschied zu **57Ad/Bu** weist **65Xy/Tol** drei Amiddonoren auf, anders als in **59Na/K** liegen jedoch keine Alkalimetallkationen vor. Überraschend ist, dass von den drei Formulierungen, nämlich eines neutralen Arens mit Uran(III), eines Arentianions mit Uran(IV) oder eines Arentetraanions mit Uran(V), die letztere Kombination durch Charakterisierungsdaten bestätigt wird, aber die δ -Bindung in diesen Komplexen diese Beschreibung formal zulässt. Obwohl die Paarung von formalen (und oxidierten) Uran(V)-Zentren mit einem Arentetraanion un-

wahrscheinlich scheint, würde die δ -Bindung diese Wechselwirkung stabilisieren, ferner sind die Toluoltetraanionen in **65Xy/Tol** 10π -Elektronensysteme, die die $4n + 2\pi$ -Elektronenregel nach Hückel zur Stabilisierung erfüllen. Jedoch sind diese Moleküle sehr reaktiv und bewirken beispielsweise reduktive [2+2]-Cycloadditionen zum Aufbau der ersten Beispiele für ein f-Block-Cyclobutadienylderivat $[\{\text{U}(\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{NAr})_3)\}_2(\mu:\eta^5\text{-}\eta^5\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ (**66**, Ar = Xy)^[117] und Diphosphacyclobutadienylderivat $[\{\text{U}(\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{NAr})_3)\}_2(\mu:\eta^4\text{-}\eta^4\text{-C}_2\text{P}_2\text{Bu}^t_2)]$ (**67**, Ar = Tol) (Schema 14).^[118]

2012 wurde über einen weiteren Komplex berichtet, der als ein Diuran(V)-Arentetraanion beschrieben wurde. Die Reaktion von $[\{\text{U}(\text{OSi}[\text{OBu}^t_3]_3)_2\}]$ (**68**) mit Toluol führte zu $[\{\text{U}(\text{OSi}[\text{OBu}^t_3]_3)_2(\mu:\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]\}$ (**69**).^[119] Die Oxidationszustände des Urans wurden damals nicht bestimmt, erst 2013 wurde in einer weiteren Studie ermittelt, dass **69** nacheinander zu monoanionischem $[\{\text{U}(\text{OSi}[\text{OBu}^t_3]_3)_2(\mu:\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{K})]\}$ (**70**) und dianionischem $[\{\text{U}(\text{OSi}[\text{OBu}^t_3]_3)_2(\mu:\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{K})_2\}]$ (**71**) reduziert werden kann, die als Diuran(IV/V)-Arentetraanion bzw. Diuran(IV/IV)-Arentetraanion formuliert wurden (Schema 15). Die Änderungen der elektronischen Struktur wurden anhand der sich verändernden U-C-Bindungslänge von 2.689(3)–2.695(3) Å (**69**) nach 2.602(9)–2.674(13) Å (**70**) und nach 2.589(4)–2.621(3) Å (**71**) abgeleitet. DFT-Rechnungen zeigten, dass neu in die Moleküle eintretende Elektronen nicht-bindende f-Orbitale besetzen, da das Aren mit 10 π -Elektronen bereits elektronisch gesättigt ist und das verbleibende ψ_c -Orbital zu hoch liegt, um Elektronen aufzunehmen.

Obwohl eine relativ große Anzahl an Berichten über Übergangsmetall-Cycloheptatrienyl-Komplexe veröffentlicht wurde,^[120] sind analoge Uran-Komplexe äußerst selten. Besondere Erwähnung verdienen daher die einzigen zwei Beispiele, die Mitte der 90er Jahre beschrieben wurden. Abgesehen vom Sandwich-Komplex $[\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)_2][\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]$ (**72**), der ein 5f¹-Analogon von Uranocen darstellt, ist das einzige andere Beispiel eines Uran-Cycloheptatrienyl-Komplexes der invertierte Sandwich-Ionenpaarkomplex $[(\text{H}_4\text{B})_3\text{U}(\mu:\eta^7\text{-}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}(\text{BH}_4)_3][\text{U}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_5]$ (**73**) (Abbildung 16).^[121] Obwohl keine theoretischen Studien zu **73** vorliegen, ist es wahrscheinlich, dass δ -Bindunganteile in der invertierten Sandwich-Einheit überwiegen, wie es auch für **72** vorgeschlagen wurde.^[122] Dies wäre mit der Röntgenstrukturanalyse in Übereinstimmung, die planare C₇H₇-Ringe offenbarte. Die Formulierungen für **72** und **73** sind mit Uran(V)- bzw. Uran(IV)-Zentren in Einklang, was vermuten

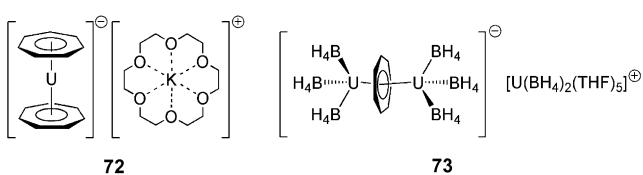
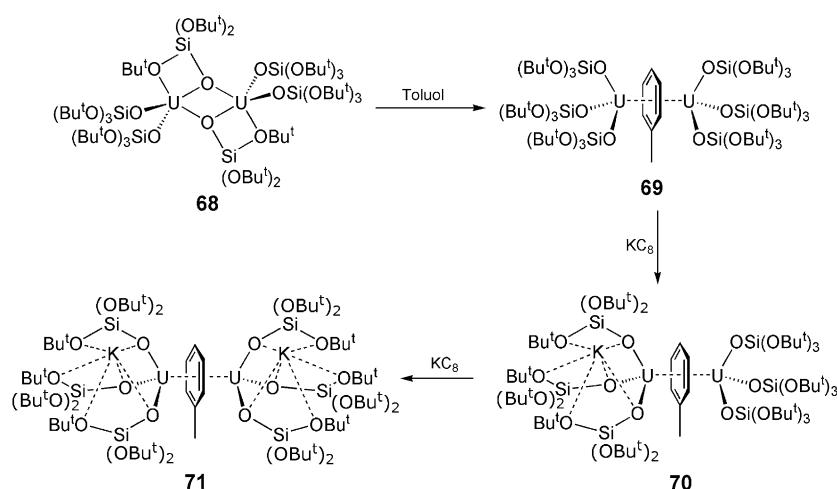


Abbildung 16. Die Cycloheptatrienylkomplexe **72** und **73**.



Schema 15. Synthese der invertierten Diuran(V/V)-, Diuran(V/VI)- und Diruran(IV/IV)-Aren-Komplexe **69–71** aus **68**.

lässt, dass die Cycloheptatrienyl-Liganden in beiden Komplexen die Ladung -3 tragen.

4.2. Liganden mit Pnictid-Donatoratom

Ähnlich wie im Fall der seltenen Uran-Kohlenmonoxid-Addukte, ist auch die Isolierung eines Uran-Nitrosyl-Komplexes von grundlegender Bedeutung. 2012 wurde der bisher einzige Komplex dieser Art beschrieben, der durch Reaktion der trivalenten Verbindung **29** mit NO-Gas synthetisiert und als $[\text{U}(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3(\text{NO})]$ (**74**) formuliert wurde (Abbildung 17).^[123]

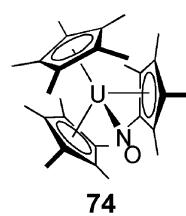


Abbildung 17. Der Uran-Nitrosyl-Komplex **74**.

Interessanterweise ist die U-NO-Verknüpfung linear, was für die Bindung von NO^+ an ein d-Block-Metall typisch ist. Allerdings ist die U-N-Bindung kurz ($2.013(4)$ Å) und entspricht damit eher einer U^{IV} -N- als einer U^{III} -N-Bindung, und der N-O-Abstand ($1.231(5)$ Å) ist in Einklang mit einem NO^- -Ladungszustand. Aus den Charakterisierungsdaten geht hervor, dass der Komplex als U^{IV} -Spezies mit einer signifikanten Rückbindungswechselwirkung zwischen den Uran-5f- und den NO- π^* -Orbitalen formuliert werden sollte. Tatsächlich wurde eine lineare Bindung von NO zu Uran 1989 theoretisch vorausgesagt.^[124]

Amide spielen eine zentrale Rolle in der Koordinations- und Organometallchemie, und die Amidchemie des Urans bildet dabei keine Ausnahme. Wie bei den Alkylderivaten überwiegen bei den Amiden heteroleptische Varianten, nur wenige homoleptische Komplexe sind bekannt. Eines der am häufigsten eingesetzten homoleptischen Amide ist der 1981 beschriebene Uran(III)-Komplex $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ (**75**),^[125a,b] der leicht aus **3THF** und drei Äquivalenten Natrium- oder Kalium-bis(trimethylsilyl)amid synthetisiert und durch Sublimieren oder sorgfältiges Umkristal-

lisieren aufgereinigt werden kann (Abbildung 18). Die niedrige formale Koordinationszahl von 3 in **75** und substituierten Varianten^[125c] ist möglicherweise für Reaktivitätsstudien wertvoll, und bisher konnten die Aktivierung etlicher kleiner Moleküle, die Bildung neuer Ligandenverknüpfungen und die Oxidation zu Uran(V)-Derivaten^[126] sowie auch das SMM-Verhalten (Abschnitt 5.1) untersucht werden. Im Unterschied zu den meisten Übergangsmetallanaloga, die trigonal-planare Geometrien annehmen, zeigt **75** im festen Zustand eine trigonal-pyramidalen Struktur, die jedoch kürzlich durch den Einsatz größerer Silylsubstituenten in $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Bu}^t)_2)_3]$ (**76**) überwunden wurde.^[127]

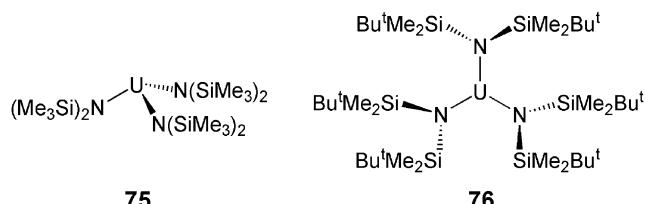
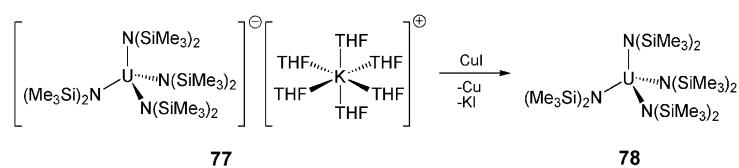


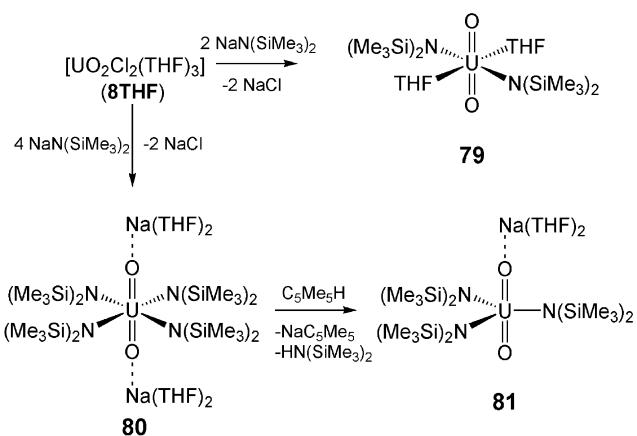
Abbildung 18. Die trigonal-pyramidalen und trigonal-planaren Uran(III)-amide **75** bzw. **76**.

Viele Jahre wurde angenommen, dass der Bis(trimethylsilyl)amid-Ligand sterisch zu anspruchsvoll ist, um viermal als Ligand an Uran(IV) gebunden zu werden, obgleich $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4][\text{K}(\text{THF})_6]$ (**77**),^[128] das ein größeres Uran(III)-Zentrum enthält, aus trivalentem **3THF** und vier Äquivalenten Kalium-bis(trimethylsilyl)amid synthetisiert wurde. Die Behandlung von **6** mit vier Äquivalenten Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden führt zur Bildung des cyclometallierten Komplexes $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3)]$, bei dem eine noch größere sterische Besetzung vorliegt.^[129] Doch 2013 wurde schließlich festgestellt, dass durch Oxidation von **77** mit Kupfer(I)-iodid $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4]$ (**78**) in ausgezeichneter Ausbeute erhalten werden kann (Schema 16).^[130]

Der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ -Ligand wird mit Uran in verschiedenen Oxidationszuständen eingesetzt. Beispielhaft dafür, sowie für die Stabilisierung von Uran(III) und Uran(IV), ist die Synthese von Uranyl(VI)-Derivaten (Schema 17). So war von 1979 bekannt, dass die Behandlung von **8THF** mit zwei Äquivalenten Natrium-bis(trimethylsilyl)amid zu $[\text{UO}_2(\text{N}-$



Schema 16. Synthese des Uran(IV)-Amid-Komplexes **78** aus **77**.



Schema 17. Synthese der $(Me_3Si)_2N^-$ -Uranyl(VI)-Derivate **79–81**.

$(SiMe_3)_2(N)$ (79) führt,^[131] das ein effizientes Reagens zur Einführung von Uranyl in Proliganden über Protonolysechemie darstellt. Alternativ wurde 2000 gezeigt, dass die Behandlung von **8THF** mit vier Äquivalenten Natriumbis(trimethylsilyl)amid den Komplex $[UO_2\{N(SiMe_3)_2\}_4][Na(THF)_2]_2$ (**80**) erzeugt,^[132] der bei Reaktion mit C_5Me_5H ($Me_3Si)_2NH$ und $[Na(C_5Me_5)]$ eliminiert und $[UO_2\{N(SiMe_3)_2\}_3][Na(THF)_2]$ (**81**) bildet.^[133]

Obwohl über **78** erst kürzlich berichtet wurde, sind homoleptische Uran(IV)-amide schon seit Jahrzehnten bekannt.^[134] Der dimere Diethylamidkomplex $\{[U(NEt_2)_4]\}_2$ (**82**) wurde 1976 beschrieben und war der erste fünffach koordinierte f-Block-Komplex (Abbildung 19).^[134b] Der Kom-

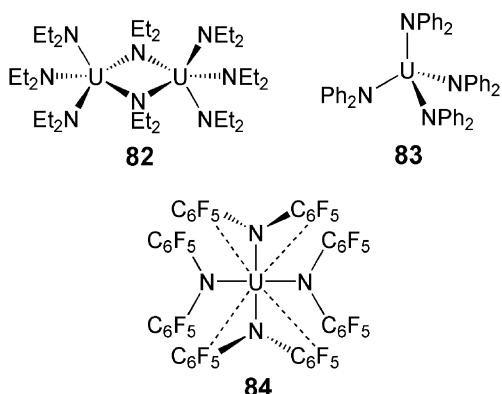


Abbildung 19. Die Uran(IV)-amid-Komplexe **82–84**.

plex ist auf einfache Weise aus **6** und Lithiumdiethylamid herstellbar und somit im Prinzip ein ausgezeichneter Ausgangsstoff, doch die Aufreinigung muss durch vorsichtiges Sublimieren erfolgen, da der Komplex thermisch leicht zerstetbar ist. Der 1977 beschriebene Komplex $[U(NPh_2)_4]$ (**83**) veranschaulicht die Bedeutung sterischer Effekte in der Uranchemie (Abbildung 19),^[135] da nun das sterisch anspruchsvollere Amid eine monomere, vierfach koordinierte Formulierung erzwingt. Erst 2013 wurde die Synthese des homoleptischen Uran(IV)-Komplexes $[U\{N(C_6F_5)_2\}_4]$ (**84**)

veröffentlicht (Abbildung 19).^[136] Anders als Komplex **83**, der eine tetraedrische Geometrie einnimmt, weist der Komplex **84** deutlich eine pseudo-quadratisch-planare Koordination auf, die gewöhnlich den d⁸-Metallen der Gruppe 9 oder 10 vorbehalten ist. Diese Struktureigenschaft unterstreicht den wichtigen Effekt auch schwacher Bindungswechselwirkungen, in diesem Fall F···U.

2000 wurden homoleptische Uran(V)- und Uran(VI)-Hexaamid-Komplexe beschrieben (Abbildung 20).^[137] Die Reaktion von **3THF** mit $[Li(dbabh)(OEt_2)]$, einer potentiel-

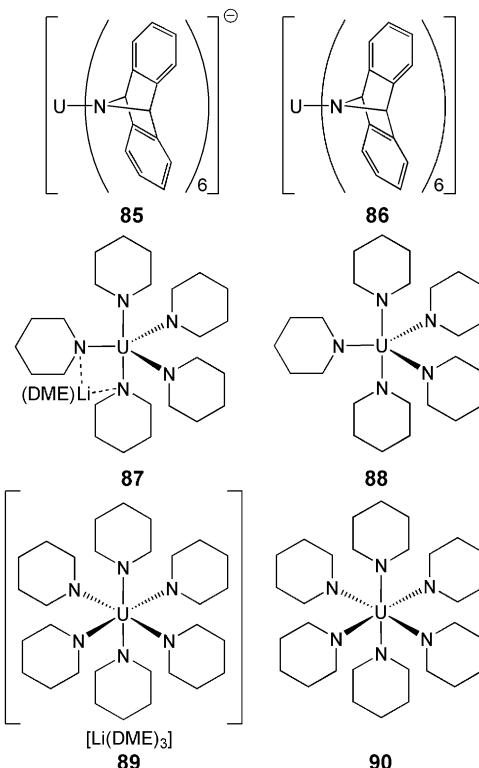
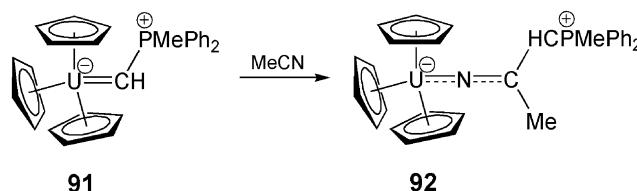


Abbildung 20. Homoleptische Uran(V)- und Uran(VI)-amide **85–90**.

len Nitridquelle, führte zu $[U(dbabh)]^-$ (**85**) als Lithiumsalz unter Eliminierung von Lithiumiodid und Anthracen, und dieser Komplex wurde kristallographisch als Tetraphenylphosphoniumsalz bestätigt. Das Uran(V)-Zentrum ist durch sechs dbabh-Liganden gut abgeschirmt und kann daher leicht durch AgOTf zu $[U(dbabh)]$ (**86**) oxidiert werden. 2011 wurde über ein ähnliches Paar von Uran(V)- und Uran(VI)-Komplexen berichtet, die Piperidid-Liganden enthalten (Abbildung 20).^[138] Die Behandlung von **6** mit fünf Äquivalenten $[Li(NC_5H_{10})]$ führte zu $[U(NC_5H_{10})_5Li(DME)]$ (**87**), das mit Iod zum Uran(V)-amid $[U(NC_5H_{10})_5]$ (**88**) oxidiert werden kann. Die Struktur des Oxidationsprodukts wurde nicht angegeben, doch die Zugabe von einem Äquivalent $[Li(NC_5H_{10})]$ führte zum 'at'-Komplex $[U(NC_5H_{10})_6][Li(DME)_3]$ (**89**), der dann erneut durch Iod zum Uran(VI)-amid $[U(NC_5H_{10})_6]$ (**90**) oxidiert werden konnte. Uranketimide sind ebenfalls bekannt und, ähnlich wie bei den Uranchalkylen und -amiden, zumeist heteroleptisch. Einige wenige homoleptische Varianten wurden durch die für **85–90** verwendete Methode synthetisiert.^[139]

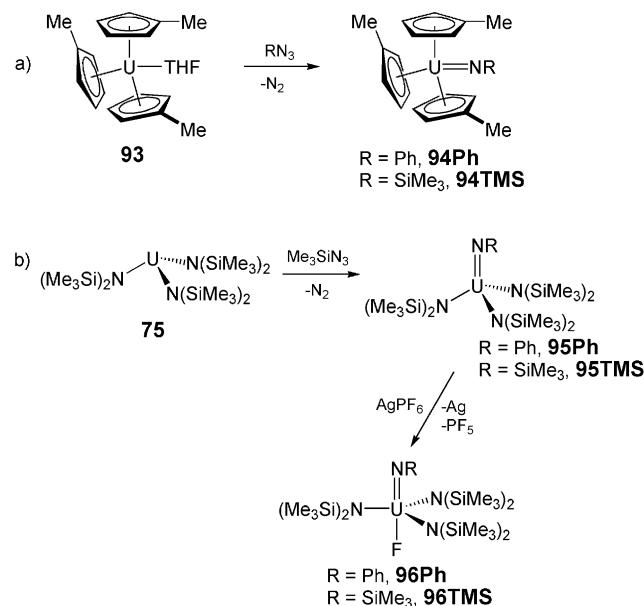


Schema 18. Synthese des Uran-Imido-Komplexes **92** aus dem Carbenkomplex **91**.

