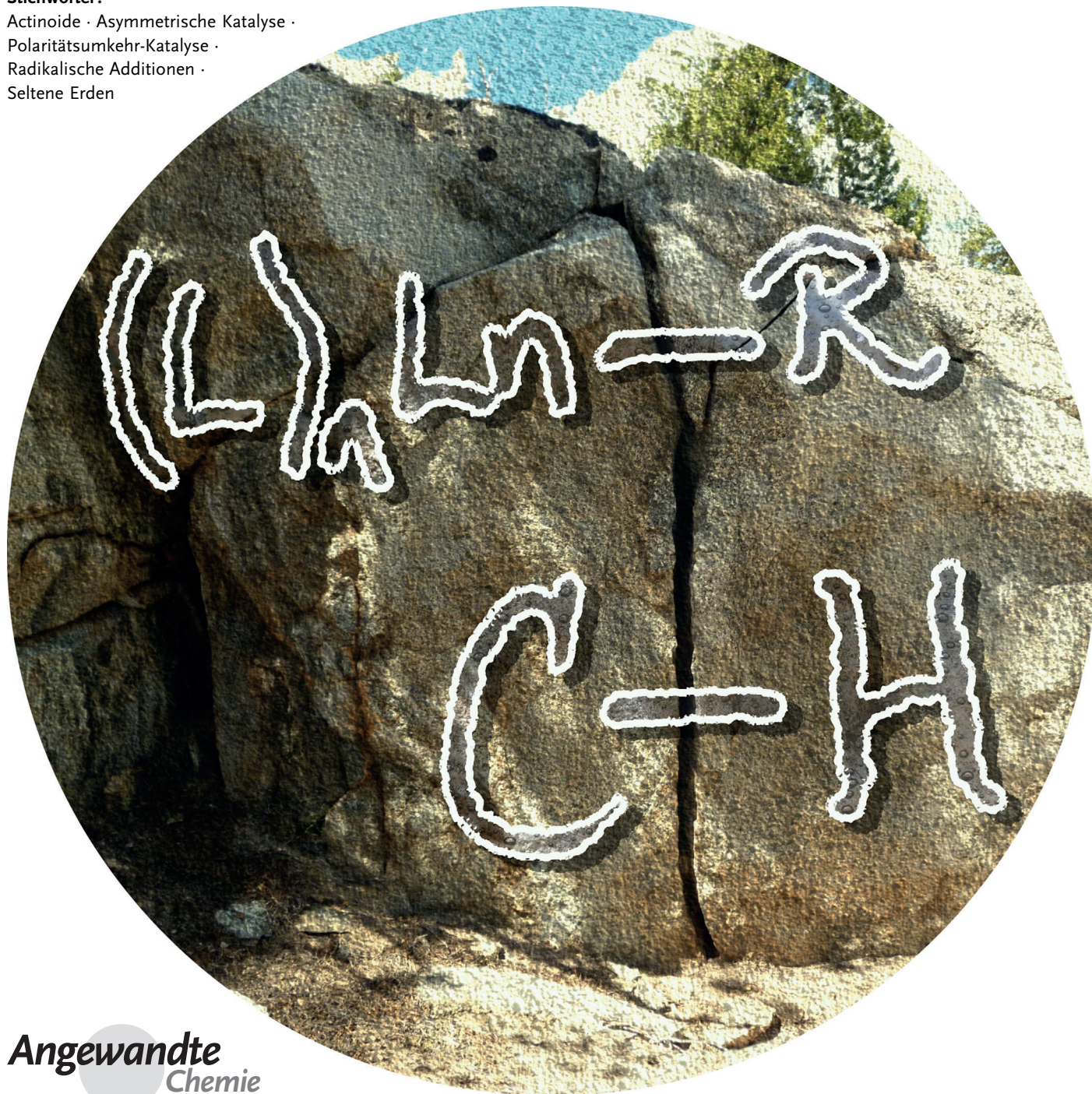


C-H-Aktivierung mit Komplexen der f-Block-Elemente

Polly L. Arnold,* Max W. McMullon, Julia Rieb und Fritz E. Kühn

Stichwörter:

Actinoide · Asymmetrische Katalyse ·
Polaritätsumkehr-Katalyse ·
Radikalische Additionen ·
Seltene Erden



