

Actinoid-Komplexe

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 13109–13115

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202004501

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202004501

Ein neutrales 1,4-Diborabenzol als π -Ligand in Actinoidkomplexen

Valerie Paprocki, Peter Hrobárik, Katie L. M. Harriman, Martin S. Luff, Thomas Kupfer, Martin Kaupp,* Muralee Murugesu und Holger Braunschweig*

Abstract: Die π -Koordination von Aren- und anionischen Heteroarenliganden ist ein allgegenwärtiges Strukturmotiv in der metallorganischen Chemie der d- und f-Block-Elemente. Im Gegensatz dazu sind vergleichbare π -Wechselwirkungen neutraler Heteroarene, darunter auch solche neutraler, aromatischer Borheterocyclen, für den f-Block weit weniger verbreitet, was z. T. mit einer geringeren Effektivität der Metall-zu-Ligand-Rückbindung in Zusammenhang gebracht werden kann. Für die Actinoide sind π -Komplexe mit neutralen Heteroarenliganden sogar gänzlich unbekannt. Durch Ausnutzung der außergewöhnlichen π -Donorstärke eines 1,4-Diborabenzols ist es uns nun gelungen, eine Reihe stabiler π -Halbsandwichkomplexe des Thoriums(IV) und des Urans(IV) über einen erstaunlich einfachen Zugang zu generieren: Umsetzung eines 1,4-Diborabenzols mit $\text{ThCl}_4(\text{dme})_2$ bzw. UCl_4 in Gegenwart einer Lewis-Base. Hierdurch konnten die ersten Beispiele für Actinoidkomplexe mit einem neutralen Borheterocyclen als Sandwich-artigem Liganden erhalten werden. Laut experimentellen und theoretischen Studien ist die starke Actinoid-Heteroaren-Wechselwirkung in diesen Molekülen im Wesentlichen von elektrostatischer Natur. Der kovalente Hauptbeitrag wird hingegen von der Ligand-zu-Metall- π -Wechselwirkung geleistet, während π/δ -Rückbindungsanteile kaum eine Rolle spielen.

Einleitung

Die π -artige Komplexierung aromatischer Carbocyclen durch Metalle des d-Blocks und f-Blocks nimmt eine gewichtige Rolle in der Entwicklung der metallorganischen Chemie ein und ist hierbei eng mit der Entdeckung von Ferrocen,^[1] Bis(benzol)chrom^[2] und Uranocen^[3] verknüpft. Tatsächlich war dieses Konzept eines der ersten, das erfolgreich von den Übergangsmetallen auf die Actinoide übertragen werden konnte.^[3b,4] Somit ist es auch nicht verwunderlich, dass derartige Moleküle seit jeher von großem Nutzen für die

Aufklärung der f-Element-Ligand-Bindungsverhältnisse sind, insbesondere auch im Hinblick auf das Ausmaß der 5f-Orbitalbeteiligung und des kovalenten Anteils der Metall-Ligand-Bindung. Bis heute konnten nahezu alle klassischen aromatischen Kohlenstoffringsysteme als Sandwich-artige Liganden in Actinoid- π -Komplexe integriert werden,^[5] darunter sowohl anionische C_4^- bis C_8^- -Ringe,^[6] neutrale C_6 -Ringe,^[7] als auch anionische, anellierte Aromaten wie Naphthalin^[8] oder Pentalen.^[9] Beispiele verwandter Spezies mit heteroaromatischen π -Liganden sind hingegen deutlich weniger breit gestreut und es wird ein starkes Ungleichgewicht zugunsten der Übergangsmetalle des d-Blocks beobachtet. So wurden bereits zahlreiche π -Komplexe der d-Elemente mit einer großen Anzahl an aromatischen Heteroarenliganden aus dem ganzen Periodensystem realisiert, darunter beispielsweise auch Systeme auf Grundlage des Elements Bor (BNC_2 , B_2N_2 , BC_4 , BNC_3 , BC_5 , B_2C_4 , BNC_4 , BC_6)^[10] sowie der Benzolanaloga EC_5 ($\text{E} = \text{B-Ga, Si-Sn, N-Sb}$).^[11] Für den f-Block wurden hingegen fast ausschließlich π -Komplexe anionischer Heteroaromaten wie BNC_3 ,^[12] BC_5 ,^[13] AlC_5 ,^[14] NC_4 ,^[5b,7i,15] N_2C_3 ,^[16] C_2P_2 ,^[6a] PC_4 ,^[17] P_3C_2 ,^[18] PN_2C_2 ,^[19] P_4/As_4 ^[20] und P_5 ,^[21] und das auch nur für ausgewählte Lanthanoide und Actinoide, beschrieben.

Die Anzahl bekannter f-Block-Komplexe mit neutralen π -Heteroarenliganden ist nochmals deutlich geringer und beschränkt sich im Wesentlichen auf $[(t\text{Bu}_3\text{-C}_5\text{H}_2\text{P})_2\text{Ho}]$ (**I**).^[22] Die Pyridin(diamin)-Uranspezies vom Typ **II** tragen lediglich formal neutrale Pyridinliganden, da deren π -Koordination an das Uranzentrum hier mit einer Reduktion zu anionischen Pyridinringen einhergeht (Abbildung 1).^[23] Es sollte hervorgehoben werden, dass Actinoidkomplexe mit π -gebundenen Borheterocyclen bislang gänzlich unbekannt sind.

An diesem Punkt fragten wir uns, welche Voraussetzungen das Actinoid-Metallzentrum und ein neutraler heteroaromatischer Ligand erfüllen müssten, um stabilere π -Wech-

[*] Dr. V. Paprocki, M. S. Luff, Dr. T. Kupfer, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Dr. V. Paprocki, M. S. Luff, Dr. T. Kupfer, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institute for Sustainable Chemistry & Catalysis with Boron
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

Prof. Dr. P. Hrobárik, Prof. Dr. M. Kaupp
Institut für Chemie, Theoretische Chemie/Quantenchemie, Sekr. C7,
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: martin.kaupp@tu-berlin.de

Prof. Dr. P. Hrobárik
Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences,
Comenius University, 84215 Bratislava (Slowakei)

K. L. M. Harriman, Prof. Dr. M. Murugesu
Department of Chemistry and Biomolecular Sciences, University of
Ottawa, 10 Marie Curie, Ottawa, Ontario, K1N 6N5 (Kanada)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202004501> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

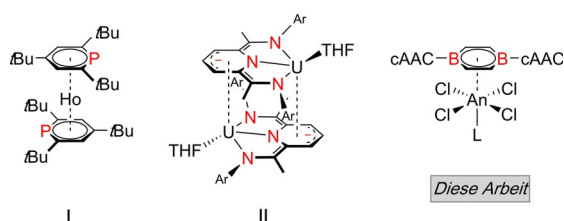
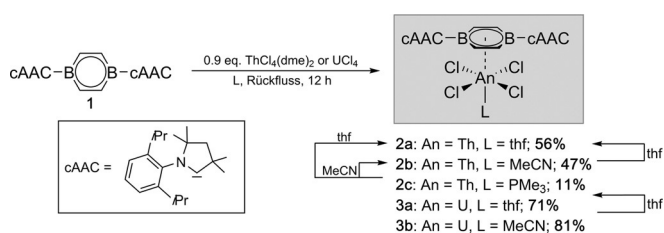