Über den ersten Uran-Imido-Komplex wurde 1984 berichtet (Schema 18). Die Behandlung des Uran-Carben-Komplexes $[U(\eta^5-C_5H_5)_3\{C(H)P(Me)Ph_2\}]$ (91), einem Analogon von 45, mit Acetonitril führte zum Produkt einer 1,2-migratorischen Insertion, $[U(\eta^5-C_5H_5)_3\{NC(Me)C(H)P(Me)Ph_2\}]$ (92).^[140] Die röntgenkristallographisch ermittelten Bindungslängen im UNC(Me)C(H)P-Fragment weisen auf eine gewisse Delokalisierung hin, allerdings spricht der kurze U-N-Abstand von 2.06(1) Å für eine U=N-Doppelbindung.

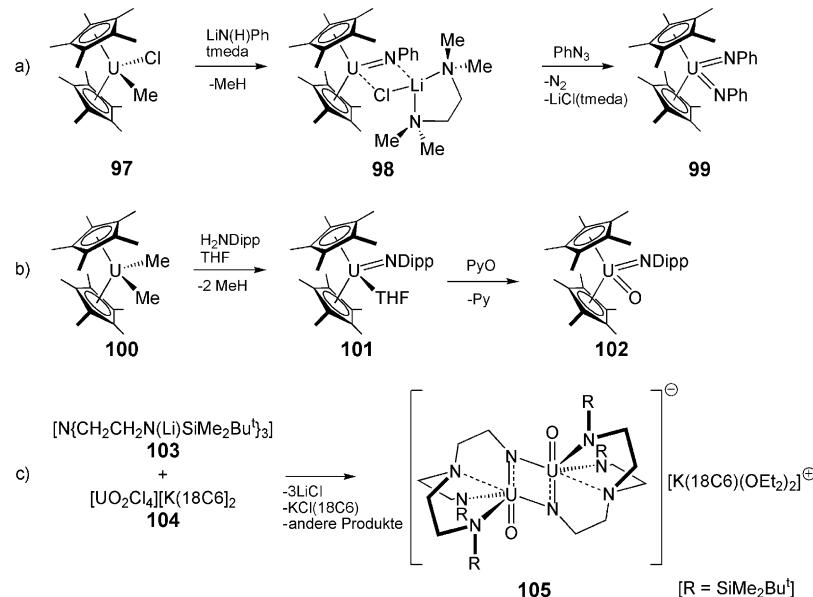
Der Komplex **92** wurde durch Insertionschemie synthetisiert, und 1985 wurde über eine Zwei-Elektronen-Oxidation als einem neuartigen Zugang zu einem Imidokomplex berichtet (Schema 19). Die Behandlung des Uran(III)-Komplexes $[U(\eta^5-C_5H_4Me)_3(THF)]$ (**93**) mit einem Äquivalent eines organischen Azids führte zu den Uran(V)-Komplexen $[U(\eta^5-C_5H_4Me)_3NR]$ ($R = Ph$, **94Ph**; $R = SiMe_3$, **94TMS**).^[141] Das Phenyllderivat wurde kristallographisch charakterisiert, wodurch eine $U=N$ -Bindungslänge von $2.019(6)$ Å ermittelt wurde, die zu dieser Zeit die kürzeste bekannte $U-N$ -Bindung darstellte. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Route wurde 1988 aufgezeigt, als die Reaktion von PhN_3 oder Me_3SiN_3 mit **75** durchgeführt wurde und die Uran(V)-Imido-Komplexe $[U[N(SiMe_3)_2]_3NR]$ ($R = Ph$, **95Ph**; $R = SiMe_3$, **95TMS**) erhalten wurden (Schema 19).^[142] Für **95TMS** wurde eine noch kürzere $U=N$ -Bindung als in **94Ph** ermittelt (1.910(16) Å). Der Komplex **95** lieferte den Ausgangsstoff für die Synthese der ersten Uran(VI)-Imido-Komplexe, die 1990 beschrieben wurden. Die Behandlung mit $AgPF_6$ führte zur Oxidation von **95Ph** oder **95TMS**. Nach der Aufarbeitung der Reaktionsgemische, die zur Vermeidung von Nebenprodukten innerhalb von 6–8 h erfolgte, wurden die Uran(VI)-Imido-Komplexe $[U[N(SiMe_3)_2]_3(NR)(F)]$ ($R = Ph$, **96Ph**; $R = SiMe_3$, **96TMS**) isoliert.^[143] Die Festkörperstrukturen zeigten, dass sich das Fluorid in beiden Fällen *trans*-ständig zur Imidogruppe befindet und die $U=N$ -Bindungen mit 1.979(8) und 1.854(23) Å für **96Ph** bzw. **96TMS** sehr kurz sind, wobei für die Phenylimidogruppe eine Delokalisierung in den aromatischen Ring angenommen werden kann.

Eine alternative Route für die Synthese von Uran(IV)-Imido-Komplexen wurde 1992 veröffentlicht. Die Behandlung von $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(Me)(Cl)]$ (**97**) mit Lithiumphenyl-



Schema 19. a,b) Synthese der Uran(V)- und Uran(VI)-Imido-Komplexe **94Ph/94TMS** bis **96Ph/96TMS**.

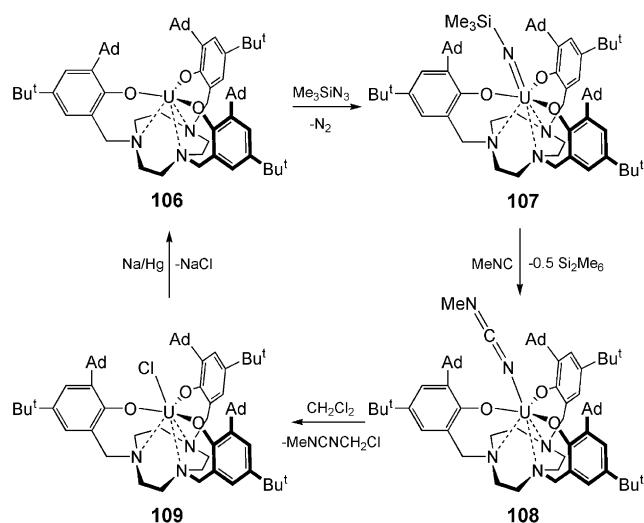
amid und TMEDA führte zu dem mit LiCl besetzten Imido-komplex $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(NPh)(CILi(TMEDA))]$ (**98**), was zeigt, wie Säure-Base-Chemie (angetrieben durch Methan-Eliminierung) die Bildung von $U=N$ -Doppelbindungen bewirken kann. Interessanterweise ist **98** sehr reaktiv, und obwohl Uran(IV) an sich kein gutes Oxidationsmittel ist, führt die nachfolgende Reaktion mit Phenylazid zum ersten metallorganischen Uran(VI)-Komplex $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(NPh)_2]$ (**99**) (Schema 20).^[144] Anzumerken ist, dass der Komplex **99** das erste Beispiel für einen Uran-Bis(imido)-Komplex darstellte, d.h. ein isoelektronisches Analogon von $[O=U=O]^{2+}$, bevor später ein neuer Zugang für diese Spezies entwickelt



Schema 20. a-c) Synthese der hochvalenten Uran-Imido-Komplexe **99**, **102** und **105**.

wurde (Schema 24). Diese Chemie regte auch zur Synthese des ersten gemischten Imidooxo-Komplexes 1993 an (Schema 20); der Umwandlung von **97** zu $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(Me)_2]$ (**100**) folgte die Reaktion mit $DippNH_2$ unter Bildung des Uran(IV)-Imido-Komplexes $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(NDipp)(THF)]$ (**101**, die Mes*-Variante ist lösungsmittelfrei),^[144,145] der anschließend durch Pyridin-N-oxid zu $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(NDipp)(O)]$ (**102**) oxidiert wurde. Ein weiteres Beispiel für ein gemischtes Oxoimido-Dimer wurde 2001 beschrieben (Schema 20): Die Reaktion von $[N(CH_2CH_2N(Li)SiMe_2Bu^t)_3]$ (**103**) mit $[UO_2Cl_4][K(18C_6)]$ (**104**) führte zum gemischtaffenen Uran(V/VI)-Oxoimido-Dimerkomplex $[U(O)[N(CH_2CH_2NSiMe_2Bu^t)_2](CH_2CH_2N)_2][K(18C_6)(OEt_2)_2]$ (**105**).^[146]

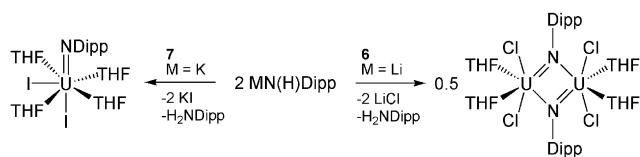
Wie für Übergangsmetall-Imido-Verbindungen sind für Uran-Imido-Komplexe Bindungsmetathesereaktionen vorstellbar, was schließlich auch realisiert wurde (Schema 21).^[147]



Schema 21. Bindungsmetathese und Gruppentransfer mit einem sterisch stark besetzten Urankomplex.

2006 wurde gezeigt, dass der sterisch stark besetzte Uran(III)-Komplex $[U\{tacn(CH_2C_6H_2-3-Bu^t-5-Ad-6-O)_3\}]$ (**106**) mit Me_3SiN_3 , ähnlich wie **75**, zu $[U\{tacn(CH_2C_6H_2-3-Bu^t-5-Ad-6-O)_3\}NSiMe_3]$ (**107**) reagiert. Aufgrund der sterischen Hinderung ist die $U=N$ -Bindung mit $2.1219(18)$ Å lang, was die leichte Reaktion mit $MeNC$ unter Freisetzung von einem halben Äquivalent Me_6Si_2 zu einem Isocyanatderivat $[U\{tacn(CH_2C_6H_2-3-Bu^t-5-Ad-6-O)_3\}NCNMe]$ (**108**) bewirkt. Der Komplex **108** reagiert mit Dichlormethan zu $[U\{tacn(CH_2C_6H_2-3-Bu^t-5-Ad-6-O)_3\}Cl]$ (**109**), das reduktiv zu **106** umgewandelt werden kann und damit den Reaktionszyklus schließt. Interessanterweise reagiert **107** auch mit CO zum Cyanatkomplex $[U\{tacn(CH_2C_6H_2-3-Bu^t-5-Ad-6-O)_3\}NCO]$.

Viele Jahre stabilisierte man terminale Uran-Imido-Komplexe durch relativ sperrige Ligandenkombinationen, doch 2011 wurde gezeigt, dass sterisch anspruchsvolle Kolliganden nicht unbedingt zwingend sind, selbst nicht für Uran(IV) (Schema 22).^[148] Beispielsweise wird durch die



Schema 22. Unterschiedliche Ergebnisse bei der Synthese von Uran(IV)-Imido-Komplexen.

Behandlung von **7** mit zwei Äquivalenten $KN(H)Dipp [UI_2(NDipp)(THF)_4]$ erhalten. Die Synthese solcher Spezies hängt allerdings sehr empfindlich von den spezifischen Reagenzien und Reaktionsbedingungen ab, da die analoge Reaktion zwischen **6** und $LiN(H)Dipp$ führt zum dimeren $[(UCl_2(NDipp)(THF)_2)_2]$.

2012 wurde die Synthese des Uran(V)-Imido-Komplexes $[U\{N(CH_2C_6H_2-3-Bu^t-5-Ad-6-O)_3\}NMes]$ (**110**) aus der trivalenten Vorstufe und $MesN_3$ veröffentlicht (Abbildung 21).^[50a] Während man einen C_3 -symmetrischen Kom-

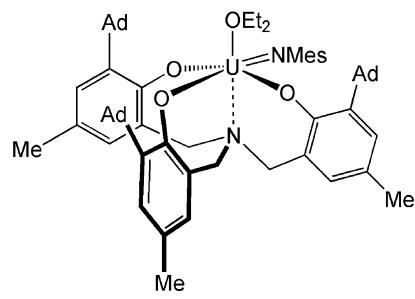
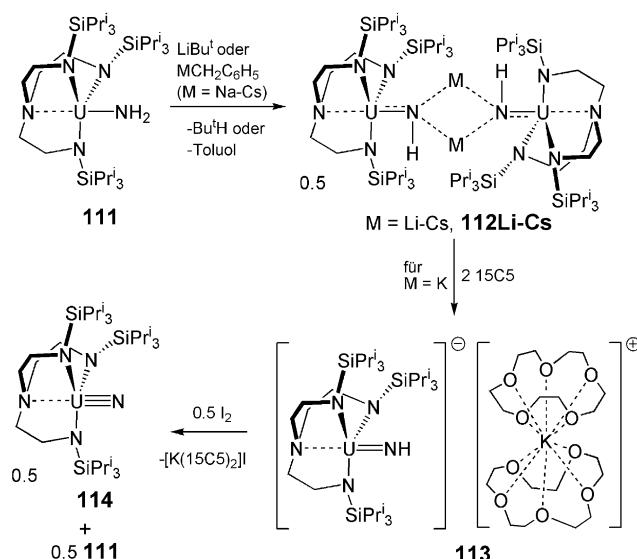


Abbildung 21. Ein Uran(V)-Imido-Komplex **110**, der einen ITI-Effekt zeigt.

plex mit *trans*-Imidogruppe zum Amin erwartete, nahm der Komplex tatsächlich eine C_s -Struktur an, in der sich die Imidogruppe *trans* zu einer Aryloxidoxogruppe befindet. Dagegen nimmt der entsprechende Silylimido-Komplex die erwartete C_3 -Geometrie ein. Die Struktur von **110** zeigt eine relativ kurze $U=N$ -Bindung von $1.950(3)$ Å, und die *trans*-Oxobindung ist mit $2.145(2)$ Å die kürzeste der drei $U-O$ -Bindungen (*cis*- $U-O$: durchschnittlich $2.175(2)$ Å). Dies wurde als Nachweis für einen ITI-Effekt angesehen und hier erstmalig für ein Uran(V)-Zentrum beobachtet.

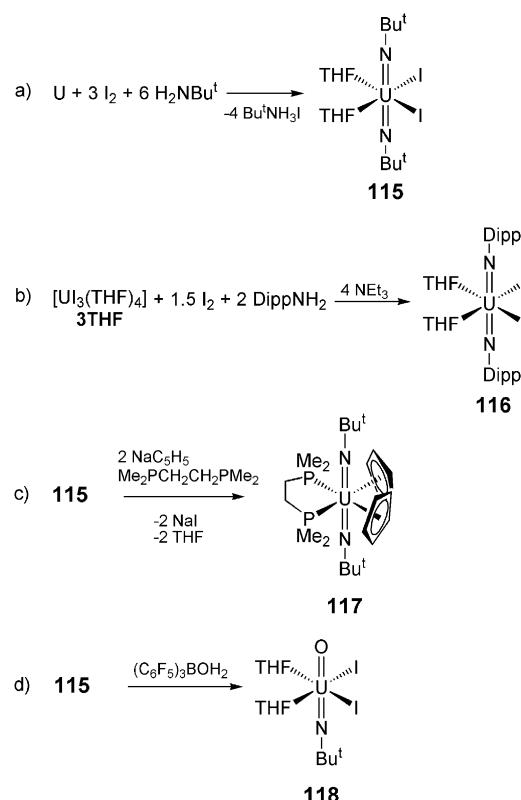
Auffallend an den meisten Metall-Imido-Komplexen ist die Gegenwart einer sperrigen N-R-Gruppe, die die $U=N$ -Verknüpfung stabilisiert. Die Stabilisierung einer $U=N$ -R-Verknüpfung mit einer kleinen R-Gruppe, insbesondere $R = H$, schätzt man aufgrund des großen Umfangs des Uranzentrums als beträchtliche Herausforderung ein. 2014 wurde schließlich die Synthese einer Vorstufen für die $U=NH$ -Verknüpfung beschrieben (Schema 23).^[149] Die Deprotonierung von $[U(Tren^{TIPS})NH_2]$ (**111**, $Tren^{TIPS} = N(CH_2CH_2NSiPr_3)_3$) mit Alkalimetallbasen erzeugte $[(U(Tren^{TIPS})(NHM))_2]$ ($M = Li-Cs$, **112**; $Li/Na/K/Rb/Cs$), und nach Abstraktion von $M = K$ mit zwei Äquivalenten $15C_5$ wurde $[U(Tren^{TIPS})NH] \cdot [K(15C_5)_2]$ (**113**) erhalten. Der sperrige $Tren^{TIPS}$ -Ligand und



Schema 23. Synthese der überbrückenden und terminalen Uran(IV)-Imido-Komplexe 112Li/Na/K/Rb/Cs und 113.

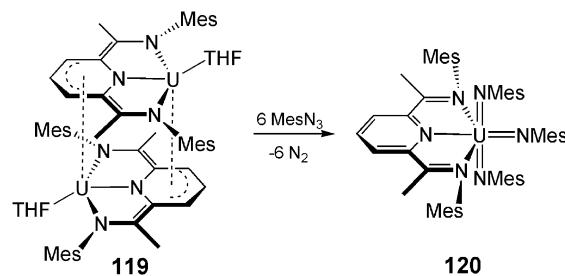
die anionische Ladung an der Urankomponente stabilisieren offenbar die U=NH-Verknüpfung. Versuche zur Oxidation von **113** resultierten in der Disproportionierung zu **111** und [U(Tren^{TIPS})N] (**114**),^[50b] die höchstwahrscheinlich über die Dimerisierung des angenommenen neutralen Intermediats „[U(Tren^{TIPS})NH]“ verläuft.

Die Verbindung **99** stellte 13 Jahre lang das einzige Beispiel eines Bis(imido)-Uran-Komplexes dar, bevor 2005 eine allgemeine Synthese für Bis(imido)uranyl-Analoga veröffentlicht wurde. Die Behandlung von Uranmetall mit Iod und *tert*-Butylamin führte zur Bildung von [UI₂(NBu^t)₂(THF)₂] (**115**) in guter Ausbeute (Schema 24).^[150] Diese Chemie konnte auf Arylimidoverbindungen angewendet werden, und durch Reaktion von **3THF** mit Iod, einem Arylamin und der Hilfsbase Triethylamin wurde beispielsweise [UI₂(NDipp)₂(THF)₃] (**116**) gebildet. Die [RN=U=NR]²⁺-Einheit ist iso-elektronisch zu Uranyl und nimmt wie Uranyl eine lineare *trans*-Struktur an. Die Methode findet breite Anwendung, und eine große Vielfalt an Bis(imido)-Komplexen wurde damit synthetisiert. Theoretische Untersuchungen dieser Bis(imido)-Komplexe ergaben eine Mannigfaltigkeit der Grenzorbitale mit Ähnlichkeiten zu Uranyl, allerdings scheint die Bindung in den Bis(imido)-Komplexen kovalenter zu sein. Ein Hinweis darauf ist vielleicht die Tatsache, dass [U(η^5 -C₅H₅)₂(NBu^t)₂(Me₂PCH₂CH₂PM₂)] (**117**) mit geeigneten Koliganden durch Salzeliminierung hergestellt werden konnte, während solche Reaktionen mit Uranyl zur Reduktion führen würden (siehe Synthese von **52** durch notwendige Oxidation eines linearen Metallocens).^[151] Komplexe wie **115** gingen auch Metathesereaktionen unter Austausch der Oxo-einheit gegen eine Imidogruppe durch Hydrolyse ein und ergaben ein seltenes Beispiel für eine OUNR-Verknüpfung in [UI₂(NBu^t)(O)(THF)₂] (**118**), für das mittels Rechnungen gezeigt wurde, dass es viele der Bindungsmerkmale von Uranyl aufweist.^[152]



Schema 24. a-d) Synthese und Reaktivität der Uran(VI)-Bis(imido)-Komplexe **115–118**.