Homogene Katalyse hängt zu erheblichen Teilen von der Synthese von Metallkomplexen ab, die in der Lage sind, (niedermolekulare) Substrate zu binden und zu wertvolleren Produkten umzusetzen. Einen ersten Vorgeschmack der katalytischen C-H-Aktivierung mit metallorganischen Lanthanoidkomplexen gab es vor etwa 25 Jahren, als es gelang, mit Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoid-Methylkomplexen $[(\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\text{CH}_3)]$ eine C-H-Bindung von Methan zu spalten. In der Zwischenzeit wurden zahlreiche Metallkomplexe aus dem ganzen Periodensystem gefunden, die selektiv C-H-Bindungen aktivieren können, aber die Herausforderung, einen geschlossenen Katalysezyklus zu etablieren, bleibt bestehen. Viele f-Block-Komplexe scheinen aber über großes Potenzial auf diesem wichtigen Gebiet zu verfügen.

1. Einleitung

Die selektive Oxidation inerte C-H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen ist eine große Herausforderung für die moderne Katalyse, sie birgt allerdings erhebliche Vorteile für die Produktion von Feinchemikalien und Medikamenten. Außerdem bietet sie die Möglichkeit, Kohlenwasserstoffe chemisch weiter zu verarbeiten, anstatt ausschließlich Energie durch ihre Verbrennung zu erzeugen.^[1]

Die wesentlichen Schritte zur direkten Überführung von Alkanen in wertvollere Produkte sind die energieaufwendige Spaltung und thermische Hydrierung.^[2] Der Verbrauch von Methan, dem Hauptbestandteil von Erdgas, als Brennstoff steigt rasch an. Eine direkte Umwandlung von Methan in Methanol wäre aber von viel größerem Wert für Umwelt und Wirtschaft.^[3] Die selektive C-H-Bindungsfunktionalisierung diverser Substrate ist auch zur Produktion von Feinchemikalien und Pharmaka wünschenswert.^[4] Kontrollierte, metallvermittelte C-H-Funktionalisierungsreaktionen sind aber aus mehreren Gründen schwierig:

1. aufgrund der Abwesenheit von freien Elektronenpaaren oder niedrig liegenden leeren Orbitalen der Kohlenwasserstoffe, mit denen ein Metall wechselwirken könnte.
2. weil Alkan-Wasserstoffatome wenig sauer sind.
3. weil die C-H-Bindung für fast alle Metalle thermodynamisch stabiler ist ($90\text{--}110\text{ kcal mol}^{-1}$) als die angestrebte C-M-Bindung.
4. weil die Reaktion mit einer C-H-Bindung eines hinzukommenden Substrates entropisch ungünstig ist im Vergleich zur Reaktion mit den nahen C-H-Bindungen, die in Liganden bereits vorhanden sind.
5. weil die C-H-Bindungen von Alkanen alle sehr ähnlich sind.
6. weil das erste Produkt einer C-H-Aktivierung oft reaktiver ist als das Alkan selbst, was eine selektive Reaktion verhindert.

Obwohl bisher noch kein brauchbares metallkatalysiertes C-H-Funktionalisierungssystem für Alkane entwickelt wurde, zeigen sich f-Block-Elemente als vielversprechend zur Erreichung dieses Ziels. Die Lanthanoide bilden eine Reihe von

Ln^{III} -Kationen, die groß und Lewis-sauer sind, und die Möglichkeit bieten, mehr als ein kleines Molekül zu koordinieren und zu aktivieren. Die frühen Actinoide, die ebenfalls groß und Lewis-sauer sind, sind bisher weniger gut verstanden. Die Verwendung geeigneter organischer Liganden, die Metallkationen im Reaktionsmedium (üblicherweise organische Lösungsmittel) löslich machen und den Zugang von Substratmolekülen kontrollieren (besonders in asymmetrischen Prozessen), ist für diese großen Kationen bedeutend komplizierter.

Es sei angemerkt, dass die ersten der nachfolgend beschriebenen Reaktivitätsstudien Bis(Cp^*)-Ligandensätze ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$, C_5Me_5^-) favorisieren, um die Komplexe und Intermediate kinetisch zu stabilisieren. Inzwischen werden aber zunehmend auch andere Liganden erfolgreich eingesetzt. Verbesserte Charakterisierungstechniken, allen voran paramagnetische NMR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, verringern die mit der Untersuchung von paramagnetischen Komplexen verbundenen Probleme.