Abbildung 1. Stabile π -Komplexe der f-Block-Elemente mit (formal) neutralen Heteroareniliganden (Ar = Mesityl; An = Th, U).

selwirkungen zu realisieren. Im Allgemeinen wird die Stärke der Metall-Aren- π -Bindung entscheidend von zwei Faktoren beeinflusst: (i) Der Elektrostatik, worauf die bevorzugte Ausbildung von π -Wechselwirkungen zwischen „harten“ Actinoidkationen und „harten“, anionischen (Hetero)arenliganden beruht. (ii) Der Metall-zu-Ligand-Rückbindung, welche in π -Komplexen neutraler (Hetero)arene den größten Bindungsbeitrag leistet.^[24] Der elektrostatische Beitrag kann unserer Ansicht nach besonders durch Verwendung von Reagenzien mit Metallzentren in hoher Oxidationsstufe maximiert werden (Th^{IV}, U^{IV-VI}), wodurch gleichzeitig einer etwaigen Ligandreduktion entgegengewirkt wird. Auf diese Weise sollte es möglich sein, π -Komplexe mit neutralen heteroaromatischen Ringliganden zu generieren. Eine hohe Oxidationsstufe wird jedoch auch einen negativen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Actinoidzentren für eine effektive Rückbindung mit sich bringen, weshalb elektronenreiche Heteroarene mit sehr starken π -Donoreigenschaften als Gegenpol benötigt werden. Vor kurzem konnten wir die außergewöhnliche π -Donorstärke des aromatischen 1,4-Bis-(cAAC)₂-1,4-diborabenzol [**1**; dbb; cAAC = cyclisches (Alkyl)(amino)carben]^[25] durch Synthese äußerst stabiler Halbsandwichkomplexe der Gruppe 6, [(dbb)M(CO)₃] (M = Cr, Mo, W), belegen.^[10] Diese Ergebnisse stimmten uns zuversichtlich, dass der dbb-Ligand auch für die Realisierung der ersten stabilen Actinoid- π -Komplexe mit neutralen Heteroareniliganden geeignete Rahmenbedingungen schaffen könnte.

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzungen von ThCl₄(dme)₂ und UCl₄ mit 1.1 Äquivalenten des neutralen Borheteroaromaten **1** in einem Donorsolvens (thf, MeCN) unter Rückfluss (12 h) resultierten in der Bildung violetter Suspensionen (Th) bzw. tieferer Lösungen (U), aus welchen die π -Komplexe [(dbb)(L)AnCl₄] (**2a**: An = Th, L = thf; **2b**: An = Th, L = MeCN; **3a**: An = U, L = thf; **3b**: An = U, L = MeCN) in moderaten bis guten Ausbeuten als rote Feststoffe erhalten wurden (Schema 1). Die isolierten Verbindungen **2a/b** und **3a/b** erweisen sich als thermisch äußerst robust und sind sogar in Gegenwart von überschüssigem Donorsolvent stabil, was stark im Gegensatz zur Labilität der π -Wechselwirkungen in verwandten Benzolkomplexen wie [(η^6 -C₆H_nMe_{6-n})UX₃] (X = BH₄, AlCl₄)^[7a,d] und [(η^6 -C₆Me₆)₂U₂Cl₇][AlCl₄]^[7b] steht. Lösungen von **2b** und **3b** in thf zeigen indes raschen Austausch der Lewis-Base Acetonitril durch thf und Bildung



Schema 1. Reaktivität von dbb **1** gegenüber ThCl₄(dme)₂ und UCl₄. Bildung der Actinoid-Halbsandwichkomplexe **2** und **3**.

der entsprechenden thf-Komplexe **2a** und **3a**, wohingegen Lösungen von **2a** und **3a** in Acetonitril stabil sind. Diese Reaktivität ist nicht überraschend, da THF zum einen der stärkere σ -Donor ist und die Actinoide generell als besonders oxophil anzusehen sind. Die Beobachtung, dass der Ligandenaustausch in [(dbb)(L)AnCl₄] bevorzugt an der Koordinationsstelle der Lewis-Base L ohne Beeinträchtigung der π -Wechselwirkung zum dbb-Liganden verläuft, ist jedoch bemerkenswert und unterstreicht folglich dessen besondere Stärke.

Unter Redoxbedingungen zeigten Komplexe **2a/b** und **3a/b** dagegen eine sehr ausgeprägte Empfindlichkeit. Alle Versuche, diese Moleküle unter nasschemischen Bedingungen selektiv zu oxidieren bzw. zu reduzieren, scheiterten bislang und führten ausschließlich zu deren Zersetzung unter Bildung von freiem dbb **1** und unbekanntem Actinoidspezies. Es sollte erwähnt werden, dass **2a/b** und **3a/b** auch dann gebildet werden, wenn deren Synthese in chlorierten (CH₂Cl₂) und aromatischen Lösungsmitteln (Benzol/Toluol) in Gegenwart von einem Äquivalent thf/MeCN durchgeführt wird, wobei hier geringere Ausbeuten in Kauf genommen werden müssen. In Abwesenheit jeglicher Lewis-Base wird für UCl₄ keinerlei Reaktion beobachtet (vermutlich aufgrund der geringen Löslichkeit), wohingegen ThCl₄(dme)₂ teilweise zu dem dme-verbrückten Dimer [(dbb)ThCl₄]₂- κ -dme (**4**) umgesetzt wird (optimierte Bedingungen: Fluorbenzol, ΔT , 20 h, 10% Ausbeute; Abbildung S23). Unsere Experimente belegen somit, dass Actinoid- π -Komplexe des neutralen Diborabenzols **1** durch relativ einfache Reaktionsführung zugänglich sind (Vereinigung des Liganden mit Standard-Actinoidreagenzien). Gerade diese Einfachheit ist sehr ungewöhnlich in kondensierter Phase, vor allem wenn man berücksichtigt, dass die π -Komplexierung aromatischer Liganden üblicherweise eine Aktivierung des Metallzentrums durch Reduktion, Oxidation, Photolyse oder Halogenabstraktion voraussetzt.