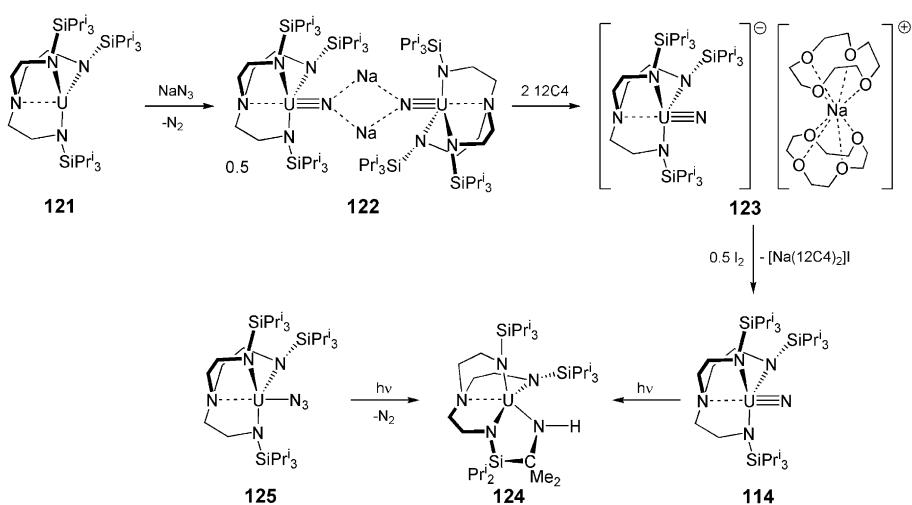
Nachdem ein allgemeiner Zugang zu dem Bis(imido)-Uran-Motiv etabliert war, stellte sich die Frage, ob auch ein Tris(imido)-Komplex des Urans synthetisiert werden kann, der isoelektronisch zu UO₃ wäre. 2014 wurde das Reduktionsvermögen von Uran in Verbindung mit redoxaktiven Liganden zur Synthese eines Uran-Tris(imido)-Komplexes genutzt (Schema 25).^[153] Die Behandlung von [U{C₅H₃N-2,6-(CMeNMes)₂}(THF)]₂ (**119**), das entweder als Uran(III)-Ligandtrianion oder Uran(IV)-Ligandtetraanion betrachtet werden kann, mit sechs Äquivalenten MesN₃ führte zu [U{C₅H₃N-2,6-(CMeNMes)₂}(NMes)₃] (**120**), das eine T-förmige [U(NMes)₃]-Einheit enthält. Erstaunlicherweise ergaben theoretische Untersuchungen von **120**, dass die [U(NMes)₃]-Einheit einen geringeren Kovalenzcharakter in den U-N-Bindungen aufweist als die U-O-Bindungen im hypo-



Schema 25. Mehrelektronen-Reduktion von **119** zum Tris(imido)-Uran(VI)-Komplex **120**.

thetischen Modell, in dem die $[U(NMes)_3]$ -Einheit durch $[UO_3]$ ersetzt ist.

Mit dem Konzept, dass Uran Mehrfachbindungen zu Stickstoff begünstigen kann, sowie in Anbetracht der erfolgten Charakterisierung von Einfach- (Amid) und Doppelbindungen (formal Imido, tatsächlich wird häufig eine Dreifachbindung angegeben) zwischen Uran und Stickstoff begann man mit der Suche nach einem terminalen Urannitrid mit einer kovalenten Dreifachbindung. Die Actinoidforschung zur Synthese dieser Verbindung wurde zusätzlich durch die Tatsache angetrieben, dass Moleküle wie $[F_3U\equiv N]$, $[U\equiv N]$ und $[N\equiv U\equiv N]$ in den 70er Jahren unter Argon bei ca. 10 K hergestellt und charakterisiert wurden,^[154] danach aber Experimente zur Synthese des terminalen Urannitrids in einem größeren präparativen Maßstab vier Jahrzehnte erfolglos blieben. Viele elegante Versuche resultierten in Nitriden, die 1) mehrere Metallzentren überbrücken, 2) durch eine kovalent gebundene, nicht entfernbare Boran-Endgruppe geschützt wurden, oder 3) photolytisch erzeugt wurden, die aber C-H-Bindungen des Liganden aktivieren.^[155] Letztlich gelang 2012 die Synthese und Charakterisierung eines terminalen Urannitrids in größerem Maßstab unter Umgebungsbedingungen (Schema 26). Die Reaktion von



Schema 26. Synthese und Reaktivität der terminalen Urannitride **123** und **114**.

NaN_3 mit trivalentem $[U(Tren^{TIPS})]$ (**121**) führte zum Uran(V)-nitrid $[(U(Tren^{TIPS})(NNa))_2]$ (**122**),^[44a] das im festen Zustand eine $U\equiv N$ -Bindungslänge von $1.883(4)$ Å aufweist. Die beobachtete $^{14}N/^{15}N$ -Isotopomerenverschiebung der IR-Bande für $U\equiv N$ von 955 nach 930 cm $^{-1}$ (berechnete Verschiebung: nach 925 cm $^{-1}$) stützt die Formulierung eines Nitrids. Die Abstraktion der Natriumkationen aus **122** durch $12C4$ führte zum terminalen Uran(V)-nitrid-Komplex $[U(Tren^{TIPS})(N)][Na(12C4)_2]$ (**123**).^[44a] Eine Röntgenstrukturanalyse ergab eine $U\equiv N$ -Bindungslänge von $1.825(15)$ Å, d. h. 0.06 Å kürzer als in der überbrückten Spezies. IR-spektroskopische Untersuchungen mit isotopenmarkierten Verbindungen (UN : 936 cm $^{-1}$, $U^{15}N$: 900 cm $^{-1}$) und andere Charakterisierungsdaten stützen diese Formulierung. Theoretische Studien weisen auf eine σ - und zwei π -Komponenten in

der $U\equiv N$ -Dreifachbindung und eine berechnete Bindungsordnung nach Mayer von 2.91 hin. Interessanterweise liegt die σ -Bindung energetisch höher als die zwei quasi-entarteten π -Bindungen, wie im Fall von Uranyl. Dies wird einer antibindenden Wechselwirkung zwischen dem σ -bindenden p-Orbital des Nitrids und den toroidalen Keulen der f- und/oder d-Orbitale des Urans zugeschrieben, die aus den kurzen $U\equiv N$ -Bindungslängen resultiert.

Während die Oxidation von **122** zum Verlust der Nitridverknüpfung führt, wurde 2013 gefunden, dass durch Oxidation von **123** das neutrale Uran(VI)-nitrid $[U(Tren^{TIPS})(N)]$ (**114**) mit einer $U\equiv N$ -Bindungslänge von $1.799(7)$ Å entsteht (Schema 26).^[50b] Die $U-N_{Amin}$ -Bindung ist mit $2.465(5)$ Å sehr kurz, was auf einen ITI-Effekt deutet, da Uran-Amin-Abstände in Tren-Komplexen normalerweise rund 2.6 Å betragen. Der Komplex **114** ist photolytisch instabil und zerfällt zu $[U(N(CH_2CH_2NSiPr_3)_2)(CH_2CH_2NSiPr_2CMe_2NH)]$ (**124**), den gleichen Produkt wie aus der Photolyse von $[U(Tren^{TIPS})(N_3)]$ (**125**). Dieser Befund lässt vermuten, dass die Photolyse dieses Azids über ein Nitrid verläuft, wie es bereits für Photolysereaktionen von Uran-Metallocen-Aziden angenommen wurde.^[155b] Eine theoretische Untersuchung der Nitride **123** und **114** lässt vermuten, dass die $U\equiv N$ -Bindung

einen beträchtlichen Kovalenzcharakter aufweist und insbesondere Uran(VI) in etwa den gleichen Kovalenzcharakter wie analoge terminale Nitride von Elementen der Gruppe 6 hat. Die $U\equiv N$ -Bindung zeigt interessante Reaktivitäten, z. B. die reduktive Homologisierung durch CO unter Bildung von Cyanat, die einen Synthesezyklus von N_3^- über N^3- zu OCN^- und ein seltenes Beispiel für den vollständigen N-Atomtransfer eines Nitrids auf ein Substrat darstellt.^[156]

Die Chemie der Uranpniktide umfasst hauptsächlich Stickstoffderivate. Urankomplexe schwererer Pniktide, z. B. solche mit U-P-Bindungen, sind weitaus weniger bekannt. Einige wenige Phospholidkomplexe sind bekannt,^[157] und

nur zwei Phosphidkomplexe wurden beschrieben, nämlich $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(Cl)\{P(SiMe_3)_2\}]$ und $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(CH_2SiMe_2PSiMe_3)]$.^[158] Auch sind bisher nur zwei terminale Phosphinidene und zwei überbrückende Phosphindiide bekannt. Über das erste überbrückende Phosphidiid wurde 1984 berichtet; es wurde durch Reaktion von Trimethylphosphit mit $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(H)_2]$ über Dealkylierung als $[(U(\eta^5-C_5Me_5)_2(OMe))_2(\mu-PH)]$ (**126**) gebildet (Abbildung 22),^[159] und $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(OMe)_2]$ entsteht als Nebenprodukt. 1996 wurde das erste terminale Uranphosphinid durch Reaktion von $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(Me)(Cl)]$ mit $KP(H)Mes^*$ gebildet; in Gegenwart von Trimethylphosphinoxid werden Methan und KCl eliminiert, und entsteht der Uran(IV)-Komplex $[U(\eta^5-C_5Me_5)_2(PMes^*)(OPMe_3)]$ (**127**) (Abbildung 22).^[160] Die $U=P$ -Bindungslänge wurde durch

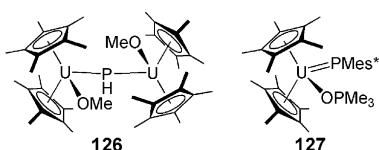
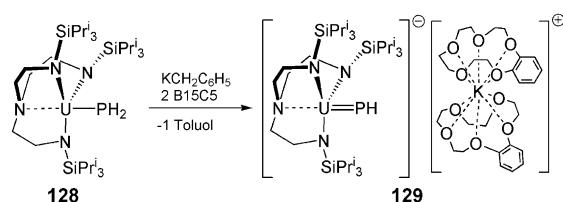


Abbildung 22. Uran-Phosphinidiid- und -Phosphiniden-Komplexe **126** und **127**.

Röntgenstrukturanalyse zu $2.562(3)$ Å bestimmt, und der U-P-C_{ipso}-Winkel von $143.7(3)$ ° ist so, wie man es für eine Anordnung von Metall und Phosphiniden-Triplettfragmenten erwartet.

Gleichzeitig zum Bericht über den terminalen Imido-Vorstufenkomplex **113**^[149] wurde 2014 die Synthese eines terminalen Vorstufenkomplexes für ein Uranphosphiniden beschrieben (Schema 27). Analog zur Herstellung von **113**



Schema 27. Synthese des terminalen Uran-Phosphiniden-Komplexes **129** aus **128**.

führte die Behandlung von $[\text{U}(\text{Tren}^{\text{TIPS}})(\text{PH}_2)]$ (**128**) mit Benzylkalium und zwei Äquivalenten B15C5 zu $[\text{U}(\text{Tren}^{\text{TIPS}})(\text{PH})][\text{K}(\text{B15C5})_2]$ (**129**)^[161]. Die U=P-Bindungslänge in **129** wurde durch Röntgenstrukturanalyse zu $2.613(2)$ Å bestimmt, und im Unterschied zur fast linearen U=N-H-Verknüpfung in **113** ist die U=P-H-Verknüpfung mit einem Winkel von $118.8(9)$ ° erwartungsgemäß gekrümmmt. Mit der Synthese von **129** wurde gezeigt, dass Uran hochreaktive Hauptgruppen-Vorstufenfragmente stabilisieren kann und dass, ebenso wie in **113**, nicht immer voluminöse E-R-Gruppen (E = N, P) zur Stabilisierung notwendig sind.

4.3. Liganden mit Chalkogenid-Donoratomen

Uranalkoxide wurde intensiv untersucht, da sie möglicherweise in der Anreicherung von Uranisotopen eingesetzt werden können. Gründe dafür sind ihre potentielle Flüchtigkeit und die Tatsache, dass Alkoxide – neben Oxo-, Imido- und Halogenidliganden – zu den wenigen Liganden gehören, die hexavalentes Uran stabilisieren können. Doch trotz umfangreicher Untersuchungen homoleptischer $[\text{U}(\text{OR})_6]$ -Komplexe (R = Me, Et, Prⁱ, Bu^t) in den 50er und 60er Jahren blieb ihre Charakterisierung oft unzureichend.^[162]

Oftmals erweist sich die Chemie elektropositiver Metallalkoxide als komplizierter als zuvor angenommen. Beispielsweise ergaben Studien aus den 80er Jahren, dass Versuche zur Synthese von $[\text{U}(\text{OBu}^t)_4]$ vermutlich zur Bildung von $[\text{U}_2(\text{OBu}^t)_9\text{K}]$ (**130**) führten und dass sich **130**, je nach Reaktionsbedingungen, in den gemischtvalezenten Komplex

$[\text{U}_2(\text{OBu}^t)_9]$ (**131**) oder eine Oxo-koordinierte dreikernige Struktur $[\text{U}_3(\text{O})(\text{OBu}^t)_10]$ (**132**) umwandeln kann (Abbildung 23).^[163] Pentavalente Alkoxide sind ebenfalls bekannt, diese nehmen aber häufig dimere Strukturen an, wie $[\text{U}_2(\text{OBu}^t)_10]$ (**133**) (Abbildung 23).^[164] 2008 wurde diese Chemie erneut unter die Lupe genommen (Schema 28).^[165] Die Behandlung von UCl_4 mit sechs Äquivalenten LiOBu^t führte zur Bildung von $[\text{U}(\text{OBu}^t)_6\text{Li}_2(\text{THF})_2]$ (**134**), und dieser Komplex

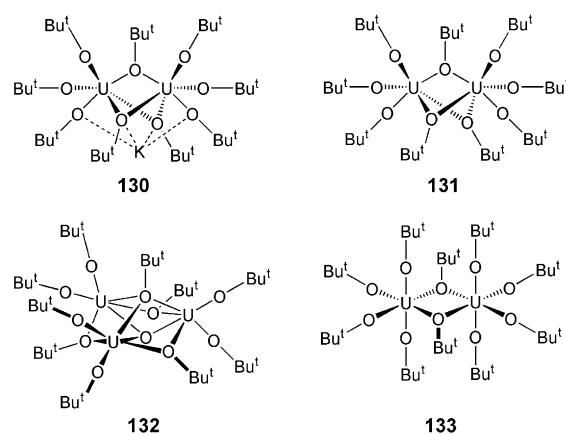
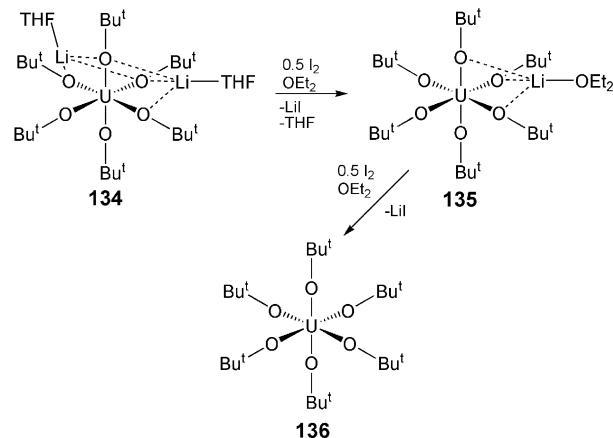


Abbildung 23. Uran-tert-Butoxid-Komplexe **130–133**.



Schema 28. Synthese des homoleptischen Uran-tert-butoxids **136** aus **134** über **135**.

kann mit einem halben oder (insgesamt) einem Äquivalent Iod zu $[\text{U}(\text{OBu}^t)_6\text{Li}(\text{OEt}_2)]$ (**135**) bzw. $[\text{U}(\text{OBu}^t)_6]$ (**136**) oxidiert werden. Bemerkenswerterweise unterscheidet sich das U^{VIV}-Redoxpotential von **136** (-1.12 V gegen Fc/Fc^+) drastisch von dem von UF_6 (2.31 V gegen Ag/Ag^+). UF_6 ist als starkes Oxidationsmittel bekannt, und diese Beobachtungen spiegeln vermutlich die stärkere π -Donorwirkung von Alkoxiden im Vergleich zu Halogeniden wider.

Wie die Alkoxide haben auch die Aryloxide Anwendung in der Uranchemie gefunden. Die meisten Beispiele umfassen heteroleptische Systeme, in denen das Aryloxid entweder einer von mehreren Koliganden ist oder Teil eines komplexeren Liganden darstellt, beispielsweise in tacn-Trisaryloxid.

Für homoleptische Varianten sind weniger Beispiele bekannt. Das erste homoleptische Uran(III)-aryloxid wurde 1988 beschrieben und enthält eine sperrige ODipp-Gruppe. Die Behandlung von **75** mit drei Äquivalenten DippOH führt zur Bildung des Dimers $[(\text{U}(\text{ODipp})_3)_2]$ (**137**), das $\text{U}\cdots\eta^6\text{-Aren}$ -Wechselwirkungen aufzeigt (Abbildung 24).^[166] Gleichzeitig

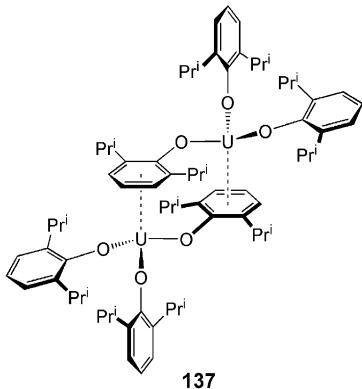


Abbildung 24. Der homoleptische Uran(III)-Aryloxid-Komplex **137**.

wurde der verwandte Komplex $[\text{U}(\text{ODitb})_3]$ (**19**, siehe Schema 6) beschrieben, dessen Charakterisierung durch IR-Analyse zeigte, dass es sich um ein Monomer handelt, was dann 2011 durch eine Festkörperstrukturanalyse bestätigt wurde.^[115] Der Komplex **19** ist eindeutig nicht vollständig sterisch gesättigt, da das tetravalente Analogon $[\text{U}(\text{ODitb})_4]$ (**63**) synthetisiert werden kann und ebenfalls ein Monomer darstellt.^[167]

In den letzten Jahren wurden Uran-Chalkogen-Mehrfachbindungen intensiv untersucht. Das Gebiet der Uranyl-Koordinationschemie ist umfangreich und repräsentiert nahezu die Hälfte aller strukturell charakterisierter Urankomplexe in der Cambridge Structural Database (CSD). Über Reaktionen von Uranyl(VI)- und Uranyl(V)-Verbindungen wurde ausführlich berichtet, z.B. über Cluster mit magnetischer U-U-Kopplung,^[168] die Aktivierung und Silylierung der Yl-oxo-Einheit^[32e] und die Funktionalisierung und Abspaltung des Oxoliganden.^[169] Eine ausführliche Diskussion zur Uranylchemie kann im Rahmen dieses Aufsatzes nicht geführt werden,^[26g, 27c] daher konzentriert sich dieser Abschnitt hauptsächlich auf Komplexe mit nur einem Chalkogen-Donoratom.