Die grundlegenden Mechanismen zur Aktivierung von C-H-Bindungen durch homogene Metallkatalysatoren sind in Abbildung 1 gezeigt. Die Wege A–C sind gegenwärtig für Seltenerdmetall- und Actinoidkomplexe vorstellbar. Oxidative Addition (**D**) ist für Uranverbindungen in niedrigen

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	85
2. σ -Bindungsmetathese	87
3. Addition einer C-H-Bindung an eine M=E-Bindung	93
4. Wasserstoffabstraktion aus Kohlenwasserstoffen	97
5. Oxidative Addition und reduktive Eliminierung	99
6. Zusammenfassung und Ausblick	100

[*] Prof. Dr. P. L. Arnold, M. Chem. M. W. McMullon

EaStCHEM School of Chemistry
University of Edinburgh, The King's Buildings
Edinburgh, EH9 3FJ (Großbritannien)
E-Mail: Polly.Arnold@ed.ac.uk

M. Sc. J. Rieb, Prof. Dr. F. E. Kühn
Fakultät für Chemie, Zentralinstitut für Katalysatorforschung
Technische Universität München (Deutschland)

Prof. Dr. P. L. Arnold, M. Chem. M. W. McMullon, M. Sc. J. Rieb,
Prof. Dr. F. E. Kühn
Institute for Advanced Study, Technische Universität München
Lichtenbergstraße 2a, 85748 Garching (Deutschland)

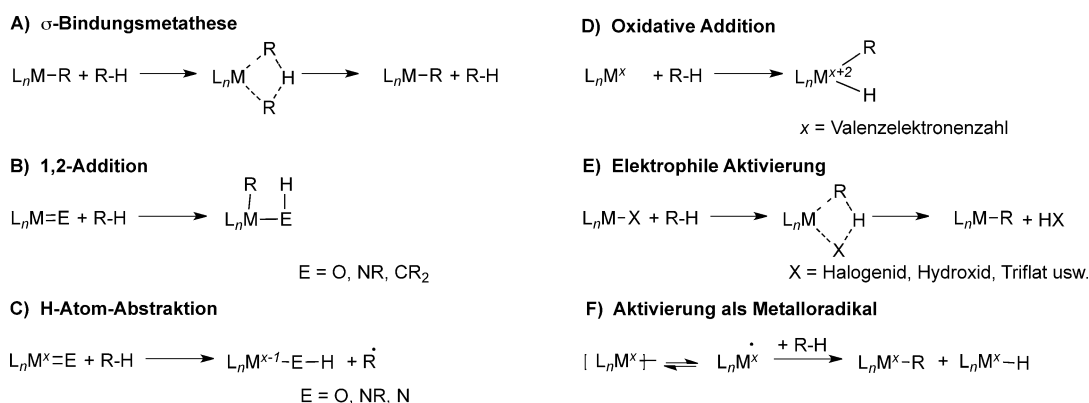


Abbildung 1. Die durch Koordination in Metallkomplexen zugängliche Arten der C-H-Aktivierung.

Oxidationsstufen (+III oder +IV) ebenfalls prinzipiell möglich, Beispiele wurden aber bisher nicht beschrieben.

Die im Zusammenhang von C-H-Aktivierung bei Kohlenwasserstoffen mit f-Block-Verbindungen am besten verstandene Reaktion ist die σ -Bindungsmetathese (**A** in Abbildung 1). Ein Vier-Zentren-Übergangszustand ohne Änderung der Metall-Oxidationsstufe tritt dabei auf. Es wurde vorgeschlagen, dass dieser Reaktionspfad energetisch günstiger sein könnte als die oxidative Addition, selbst wenn diese als Möglichkeit zur Verfügung stünde.^[5] Die meisten cyclometallierungsbasierten Ligandzersetzungsprozesse an f-Block-Metallzentren laufen über diesen Mechanismus.^[6]

Aktivierung über C-H-Addition an eine M=E-Bindung (**B**) ist für in situ erzeugte Imidokomplexe der 4. Gruppe nachgewiesen. Beispielsweise reagiert $[(tBu_3SiO)_2Ti(=NSiBu_3)]$ mit Methan unter Bildung des $[Ti(CH_3)-$

$(HNSiBu_3)]$ enthaltenden Komplexes, aus dem es ursprünglich erhalten wird.^[7] Dieses Verhalten ermutigte dazu, f-Block-Komplexe mit Metall-Element-Doppelbindungen entweder als endständige oder verbrückende Liganden oder als Teil eines Chelatliganden anzuvisieren.