Als nächstes haben wir versucht, die elektronische Struktur und damit die Oxidationsstufe der Actinoidzentren von **2a/b** und **3a/b** zu bestimmen. Formal sind Oxidationsstufen von +IV notwendig, um eine Reduktion des dbb-Liganden im Verlauf der π -Komplexierung auszuschließen und somit die neutrale Natur der π -Liganden zu verifizieren. Die chemische Zusammensetzung und das diamagnetische Verhalten in Lösung deuten für **2a/b** hierbei stark auf Thorium in der Oxidationsstufe +IV hin, auch wenn ein gekoppelter, biradikalischer Charakter nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Die ¹H-NMR-Spektren von **2a/b** belegen die Gegen-

wart von einem dbb-Liganden pro koordinierter Lewis-Base und zeigen die hierfür erwarteten Signalsätze. Besonders erwähnenswert sind hier die chemischen Verschiebungen der aromatischen dbb-Ringprotonen (**2a**: $\delta_{\text{H}}=7.18$; **2b**: $\delta_{\text{H}}=7.78$), welche im Vergleich zum freien Liganden **1** ($\delta_{\text{H}}=7.31$) nahezu unverändert auftreten. Ähnliches gilt für die ^{11}B -NMR-Resonanzen der Borkerne (**2a**: $\delta_{\text{B}}=27.5$; **2b**: $\delta_{\text{B}}=27.8$): diese erfahren durch die π -Komplexierung nur eine geringfügige Verschiebung zu höheren Frequenzen (vgl. **1**: $\delta_{\text{B}}=24.8$).^[25] Folglich unterscheidet sich das Verhalten von **2a/b** vollends von dem der verwandten Gruppe 6 Halbsandwichkomplexe $[(\text{dbb})\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), bei denen die π -Komplexierung mit einem deutlichen Hochfeldshift der ^1H - ($\delta_{\text{H}}=4.74\text{--}4.97$) und der ^{11}B -NMR-Signale ($\delta_{\text{B}}=6.0\text{--}7.0$) des dbb-Liganden verbunden war.^[105] Diese Befunde wurden mit einer starken Metall-zu-Ligand-Rückbindung von den elektronenreichen Gruppe 6 Metallzentren in unbesetzte dbb-Ligandorbitale begründet, was π -Wechselwirkungen mit hohem kovalenten Bindungsanteil ermöglichte. Somit scheint für **2a/b** eine grundlegend andere Bindungssituation vorherrschend, mit starken elektrostatischen und eher geringen Metall-zu-Ligand-Rückbindungsanteilen, was im Einklang mit der hohen Oxidationsstufe von Th^{IV} und der Abwesenheit von f-Elektronen ist.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von **3a/b** deutet auch auf das Vorliegen von Uranzentren in einer Oxidationsstufe von +IV hin, wodurch dem π -gebundenen dbb-Liganden erneut ein neutraler Charakter zugewiesen werden kann. So zeigen beide Moleküle **3a/b** in Lösung bei Raumtemperatur paramagnetisches Verhalten mit paramagnetisch stark verschobenen und verbreiterten NMR-Resonanzen (**3a**: $\delta_{\text{B}}=-46.0$; **3b**: $\delta_{\text{B}}=-70.0$) sowie effektiven magnetischen Momenten, die auf die Gegenwart von zwei ungepaarten Elektronen hinweisen (vgl. **3a**: $\mu_{\text{eff}}=2.61 \mu_{\text{B}}$; Evans NMR-Methode, CD_2Cl_2).^[26] Zudem stehen die im Festkörper ermittelten SQUID-Magnetisierungsdaten im Einklang mit $5f^2d^0$ ($^3\text{H}_4$) Elektronenkonfigurationen (Abbildungen 2, S24, S25). Demzufolge sinkt μ_{eff} von $2.685 \mu_{\text{B}}$ (**3a**) und $2.840 \mu_{\text{B}}$ (**3b**) bei 300 K zunächst langsam, unter 50 K dann rapide auf Werte von $0.371 \mu_{\text{B}}$ (**3a**) und $0.488 \mu_{\text{B}}$ (**3b**) bei 1.8 K, mit einem für U^{IV} -Komplexe typischen Kurvenverlauf (siehe Hintergrundinformationen für eine detailliertere Diskussion der SQUID-Daten).

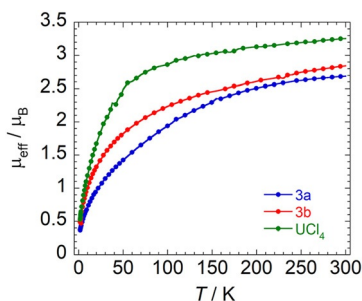
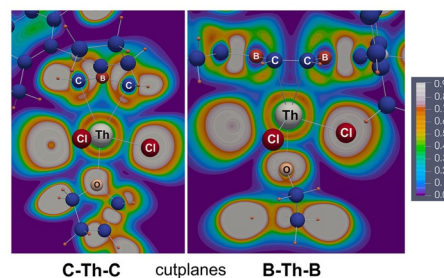


Abbildung 2. Temperaturabhängige SQUID-Magnetisierungsdaten ($B=1000$ Oe) der U^{IV} -Komplexe **3a**, **3b** und UCl_4 , dargestellt als Funktion des effektiven magnetischen Moments (μ_{eff}) vs. die Temperatur (T).

Die Natur der π -Wechselwirkung in den An-dbb-Komplexen **2a/b** und **3a/b** wurde ferner mittels DFT-Rechnungen beleuchtet. Hierzu wurden die elektronischen Strukturen von **1**, **2a**, **3a**, von deren hypothetischen Benzolanaloga $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{thf})\text{AnCl}_4]$ ($\text{An}=\text{Th}, \text{U}$) sowie von einigen literaturbekannten Spezies $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_n\text{Me}_{6-n})\text{UX}_3]$ ($\text{X}=\text{BH}_4, \text{AlCl}_4$) unter Annahme von $5f^0d^0$, $5f^2d^0$ bzw. $5f^3d^0$ Elektronenkonfigurationen für die Th^{IV} -, U^{IV} - und U^{III} -Zentren untersucht. Die berechneten strukturellen und spektroskopischen Parameter von **2a** und **3a** zeigten hierbei eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Werten (Hintergrundinformationen). Im Einklang mit den gering ausgeprägten Änderungen der NMR-Parameter bei Komplexierung des dbb-Liganden durch Th^{IV} , deuten unsere Rechnungen darauf hin, dass die An-dbb-Wechselwirkungen in **2a** und **3a** größtenteils von elektrostatischer Natur sind, jedoch mit kleinen, aber eindeutigen kovalenten Beiträgen. So werden im Vergleich zu typischen kovalenten An-C-Bindungen^[27b] relativ kleine Werte für die Delokalisierungsindizes (QTAIM DIs; spiegeln den kovalenten Anteil einer definierten Bindung wider)^[27] der An-C-Bindungen gefunden (**2a**: 0.174; **3a**: 0.200). Nichtsdestotrotz übersteigt die An-C-Bindungskovalenz in **2a** und **3a** deutlich die in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{U}(\text{AlCl}_4)_3]$ (\emptyset DIs = 0.141) oder $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{thf})\text{AnCl}_4]$ [\emptyset DIs = 0.083 (Th), 0.094 (U)]. Ein ähnlicher Grad an An-C-Bindungskovalenz wurde z. B. für $[\text{Cp}_4\text{An}]$ [\emptyset DIs = 0.190 (Th), 0.219 (U)] mit negativ geladenen Cp-Liganden berechnet (Hintergrundinformationen). Kovalente Beiträge der An-B-Wechselwirkung zur An-dbb-Bindung [\emptyset DIs = 0.050 (**2a**), 0.055 (**3a**)] sind hingegen eher schwach ausgeprägt, jedoch nicht vollständig vernachlässigbar, wie aus der Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) hervorgeht („Th-B bonding attractors“; Abbildung 3a). Das Übergewicht des elektrostatischen