Zusätzlich zu den Uran-Monooxo-Komplexen **48**, **53**, **102** und **105** (Abbildung 14 und Schemata 11 und 20) wurden auch Spezies wie $[\text{OUCl}_5]^{2-}$ (**138**), $[\text{OUCl}_5]^-$ (**139**) und $[\text{OUF}_4]$ (**140**) teilweise schon in den 70er Jahren beschrieben (Abbildung 25).^[170] 2003 wurde gezeigt, dass die Bindungs-metathese von Imidokomplexen $[\text{U}(\text{tacn}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2\text{-O-}3\text{-R-}5\text{-Bu}^\ddagger]_3(\text{NMes}))]$ ($\text{R} = \text{But}$, **141**; $\text{R} = \text{Ad}$, **142**) mit Kohlendioxid zu den terminalen Monooxo-Uran-Komplexen $[\text{U}(\text{tacn}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2\text{-O-}3\text{-R-}5\text{-Bu}^\ddagger]_3)(\text{O})]$ ($\text{R} = \text{Bu}^\ddagger$, **143**; $\text{R} = \text{Ad}$, **144**) unter Eliminierung des Isocyanats MesNCO als Nebenprodukt führt (Schema 29).^[171]

Die meisten Monooxokomplexe von Uran enthalten Uran(V)- oder Uran(VI)-Zentren. Eine bemerkenswerte

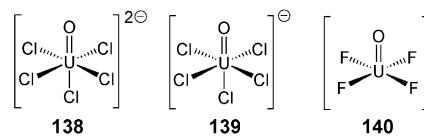
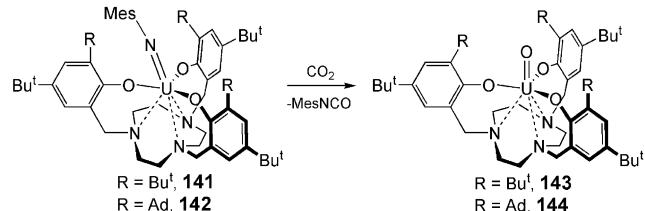


Abbildung 25. Strukturen der Uran-Monooxo-Komplexe **138–140**.



Schema 29. Bindungs-metathese von Uran(V)-Imido-Komplexen zur Bildung der terminalen Uran(V)-Monooxo-Komplexe **143** und **144**.

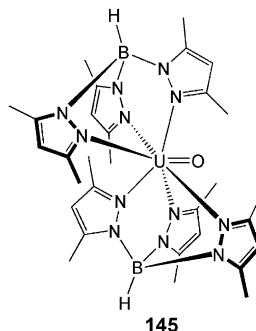
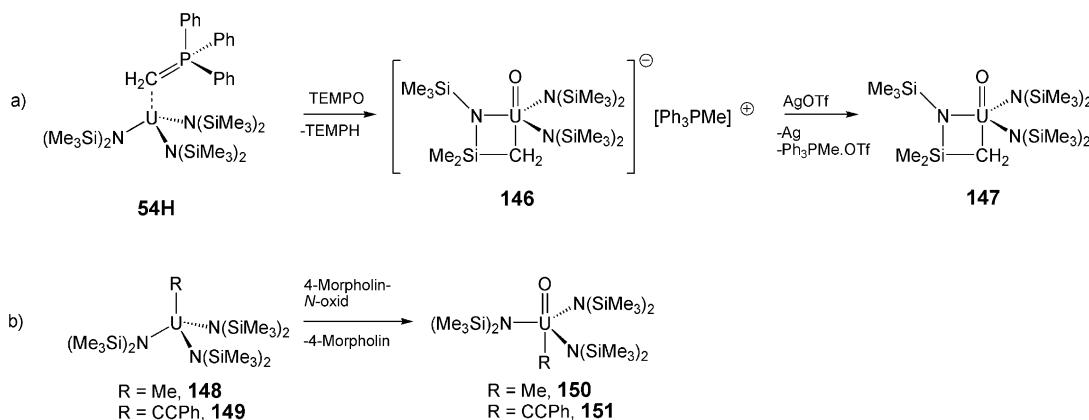


Abbildung 26. Der terminale Monooxokomplex von Uran(IV) **145**.

Ausnahme ist die basenfreie Uran(IV)-Spezies mit terminalem Oxoliganden $[\text{U}(\text{HB}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}-3,5-\text{Me}_2)_2(\text{O})]$ (**145**), die 2010 beschrieben wurde (Abbildung 26).^[172] Der Komplex **145** wurde durch Oxidation des Bipyridinkomplexes $[\text{U}(\text{HB}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}-3,5-\text{Me}_2)_2(\text{Bipy}))$ mit Pyridin-N-oxid synthetisiert. Theoretische Studien ergaben eine $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindungswechselwirkung zwischen Uran und Sauerstoff und einen $\text{U}=\text{O}$ -Abstand von $1.863(4)$ Å (ca. 0.1 Å länger als in Uranylderivaten).

2011 wurde gezeigt, dass die Oxidation des trivalenten Ylidkomplexes **54H** mit TEMPO zum Uran(V)-Monooxo-Alkyl-Komplex $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3)(\text{O})]\text{-}[\text{Ph}_3\text{PMe}]$ (**146**) führt (Schema 30).^[173] Komplex **146** kann mit AgOTf weiter zu $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3)(\text{O})]$ (**147**) oxidiert werden.^[173] Beide Komplexe stellen seltene Beispiele für höhervalente Uranylverbindungen dar. In einem ähnlichen Ansatz wurde 2013 gezeigt, dass tetravalente Urankomplexe $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\text{R})]$ ($\text{R} = \text{Me}$, **148**; $\text{R} = \text{CCPh}$, **149**) durch 4-Morpholin-N-oxid zu $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\text{R})(\text{O})]$ ($\text{R} = \text{Me}$, **150**; CCPh , **151**) oxidiert werden können, die für Uran(VI)-Alkyl-Komplexe ungewöhnlich stabil sind (Schema 30).^[174] Theoretische Analysen wiesen auf einen ITI-Effekt hin, und für verschiedene Derivate, in denen die Alkyleinheit durch Halogenide sowie (theoretisch) durch



Schema 30. a, b) Synthese der Monooxo-Uran-Alkylverbindungen **146**, **147**, **150** und **151**.

andere Koliganden ersetzt wurde, konnte eine Stabilitätsreihenfolge für Liganden aufgestellt werden: $\text{CN}^- < \text{I}^- \sim \text{Br}^- < \text{Cl}^- \sim \text{SPH}^- < \text{PhCC}^- \sim \text{F}^- < \text{MeO}^- < \text{Me}_2\text{N}^- < \text{Me}^- < \text{H}^-$.

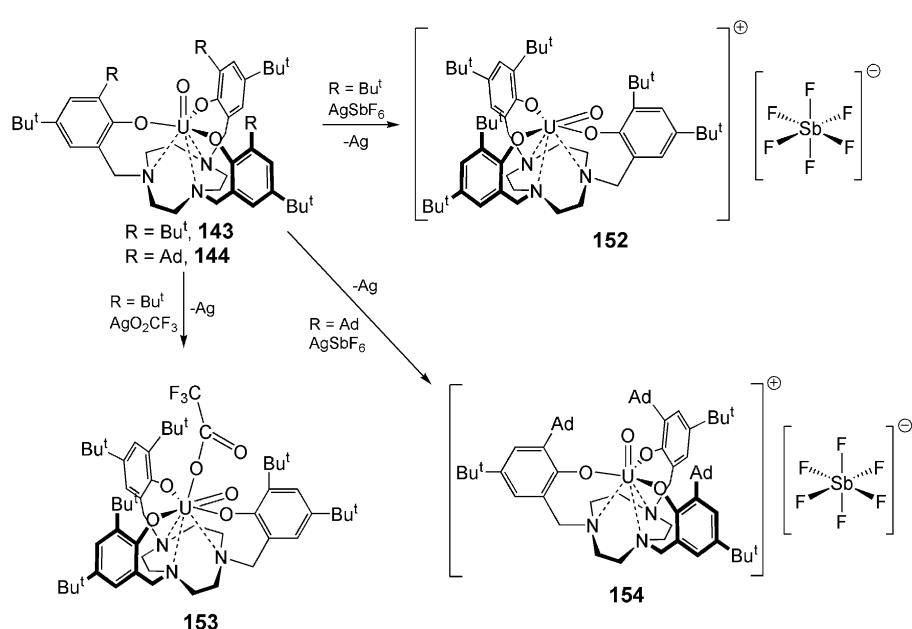
Einige ungewöhnliche Uran(VI)-Monooxo-Komplexe, deren Molekülstruktur durch den ITI-Effekt bestimmt wird, wurden 2012 beschrieben (Schema 31).^[175] Nach Oxidation

Beobachtung, dass in beiden Komplexen eine äquatoriale Anordnung der Oxogruppe vorliegt, zeigt, dass die axiale Stelle keine Rolle für die Geometrie spielt. Mit Blick darauf, dass die *trans*-Oxogruppe die kürzeste U-O-Bindung eingeht – wie im ITI-Imidokomplex **110** (Abbildung 21) – liegt stattdessen der Schluss nahe, dass der ITI-Effekt die Geometrie

bestimmt. Die Energie dieses Effekts wurden zu etwa 6 kcal mol^{-1} berechnet, was mit der Tatsache übereinstimmt, dass solche Komplexe durch sterisch anspruchsvolle Aryloxidsubstituenten in Geometrien mit axialen Oxogruppen gezwungen werden können, da solche voluminösen Einheiten die äquatoriale Anordnung sterisch benachteiligen. Ein Beispiel ist der Komplex $[\text{U}\{\text{tacn}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2-2-\text{O}-3-\text{Ad}-5-\text{Bu}^t)_3\}(\text{O})][\text{SbF}_6]$ (**154**).

2012 wurde über die Oxidation von **75** mit TEMPO zum Uran(V)-Oxo-Komplex $[\text{U}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3](\text{O})$ (**155**) berichtet, der eine ungewöhnliche trigonal-pyramidalen anstatt einer tetraedrischen Geometrie annimmt (Abbildung 27).^[176] Theoretische Studien zeigen, dass diese Geometrie durch Orbitale bestimmt wird, ein Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung ist hingegen nicht erkennbar.

Es wurde früher angenommen, dass weiche S-Donorliganden für die Verwendung mit harten Actinoiden ungeeignet sind. Im Verlauf der letzten zwanzig Jahren wurde diese Annahme jedoch zunehmend entkräftet, und mittlerweile sind verschiedene Uran-Thiolat-Komplexe wie $[\text{U}(\text{SMes}^*)_3]$ (**156**)^[177] und $[\text{U}(\text{SMes}^*)_4]$ (**157**)^[177] sowie Dithiolen-Komplexe wie $[\text{U}(\text{COT})\{(\text{SCSCH}_2)_2\}]^{2-}$ (**158**)^[178] be-



Schema 31. Synthese der Uran(VI)-Monooxo-Komplexe **152–154**.

des Uran(V)-Komplexes $[\text{U}\{\text{tacn}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2-2-\text{O}-3-5-\text{Bu}^t)_3\}(\text{O})]$ (**143**) mit AgSbF_6 oder AgO_2CCF_3 wurden die Uran(VI)-Komplexe $[\text{U}\{\text{tacn}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2-2-\text{O}-3,5-\text{Bu}^t)_3\}(\text{O})][\text{SbF}_6]$ (**152**) und $[\text{U}\{\text{tacn}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2-2-\text{O}-3,5-\text{Bu}^t)_3\}(\text{O})-(\text{O}_2\text{CCF}_3)]$ (**153**) isoliert. In beiden Fällen nehmen die Verbindungen eine verzerrte C_s -Geometrie mit einer Oxogruppe an, die sich *trans* zu einer Aryloxideinheit befindet; die C_3 -Geometrie mit axialer Oxogruppe wird hingegen nicht beobachtet. In **153** ist die Acetateinheit in axialer Position koordiniert, während die axiale Position in **152** frei bleibt. Die

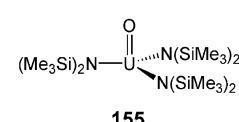


Abbildung 27. Der Uran(V)-Oxo-Komplex **155**.

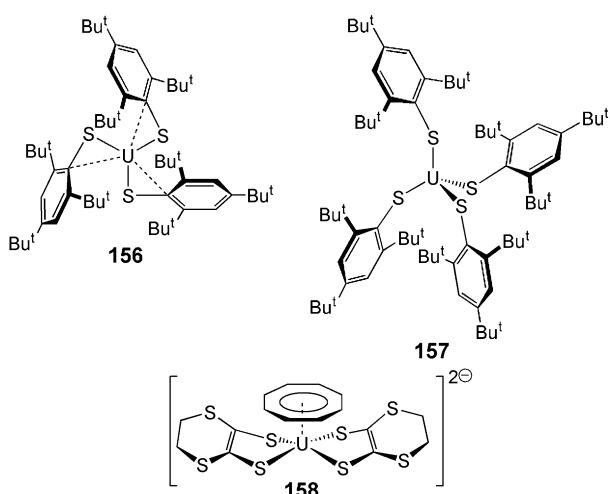


Abbildung 28. Die Uran-Chalkogenid-Komplexe 156–158.

kannt (Abbildung 28). Die Existenz dieser Komplexe zeigt erneut, dass mit geeigneten Hilfsliganden Verknüpfungen erzeugt und Verbindungen isoliert werden können, die vormals als instabil galten.

Darüber hinaus wurde kürzlich berichtet, dass „nackte“ Chalkogene an Uran koordiniert und stabilisiert werden

können (Abbildung 29).^[179] Beispielsweise wurden in den letzten vier Jahren Komplexe mit U-E-U- (**159–162**), UE₂U- (**163**), U(E₂)- (E = S, Se, Te, **164–168**) und U(S₃)-Fragmenten (**169**) durch Reaktion der elementaren Chalkogene mit Uran(III)-Vorstufen synthetisiert, von denen repräsentative Beispiele in Abbildung 29 ausgewählt wurden. Einige dieser Komplexe bildeten die Grundlage für das „Zusammenheften“ von Chalkogenen zur Bildung von E₂- und E₄-Einheiten (z.B. in **170**). Außerdem wurde kürzlich gezeigt, dass Chalkogenwasserstoffe EH₂ (E = S, Se, Te) mit [U{N(CH₂C₆H₂-3-Me-5-Ad-6-O)₃₂C₆H₂-3-Me-5-Ad-6-O)_{3171) reagieren (Abbildung 30), die terminale EH-Einheiten enthalten, analog zu den Imido- und Phosphinidenkomplexen **113** und **129** (siehe Schemata 23 und 27).}

Schwerere Chalkogene können auch Mehrfachbindungen zu Uran bilden, obgleich nur wenige Beispiele bekannt sind. 1999 wurde beobachtet, dass die Behandlung von [U-(η⁵-C₅Me₅)₂(SBu^t)₂] (**172**) mit Natriumamalgam zur C-S-Bindungshomolyse führt und nach Umkristallisieren in Gegenwart von 18C6 wurde [U(η⁵-C₅Me₅)₂(SBu^t)(S)][Na(18C6)] (**173**) isoliert (Schema 32).^[180] In der Festkörperstruktur ist die U=S-Einheit schwach zum Na-Zentrum koordiniert, allerdings ist die U=S-Bindung mit 2.477(2) Å wesentlich kürzer als die U-S-Bindungslänge von 2.744(2) Å, was für eine U=S-Mehrzahlbindung spricht. Möglicherweise kam die

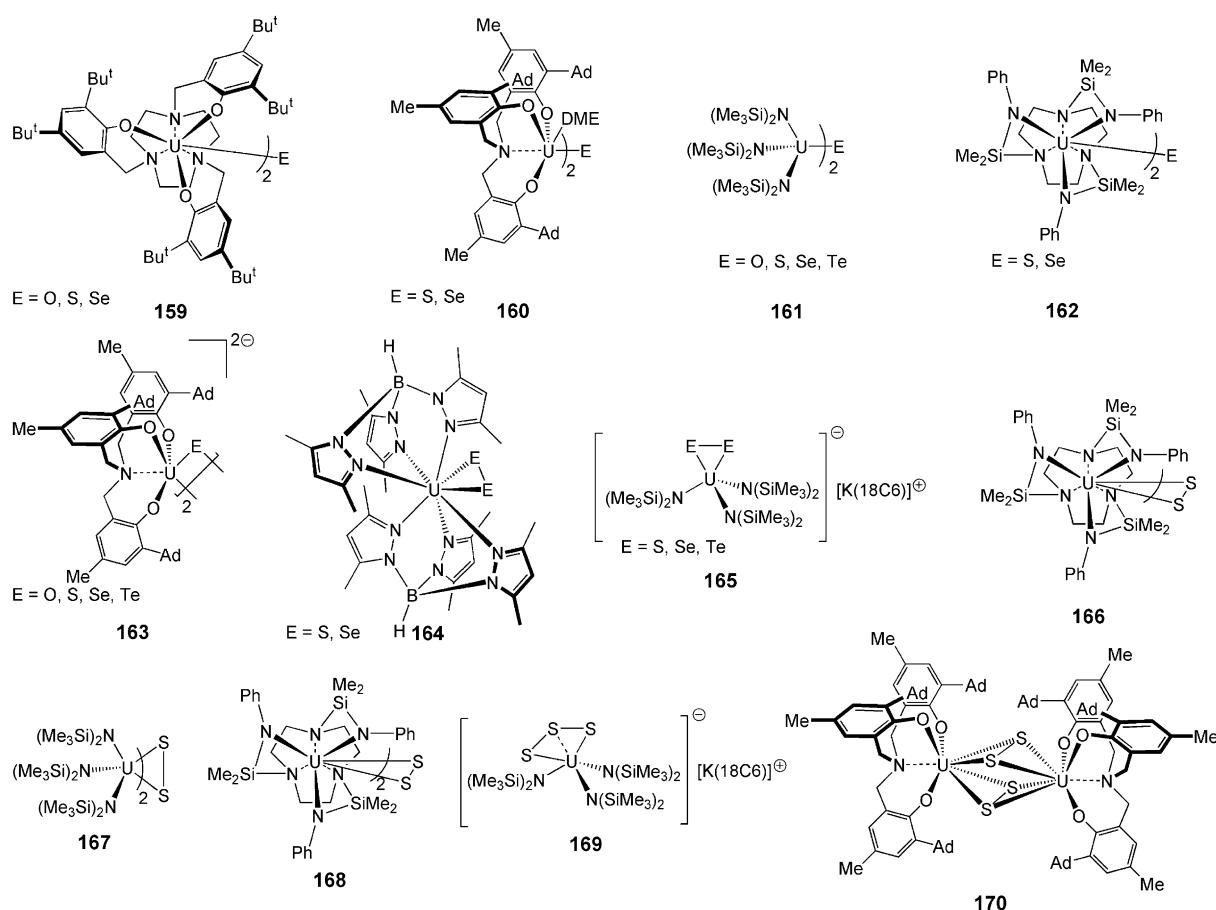


Abbildung 29. Ausgewählte Uran-Chalkogenid-Komplexe 159–170.

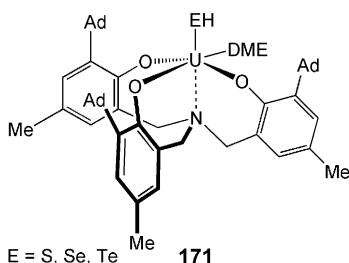
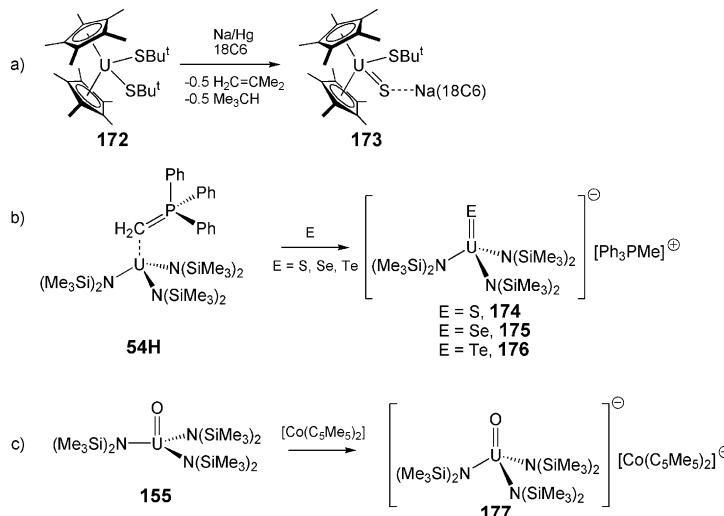


Abbildung 30. Terminaler EH-Einheiten ($E = S, Se, Te$) am Uran im Komplex **171**.