Homolytischer C-H-Bindungsbruch mittels einer Metall-Oxo-Gruppe (**C**) tritt bei d-Block- $L_nM(O)$ -Komplexen auf, wenn H-Abspaltung durch die Oxogruppe über ein $L_nM(OH)^-$ -Intermediat und das $\cdot CH_3$ -Radikal ablaufen kann. Abhängig von der örtlichen Umgebung zerfallen die Intermediate dann üblicherweise in Metallhydroxide, -alkoxide oder L_nM -Produkte und Alkohol, wenn vollständiger Oxotransfer auftritt. Dieser Mechanismus steht auch Uran-Oxo-Gruppen offen.^[8]

Uran ist der einzige mögliche Kandidat für metallorganische C-H-Aktivierung durch oxidative Addition (**D**) an ein



Polly L. Arnold wurde 1972 in London (Großbritannien) geboren. Sie studierte an der Universität Oxford (Bachelor 1994) und promovierte 1997 an der Universität Sussex. Nach einem Postdoktorat mit Fulbright-Stipendium am MIT (USA), übernahm sie eine Position als Lecturer an der Universität Nottingham. Seit 2007 arbeitet sie an der Universität Edinburgh, wo sie gegenwärtig den Crum-Brown-Lehrstuhl für Chemie innehat. Ihre Forschungsinteressen sind die Aktivierung kleiner Moleküle und deren Anwendungen in der Katalyse sowie im Bereich von Struktur und Bindungen von Actinoiden.



Fritz E. Kühn studierte Chemie an der TUM und promovierte 1994. Nach einem Postdoktorat mit Humboldt-Stipendium an der Texas-A&M-Universität und seiner Habilitation in München wurde er 2000 Privatdozent an der TUM. Danach wurde er als „Principal Investigator“ an das Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) in Sacavén bei Lissabon (Portugal) berufen. Seit 2006 ist er Professor für Molekulare Katalyse an der TUM, und seit 2007 vertritt er den Lehrstuhl für Anorganische Chemie kommissarisch. Seine Forschungsgebiete sind Organometallchemie und Katalyse.



Max W. McMullon erwarb seinen Masterabschluss 2012 an der Universität Leeds mit einer Arbeit über Hafniumkomplexe für Antikrebswirkstoffe unter Anleitung von Dr. Patrick McGowan. Derzeit ist er Doktorand an der Universität Edinburgh unter Anleitung von Polly L. Arnold und Fritz E. Kühn. Seine Arbeit befasst sich mit der Anwendung von d-f-Heterodimetallsystemen für die C-H-Aktivierung.



Julia Rieb erwarb ihren Masterabschluss in Chemie 2013 an der Technischen Universität München (TUM), unterstützt durch ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes. Sie studierte und arbeitete zudem 2012 in den Labors von Susannah L. Schott an der Universität von Kalifornien in Santa Barbara als Fulbright-Stipendiatin. Seit 2013 ist sie Doktorandin unter Anleitung von Fritz E. Kühn und Polly L. Arnold. Ihre Doktorarbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Lanthanoid-NHC-Komplexen und deren Anwendung für C-H-Aktivierung.

einzelnes Metallzentrum. Komplexe von U^{III} und möglicherweise U^{IV} könnten in Zukunft weitere Ansatzmöglichkeiten bieten.

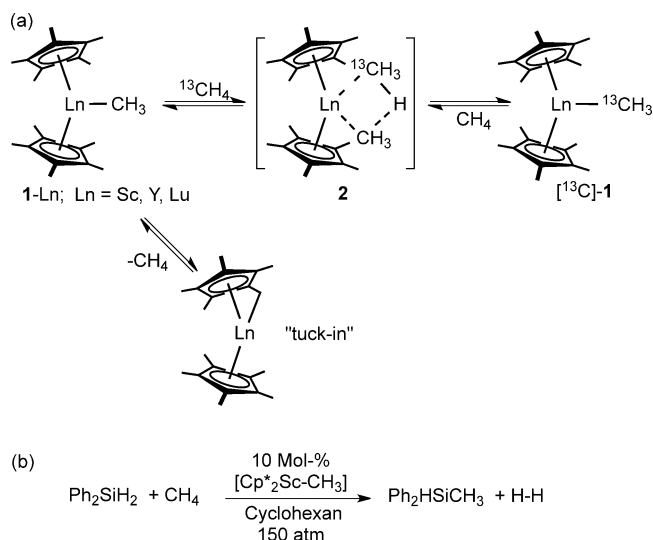
Die beiden letzten Reaktionen in Abbildung 1 (**E** und **F**) werden derzeit für diese elektropositiven Metalle nicht für möglich gehalten. Trotzdem werden einfache Ce^{IV} -Salze verbreitet zur Erzeugung kohlenstoffzentrierter Radikale für oxidative C-C-Kupplungen zwischen einer Reihe aktivierter Substrate wie β -Ketoestern und Diketonen genutzt.^[9]