(a) ELF-Analyse von **2a**:



(b) MOs von **2a**:

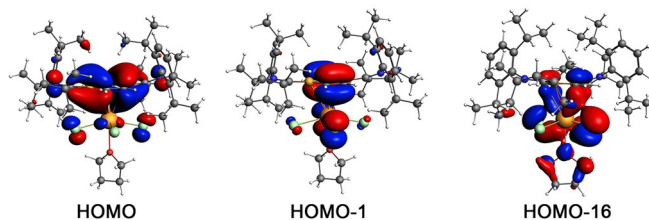


Abbildung 3. a) Ausschnitt aus der ELF-Analyse von **2a**. Grau-weiße Regionen repräsentieren Bereiche in der Nähe von ELF-Maxima („bonding attractors“). b) Molekülorbitale von **2a** relevant für die Beschreibung der Actinoid-Heteroarene-Bindung: HOMO, HOMO-1, und HOMO-16.

Bindungsanteils wird auch durch einen deutlichen Abfall der partiellen Ringladungen des dbb-Liganden von -0.576 (**1**) zu -0.289 (**2a**) bzw. -0.260 (**3a**) angezeigt, was eine starke Ligand-zu-Metall-Hinbindung vermuten lässt.

Durch Analyse der Molekülorbitale (MOs) von **2a** und **3a** konnten die kovalenten Beiträge zur An-dbb-Wechselwirkung identifiziert werden. Für **2a** lassen sich hierbei nur drei relevante MOs (HOMO, HOMO-1, HOMO-16; Abbildungen 3b, S26) lokalisieren, welche alle in direktem Zusammenhang mit der Ligand-zu-Metall- π -Hinbindung stehen und somit deren Bedeutung weiter unterstreichen. Folglich ist die Beteiligung der d/f-Orbitale des Thoriums an diesen MOs eher gering [HOMO: 4% Th(d), HOMO-1: 3% Th(f), HOMO-16: 11% Th(d)] und deren Gestalt erinnert stark an die Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 des freien dbb **1**.^[25] Während das HOMO von **2a** die π -Donor-Wechselwirkung des delokalisierten aromatischen π -Systems von **1** (HOMO) mit den unbesetzten 6d-Orbitalen des Thoriumzentrums widerspiegelt, veranschaulichen HOMO-1 und HOMO-16 die Ligand-zu-Metall- π -Hinbindung zwischen C=C-zentrierten Ligand- π -Orbitalen (HOMO-1) und den leeren 5f- und 6d-Orbitalen des Thoriums. Wir möchten an dieser Stelle hervorheben, dass unsere Rechnungen keinerlei Hinweise (MOs) auf eine Metall-zu-Ligand- π/δ -Rückbindung lieferten. Ähnliche Wechselwirkungen zeigt der Urankomplex **3a** (Abbildung S27), wobei dessen zwei ungepaarte f-Elektronen prinzipiell für eine Metall-zu-Ligand-Rückbindung zur Verfügung stehen würden. Wie aus den Berechnungen zur Spindichteverteilung in **3a** hervorgeht, sind diese jedoch zum Großteil direkt am U^{IV}-Zentrum lokalisiert und es wird nur eine geringe zusätzliche, negative Spindichte an den Chloratomen aufgefunden (Abbildung 4). Folglich sind Metall-zu-Ligand-Rückbindungsanteile von Natur aus eher schwach ausgeprägt.

Als nächstes haben wir versucht, die Stärke der An-Heteroaren-Wechselwirkung durch „energy decomposition analysis“ (EDA) zu quantifizieren.^[28] Demzufolge ist die Bindungsenergie ΔE_{int} des Diborabenzolliganden in **2a** ($-276.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) und **3a** ($-283.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) etwa dreimal so hoch wie die des Benzolliganden in den hypothetischen Analoga $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{thf})\text{AnCl}_4]$ [$-94.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Th); $-105.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (U)] bzw. die des thf-Liganden von **2a/3a** in

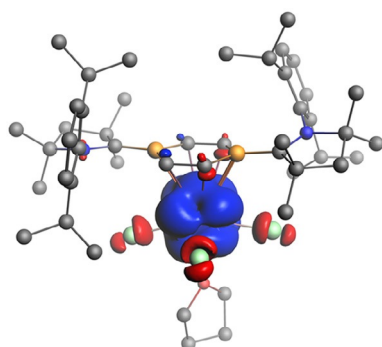


Abbildung 4. Spindichteverteilung von **3a** im Triplett-Grundzustand (Isofläche ± 0.001 a.u.; eine blaue Oberfläche zeigt positive, eine rote Oberfläche negative Spindichte an). Zur besseren Übersicht sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

trans-Position zum dbb-Liganden [$-85.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**2a**); $-87.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**3a**)], und immer noch deutlich höher als die des Benzol- bzw. Hexamethylbenzolliganden in den literaturbekannten Beispielen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{U}(\text{AlCl}_4)_3]$ ($-176.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{U}(\text{BH}_4)_3]$ ($-199.4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Im Gegensatz dazu ist in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{thf})\text{AnCl}_4]$ der thf-Ligand [$\Delta E_{\text{int}} = -129.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Th), $-159.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (U)] stärker an das Actinoidzentrum gebunden als der Arenligand, weshalb derartige Moleküle aller Voraussicht nach experimentell nicht zugänglich sein werden. Somit sind die π -Donorfähigkeiten von Diborabenzol denen von thf, Benzol, und dessen methylierten Analoga (Mesitylen, C_6Me_6) signifikant überlegen, was ohne Weiteres die hohe Stabilität von **2a** und **3a** in aromatischen und sogar koordinierenden Lösungsmitteln erklärt.

Die Molekülstrukturen von **2a/b** und **3a/b** konnten im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalysen untersucht werden (Abbildungen 5a/b, S18, S22). Alle vier Moleküle zeigen pseudo-oktaedrische Geometrien mit je vier Chloridliganden in der äquatorialen Ebene sowie je einem Molekül Lewis-Base L (thf, MeCN) und Diborabenzol **1** *trans*-ständig in der axialen Ebene. Überraschenderweise führt die π -Komplexierung des dbb-Heteroaromaten in allen Fällen zu einer kleinen Abweichung von deren idealer planarer Anordnung; die beiden Boratome sind leicht aus der Ringebene ($6.1\text{--}8.8^\circ$) gedreht und weisen von den Actinoidzentren weg. Somit scheint der Diborabenzolligand in