Schem 32. a–c) Mehrfachbindungen zwischen schwereren Chalkogenen und Uran in den Verbindungen **173–177**.

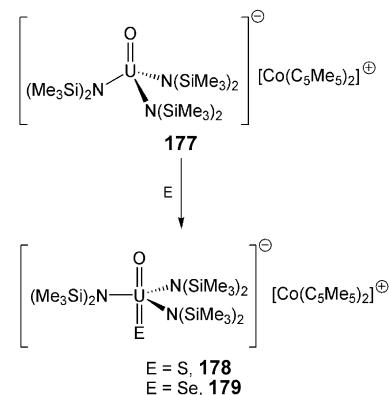
Entdeckung von Komplex **173** etwas zu früh, da die Forschung auf diesem Gebiet danach über zehn Jahre zum Erliegen kam, bevor schließlich 2012 eine Reihe an Uran(IV)-Chalkogen-Komplexen $[U\{N(SiMe_3)_2\}_3(E)][Ph_3PMe]$ ($E = S$, **174**; $E = Se$, **175**; $S = Te$, **176**) synthetisiert wurde (Schema 32).^[181] Erneut konnte der Ylidkomplex **54H** eingesetzt werden, der nach einfacher Oxidation durch elementare Chalkogene zu den Komplexen **174–176** führte. Zur Vervollständigung dieser Reihe wurde der Komplex **155** mit Decamethylcobaltocen zum Komplex $[U\{N(SiMe_3)_2\}_3(O)][Co(\eta^5-C_5Me_5)_2]$ (**177**) reduziert.

Mehrbindungen zu schwereren Chalkogenen wurden auch mit Uran(VI) unter Bildung der schwereren Uranyl(VI)-Analoga geknüpft. Mit **177** als Ausgangsstoff gelang die Oxidation mit S oder Se zur Bildung der schweren Uranylverbindungen $[U\{N(SiMe_3)_2\}_3(O)(S)][Co(\eta^5-C_5Me_5)_2]$ (**178**) und $[U\{N(SiMe_3)_2\}_3(O)(Se)][Co(\eta^5-C_5Me_5)_2]$ (**179**) (Schema 33).^[182] Das Tellur-Analogon war mit dieser Methode nicht zugänglich, vermutlich weil Tellur nicht ausreichend oxidierend wirkt. Der Vollständigkeit halber wurde der entsprechende Uranyl(VI)-Komplex $[UO_2\{N(SiMe_3)_2\}_3][Co(\eta^5-C_5Me_5)_2]$ (**180**) synthetisiert, der ein Analogon von **81** darstellt (Schema 17). Theoretische Studien wiesen auf eine Uranylbindung hin, allerdings lokalisiert sich beim Gang von

O nach S und Se die Elektronendichte der U-E-Einheit zunehmend an E, entsprechend einer sinkenden Delokalisierung der $[O=U=E]^{2+}$ -Einheit.

5. Molekularer Magnetismus

Die Grundlagen des statischen Magnetismus von Uran sind gut verstanden (Abschnitt 2.5). Das Gebiet ist über die Jahre sehr faszinierend geblieben, da immer wieder neue Phänomene beobachtet wurden, z.B. magnetische Kopplung und Einzelmolekülmagnetismus.^[183] Molekulare anti-ferromagnetische Kopplung wurde erstmals 1990 zwischen Uran(V)-Zentren in $[U(\eta^5-C_5H_4Me)_3]_2(1,4-NC_6H_4N)$ (**181**) (Abbildung 31) beobachtet und durch Superaustausch erklärt.^[184] Weitere Beispiele für eine ungewöhnliche Uran(V)-Uran(V)-Kopplung sind ein pentavalentes Bis(imido)-Uran-Dimer,^[185] Diuran(V)-Dioxo-Rhombenstrukturen,^[186] die Neél-Temperaturen bis zu 70 K aufweisen können (und nur durch eine Neél-Temperatur von 110 K des Diuran(III)-Arendianion-Komplexes **57** übertroffen werden), und pentavalente Uranyl-Uranyl-Kopplung.^[168] Wie für das stärker ionische Uran(IV) zu vermuten ist, sind sehr viel weniger Beispiele von Uran(IV)-Uran(IV)-Kopplungen bekannt. Lediglich zwei Verbindungen wurden beschrieben,^[179a, 187] die beide Chalkogenbrücken enthalten. Beispiele für Uran(IV)-Kupfer(II)- und Uran(IV)-Nickel(II)-Kopplungen wurden ebenfalls beschrieben.^[188]



Schem 33. Synthese der schweren Uranylanaloga **178** und **179**.

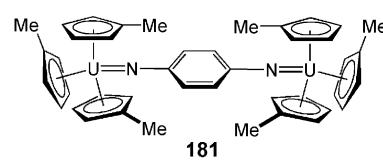


Abbildung 31. Der Diuran(V)-Imido-Komplex **181**, der antiferromagnetische U-U-Kopplung zeigt.

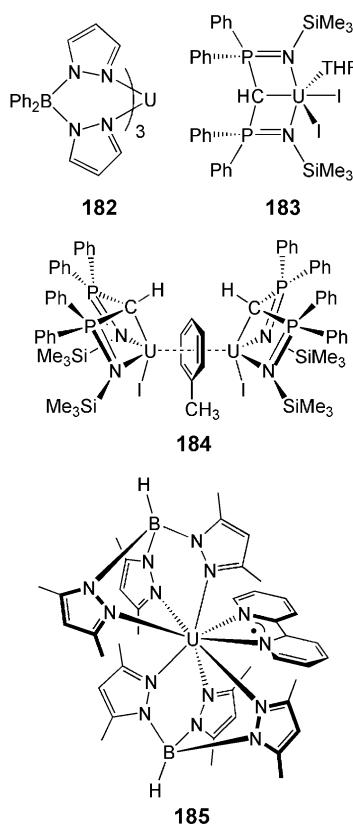


Abbildung 32. Ausgewählte Uran(III)-Einzmolekülmagnete 182–185.

5.1. Einzmolekülmagnetismus von Uran(III)

Auf dem Feld des dynamischen Magnetismus wurde erstmals 2009 für Uran(III) SMM-Verhalten beschrieben.^[189] Der Komplex $[\text{U}(\text{Ph}_2\text{B}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2)_3]$ (**182**) (Abbildung 32) zeigt frequenzabhängige Maxima in der gegenphasigen (χ''_{m}) AC-Suszeptibilität, was eine langsame magnetische Relaxation anzeigt. Für das thermisch aktivierte Regime wurde eine Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 20 \text{ cm}^{-1}$ (29 K) abgeleitet, bei tiefer Temperatur tritt jedoch ein Quantentunnel-Effekt auf, der die thermische Relaxationsbarriere umgeht. Seit 2009 wurden etliche Uran(III)-SMMs beschrieben,^[127,190] die vorwiegend durch Pyrazolylboratliganden stabilisiert werden. Interessanterweise zeigten Untersuchungen von **3THF**, **75**, **76** und $[\text{U}(\text{BIPM}^{\text{TMS}}\text{H})(\text{I})_2(\text{THF})]$ (**183**) (Abbildung 32) SMM-Verhalten, und trotz ihrer unterschiedlichen Symmetrien am Uran wurden erstaunlich ähnliche U_{eff} -Werte von 12.9 (18.6 K), 21.5 (31 K), 21.4 (31 K) bzw. 16.3 (23.4 K) cm^{-1} ermittelt.^[191] Wie bereits erwähnt, zeigte ein einzelner invertierter Diuran(III)-Arendianion-Sandwichkomplex SMM-Verhalten. Es handelt sich um den 2011 beschriebenen

Komplex $[(\text{U}(\text{BIPM}^{\text{TMS}}\text{H})(\text{I})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})](\textbf{184})$ (Abbildung 32),^[192] dessen langsame Relaxation durch frequenzabhängige Maxima im χ''_{m} -Diagramm erkennbar ist. Der Komplex **184** zeigt eine Hysterese, die im Nullfeld zusammenbricht und eine schmetterlingsförmige Kurve bildet. Letzteres ist ein verbreitetes Phänomen für Uran(III)-SMMs, d.h., Uran-SMMs sind häufig feldinduziert. Leider konnte keine Energiebarriere für die Magnetisierungsumkehr erhalten werden.

Quantentunnel-Effekte ermöglichen, dass Komplexe über viel niedrigere Energiebarrieren als im rein thermischen Regime relaxieren können. Es ist möglich, dass Quantentunneln zu unterdrücken, könnte darin bestehen, die Entartung der m_J -Niveaus mit umgekehrtem Vorzeichen aufzuheben, indem man ein kleines lokales Magnetfeld anlegt. Dies kann mithilfe eines benachbarten Spins erfolgen („exchange bias“), z.B. durch die Einführung eines offensichtlichen radikalischen Liganden. Der Komplex **185** (Abbildung 32)^[193] zeigt deutliche Anzeichen von antiferromagnetischer Kopplung bei tiefer Temperatur, doch selbst im Nullfeld wird SMM-Verhalten wahrgenommen, was andeutet, dass der Tunnel-Effekt durch das Ligandenradikal unterdrückt wurde. Dieser Ansatz ist vielversprechend für die zukünftige Entwicklung von Uran(III)-SMMs mit höheren Blockadetemperaturen.

5.2. Einzmolekülmagnetismus von Uran(V)

Die ersten Beispiele für Uran-SMMs enthielten allesamt Uran(III). 2012 wurde der radförmige Komplex $[(\text{UO}_2[(\text{CH}_2\text{NCH}_6\text{H}_4\text{-O})_2])_2(\text{Mn}[\text{Py}]_3)_6]$ (**186**) beschrieben, der zwölf Uranyl(V)- und sechs Mangan(II)-Zentren enthält (Abbildung 33).^[194] Im Komplex **186** bilden anionische Uranyl-Salen-Fragmente über Aryloxid-Brücken

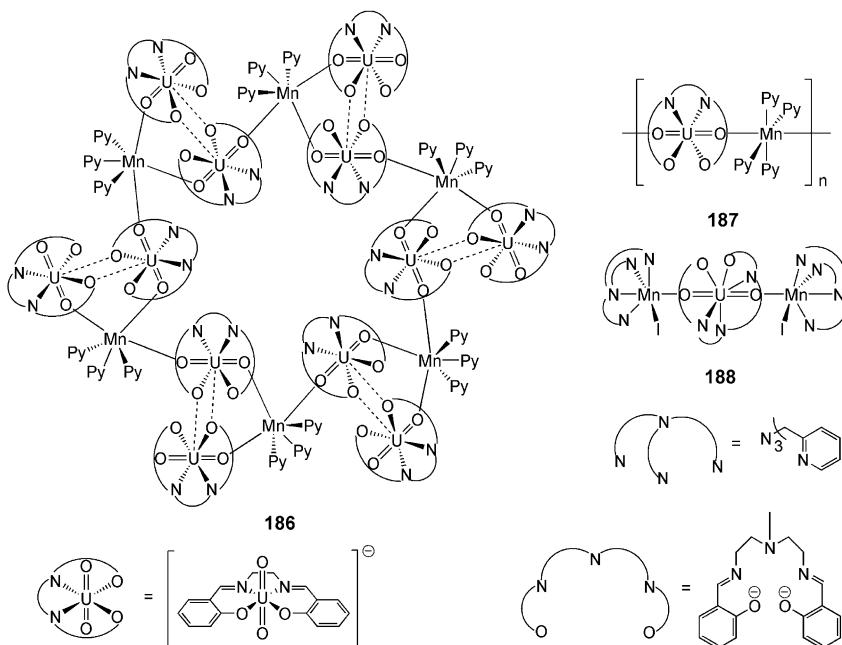


Abbildung 33. Uranyl(V)-Einzmolekülmagnete **186**–**188**.

Dimere. Jedes Dimer koordiniert über Yl-oxo-Gruppen an ein Mn-Zentrum, das wiederum an eine Yl-oxo-Gruppe der nächsten Einheit bindet. DC-Suszeptibilitätsmessungen zeigen deutliche magnetische Wechselwirkungen zwischen den Uranyl(V)- und den Mangan(II)-Ionen an. Im thermisch aktivierten Regime der magnetischen Relaxation wurde eine Energiebarriere von 98.7 cm^{-1} (142 K) bestimmt. Da die Mangan(II)-Zentren möglicherweise selbst keine erhebliche Anisotropie bewirken, spielen die Uranyl(V)-Ionen eine wesentliche Rolle in der Magnetisierungsdynamik. Die Wechselbeziehung ist allerdings nicht vollständig verstanden, da keine Variante mit einem nichtmagnetischen Metall(II)-Ion zur Betrachtung des Beitrags der Uranyl(V)-Ionen derzeit zur Verfügung steht. Der Komplex zeigt Koerzitivität bei 2.25 K mit einer Koerzitivfeldstärke von ca. 1.5 T. Quantentunnellen konnte in Hystereseschleifen als schrittweiser Vorgang beobachtet werden. Weitere gemischte Uranyl-3d-Metall-Komplexe wurden 2014 beschrieben, ein Uranyl(V)-Mangan(II)-Einzelkettenmagnet (**187**) mit einer Energiebarriere von 93 cm^{-1} (134 K) und ein Uranyl(V)-Bis(Mangan(II))-Komplex (**188**) mit einer Relaxationsbarriere von 56.3 cm^{-1} (81 K).^[195] Letztere Relaxationsbarriere ist der größte für einen diskreten Urankomplex gefundene Wert, und in beiden Systemen bleiben die Hystereseschleifen im Nullfeld offen.

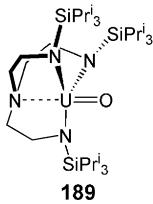


Abbildung 34.
Der Uran(V)-Einzelmolekül-magnet **189**.

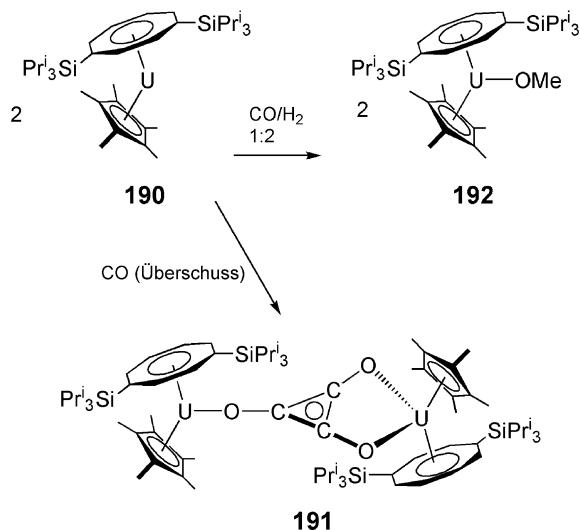
2013 wurde die Synthese eines terminalen Uran(V)-Monooxo-Komplexes mit einem stabilisierenden Tren-Liganden beschrieben (Abbildung 34).^[196] Insbesondere führte die Oxidation von **121** mit Me_3NO zu $[\text{U}(\text{Tren}^{\text{TIPS}})(\text{O})]$ (**189**). Dieser Komplex muss aus drei Gründen hervorgehoben werden. Erstens scheint ein ITI-Effekt vorzuliegen, wie im analogen Uran(VI)-nitrid **114** (Schema 26), wobei hier der *trans* zum Sauerstoff stehende Amin-Stickstoff in einem ungewöhnlich kurzen Abstand von $2.482(6)\text{ \AA}$ zu Uran bindet. Zweitens ist **189** das erste Beispiel für einen monometallischen f¹-SMM. Schließlich veranschaulicht **189** klar das wichtige Prinzip, dass in einem starken axialen Kristallfeld Uran(V) SMM-Verhalten zeigen kann. Der Komplex **189** besitzt ein starkes axiales Ligandenfeld der Amin- und Oxogruppe. Die Energiebarriere für die Magnetisierungsrelaxation dieses Komplexes ist mit 15.3 cm^{-1} (22 K) nicht ungewöhnlich hoch, und man beobachtet eine langsame Relaxation bis zu einer Blockadetemperatur von 3.5 K bei Abtastfrequenzen von nur 10 Hz.

6. Aktivierung niedermolekularer Verbindungen

Die Bindung und Aktivierung kleiner Moleküle an einem Uran-Zentrum hat in den letzten 15 Jahren großes Interesse erregt, und das Gebiet wurde kürzlich umfassend besprochen.^[25a,e,f,30j,31b] Der folgende Abschnitt beschränkt sich daher auf einige der bemerkenswerteren Fortschritte, um die Prinzipien der Aktivierung niedermolekularer Verbindungen mit Uran aufzuzeigen. Für die aufgeführten Beispiele gibt es gewöhnlich keine Entsprechungen im d- oder p-Block.

6.1. Kohlenmonoxid

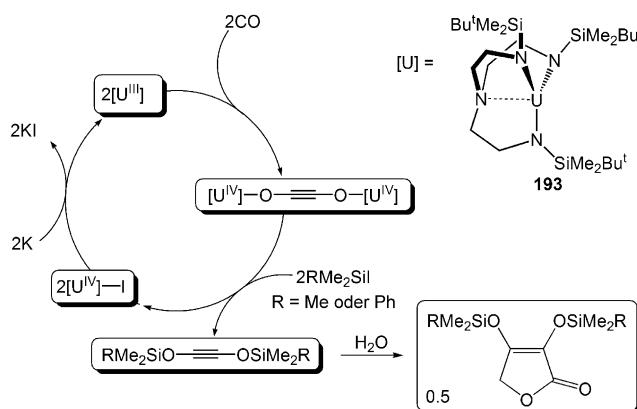
Eine wichtige Entwicklung in der reduktiven Homologisierung von CO wurde 2006 beschrieben.^[197] Die Reaktion von CO mit dem lösungsmittelfreien Organouran(III)-Komplex $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiPr}_3^i)_2](\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ (**190**) führte zum cyclotrimerisierten Produkt $[(\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\text{-1,4-[SiPr}_3^i]_2)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5))_2(\kappa^1\text{:}\kappa^2\text{-C}_3\text{O}_3)]$ (**191**) (Schema 34). Nachfolgende



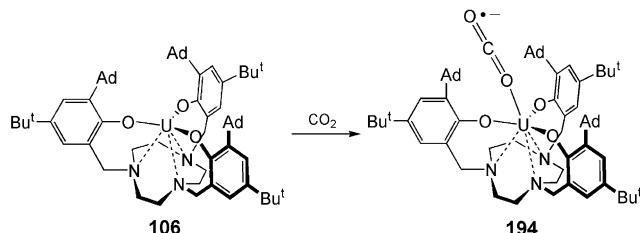
Schema 34. Reaktivität des organischen Uran(III)-Komplexes mit CO und CO/H_2 unter Bildung von **191** und **192**.

Studien zeigten, dass zuerst ein terminales CO-Addukt gebildet wird, das dann in einer reduktionsvermittelten Route zu einem zickzackförmigen Komplex kuppelt. Es wurde beobachtet, dass unterschiedliche sterische Ansprüche des Cyclopentadienylliganden die Oligomerisierung des CO beeinflussen, sodass entweder Squarat ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$) oder Ethindiolat ($\text{C}_2\text{O}_2^{2-}$) erzeugt werden können.^[198] Bei Durchführung der Reaktion in Gegenwart von zwei Äquivalenten Wasserstoff tritt eine bemerkenswerte Hydrierungsreaktion auf, die zum Methoxidkomplex $[(\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\text{-1,4-[SiPr}_3^i]_2)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5))_2(\text{OMe})]$ (**192**) führt (Schema 34). Das Methoxid kann als Silylether freigesetzt und das entstehende Urantriflat wieder zu **190** reduziert werden, um den Reaktionszyklus abzuschließen.^[199]

Mit Ausnahme von **192** kann die reduktive CO-Homologisierung normalerweise nach der ersten Kupplung nicht weitergeführt werden, da starke U-O-Bindungen gebildet werden. 2011 wurde jedoch gezeigt, dass $(\text{C}_2\text{O}_2)^{2-}$ entsteht, wenn es durch **75** gekuppelt und durch Aktivierung einer C-H-Ligandenbindung funktionalisiert wird.^[200] 2012 fand man, dass $(\text{C}_2\text{O}_2)^{2-}$ aus dem Komplex mit $[\text{U}(\text{Tren}^{\text{DMBS}})]$ (**193**, $\text{Tren}^{\text{DMBS}} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_2\text{Bu}^i)_3$) mit bestimmten Reagentien in Form des Silylethers freigesetzt werden kann, um so einen geschlossenen Synthesezzyklus zu erhalten (Schema 35).^[187]



Schema 35. Reduktive Homologisierung von CO zur Herstellung eines Furanons in einem Synthesezyklus mit **193**.