Dieser Aufsatz beschreibt die ersten Schlüsselergebnisse bei der C-H-Aktivierung mit f-Block-Komplexen und fasst einige der neuesten Ergebnisse zusammen. Während die selektive Funktionalisierung von Methan ein grundlegendes Ziel auf diesem Gebiet darstellt, können wichtige Erkenntnisse durch die Untersuchung reaktiverer Substrate erhalten werden, z. B. Wasserstoff (H_2), Silanen, gespannte oder cyclische Kohlenwasserstoffen und Heteroatome enthaltende Molekülen, die entweder saure C-H-Bindungen oder benachbarte koordinierende Atome aufweisen.

2. σ -Bindungsmetathese

2.1. $[Cp^*]_2LnMe$ und verwandte Komplexe

Die Reaktion, bei der es mit $[(Cp^*)_2LnCH_3]$ ($M = Sc, Y, Lu$, d. h. kleineren Seltenerdmetallen) erstmals gelang Methan (CH_4) zu aktivieren, ist in Schema 1 dargestellt.^[10] Die Behandlung mit ^{13}C -markiertem $^{13}CH_4$ führte zu Methanaustausch über einen σ -Alkankomplex und den nicht



Schema 1. Methanaktivierung und Silylierungschemie.

beobachteten Vier-Zentren-Übergangszustand **2**. Diese Reaktivität unterscheidet sich merklich von der anderer metallorganischer Carbanionen wie etwa Grignard-Reagentien, deren Reaktivität streng vom pK_a -Wert dominiert wird. Die Ursache dafür ist in der Zugänglichkeit von metallbasierten f- und d-Orbitalen zu suchen und der Möglichkeit einer $4f^05d^1$ -Konfiguration dieser Metallionen.^[11] Die Reaktion von Ethan

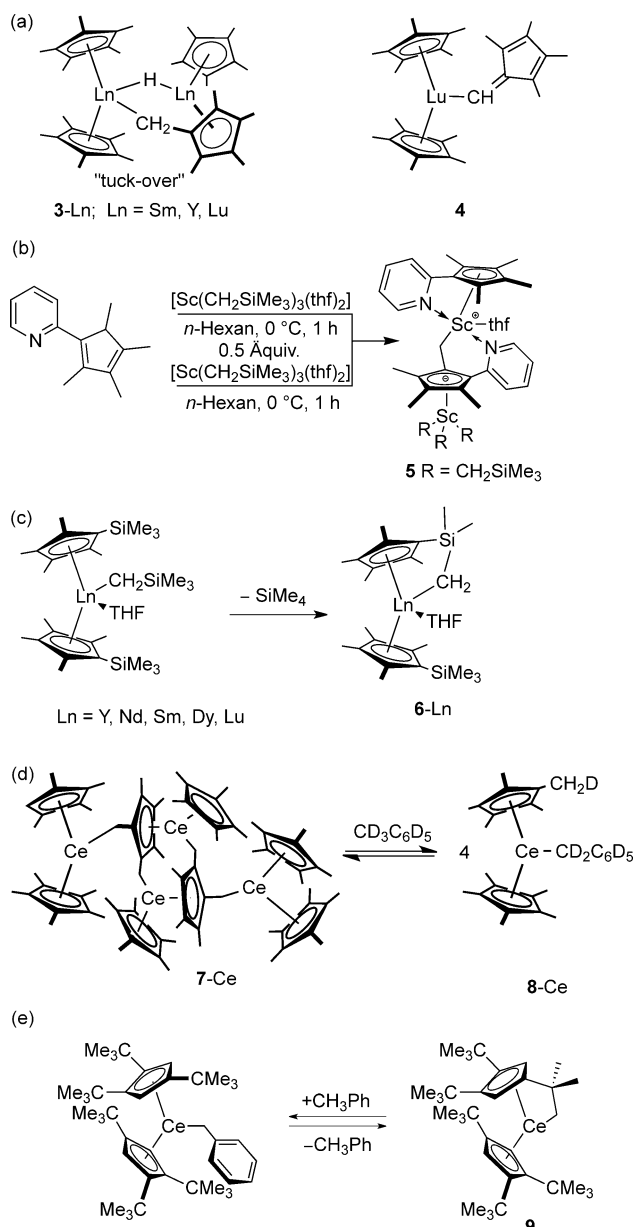
und Propan mit **1** wird zwar beobachtet, aber kein Produkt ist isolierbar, und Zersetzung über β -Wasserstoffeliminierung wird angenommen. Das Fehlen von Redoxaktivität der Metallzentren, die stark bindenden und sterisch abschirmenden Cp^* -Liganden und die starke M-C-Bindungen führen dazu, dass σ -Bindungsmetathese bei diesen Seltenerdmetallkomplexen gut möglich ist. Da σ -Bindungsmetathese eine wichtige Rolle bei gewissen Olefin-Polymerisationen spielt, ebenso bei Reaktionen von Wasserstoff und Silanen, wurden diese und verwandte Reaktionen intensiv studiert.^[12]