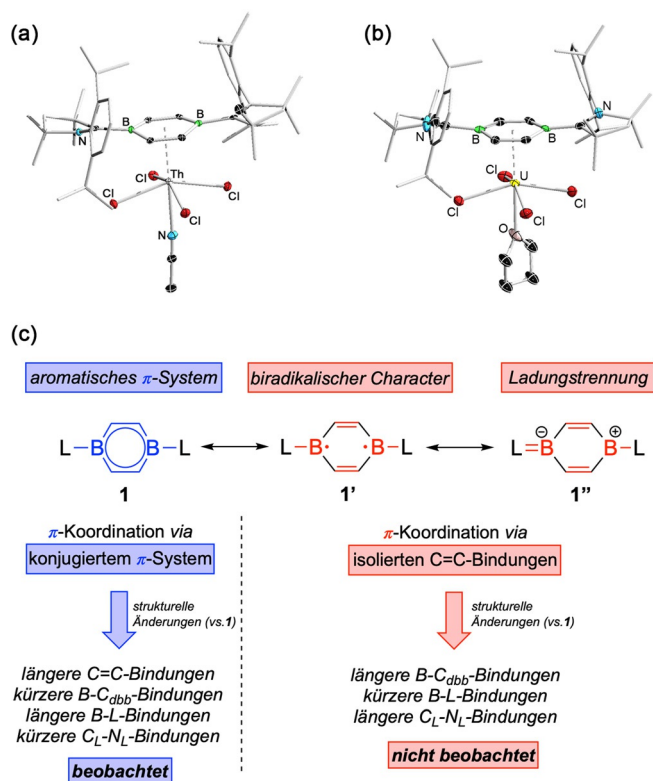


Abbildung 5. a, b) Molekülstrukturen von **2b** und **3a** im Festkörper. Wasserstoffatome und einige der Ellipsoide des cAAC-Liganden sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt. c) Mögliche Resonanzstrukturen (konjugiertes **1**, biradikalisches **1'**, ladungsgetrenntes **1''**) und resultierende π -Koordinationsmodi von dbb **1**.

2a/b und **3a/b** auf den ersten Blick eher über einen η^4 -Koordinationsmodus mit engen An-C_{dbb}-Kontakten gebunden zu sein. Theoretische Hinweise auf schwache An-B-Wechselwirkungen deuten jedoch darauf hin, dass die Bindungssituation nicht ganz so trivial ist und Beiträge einer typischen η^6 -Koordinations bei der Bindungsanalyse auch berücksichtigt werden müssen. Folglich liegt die reale Bindungssituation vermutlich innerhalb eines breiten η^4 - η^6 -Kontinuums, jedoch auf der Seite einer η^4 -Koordinations.

Ungeachtet der wahren Haptizität zeigen die theoretischen und experimentellen Befunde eindeutig, dass die Koordination des Diborabenzolliganden an die Actinoidzentren in **2a/b** und **3a/b** über dessen vollständiges konjugiertes π -System erfolgt und nicht über die Interaktion der Metallzentren mit den zwei isolierten C=C-Doppelbindungen des Heteroaromaten, wie die gewichtigen Beiträge einer η^4 -Koordinations vermuten lassen könnten. So unterstreichen unsere Berechnungen klar die enorme Bedeutung der Ligand-artigen MOs für die An-dbb-Bindung, welche im Wesentlichen HOMO und HOMO-1 von freiem dbb **1** entsprechen. Diese Orbitale sind von π -Symmetrie und umspannen das komplette B₂C₄-Grundgerüst des Heteroaromaten (Resonanzstruktur **1**, Abbildung 5c). Hinzu kommt noch, dass sich die Art der π -Wechselwirkung in den Molekülen **2a/b** und **3a/b** direkt auf die beobachteten spektroskopischen und strukturellen Parameter auswirken würde. Die Wechselwirkung der Actinoide mit zwei isolierten C=C-Doppelbindungen bedingt hierbei zwangsläufig die energetisch ungünstige Unterbrechung der aromatischen π -Konjugation innerhalb des Diborabenzolliganden unter Ausbildung der biradikalischen oder ladungsgetretenen Resonanzstrukturen **1'** bzw. **1''** (Abbildung 5c). Eine signifikante Beteiligung derartiger Resonanzstrukturen in **2a/b** und **3a/b** kann unserer Ansicht nach jedoch ausgeschlossen werden. Während das Fehlen jeglicher EPR-Aktivität gegen einen biradikalischen Charakter (**1'**) spricht, ist eine Ladungstrennung (**1''**) auf Grundlage der Festkörperstrukturdaten als eher unwahrscheinlich einzustufen. So ist die π -Koordinations via Resonanzstrukturen **1'** und **1''** höchstwahrscheinlich mit einer deutlichen Verlängerung der endocyclischen B-C_{dbb}-Bindungen des Diborabenzolliganden verbunden, unter gleichzeitiger Verkürzung bzw. Verlängerung der exocyclischen B-C_{CAAC}- und C_{CAAC}-N_{CAAC}-Bindungen. In **2a/b** und **3a/b** wird jedoch ein genau gegensätzlicher Trend beobachtet, d. h. die B-C_{dbb}- (1.507(7)–1.526(3) Å) und C_{CAAC}-N_{CAAC}-Abstände (1.313(6)–1.322(5) Å) sind kleiner als in **1**, während die C_{dbb}=C_{dbb}- (1.395(4)–1.403(6) Å) und B-C_{CAAC}-Abstände (1.584(6)–1.597(5) Å) größer sind (vgl. **1**: B-C_{dbb} 1.522(3)–1.540(3) Å; C_{dbb}=C_{dbb} 1.372(3), 1.378(3) Å; B-C_{CAAC} 1.554(3), 1.563(3) Å; C_{CAAC}-N_{CAAC} 1.335(3), 1.346(3) Å).^[25] Somit decken sich die Röntgenstrukturdaten mit unserem theoretischen Befund, dass die An-dbb- π -Wechselwirkung das gesamte aromatische B₂C₄-Grundgerüst umfasst.

IR-spektroskopische Studien an **1**, **2a/b** und **3a/b** im Festkörper kommen zu dem gleichen Schluss (Abbildungen S12–S17). So bedingt die π -Komplexierung von **1** eine Verschiebung der IR-Schwingungsbanden der endocyclischen C=C-Doppelbindungen zu niedrigeren Energien, d. h. von 1412–1472 cm⁻¹ in **1** hin zu 1365–1423 cm⁻¹ in **2a/b** und **3a/b**.

Gleichzeitig erscheinen die intensiven IR-Absorptionen der C_{CAAC}-N_{CAAC}-Bindungen bei höheren Wellenzahlen (vgl. **1**: 1423 cm⁻¹; **2a/b**, **3a/b**: 1454–1458 cm⁻¹), was im Einklang mit einer Stärkung der C_{CAAC}-N_{CAAC}-Bindungen in den π -Komplexen **2a/b** und **3a/b** ist (die Zuordnung der IR-Banden wird durch theoretische Frequenzrechnungen gestützt).