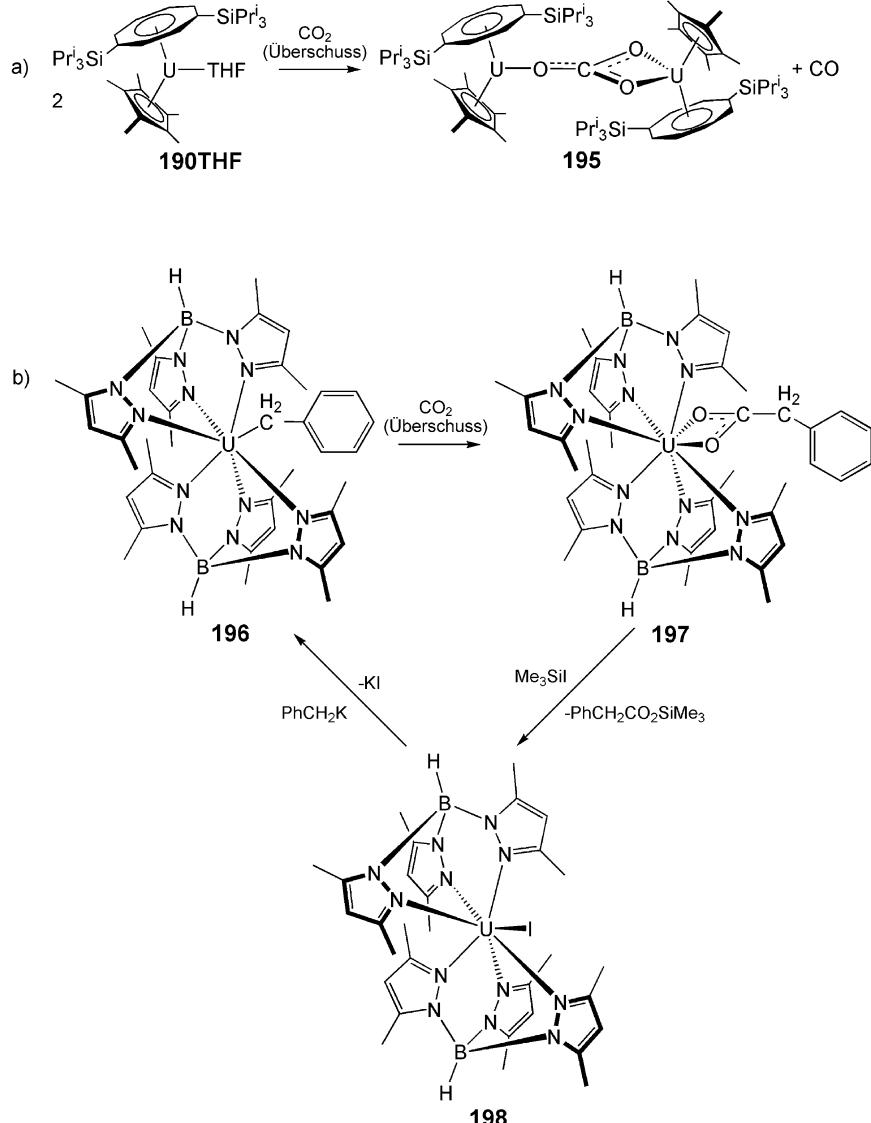
Schema 36. Reaktion von **106** mit CO_2 zur Bildung des Radikal-anion-Komplexes **194**.

Die Behandlung von **197** mit Me_3SiI erzeugt den Silylether $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OSiMe}_3$ sowie das Uraniiodid **198**, das eine Vorstufe für **196** darstellt. Ein Synthesezyklus für die Herstellung von Silylethern konnte über drei weitere Durchläufe des Zyklus fortgeführt werden.^[205]

6.2. Kohlendioxid

2004 wurde beschrieben, dass CO_2 mit Uran(III) reduktiv aktiviert werden kann. Die Addition von CO_2 an **106** führte zum „end-on“-koordinierten Komplex $[\text{U}[\text{tacn}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-O-3-Ad-5-Bu}^{\text{t}})_3]\{\text{OCO}\}]$ (**194**) (Schema 36).^[201] Die Art der Koordination von CO_2 war neu und resultiert aus dem zylindrischen Hohlraum am Uran, der durch die drei Ad-Gruppen gebildet wird. Obwohl die Charakterisierungsdaten mit einem reduzierten Uran(IV)-Radikal-anion-Komplex übereinstimmen, wurde keine weitere Reaktivität beschrieben, da möglicherweise die zur Stabilisierung dieser neuen Verknüpfung notwendigen sterischen Bedingungen eine weitere Reaktivität stark einschränken.

Mit sterisch weniger anspruchsvollen Komplexen wurde eine umfassende Redoxchemie mit CO_2 beobachtet, die meist eine reduktive Disproportionierung zu Carbonatderivaten einschließt. Beispielsweise reagiert das THF-Adduct von **190** (**190THF**) mit CO_2 und bildet das Carbonat **195** und CO (Schema 37). Es sind nun etliche Uran(III)-Komplexe bekannt, die diese Reaktion begünstigen, und Untersuchungen zeigten, dass in einigen Fällen eine überbrückende Oxogruppe gebildet wird, die mit CO_2 zum Carbonat reagiert.^[119a, 203] In einem größeren Rahmen sind auch Insertionsreaktionen von CO_2 in polare Uran-Ligand-Bindungen bekannt.^[204] Beispielsweise führt die Insertion von CO_2 in die Uran-Benzyl-Bindung von **196** zu **197** (Schema 37).



Schema 37. a) Reduktive Disproportionierung von CO_2 durch Uran(III) unter Bildung von **195**.
b) Insertion von CO_2 in eine Uran-Benzyl-Bindung und Bildung von **197**.

6.3. Distickstoff

Die Aktivierung von Distickstoff ist von großer allgemeiner Bedeutung, und Uran ist auf diesem Gebiet ein vielversprechendes Element (siehe den Einsatz von Uran im Haber-Bosch-Patent, Abschnitt 1).

Dennnoch ist die Chemie des Urans für diese Reaktion vergleichsweise wenig entwickelt. Über den ersten Distickstoffkomplex von Uran wurde 1998 berichtet. Die Behandlung von **193** in Pentan mit einer N₂-Atmosphäre führte zu $[\{U\text{-}(\text{Tren}^{\text{DMBS}})\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-N}_2)]$ (**199**), in dem die Distickstoffeinheit seitlich („side-on“) gebunden ist (Abbildung 35).^[206] Die N-N-Bindungslänge von 1.109(7) Å ist im Wesentlichen unverändert im Vergleich zu freiem N₂ (1.0975 Å). Die Bindung in der U(N₂)U-Einheit von **199**

konnte mit den damaligen theoretischen Methoden zunächst nicht verstanden werden. Analysen haben mitterweile jedoch ergeben, dass eine π_p -σ-Bindung eher bevorzugt ist als ein σ_p -Orbital und dass das Uran-Zentrum eine gewisse Rückbindung in das π^* -Orbital von N₂ eingeht.^[207] Das ursprüngliche Bindungsmodell basierte auf der scheinbar nur geringen Dehnung der N-N-Bindung, die aber sehr wahrscheinlich in der Röntgenstrukturanalyse, die Elektronendichte und keine Atompositionen lokalisiert, unterschätzt wurde.

Kurz nach dem Bericht über „side-on“ gebundenen Distickstoff wurden zwei „end-on“-Varianten beschrieben. Die

Umsetzung des Uran(III)-Komplexes $[U\{N(Bu^t)(Xy)\}_3(\text{THF})]$ (**200**), der durch Na/Hg-Reduktion von $[U\{N(Bu^t)(Xy)\}_3(I)]$ (**56Bu**) synthetisiert wurde, mit den Mo^{III}-Tris(amid)-Komplexen $[\text{Mo}\{N(R)(R')\}_3]$ ($R = Bu^t, R' = Ph; R = Xy, R' = Ad$) führte zu $[U\{Ar(Bu^t)N\}_3(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)\text{Mo}\{N(R)(R')\}_3]$ ($R = Bu^t, R' = Ph, \mathbf{201}; R = Ad, R' = Xy, \mathbf{202}$) (Abbildung 36).^[208] Röntgenstrukturanalysen bewiesen die Reduktion von N₂ anhand einer N-N-Bindungslänge von 1.232(11) Å in **201** (0.13 Å länger als in freiem N₂) sowie von U-N-Bindungslängen, die für Uran(IV) charakteristisch sind. Es wurde angemerkt, dass der mutmaßliche Mo-Distickstoff-Komplex $[\text{Mo}\{N(R)(R')\}_3(N_2)]$ effizienter durch $[U\{N(Bu^t)(Xy)\}_3]$ gebunden wird als durch $[\text{Mo}\{N(R)(R')\}_3]$ und so zum beobachteten Produkt führt. Beiden Metallzentren wurde die formale Oxidationsstufe +4 zugeordnet, wobei Molybdän der effektivere π -Donor für den koordinierten Diazenidliganden ist.

2002 wurde berichtet, dass der gemischte Uran(III)-Sandwich-Komplex $[U(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^8\text{-}1,4\text{-}(\text{SiPr}^i)_2\text{C}_8\text{H}_4\}]$ (**203**) Distickstoff reversibel bindet und reduziert und einen zwei-

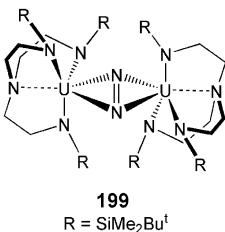


Abbildung 35. Der überbrückende Urankomplex **199** mit „side-on“ gebundenem Distickstoff.

konnte mit den damaligen theoretischen Methoden zunächst nicht verstanden werden. Analysen haben mitterweile jedoch ergeben, dass eine π_p -σ-Bindung eher bevorzugt ist als ein σ_p -Orbital und dass das Uran-Zentrum eine gewisse Rückbindung in das π^* -Orbital von N₂ eingeht.^[207] Das ursprüngliche Bindungsmodell basierte auf der scheinbar nur geringen Dehnung der N-N-Bindung, die aber sehr wahrscheinlich in der Röntgenstrukturanalyse, die Elektronendichte und keine Atompositionen lokalisiert, unterschätzt wurde.

Kurz nach dem Bericht über „side-on“ gebundenen Distickstoff wurden zwei „end-on“-Varianten beschrieben. Die

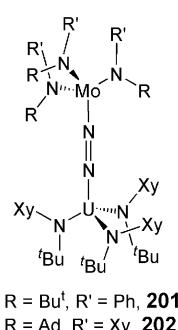
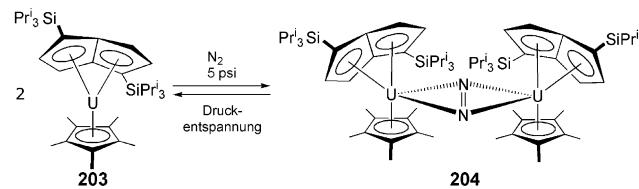


Abbildung 36. Die überbrückenden heterobimetallischen Uran-Molybdän-Komplexe **201** und **202** mit „end-on“ gebundenem Distickstoff.

Die Aktivierung von weißem Phosphor ist ebenfalls von besonderem Interesse, um direkt phosphororganische Verbindungen ohne den Zwischenschritt der Chlorierung herstellen zu können.^[211] Das stark gespannte P₄-Tetraedersystem kann leicht gespalten und reduziert werden, und in den vergangenen Jahren wurden große Anstrengungen unternommen, um die Aktivierung von P₄ mittels Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen zu erforschen.^[211] Beispiele für die P₄-Aktivierung durch Uran sind jedoch selten.

2004 wurde in einer Dissertation am MIT beschrieben, dass nach Behandlung der dreiwertigen, halogenidfreien Analoga von **56Bu/Ad** mit P₄ ein orange-brauner Feststoff isoliert wurde. Nach Umkristallisieren und Röntgenstrukturanalyse wurde das Produkt als $[\{U(N[Xy]R)_3\}_2(\mu\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-P}_4)]$ ($R = Bu^t, \mathbf{206Bu}; R = Ad, \mathbf{206Ad}$) identifiziert. In der Struktur sind zwei Kanten des P₄-Tetraeders gespalten, und es liegt nun eine quadratisch-planare [P₄]²⁻-Struktur vor (Abbildung 38).^[212]

Eine ähnliche Aktivierung von P₄ an einem metallorganischen Komplex wurde 2011 beschrieben. Die Behandlung von **190THF** mit P₄ führte zur Spaltung von zwei



Schema 38. Bildung des überbrückenden Urankomplexes **204** mit „side-on“ gebundenem Distickstoff aus **203**.

kernigen Uran(IV)-Komplex $[(U(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\eta^8\text{-}1,4\text{-}(\text{SiPr}^i)_2\text{C}_8\text{H}_4))_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)]$ (**204**) bildet,^[209] der einen überbrückenden, seitlich gebundenen N₂²⁻-Liganden aufweist (Schema 38). Es war ein Überdruck an Distickstoff (5 psi) notwendig, um die Bindung von Distickstoff an Uran zu generieren. Eine Röntgenstrukturanalyse von **204** ergab eine N-N-Bindungslänge von 1.232(10) Å, die einer N=N-Doppelbindung entspricht.

2003 wurde gezeigt, dass $[(U(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\eta^1\text{-N}_2))$ (**205**; Abbildung 37) aus **29** synthetisiert werden kann, wobei das Produkt einen bemerkenswerten η^1 -koordinierten Distickstoffliganden enthält.^[210] Zur Stabilisierung des Komplexes war ein Druck von 80 psi N₂ erforderlich, und bei Abbau des Überdrucks setzen Lösungen von **205** N₂ frei und bilden wieder **29**. Die Distickstoffbindung zu Uran in **205** ist somit reversibel und schwach, wie auch die Röntgenstrukturanalyse bestätigte, die kaum eine Veränderung des $[(U(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3)]$ -Fragments bei Komplexierung von Distickstoff erkennen lässt. Die N-N-Bindungslänge in **205** ist praktisch die gleiche wie im freien Distickstoff, doch wie bereits erwähnt besteht die Gefahr, dass Röntgenkristallographie keine zuverlässige Methode für diese Messungen ist.

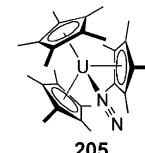


Abbildung 37. Der Urankomplex **205** mit „end-on“ gebundenem terminalem Distickstoff.

6.4. P₄

Die Aktivierung von weißem Phosphor ist ebenfalls von besonderem Interesse, um direkt phosphororganische Verbindungen ohne den Zwischenschritt der Chlorierung herstellen zu können.^[211] Das stark gespannte P₄-Tetraedersystem kann leicht gespalten und reduziert werden, und in den vergangenen Jahren wurden große Anstrengungen unternommen, um die Aktivierung von P₄ mittels Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen zu erforschen.^[211] Beispiele für die P₄-Aktivierung durch Uran sind jedoch selten.

2004 wurde in einer Dissertation am MIT beschrieben, dass nach Behandlung der dreiwertigen, halogenidfreien Analoga von **56Bu/Ad** mit P₄ ein orange-brauner Feststoff isoliert wurde. Nach Umkristallisieren und Röntgenstrukturanalyse wurde das Produkt als $[\{U(N[Xy]R)_3\}_2(\mu\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-P}_4)]$ ($R = Bu^t, \mathbf{206Bu}; R = Ad, \mathbf{206Ad}$) identifiziert. In der Struktur sind zwei Kanten des P₄-Tetraeders gespalten, und es liegt nun eine quadratisch-planare [P₄]²⁻-Struktur vor (Abbildung 38).^[212] Eine ähnliche Aktivierung von P₄ an einem metallorganischen Komplex wurde 2011 beschrieben. Die Behandlung von **190THF** mit P₄ führte zur Spaltung von zwei

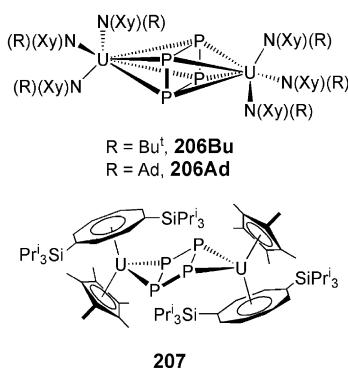
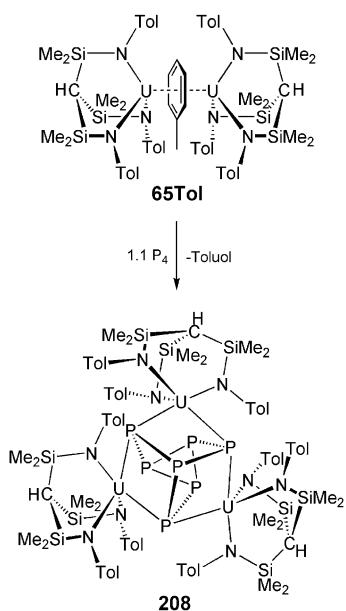


Abbildung 38. Die $[P_4]^{2-}$ -Komplexe 206Bu/Ad und 207.

P-P-Bindungen und zur Bildung der quadratisch-planaren $[P_4]^{2-}$ -Struktur in $\{[U(\eta^5-C_5Me_5)\{\eta^8-1,4-(SiPr_3)_2C_8H_4\}_2-\mu-\eta^2:\eta^2-P_4]\}$ (207) (Abbildung 38).^[213] Das $[P_4]^{2-}$ -Quadrat in 207 bindet nicht über eine η^4 -Bindung an die Uran-Zentren, sondern ist leicht verschoben im Sinne einer η^2 -Bindung. Theoretische Studien ergeben, dass σ - und π -Bindungen beteiligt sind, und es ist wahrscheinlich, dass die „verschobene“ Koordination aufgrund der guten sterischen Einpassung in den keilförmigen Hohlraum der $[U(\eta^5-C_5Me_5)\{\eta^8-1,4-(SiPr_3)_2C_8H_4\}]$ -Einheit bedingt ist.

In den beiden beschriebenen Beispielen geht die Spaltung der zwei P-P-Bindungen von P_4 mit einer Zwei-Elektronen-Reduktion einher. 2013 wurde aber auch die Aktivierung von P_4 durch 65Tol unter Bildung des ersten $[P_7]^{3-}$ -Zintl-Clusters eines Actinoids, $\{[U(HC[SiMe_2NAr]_3)]_3(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-P_7)\}$ (208, Ar = Tol), beschrieben (Schema 39).^[118] Dieses Beispiel ist ungewöhnlich, da eine vollständige Neuorganisation von P_4 mit Verkettung stattfindet und die $[P_7]^{3-}$ -Einheit gebildet wird. Es wurde gezeigt, dass 208 mit Elektrophilen unter Freisetzung von $[P_7R_3]$ [$R = SiMe_3$, Me, Ph, Li(tmeda)] rea-



Schema 39. Reaktion von 65Tol mit weißem Phosphor zur Synthese des Zintl-Komplexes 208.

giert und somit einen Synthesezyklus schließt, der in vorläufigen Experimenten zweimal durchlaufen werden konnte.