Ein Übergangszustand, bei dem $H^{\delta+}$ zwischen zwei Metall-koordinierten Methyl-Gruppen $[M^{\delta+}-CH_3^{\delta-}]$ übertragen wird, wurde von Bercaw und Mitarbeitern für die heterolytische Spaltung der C-H-Bindung durch ein elektrophiles Metallzentrum in umfangreichen Arbeiten über $[Cp^*_2ScR]$ -Komplexe ($R = H$, Kohlenwasserstoff)^[13] beschrieben. Gestützt durch DFT-Rechnungen^[14] erklären diese Arbeiten, warum die Methylgruppe im Vier-Zentren-vier-Elektronen-Zwischenzustand nicht die zentrale Position einnehmen kann und keine C-C-Bindungsbildung möglich sein sollte. Indem sie ebenfalls $[Cp^*_2Sc-CH_3]$ (**1-Sc**) nutzen, zeigten Tilley und Sadow, dass das Si-Atom eines Silans diese β -Position einnehmen kann, und wiesen eine katalytische Umwandlung von Methan zu Methylsilan (Schema 1b) bei 150 atm Methandruck nach. Sie erreichten dabei fünf Umsätze pro Woche. Die Bildung der stärkeren Si-C-Bindung ermöglicht diese Reaktion. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die C-H-Bindungsaktivierung.^[15] Die allgemein gebräuchliche Beschreibung des d^0-Sc^{III} -Zentrums als „elektrophil“ wurde unlängst von Periana et al. hinterfragt. Die Gruppe führte eine theoretische Studie der HOMO-zu-LUMO-Ladungsübertragungs-Stabilisierungsenergien zwischen dem Metall-Ligand-Fragment und der koordinierten C-H-Bindung im Übergangszustand des C-H-Bindungsbruchs durch. Eine nukleophile Orientierung der C-H-Aktivierung durch $[Cp^*_2ScCH_3]$ mit nukleophilem Angriff vom negativ polarisierten Kohlenstoffatom auf die stark polarisierte $Sc-CH_3$ -Bindung wird dabei vorgeschlagen.^[16]

Schema 1a zeigt auch die oft unerwünschte (aber meist reversible) C-H-Aktivierung des Liganden unter Bildung eines „Rückschlag“- („tuck-in“-) Metallacyclus. Trotz der wiederholten Erwähnung dieser Komplexe in mechanistischen Schemata mit f-Elementen war es erst vor kurzem möglich, ihre Existenz spektroskopisch und kristallographisch zu bestätigen. Evans berichtete die Kristallstruktur eines „Überschlag“- („tuck-over“-) Komplexes **3** und eines Vinylkomplexes **4** von Lu^{III} , der unerwartet durch C-H-Aktivierung von Tetramethylfulven (Schema 2a)^[17] entstand.