Die An-C-Abstände sind relativ kurz und liegen in einem engen Bereich von 2.831(2) bis 2.948(4) Å (**2a**: Th-dbb_{cent} 2.586 Å; **2b**: Th-dbb_{cent} 2.556 Å; **3a**: U-dbb_{cent} 2.585 Å; **3b**: U-dbb_{cent} 2.490 Å), wodurch die Stärke der Actinoid-Heteroaren-Wechselwirkungen in **2a/b** und **3a/b** weiter verdeutlicht wird. Eine CSD-Suche nach verwandten Thoriumkomplexen mit neutralen π -Arenliganden ergab hierbei ausschließlich längere Th-C_{cent}-Abstände (2.706–2.950 Å) als in **2a/b**.^[7g,h,l,m] Im Gegensatz dazu ähneln die U-C-Abstände in **3a/b** stark denen in [(η^6 -C₆Me₆)UX₃] (X = BH₄, AlCl₄; Ø U-C 2.92 Å),^[7a,d] und [(η^6 -C₆Me₆)₂U₂Cl₇][AlCl₄] (Ø U-C 2.92 Å).^[7b] Große An-B-Abstände (**2a**: 3.049(3) Å; **2b**: 3.036(4) Å; **3a**: 3.048(5) Å; **3b**: 2.979(3) Å) lassen eine eher schwache An-B-Wechselwirkung vermuten, was sich mit den Ergebnissen unserer quantenchemischen Studien deckt. Insgesamt ergeben die experimentellen und theoretischen Daten somit folgendes Bild: die η^4 -artige Koordination eines neutralen Diborabenzolliganden an Th^{IV}- bzw. U^{IV}-Zentren über starke π -Wechselwirkungen unter Beteiligung des gesamten aromatischen π -Systems, wobei die Interaktion im Wesentlichen elektrostatischer Natur ist, jedoch mit signifikanten kovalenten Bindungsanteilen (Ligand-zu-Metall- π -Hinbindung; kaum Metall-zu-Ligand- π/δ -Rückbindung).

Zum Schluss haben wir noch versucht, die „weiche“ Lewis-Base PMe₃ in Komplexe des Typs [(dbb)(L)AnCl₄] mit „harten“ Actinoidionen zu integrieren. Die Umsetzung von ThCl₄(dme)₂ und UCl₄ mit 1.1 Äquivalenten PMe₃ in Benzol unter Rückfluss führte in beiden Fällen zur Bildung PMe₃-substituierter Spezies [(dbb)(PMe₃)AnCl₄] in Lösung. Aufgrund der hohen Labilität der An-PMe₃-Bindung gelang jedoch nur die Isolierung von [(dbb)(PMe₃)ThCl₄] (**2c**) als roter, kristalliner Feststoff in geringen Ausbeuten von 11 % (Schema 1), während dessen Urananalogon lediglich spektroskopisch beobachtet werden konnte.

Komplex **2c** weist mit Abstand die geringste Stabilität in der Reihe der Halbsandwichkomplexe [(dbb)(L)AnCl₄] auf; **2c** reagiert umgehend mit polaren/koordinierenden Lösungsmitteln und zersetzt sich im Hochvakuum, wodurch dessen Identität zweifelsfrei durch NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 6). In Lösung wird diamagnetisches Verhalten beobachtet und **2c** zeigt eine ¹¹B-NMR-Resonanz im erwarteten Bereich bei $\delta_B = 27.7$ für den π -gebundenen Diborabenzolliganden (vgl. **2a**: $\delta_B = 27.5$; **2b**: $\delta_B = 27.8$). Die Th^{IV}-PMe₃-Wechselwirkung wird in Lösung durch ein ³¹P-NMR-Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = -30.6$ bzw. im Festkörper durch einen Th-P-Abstand von 3.053(1) Å charakterisiert. Andere Strukturparameter sind vergleichbar mit denen von **2a** und **2b**. Wir waren einigermaßen überrascht, dass solche einfachen dativen Th-P-Bindungen immer noch relativ selten sind; lediglich eine Veröffentlichung beschreibt stabile, dative Th-P-Wechselwirkungen mit nicht-chelatisierenden, tertiären

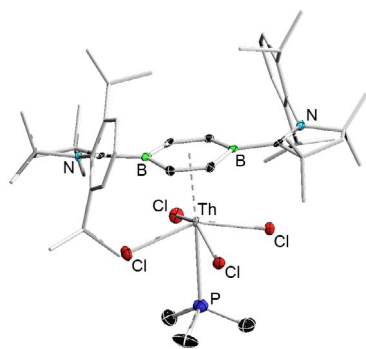


Abbildung 6. Molekülstruktur von **2c** im Festkörper. Wasserstoffatome und einige der Ellipsoide des cAAC-Liganden sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Phosphanliganden in $[(\text{BH}_4)_4\text{Th}(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).^[29] Hierzu kommen noch einige wenige Komplexe mit zweizähligem 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) als Liganden, die für Vergleichszwecke geeignet scheinen.^[30] Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen überstreichen hier einen Bereich von $\delta_{\text{P}} = -33.3$ bis -4.5 (vgl. $[(\text{BH}_4)_4\text{Th}(\text{PMe}_3)_2]$: $\delta_{\text{P}} = -22.2$) und die berichteten Th-P-Bindungslängen liegen zwischen $3.096(3)$ Å in $[(\text{BH}_4)_4\text{Th}(\text{PEt}_3)_2]$ und $3.237(2)$ Å in $[\text{Cp}_2(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{Th}(\text{dmpe})_2]$. Nichtsdestotrotz ist die Th-P-Wechselwirkung in **2c** als eher schwach zu bezeichnen, da der PMe_3 -Ligand in Gegenwart „harter“ Lewis-Basen stark zur Dissoziation neigt. So wird der „weiche“ PMe_3 -Ligand in Lösungen von **2c** in thf oder MeCN quantitativ und umgehend unter Bildung der entsprechenden Komplexe **2a** bzw. **2b** ausgetauscht, wodurch Thoriums bevorzugte Koordination „harter“ Donorliganden hervorgehoben wird.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass wir die ersten Actinoidmoleküle mit aromatischen Borheterocyclen als Sandwich-artige π -Liganden, $[(\text{dbb})(\text{L})\text{AnCl}_4]$, realisieren konnten. Die Halbsandwichkomplexe **2a–c** und **3a/b** haben sich in Gegenwart koordinierender Lösungsmittel hierbei überwiegend als ungewöhnlich stabil erwiesen, ein Verhalten, das sich deutlich von der meist labilen π -Koordination der Benzolliganden verwandter Spezies unterscheidet. So findet der Ligandaustausch bevorzugt an der Koordinationstelle der Lewis-Base in *trans*-Position zum dbb-Liganden statt, ohne die Actinoid-Heteroaren-Bindung zu beeinflussen. Durch Kombination experimenteller und theoretischer Methoden konnte die neutrale Natur des Diborabenzolliganden und dessen π -artige Koordination an die Th^{IV} - und U^{IV} -Metallzentren eindeutig belegt werden. Die Stärke der Actinoid-Heteroaren-Bindung ist hierbei eng mit der einzigartigen π -Donorstärke des aromatischen dbb-Heterocyclen verbunden, wodurch (i) starke elektrostatische Wechselwirkungen mit den elektronenarmen Actinoidzentren und (ii) ausgeprägte kovalente Orbitalwechselwirkungen (Ligand-zu-Metall- π -Hinbindung; kaum Metall-zu-Ligand- π/δ -Rückbindung) ermöglicht werden.