6.5. Alkane

Mit Blick auf mögliche C-H-Aktivierungsreaktionen besteht ein starkes Interesse an der Untersuchung von σ -Alkankomplexen von Übergangsmetallen. Es ist vielleicht nicht überraschend, dass Beispiele von σ -Alkankomplexen des Urans nahezu unbekannt sind, da solche Komplexe kaum in der Lage sind agostische Wechselwirkungen zu einem der schwächsten Donorliganden einzugehen.^[32e,214] In einer Studie von 2003 gelang mithilfe eines sterisch anspruchsvollen Tris(aryloxid)tacn-Liganden die Bildung einer Tasche von geeigneten Größe für die kinetische Stabilisierung eines η^2 -gebundenen Alkans am Uran(III)-Zentrum in $[U\{-tacn(CH_2C_6H_2-2-O-3,5-Bu_2)_3\}(Alkan)]$ (209, Alkan = Cyclohexan, Cyclopentan, Methylcyclohexan, Methylcyclopentan, Neoheptan) (Abbildung 39).^[215] Die Strukturen wurden

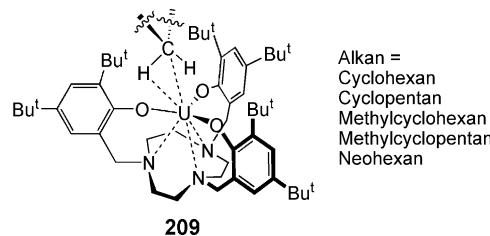


Abbildung 39. Der σ -Alkankomplex 209.

röntgenkristallographisch aufgeklärt, und DFT-Rechnungen ergaben ein η^2 -gebundenes Alkan mit einer σ -U-R-Wechselwirkung unter Beteiligung eines f_{z^2} -Orbitals des Urans.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren wurden viele neue Beispiele wichtiger Ligandenklassen für Urankomplexe veröffentlicht, darunter Alkyl-, Aryl-, Aren-, Carben-, Amid-, Imido-, Alkoxid-, Aryloxid- und Oxogruppen, und es wurden mehrere neuartige Uran-Ligand-Verknüpfungen gebildet, z.B. mit terminalen Nitriden und schweren Chalkogeniden. Untersuchungen zur Aktivierung niedermolekularer Verbindungen zeigten eine vielseitige und einzigartige neue Reaktivität. Einige neue Komplexe weisen faszinierende magnetische Phänomene auf, wie beispielsweise Einzelmolekülmagnetismus. Mit ausreichender Anzahl an verfügbaren, gut charakterisierten Verbindungen in Kombination mit den stetigen Fortschritten bei spektroskopischen Methoden und in der Computerchemie sollte ein vollständiges Verständnis der komplexen elektronischen Strukturen nichtwässriger Urankomplexe möglich sein. Mit Blick auf die speziellen Grenzorbitale des Urans sind viele spannende Entwicklungen in naher Zukunft vorhersehbar.

Nach großen Herausforderungen wird man auch in Zukunft nicht lange suchen müssen. Trotz größerer Erfolge in der Synthese mehrfach gebundener Uranpniktide und -chalcogenide sind Uranalkylidene und -carbene unter Umgebungsbedingungen noch immer unbekannte Zielverbindungen.^[216] Mit der zunehmenden Erkenntnis, dass der ITI-Effekt für die Stabilisierung von Mehrfachbindungen zu Uran vorteilhaft ist, könnten solche Verknüpfungen möglicherweise durch Ausnutzung des ITI-Effekts realisiert werden. Neuere experimentelle Studien über terminale Uran-Nitrid-Dreifachbindungen deuten an, dass terminale UE-Dreifachbindungen (E = P, As, Sb, Bi) mit geeigneten stabilisierenden Liganden gebildet werden können. Nach Berichten über zwei Beispiele von Uran(II)-Komplexen (und sogar von Thorium(II)-Komplexen),^[217] kann man spekulieren, dass auch molekulare Uran(I)- und Uran(0)-Komplexe isolierbar sind. Uran-Metall-Bindungen wurden in diesem Aufsatz nicht betrachtet,^[26e,h,29a,e] und nur wenige Beispiele wurden beschrieben.^[218] Uran-Uran-Bindungen sind unter „normalen“ Bedingungen unbekannt, wären aber in Anbetracht der vielen Metall-Metall-Bindungen zwischen Elementen der Gruppe 6 von großem Interesse.^[219] Die Isolierung eines monomeren *cis*-Uranylkomplexes und/oder von schwereren Chalkogenanaloga wäre von großer Bedeutung, um das Ausmaß des ITI-Effekts zu bewerten sowie einen Vergleich zu *cis*-Dioxo-Komplexen von Metallen der Gruppe 6 anzustellen. Die beeindruckende Chemie des Urans in der Aktivierung kleiner Moleküle beruht großteils darauf, dass Uran in niedervalenten Zuständen stark reduzierend wirkt. Der Haken an der Sache ist jedoch, dass diese hohe Reaktivität die Regenerierung des Urans nach Beendigung des Syntheszyklus erschwert. Die Herausforderung wäre, ein besseres Gleichgewicht in den Reaktionszyklen herzustellen und diese katalytisch zu durchlaufen. Über eine echte oxidative Zwei-Elektronen-Addition an einem einzelnen Metallzentrum wurde noch nicht berichtet, und reduktive Eliminierung tritt ebenfalls äußerst selten auf, ganz zu schweigen von einer Kombination beider Reaktivitäten an einem Uran-Zentrum. Als die letzte große Herausforderung verbleibt schließlich, Synthesen und Charakterisierung der elektronischen Strukturen nichtwässriger Urankomplexe in einem vollständigen Rahmen zu erfassen, auf dessen Grundlage Routinebestimmungen des kovalenten Charakters der chemischen Bindung von Uran möglich wären, und diese Ergebnisse direkt mit der Reaktivität und den magnetischen Eigenschaften einer Verbindung in Zusammenhang zu bringen.

Danksagung

Ich dank der Royal Society, dem European Research Council, dem Engineering and Physical Sciences Research Council, der European Union, der University of Nottingham, dem UK National Nuclear Laboratory, und COST für finanzielle Unterstützung sowie Dr. Benedict Gardner (University of Nottingham) für Abbildung 2.

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 8604–8641
Angew. Chem. **2015**, *127*, 8726–8764

- [1] a) M. Tsutsui, N. Ely, R. Dubois, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 217; b) T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 223.
- [2] H. H. Dam, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 367.
- [3] a) *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3. Aufl. (Hrsg.: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz), Springer, Dordrecht, **2006**; b) M. J. Monreal, P. L. Diaconescu, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 424.
- [4] a) *The f Elements* (Hrsg.: N. Kaltsoyannis, P. Scott), Oxford University Press, Oxford, **1999**; *Lanthanide and Actinide Chemistry* (Hrsg.: S. Cotton), Wiley, Chichester, **2006**.
- [5] a) P. B. Iveson, C. Rivière, D. Guillaneux, M. Nierlich, P. Thuéry, M. Ephritikhine, C. Madic, *Chem. Commun.* **2001**, 1512; b) T. Mehdoui, J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2005**, 2860; c) Z. Kolarik, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4208; d) M. B. Jones, A. J. Gaunt, J. C. Gordon, N. Kaltsoyannis, M. P. Neu, B. L. Scott, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1189; e) P. J. Panak, A. Geist, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1199.
- [6] F. Haber, Ger. Pat., DE229126, **1909**.
- [7] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380.
- [8] A. E. Comyns, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 115.
- [9] K. W. Bagnall, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 145.
- [10] J. Selbin, J. D. Ortego, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 657.
- [11] U. Casellato, M. Vidali, P. A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.* **1979**, *28*, 231.
- [12] W. G. Van der Sluys, A. P. Sattelberger, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1027.
- [13] a) M. Pepper, B. E. Bursten, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 719; b) B. E. Bursten, R. J. Strittmatter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1069; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1085.
- [14] a) U. Kilimann, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *141*, 1; b) V. Alexander, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 273.
- [15] a) Y. K. Gonko, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 1; b) J. Richter, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 373.
- [16] F. T. Edelmann, Y. K. Gun'ko, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 163.
- [17] a) F. Nief, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 13; b) J. C. Berthet, M. Ephritikhine, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*–180, 83.
- [18] F. T. Edelmann, V. Lorenz, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 99.
- [19] J. L. Sessler, A. E. Vivian, D. Seidel, A. K. Burrell, M. Hoehner, T. D. Mody, A. Gebauer, S. J. Weghorn, V. Lynch, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216*–217, 411.
- [20] a) W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119; b) W. J. Evans, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 2; c) W. J. Evans, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 61.
- [21] a) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *247*, 21; b) J. Y. Hyeon, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241*, 249.
- [22] a) J. Drozdzynski, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 21; b) J. Gottfriedsen, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 919; c) J. Y. Hyeon, J. Gottfriedsen, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2787.
- [23] a) J. Gottfriedsen, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2347; b) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2511; c) M. A. Denecke, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 730; d) J. K. Gibson, J. Marçalo, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 776; e) J. L. Sessler, P. J. Melfi, G. D. Pantos, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 816; f) W. J. Evans, S. A. Kozimor, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 911; g) I. Castro-Rodríguez, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2006**, 1353; h) P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2006**, 3959; i) M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2006**, 2501.
- [24] a) J. Gottfriedsen, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 142; b) S. T. Liddle, I. S. Edworthy, P. L. Arnold, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732; c) W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3435.

- [25] a) A. R. Fox, S. C. Bart, K. Meyer, C. C. Cummins, *Nature* **2008**, 455, 341; b) S. Mishra, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1996; c) M. Sharma, M. S. Eisen, *Struct. Bonding* **2008**, 127, 1; d) O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, *Struct. Bonding* **2008**, 127, 87; e) S. C. Bart, K. Meyer, *Struct. Bonding* **2008**, 127, 119; f) T. Andrea, M. S. Eisen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 550.
- [26] a) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 343; b) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2515; c) O. P. Lam, C. Anthon, K. Meyer, *Dalton Trans.* **2009**, 9677; d) P. L. Arnold, I. J. Casely, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3599; e) S. T. Liddle, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2009**, 367, 1673; f) C. R. Graves, J. L. Kiplinger, *Chem. Commun.* **2009**, 3831; g) P. L. Arnold, J. B. Love, D. Patel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1973; h) S. T. Liddle, D. P. Mills, *Dalton Trans.* **2009**, 5569.
- [27] a) T. W. Hayton, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1145; b) S. T. Liddle, D. P. Mills, A. J. Woole, *Organomet. Chem.* **2010**, 36, 29; c) S. Fortier, T. W. Hayton, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 197.
- [28] a) S. T. Liddle, D. P. Mills, A. J. Woole, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2164; b) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1834.
- [29] a) M. V. Butovski, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 13566; b) O. P. Lam, K. Meyer, *Polyhedron* **2012**, 32, 1; c) R. J. Baker, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2843; d) L. S. Natrajan, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1583; e) D. Patel, S. T. Liddle, *Rev. Inorg. Chem.* **2012**, 32, 1; f) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1151; g) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2641.
- [30] a) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1122; b) H. S. La Pierre, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 529; c) M. Ephritikhine, *Organometallics* **2013**, 32, 2464; d) L. A. Seaman, J. R. Walensky, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3556; e) T. W. Hayton, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2956; f) M. B. Jones, A. J. Gaunt, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 1137; g) M. Ephritikhine, *C. R. Chim.* **2013**, 16, 391; h) M. L. Neidig, D. L. Clark, R. L. Martin, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 394; i) N. Kaltsoyannis, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3407; j) B. M. Gardner, S. T. Liddle, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3753.
- [31] a) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 261, 73; b) H. S. La Pierre, K. Meyer, *Prog. Inorg. Chem.* **2014**, 58, 303; c) D. R. Kindra, W. J. Evans, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 8865; d) D. M. King, S. T. Liddle, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266–267, 2; e) M. J. Polinski, E. M. Villa, T. E. Albrecht-Schmitt, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266–267, 16; f) F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivinet, C. Tamain, S. Grandjean, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266–267, 28; g) T. Loiseau, I. Mihalcea, N. Henry, C. Volkrieger, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266–267, 69; h) R. J. Baker, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266–267, 123; i) J. P. Dognon, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266–267, 110; j) B. L. Scott, J. J. Joyce, T. D. Durakiewicz, R. L. Martin, T. M. McCleskey, E. Bauer, H. Luo, Q. Jia, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266–267, 137; k) C. E. Hayes, D. B. Leznoff, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266–267, 155; l) L. S. Natrajan, A. N. Swinburne, M. B. Andrews, S. Randall, S. L. Heath, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266–267, 171.
- [32] a) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 284, 124; b) S. A. Johnson, S. C. Bart, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 7710; c) S. T. Liddle, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293–294, 211; d) K. R. Meihaus, J. R. Long, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2517; e) P. L. Arnold, M. W. McMullon, J. Rieb, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 82; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 84.
- [33] a) K. E. Knopf, L. Soderholm, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 944; b) C. Walther, M. A. Denecke, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 995; c) X. D. Wen, R. L. Martin, T. M. Henderson, G. E. Scuseria, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 1063; d) J. Qiu, P. C. Burns, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 1097; M. B. Andrews, C. L. Cahill, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 1121.
- [34] a) V. A. Cocalia, K. E. Gutowski, R. D. Rodgers, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 755; b) K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2592; c) X. Sun, H. Luo, S. Dai, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2100.
- [35] C. J. Jones, *d- and f-Block Chemistry*, Polestar Wheatons, Exeter, **2001**.
- [36] A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár, *Handbook of Nuclear Chemistry*, Bd. 2, Kluwer Academic, Dordrecht, **2003**.
- [37] a) J. Blaise, J.-F. Wyatt, *International Tables of Selected Constants*, Bd. 20, **1992**; b) W. J. Liu, W. Küchle, M. Dolg, *Phys. Rev. A* **1998**, 58, 1103; c) X. Y. Cao, M. Dolg, *Mol. Phys.* **2003**, 101, 961; d) B. A. Palmer, R. Engleman, *J. Opt. Soc. Am.* **1984**, 1, 609.
- [38] B. E. Bursten, L. F. Rhodes, R. J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2756.
- [39] M. R. MacDonald, M. E. Fieser, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13310.
- [40] H. S. La Pierre, A. Scheurer, F. W. Heinemann, W. Hieringer, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7158; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7286.
- [41] a) D. E. Morris, R. E. Da Re, K. C. Jantunen, I. Castro-Rodríguez, J. L. Kiplinger, *Organometallics* **2004**, 23, 5142; b) C. R. Graves, P. Yang, S. A. Kozimor, A. E. Vaughn, D. L. Clark, S. D. Conradson, E. J. Schelter, B. L. Scott, J. D. Thompson, P. J. Hay, D. E. Morris, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5272.
- [42] N. Edelstein, D. Brown, B. Whittaker, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 563.
- [43] J. L. Ryan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 153.
- [44] a) D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Science* **2012**, 337, 717; b) O. J. Cooper, D. P. Mills, J. McMaster, F. Tuna, E. J. L. McInnes, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 7071.
- [45] D. P. Halter, H. S. La Pierre, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 8418.
- [46] J. W. Bruno, H. A. Stecher, L. R. Morss, D. C. Sonnenberger, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7275.
- [47] a) S. A. Kozimor, P. Yang, E. R. Batista, K. S. Boland, C. J. Burns, D. L. Clark, S. D. Conradson, R. L. Martin, M. P. Wilkerson, L. E. Wolfsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12125; b) S. G. Minasian, J. M. Keith, E. R. Batista, K. S. Boland, D. L. Clark, S. D. Conradson, S. A. Kozimor, R. L. Martin, D. E. Schwarz, D. K. Shuh, G. L. Wagner, M. P. Wilkerson, L. E. Wolfsberg, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5586; c) L. P. Spencer, P. Yang, S. G. Minasian, R. E. Jilek, E. R. Batista, K. S. Boland, J. M. Boncella, S. D. Conradson, D. L. Clark, T. W. Hayton, S. A. Kozimor, R. L. Martin, M. M. MacInnes, A. C. Olson, B. L. Scott, D. K. Shuh, M. P. Wilkerson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2279; d) S. G. Minasian, J. M. Keith, E. R. Batista, K. S. Boland, D. L. Clark, S. A. Kozimor, R. L. Martin, D. K. Shuh, T. Tylyszczak, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 351.
- [48] A. Streitwieser, Jr., U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7364.
- [49] a) R. G. Denning, *Struct. Bonding* **1992**, 79, 215; b) E. O'Grady, N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1233; c) R. G. Denning, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 4125.
- [50] a) O. P. Lam, S. M. Franke, H. Nakai, F. W. Heinemann, W. Hieringer, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6190; b) D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 482; c) D. M. King, F. Tuna, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4921; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5021; d) A. J. Lewis, K. C. Mullane, E. Nakamaru-Ogiso, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 6944.
- [51] T. J. Marks, *Science* **1982**, 217, 989.
- [52] a) A. M. Seyam, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 58, 71; b) S. J. Kraft, P. E. Fanwick, S. C. Bart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6160.
- [53] a) R. G. Finke, Y. Hirose, G. Gaughan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 232; b) R. G. Finke, D. A. Schiraldi, Y. Hirose, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1875; c) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, C. S. Day, S. H. Vollmer, V. W. Day, *Or-*