Danksagung

Dieses Projekt wurde durch den Europäischen Forschungsrat (European Research Council, ERC) im Rahmen des „European Union Horizon 2020 Research and Innovation“-Programms (No. 669054) gefördert. P.H. dankt der Slovak Grant Agencies VEGA (Nos. 1/0507/17 und 1/0712/18) und APVV (No. APVV-17-0324) sowie dem ERC (Skłodowska-Curie Grant, No. 752285) für finanzielle Unterstützung. M.M. und K.L.M.H. danken der University of Ottawa, der Canadian Foundation for Innovation (CFI) und dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). M.K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Förderung im Rahmen der Deutschen Exzellenzinitiative – EXC 2008/1 (UniSysCat) –390540038.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Actinoide · Bindungsverhältnisse · Bor · Heterocyclen · π -Komplexe

- [1] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632; c) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
- [2] a) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **1955**, *10*, 665; b) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 146; c) D. Seyferth, *Organometallics* **2002**, *21*, 1520; d) D. Seyferth, *Organometallics* **2002**, *21*, 2800.
- [3] a) A. Streitwieser, Jr., U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364; b) D. Seyferth, *Organometallics* **2004**, *23*, 3562.
- [4] a) L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 246; b) E. O. Fischer, A. Treiber, *Z. Naturforsch. B* **1962**, *17*, 275.
- [5] Ausgewählte Lehrbücher und Übersichtsartikel: a) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., Teubner, **2003**; b) S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 1st ed., Wiley, Hoboken, **2006**; c) *Organometallic and Coordination Chemistry of the Actinides* (Hrsg.: T. E. Albrecht-Schmitt), Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**; d) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *284*, 124; e) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *318*, 29; f) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 346; g) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *338*, 27; h) P. L. Arnold, M. S. Dutkiewicz, O. Walter, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11460; i) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *370*, 129; j) O. Walter, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2927.
- [6] Ausgewählte Quellen und Übersichtsartikel für: C_4 a) D. Patel, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2323; b) J. T. Boronski, L. R. Doyle, J. A. Seed, A. J. Wooles, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 295–299; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 301–305; C_5 c) B. E. Bursten, R. J. Strittmatter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1069; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1085; d) W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119; e) M. Ephritikhine, *Organometallics* **2013**, *32*, 2464; C_6 f) P. L. Diaconescu, P. L. Arnold, T. A. Baker, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6108; g) S. T. Liddle, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 211; h) D. P. Mills, F. Moro, J. McMaster, J. van Slageren, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 454; i) A. J. Wooles, A. J.

- Mills, F. Tuna, E. J. L. McInnes, G. T. W. Law, A. J. Fuller, F. Kremer, M. Ridgway, W. Lewis, L. Gagliardi, B. Vlaisavljevich, S. T. Liddle, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2097; **C₇**) T. Arluguie, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **1994**, 847; **k**) T. Arluguie, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **1995**, 183; **C₈** **l**) A. Zalkin, D. H. Templeton, W. D. Luke, A. Streitwieser, Jr., *Organometallics* **1982**, *1*, 618; **m**) A. Herve, P. Thuery, M. Ephritikhine, J.-C. Berthet, *Organometallics* **2014**, *33*, 2088; **n**) C. Apostolidis, O. Waltr, J. Vogt, P. Liebig, L. Maron, F. T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5066; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5148; und Lit. [3] und [5].
- [7] Ausgewählte Quellen: a) M. Cesari, U. Pedretti, A. Zazzetta, G. Lugli, W. Marconi, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 439; b) F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Organometallics* **1985**, *4*, 942; c) F. A. Cotton, W. Schwotzer, C. Q. Simpson II, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 637; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 652; d) D. Baudry, E. Bulot, P. Charpin, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 155; e) A. V. Garbar, M. R. Leonov, L. N. Zakharov, Yu. T. Struchkov, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 451; f) W. J. Evans, G. W. Nyce, K. J. Forreстал, J. W. Ziller, *Organometallics* **2002**, *21*, 1050; g) C. A. Cruz, D. J. H. Emslie, L. E. Harrington, J. F. Britten, *Organometallics* **2008**, *27*, 15; h) C. A. Cruz, D. J. H. Emslie, C. M. Robertson, L. E. Harrington, H. A. Jenkins, J. F. Britten, *Organometallics* **2009**, *28*, 1891; i) S. C. Bart, F. W. Heinemann, C. Anthon, C. Hauser, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9419; j) S. M. Franke, B. L. Tran, F. W. Heinemann, W. Hieringer, D. J. Mindiola, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10552; k) 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; l) P. L. Arnold, J. H. Farnaby, R. C. White, N. Kaltsoyannis, M. G. Gardiner, J. B. Love, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 756; m) J. McKinven, G. S. Nichol, P. L. Arnold, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 17416; n) B. S. Billow, B. N. Livesay, C. C. Mokhtarzadeh, J. McCracken, M. P. Shores, J. M. Boncella, A. L. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17369.
- [8] a) P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7660; b) I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 814; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 838; c) P. L. Arnold, S. M. Mansell, L. Maron, D. McKay, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 668.
- [9] Ausgewählte Beispiele: a) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7899; b) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9352; c) F. Mark Chadwick, D. M. O'Hare, *Organometallics* **2014**, *33*, 3768; d) F. G. N. Cloke, J. C. Green, A. F. R. Kilpatrick, D. O'Hare, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 238.
- [10] Ausgewählte Quellen für: **BNC₂** a) H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jiménez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10177; b) X. Schäfer, N. A. Beattie, K. Geetharani, J. Schäfer, W. C. Ewing, M. Krahfuß, C. Hörl, R. D. Dewhurst, S. A. Macgregor, C. Lambert, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8121; **B₂N₂** c) K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2994; d) G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 2418; **BC₄** e) G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253; f) G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 311; g) G. E. Herberich, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 81; h) G. E. Herberich, U. Büschges, B. Hessner, N. Klaff, D. P. J. Köffer, K. Peters, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 53; **BNC₃** i) S. Amirkhalili, U. Hohner, G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 68; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 80; j) S. Amirkhalili, R. Boese, U. Hohner, D. Kampmann, G. Schmid, P. Rademacher, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 732; **BC₅** k) G. E. Herberich, W. Pahlmann, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, C51; l) G. E. Herberich, W. Klein, T. P. Spaniol, *Organometallics* **1993**, *12*, 2660; m) G. E. Herberich, U. Englert, B. Ganter, C. Lamertz, *Organometallics* **1996**, *15*, 5236; n) S. Qiao, A. Hoic, G. S. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6329; **B₂C₄** o) G. E. Herberich, B. Hessner, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 472; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 471; p) G. E. Herberich, B. Hessner, M. Hostalek, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 473; q) G. E. Herberich, B. Hessner, N. Klaff, H. Ohst, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 161; r) K.-F. Wörner, J.-K. Uhm, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1239; s) J. Böhnke, H. Braunschweig, J. O. C. Jiménez-Halla, I. Krummenacher, T. E. Stennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 848; **BNC₄** t) J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe III, *Organometallics* **2006**, *25*, 197; u) A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Nixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 991; v) S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20152; w) G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, D. K. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4353; **BC₆** x) U. Kölle, W. D. H. Beiersdorf, G. E. Herberich, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 7; y) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, Y. Nakadaira, J. M. Pace, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1255; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1267; z) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1065; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1112.
- [11] Ausgewählte Quellen für: **AIC₅** a) T. Nakamura, K. Suzuki, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17763; **GaC₅** b) A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, J. W. Kampf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1357; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1479; **SiC₅** c) A. Shinohara, N. Takeda, T. Sasamori, T. Matsumoto, N. Tokitoh, *Organometallics* **2005**, *24*, 6141; **GeC₅** d) N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 115; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 119; **SnC₅** e) Y. Mizuhata, S. Fukimori, N. Noda, S. Kanesato, N. Tokitoh, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14436; **NC₅** f) H.-G. Biedermann, K. Öfele, N. Schuhbauer, J. Tajelbaum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 639; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 634; g) C. Elschenbroich, J. Koch, J. Kroker, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum, G. Stork, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1983; h) C. J. Breheny, S. M. Draper, F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, C. Long, M. T. Pryce, G. Russell, *Organometallics* **1996**, *15*, 3679; **P/As/SbC₅** i) A. J. Ashe III, J. C. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8100; **PC₅** j) H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1148; k) C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, K. Bieler, W. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 547; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 601; **AsC₅** l) C. Elschenbroich, J. Kroker, M. Nowotny, A. Behrendt, B. Metz, K. Harms, *Organometallics* **1999**, *18*, 1495.
- [12] X. Fang, X. Li, Z. Hou, J. Assoud, R. Zhao, *Organometallics* **2009**, *28*, 517.
- [13] Ausgewählte Beispiele: a) Y. Yuan, Y. Chen, G. Li, W. Xia, *Organometallics* **2010**, *29*, 3722; b) X. Wang, X. Leng, Y. Chen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5771; c) Y.-S. Meng, C.-H. Wang, Y.-Q. Zhang, X.-B. Leng, B.-W. Wang, Y.-F. Chen, S. Gao, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 828; d) P. Cui, Y. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 2.
- [14] D. Barisic, D. Schneider, C. Maichle-Mössmer, R. Anwänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1515; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1528.
- [15] Ausgewählte Beispiele: a) T. J. Marks, J. R. Kolb, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C35; b) W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3340; c) A. Arunachalampillai, P. Crewdson, I. Korobkov, S. Gambarotta, *Organometallics* **2006**, *25*, 3856; d) M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2008**, 2019; e) I. Korobkov, B. Vidjayacoumar, S. I. Gorelsky, P. Billone, S. Gambarotta, *Organometallics* **2010**, *29*, 692; f) P. L. Arnold, J. H. Farnaby, M. G. Gardiner, J. B. Love, *Organome-*