- ganometallics* **1982**, *1*, 170; d) C. Villiers, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 339; e) R. Adam, C. Villiers, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 99; f) L. P. Spencer, P. Yang, B. L. Scott, E. R. Batista, J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11615; g) S. J. Kraft, U. J. Williams, S. R. Daly, E. J. Schelter, S. A. Kozimor, K. S. Boland, J. M. Kikkawa, W. P. Forrest, C. N. Christensen, D. E. Schwarz, P. E. Fanwick, D. L. Clark, S. D. Conradson, S. C. Bart, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9838; h) E. M. Matson, S. R. Opperwall, P. E. Fanwick, S. C. Bart, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7295; i) W. J. Evans, K. A. Miller, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2007**, *26*, 3568; j) W. J. Evans, E. Montalvo, S. A. Kozimor, K. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12258.
- [54] a) J. D. Corbett, *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 31; b) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9352.
- [55] W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, A. A. Fagin, M. N. Bochkarev, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3993.
- [56] a) D. L. Clark, A. P. Sattelberger, S. G. Bott, R. N. Vrtis, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1771; b) L. R. Avens, S. G. Bott, D. L. Clark, A. P. Sattelberger, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2248.
- [57] C. D. Carmichael, N. A. Jones, P. L. Arnold, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8577.
- [58] M. J. Monreal, R. K. Thomson, T. Cantat, N. E. Travia, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Organometallics* **2011**, *30*, 2031.
- [59] D. C. Moody, J. D. Odom, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 533.
- [60] H. S. La Pierre, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3962.
- [61] a) J. A. Hermann, J. F. Suttle, *Inorg. Synth.* **1957**, *5*, 143; b) E. Uhlemann, W. Fischbach, *Z. Chem.* **1963**, *3*, 431; c) I. A. Khan, H. S. Ahuja, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 187; d) J. L. Kiplinger, D. E. Morris, B. L. Scott, C. J. Burns, *Organometallics* **2002**, *21*, 5978.
- [62] W. G. van der Sluys, J. M. Berg, D. Barnhardt, N. N. Sauer, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 251.
- [63] D. D. Schnaars, G. Wu, T. W. Hayton, *Dalton Trans.* **2008**, 6121.
- [64] K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones, J. G. H. du Preez, *J. Chem. Soc.* **1965**, 350.
- [65] a) J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1142; b) A. E. Enriquez, B. L. Scott, M. P. Neu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7403.
- [66] G. Nocton, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3040; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3082.
- [67] H. J. Sherrill, D. G. Durret, J. Selbin, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 243.
- [68] M. P. Wilkerson, C. J. Burns, R. T. Paine, B. L. Scott, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4156.
- [69] a) J. Rebizant, G. van den Bossche, M. R. Spirlet, J. Goffart, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1298; b) J. C. Berthet, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2004**, 870; c) J.-C. Berthet, G. Siffredi, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2009**, 3478.
- [70] a) J. C. Berthet, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1969; b) S. M. Oldham, B. L. Scott, W. J. Oldham, Jr., *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 39.
- [71] L. Natrajan, F. Burdet, J. P. Pécaut, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7152.
- [72] a) L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 246; b) C. H. Wong, T. M. Yen, T. Y. Lee, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 340.
- [73] E. O. Fischer, Y. Hristidu, *Z. Naturforsch.* **1962**, *17*, 275.
- [74] B. Kanellakopoulos, E. O. Fischer, E. Dornberger, F. Baumgärtner, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 507.
- [75] a) A. Streitwieser, Jr., U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364; b) A. Zalkin, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5667.
- [76] T. J. Marks, A. M. Seyam, J. R. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5529.
- [77] P. G. Edwards, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1984**, *3*, 293.
- [78] B. M. Gardner, P. A. Cleaves, C. E. Kefalidis, J. Fang, L. Maron, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2489.
- [79] W. G. van der Sluys, C. J. Burns, A. P. Sattelberger, *Organometallics* **1989**, *8*, 855.
- [80] a) S. Fortier, B. C. Melot, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15512; b) S. Fortier, J. Walensky, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11732.
- [81] L. A. Seaman, P. Hrobárik, M. F. Schettini, S. Fortier, M. Kaupp, T. W. Hayton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3259; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3341.
- [82] L. A. Seaman, E. A. Pedrick, T. Tsuchiya, G. Wu, E. Jakubikova, T. W. Hayton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10589; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10783.
- [83] a) W. J. Evans, J. R. Walensky, J. W. Ziller, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2009**, *28*, 3350; b) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6650.
- [84] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 774; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 798.
- [85] W. J. Evans, T. J. Mueller, J. W. Ziller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 964.
- [86] a) C. R. Graves, B. L. Scott, D. E. Morris, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11914; b) C. R. Graves, P. Yang, S. A. Kozimor, A. E. Vaughn, D. L. Clark, S. D. Conradson, E. J. Schelter, B. L. Scott, J. D. Thompson, P. J. Hay, D. E. Morris, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5272; c) C. R. Graves, A. E. Vaughn, E. J. Schelter, B. L. Scott, J. D. Thompson, D. E. Morris, J. L. Kiplinger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11879.
- [87] a) J. Maynadié, J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1082; b) J. Maynadié, J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2006**, *25*, 5603; c) J. Maynadié, N. Barros, J. C. Berthet, P. Thuéry, L. Maron, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2010; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2056.
- [88] J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2008**, *27*, 1664.
- [89] J. C. Berthet, P. Thuéry, N. Garin, J. P. Dognon, T. Cantat, M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10003.
- [90] R. K. Sheline, J. L. Slater, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 309; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 332.
- [91] J. G. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 335.
- [92] J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649.
- [93] W. J. Evans, S. A. Kozimor, G. W. Nyce, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13831.
- [94] I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11242.
- [95] L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *Organometallics* **2009**, *28*, 3629.
- [96] W. J. Oldham, Jr., S. M. Oldham, B. L. Scott, K. D. Abney, W. H. Smith, D. A. Costa, *Chem. Commun.* **2001**, 1348.
- [97] H. Nakai, X. Hu, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 855.
- [98] P. L. Arnold, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6095.
- [99] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3589.
- [100] J. W. Gilje, R. E. Cramer, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 177.
- [101] O. J. Cooper, D. P. Mills, J. McMaster, F. Moro, E. S. Davies, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2383; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2431.
- [102] D. P. Mills, O. J. Cooper, F. Tuna, E. J. L. McInnes, E. S. Davies, J. McMaster, F. Moro, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10047.

- [103] a) D. P. Mills, L. Soutar, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14379; b) M. Gregson, E. Lu, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13016; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13254.
- [104] a) T. Cantat, T. Arliguie, A. Noël, P. Thuéry, M. Ephritikhine, P. Le Floch, N. Mézailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 963; b) J. C. Tourneux, J. C. Berthet, T. Cantat, P. Thuéry, N. Mézailles, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2011**, *30*, 2957.
- [105] J.-C. Tourneux, J.-C. Berthet, T. Cantat, P. Thuéry, N. Mézailles, M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6162.
- [106] a) M. J. Sarsfield, M. Helliwell, D. Collison, *Chem. Commun.* **2002**, 2264; b) M. J. Sarsfield, H. Steele, M. Helliwell, S. J. Teat, *Dalton Trans.* **2003**, 3443; c) J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2007**, 604.
- [107] J. Maynadié, J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2007**, 486.
- [108] E. Lu, O. J. Cooper, J. McMaster, F. Tuna, E. J. L. McInnes, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6696; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6814.
- [109] S. Fortier, J. R. Walensky, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6894.
- [110] a) M. Zhou, L. Andrews, J. Li, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9712; b) J. Li, B. E. Bursten, B. Liang, L. Andrews, *Science* **2002**, *295*, 2242; c) L. Andrews, B. Liang, J. Li, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3126.
- [111] M. Cesari, U. Pedretti, A. Zazetta, G. Lugli, W. Marconi, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 439.
- [112] P. L. Diaconescu, P. L. Arnold, T. A. Baker, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6108.
- [113] P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7660.
- [114] W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, N. Kaltsoyannis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14533.
- [115] P. L. Arnold, S. M. Mansell, L. Maron, D. McKay, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 668.
- [116] a) D. Patel, F. Moro, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10388; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10572; b) D. Patel, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5224.
- [117] D. Patel, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2323.
- [118] a) D. Patel, F. Tuna, E. J. L. McInnes, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13334; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13576.
- [119] a) V. Mougel, C. Camp, J. Pécaut, C. Copéret, L. Maron, C. E. Kefalidis, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12280; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12446; b) C. Camp, V. Mougel, J. Pécaut, L. Maron, M. Mazzanti, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17528.
- [120] M. L. H. Green, D. K. P. Ng, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 439.
- [121] a) T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 847; b) T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 183.
- [122] J. Li, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9021.
- [123] N. A. Siladke, K. R. Meihaus, J. W. Ziller, M. Fang, F. Furche, J. R. Long, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1243.
- [124] B. E. Bursten, L. F. Rhodes, R. J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2758.
- [125] a) R. A. Andersen, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 622; b) J. L. Stewart, R. A. Andersen, *Polyhedron* **1998**, *17*, 953; c) S. M. Mansell, B. F. Perandones, P. L. Arnold, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2814.
- [126] K. C. Mullane, A. J. Lewis, H. Yin, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9129.
- [127] C. A. P. Goodwin, F. Tuna, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, J. McMaster, I. J. Vitorica-Yrezabal, D. P. Mills, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14579.
- [128] W. J. Evans, D. S. Lee, D. B. Rego, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, E. K. Moore, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14574.
- [129] a) S. J. Simpson, H. W. Turner, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2991; b) A. Dormond, A. El Bouadili, A. Aaliti, C. Moise, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, C1; c) O. Bénaud, J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8117.
- [130] A. J. Lewis, U. J. Williams, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7326.
- [131] R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 209.
- [132] D. M. Barnhart, C. J. Burns, N. N. Sauer, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4079.
- [133] C. J. Burns, D. L. Clark, R. J. Donohoe, P. B. Duval, B. L. Scott, C. D. Tait, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5464.
- [134] a) R. G. Jones, G. Karmas, G. A. Martin, Jr., H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4285; b) J. G. Reynolds, A. Zalkin, D. H. Templeton, N. M. Edelstein, L. K. Templeton, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2498.
- [135] J. G. Reynolds, A. Zalkin, D. H. Templeton, N. M. Edelstein, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1090.
- [136] H. Yin, A. J. Lewis, U. J. Williams, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 798.
- [137] K. Meyer, D. J. Mindiola, T. A. Baker, W. M. Davis, C. C. Cummings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3063; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3191.
- [138] L. A. Seaman, S. Fortier, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 636.
- [139] L. A. Seaman, G. Wu, N. M. Edelstein, W. W. Lukens, N. Magnani, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4931.
- [140] R. E. Cramer, K. Panchanatheswaran, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1853.
- [141] J. G. Brennan, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 514.
- [142] A. Zalkin, J. G. Brennan, R. A. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1553.
- [143] C. J. Burns, W. H. Smith, J. C. Huffman, A. P. Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3237.
- [144] a) D. S. J. Arney, C. J. Burns, D. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10068; b) D. S. J. Arney, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9448.
- [145] D. S. J. Arney, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9840.
- [146] P. B. Duval, C. J. Burns, W. E. Buschmann, D. L. Clark, D. E. Morris, B. L. Scott, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5491.
- [147] I. Castro-Rodríguez, H. Nakai, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2389; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2449.
- [148] R. E. Jilek, L. P. Spencer, D. L. Kuiper, B. L. Scott, U. J. Williams, J. M. Kikkawa, E. J. Schelter, J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4235.
- [149] D. M. King, J. McMaster, F. Tuna, E. J. L. McInnes, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5619.
- [150] a) T. W. Hayton, J. M. Boncella, B. L. Scott, P. D. Palmer, E. R. Batista, P. J. Hay, *Science* **2005**, *310*, 1941; b) T. W. Hayton, J. M. Boncella, B. L. Scott, E. R. Batista, P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10549.
- [151] L. P. Spencer, R. L. Gdula, T. W. Hayton, B. L. Scott, J. M. Boncella, *Chem. Commun.* **2008**, 4986.
- [152] T. W. Hayton, J. M. Boncella, B. L. Scott, E. R. Batista, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12622.
- [153] N. H. Anderson, S. O. Odoh, Y. Yao, U. J. Williams, B. A. Schaefer, J. J. Kiernicki, A. J. Lewis, M. D. Goshert, P. E. Fanwick, E. J. Schelter, J. R. Walensky, L. Gagliardi, S. C. Bart, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 919.
- [154] a) D. W. Green, G. T. Reedy, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2921; b) R. D. Hunt, J. T. Yustein, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1993**,

- 98, 6070; c) P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4809; d) C. Heinemann, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 7; e) M. Zhou, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 11044; f) N. Kaltsoyannis, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 6009; g) L. Andrews, X. Wang, R. Lindh, B. O. Roos, C. J. Marsden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5366; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5446; h) D. J. Matthew, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 184303; i) L. Andrews, X. Wang, Y. Gong, B. Vlaisavljevich, L. Gagliardi, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9989.
- [155] a) I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3433; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3583; b) W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *Science* **2005**, 309, 1835; c) W. J. Evans, K. A. Miller, J. W. Ziller, J. Greaves, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8008; d) A. R. Fox, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5716; e) A. R. Fox, P. L. Arnold, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3250; f) S. Fortier, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6888; g) T. K. Todorova, L. Gagliardi, J. R. Walensky, K. A. Miller, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12397; h) R. K. Thomson, T. Cantat, B. L. Scott, D. E. Morris, E. R. Batista, J. L. Kiplinger, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 723; i) C. Camp, J. Pécaut, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12101.
- [156] P. A. Cleaves, D. M. King, C. E. Kefalidis, L. Maron, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10412; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 10580.
- [157] D. Baudry, M. Ephritikhine, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1485; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1501.
- [158] S. W. Hall, J. C. Huffman, M. M. Miller, L. R. Avens, C. J. Burns, D. S. J. Arney, A. F. England, A. P. Sattelberger, *Organometallics* **1993**, 12, 752.
- [159] M. R. Duttera, V. W. Day, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2907.
- [160] D. S. J. Arney, R. C. Schnabel, B. C. Scott, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6780.
- [161] B. M. Gardner, G. Balázs, M. Scheer, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4484; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 4573.
- [162] D. C. Bradley, A. K. Chatterjee, A. K. Chatterjee, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 12, 71.
- [163] F. A. Cotton, D. O. Marler, W. Schwotzer, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4211.
- [164] P. G. Eller, P. J. Vergamini, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3184.
- [165] S. Fortier, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4752.
- [166] W. G. van der Sluys, C. J. Burns, J. C. Huffman, A. P. Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5924.
- [167] W. G. van der Sluys, A. P. Sattelberger, W. E. Streib, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1989**, 8, 1247.
- [168] a) G. Nocton, P. Horeglad, J. Pécaut, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16633; b) V. Mougel, P. Horeglad, G. Nocton, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8477; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8629; c) L. Chatelain, V. Mougel, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1075.
- [169] a) D. D. Schnaars, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17532; b) J. L. Brown, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7248; c) E. A. Pedrick, G. Wu, N. Kaltsoyannis, T. W. Hayton, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 3204.
- [170] a) E. Jacob, W. Polligkeit, *Z. Naturforsch. B* **1973**, 28, 120; b) K. W. Bagnall, J. G. H. du Preez, B. J. Gellatly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1963; c) J. F. de Wet, J. G. H. du Preez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 592.
- [171] S. C. Bart, C. Anthon, F. W. Heinemann, E. Bill, N. M. Edelstein, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12536.
- [172] S. J. Kraft, J. Walensky, P. E. Fanwick, M. B. Hall, S. C. Bart, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7620.
- [173] S. Fortier, N. Kaltsoyannis, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14224.
- [174] a) A. J. Lewis, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 511; b) A. J. Lewis, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13185.
- [175] B. Kosog, H. S. La Pierre, F. W. Heinemann, S. T. Liddle, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5284.
- [176] S. Fortier, J. L. Brown, N. Kaltsoyannis, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1625.
- [177] M. Roger, N. Barros, T. Arliguie, P. Thuéry, L. Maron, M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8790.
- [178] L. Belkhiri, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigue, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2006**, 25, 2782.
- [179] a) O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1538; b) J. L. Brown, G. Wu, T. W. Hayton, *Organometallics* **2013**, 32, 1193; c) E. M. Matson, M. D. Goshert, J. J. Kiernicki, B. S. Newell, P. E. Fanwick, M. P. Shores, J. R. Walensky, S. C. Bart, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16176; d) S. M. Franke, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 942; e) D. E. Smiles, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10240; f) C. Camp, M. A. Antunes, G. García, I. Ciofini, I. C. Santos, J. Pécaut, M. Almeida, J. Marçalo, M. Mazzanti, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 841; g) D. E. Smiles, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2015**, 53, 12683; h) S. M. Franke, M. W. Rosenzweig, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 275.
- [180] L. Ventelon, C. Lescop, T. Arliguie, P. C. Leverd, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **1999**, 659.
- [181] a) J. L. Brown, S. Fortier, R. A. Lewis, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15468; b) D. E. Smiles, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 96.
- [182] J. L. Brown, S. Fortier, G. Wu, N. Kaltsoyannis, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5352.
- [183] a) J. D. Rinehart, T. D. Harris, S. A. Kozimor, B. M. Bartlett, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3382; b) B. S. Newell, A. K. Rappé, M. P. Shores, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1595.
- [184] R. K. Rosen, R. A. Andersen, N. M. Edelstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4588.
- [185] L. P. Spencer, E. J. Schelter, P. Yang, R. L. Gdula, B. L. Scott, J. D. Thompson, J. L. Kiplinger, E. R. Batista, J. M. Boncella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3795; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3853.
- [186] a) P. L. Arnold, D. Patel, C. Wilson, J. B. Love, *Nature* **2008**, 451, 315; b) P. L. Arnold, A. F. Pecharman, E. Hollis, A. Yahia, L. Maron, S. Parsons, J. B. Love, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 1056; c) P. L. Arnold, E. Hollis, F. J. White, N. Magnani, R. Caciuffo, J. B. Love, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 887; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 917; d) P. L. Arnold, G. M. Jones, S. O. Odoh, G. Schreckenbach, N. Magnani, J. B. Love, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 221; e) P. L. Arnold, E. Hollis, G. S. Nichol, J. B. Love, J. C. Griveau, R. Caciuffo, N. Magnani, L. Maron, L. Castro, A. Yahia, S. O. Odoh, G. Schreckenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3841; f) A. C. Schmidt, F. W. Heinemann, W. W. Lukens, Jr., K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11980.
- [187] B. M. Gardner, J. C. Stewart, A. L. Davis, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, 109, 9265.
- [188] a) L. Salmon, P. Thuéry, E. Rivière, J. J. Girerd, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2003**, 762; b) S. A. Kozimor, B. M. Bartlett, J. D. Rinehart, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10672.
- [189] a) J. D. Rinehart, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12558; b) J. D. Rinehart, K. R. Meihaus, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7572.
- [190] a) K. R. Meihaus, J. D. Rinehart, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8484; b) M. A. Antunes, L. C. J. Pereira, I. C. Santos, M. Mazzanti, J. Marçalo, M. Almeida, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9915; c) J. T. Coutinho, M. A. Antunes, L. C. J. Pereira, H. Bolvin, J.

- Marcalo, M. Mazzanti, M. Almeida, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13568; d) J. D. Rinehart, J. R. Long, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13572; e) K. R. Meihaus, S. G. Minasian, W. W. Lukens, Jr., S. A. Kozimor, D. K. Shuh, T. Tyliszczak, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6056.
- [191] F. Moro, D. P. Mills, S. T. Liddle, J. van Slageren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3430; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3514.
- [192] D. P. Mills, F. Moro, J. McMaster, J. van Slageren, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 454.
- [193] J. T. Coutinho, M. A. Antunes, L. C. J. Pereira, J. Marçalo, M. Almeida, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10262.
- [194] V. Mougel, L. Chatelain, J. Pécaut, R. Caciuffo, E. Colineau, J. C. Griveau, M. Mazzanti, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 1011.
- [195] a) V. Mougel, L. Chatelain, J. Hermle, R. Caciuffo, E. Colineau, F. Tuna, N. Magnani, A. de Geyer, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 819; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 838; b) L. Chatelain, J. P. S. Walsh, J. Pécaut, F. Tuna, M. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13434; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13652.
- [196] D. M. King, F. Tuna, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4921; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5021.
- [197] O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *Science* **2006**, *311*, 829.
- [198] a) O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9602; b) A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, I. J. Day, J. C. Green, G. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13816.
- [199] A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke, M. P. Coles, L. Maron, T. Davin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6881; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7013.
- [200] P. L. Arnold, Z. R. Turner, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 77.
- [201] I. Castro-Rodríguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757.
- [202] O. T. Summerscales, A. S. P. Frey, F. Geoffrey, N. Cloke, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2009**, 198.
- [203] a) O. P. Lam, S. C. Bart, H. Kameo, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3137; b) A. C. Schmidt, A. V. Nizovtsev, A. Scheurer, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8634.
- [204] a) S. J. Zuend, O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10626; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10814; b) O. P. Lam, S. M. Franke, F. W. Heinemann, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16877.
- [205] E. M. Matson, W. P. Forrest, P. E. Fanwick, S. C. Bart, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4948.
- [206] P. Roussel, P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1070.
- [207] S. M. Mansell, N. Kaltsoyannis, P. L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9036.
- [208] A. L. Odom, P. L. Arnold, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5836.
- [209] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9352.
- [210] W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14264.
- [211] B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164.
- [212] F. H. Stephens, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, **2004**.
- [213] A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2022.
- [214] a) M. J. Montreal, S. Khan, P. L. Diaconescu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8352; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8502; b) M. J. Montreal, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7676; c) C. Camp, V. Mougel, P. Horeglad, J. Pécaut, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17374.
- [215] I. Castro-Rodríguez, H. Nakai, P. Gantzel, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15734.
- [216] Eine UC-Dreifachbindung wurde nach Matrixisolation beobachtet: J. T. Lyon, H. S. Hu, L. Andrews, J. Li, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 18919.
- [217] R. R. Langeslay, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 517.
- [218] a) S. P. Nolan, M. Porchia, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 10, 1450; b) R. S. Sternal, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2621; c) S. G. Minasian, J. L. Krinsky, V. A. Williams, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10086; d) S. T. Liddle, J. McMaster, D. P. Mills, A. J. Blake, C. Jones, W. D. Woodul, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1077; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1097; e) B. M. Gardner, J. McMaster, W. Lewis, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2009**, 2851; f) B. M. Gardner, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10388; g) D. Patel, D. M. King, B. M. Gardner, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 295; h) B. M. Gardner, J. McMaster, F. Moro, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6909; i) B. M. Gardner, D. Patel, A. D. Cornish, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11266; j) B. M. Gardner, D. Patel, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10440; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10624.
- [219] L. Gagliardi, B. O. Roos, *Nature* **2005**, *433*, 848.

Eingegangen am 18. Dezember 2014,
veränderte Fassung am 29. Januar 2015
Online veröffentlicht am 16. Juni 2015
Übersetzt von Dr. Ines Sprung, Edinburgh