- tallics* **2015**, *34*, 2114; g) R. J. Rami, N. Fridman, M. S. Eisen, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2998; h) M. Suvova, K. T. P. O'Brien, J. H. Farnaby, J. B. Love, N. Kaltsoyannis, P. L. Arnold, *Organometallics* **2017**, *36*, 4669.
- [16] Ausgewählte Beispiele: a) G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127; b) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2004**, 1239; c) C. C. Quitmann, V. Bezugly, F. R. Wagner, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1173.
- [17] Ausgewählte Beispiele: a) D. Baudry, M. Ephritikhine, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1485; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1501; b) P. Gradoz, D. Baudry, M. Ephritikhine, F. Nief, F. Mathey, *Dalton Trans.* **1992**, 3047; c) P. Gradoz, D. Baudry, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 107; d) F. Nief, L. Ricard, *Organometallics* **2001**, *20*, 3884; e) F. Nief, D. Turcitu, L. Ricard, *Chem. Commun.* **2002**, 1646; f) S. Labouille, F. Nief, X.-F. Le Goff, L. Maron, D. R. Kindra, H. L. Houghton, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2012**, *31*, 5196; g) R. J. Kahan, F. G. N. Cloke, S. M. Roe, F. Nief, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 7602.
- [18] G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, M. D. Francis, J. R. Hanks, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2287.
- [19] C. Pi, L. Wan, Y. Gu, W. Zheng, L. Weng, Z. Chen, L. Wu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9739.
- [20] C. Schoo, S. Bestgen, R. Köppe, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4770.
- [21] a) T. Li, J. Wiecko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9491; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9663; b) T. Li, M. T. Gamer, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2183; c) B. M. Gardner, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7068; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7174.
- [22] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **1997**, 481. Verwandte Lanthanoidspezies wurden unter Matrixbedingungen beobachtet: P. L. Arnold, M. A. Petrukhins, V. E. Bochenkov, T. I. Shabatina, V. V. Zagorskii, G. B. Sergeev, F. G. N. Cloke, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 49.
- [23] a) 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; b) N. H. Anderson, S. O. Odoh, U. J. Williams, A. J. Lewis, G. L. Wagner, J. Lezama Pacheco, S. A. Kozimor, L. Gagliardi, E. J. Schelter, S. C. Bart, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4690.
- [24] Ausgewählte Beispiele: a) G. Hong, F. Schautz, M. Dolg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1502; b) S. M. Hubig, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 831; c) N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 9; d) I. Infante, J. Raab, J. T. Lyon, B. Liang, L. Andrews, L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11996.
- [25] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11441.
- [26] J. Löliger, R. Scheffold, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 646.
- [27] Der „Delokalisierungsindex“ (DI) integriert die Elektronendichte in den bindenden Bereichen zwischen zwei definierten Atomen und eng mit der kovalenten Bindungsordnung, abzüglich der Bindungspolarität, verbunden (d. h., $DI=1$ für eine „pure“ kovalente Einfachbindung, und $DI=0$ für eine „pure“ ionische Bindung). Beispiele für die Verwendung von DIs zur Untersuchung der An-L-Bindungsvalenz: a) D. E. Smiles, G. Wu, P. Hrobárik, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 814; b) D. E. Smiles, G. Wu, P. Hrobárik, T. W. Hayton, *Organometallics* **2017**, *36*, 4519; c) K. C. Mullane, P. Hrobárik, T. Cheisson, B. C. Manor, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4152.
- [28] M. v. Hopffgarten, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 43.
- [29] A. C. Dunbar, J. E. Gozum, G. S. Girolami, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2804.
- [30] Ausgewählte Beispiele: a) P. G. Edwards, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7792; b) P. G. Edwards, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1984**, *3*, 293; c) A. Zalkin, J. G. Brennan, R. A. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 418; d) A. Zalkin, J. G. Brennan, R. A. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 421.

Manuskript erhalten: 27. März 2020

Akzeptierte Fassung online: 24. April 2020

Endgültige Fassung online: 25. Mai 2020