Inzwischen wurden zahlreiche f-Element-Cp-Komplexe, die dem „Tuck-in“- und „Tuck-over“-Prinzip entsprechen, hergestellt. Weitere interessante Beispiele sind in Schema 2 gezeigt: der zwitterionische „Tuck-over“-Komplex $[(\eta^5-\kappa-C_5Me_4-C_5H_4N)Sc(thf)\{\mu-\eta^5:\eta^1-\kappa-C_5Me_3(CH_2)-C_5H_4N\}Sc-(CH_2SiMe_3)_3]$ (**5**), der sich durch spontane C-H-Aktivierung eines pyridylfunktionalisierten Cp-Liganden bildet,^[18] und ein „Tuck-in“- $-[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4SiMe_2CH_2)Ln(C_5Me_4SiMe_3)(thf)]$ -Komplex (**6**; $Ln = Y, Nd, Sm, Dy, Lu$).^[19]

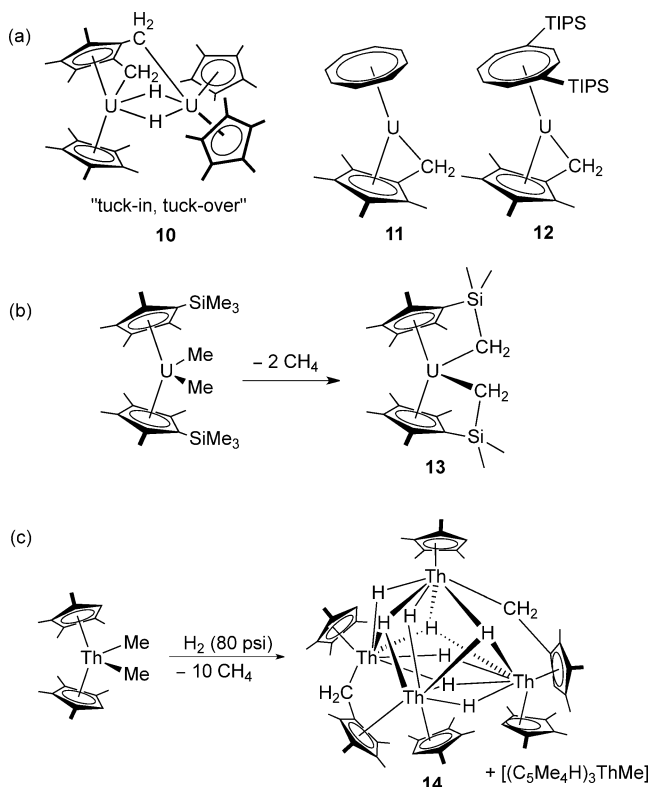
Viele dieser Moleküle zeigen weitere relevante C-H-Aktivierungen. Beispielsweise führt die Aufbewahrung einer



Scheme 2. „Tuck-in“- und „Tuck-over“-Komplexe mit Seltenerdmetallen.

Benzol/Alkan-Lösung von $[(Cp^*_2MH)_2]$ ($M = Sm, Y$) unter H_2 -Abspaltung für $M = Y$ viel rascher zum „Tuck-over“-Komplex $[(Cp^*_2M(\mu-H)(\mu-CH_2C_5Me_4)MCp^*)]$ (Schema 2a).^[20] Analog führt die Lagerung einer Lösung des Komplexes $[Cp^*_2MR]$ ($M = Ce, La, R = CH(SiMe_3)_2$) in Cyclohexan (oder Methylcyclohexan) unter RH-Eliminierung zum doppelt metallierten **7-Ce** (siehe Schema 2d). Verbindung **7-Ce** reagiert mit deuteriertem Toluol unter Bildung von $[Cp^*(C_5Me_4CH_2D)Ce(CD_2C_6D_5)]$ (**8-Ce**).^[21] In-situ-Studien zeigen jedoch keine Bildung von $CHD(SiMe_3)_2$, was nahelegt, dass die Reaktion nicht über eine direkte σ -Bindungsmetathese verläuft, sondern über das doppelt metallierte Produkt.

Cyclohexanlösungen des Cerkomplexes $[(\eta^5-C_5H_2[C(CH_3)_3]_3)Ce(CH_2Ph)]$ sollen laut Andersen et al. unter Eliminierung von Toluol den „Tuck-in“-Komplex **9** bilden. Verbindung **9** reagiert mit MeX ($X = \text{Halogen}$) zu $[(\eta^5-C_5H_2[C(CH_3)_3]_3)Ce(R)]X$. Die Alkylgruppen der Verbindung erweisen sich als leicht austauschbar. Sie ermöglichen Deuterierungsstudien, die die Art der C-H-Bindungsaktivierung bestätigen.^[22]

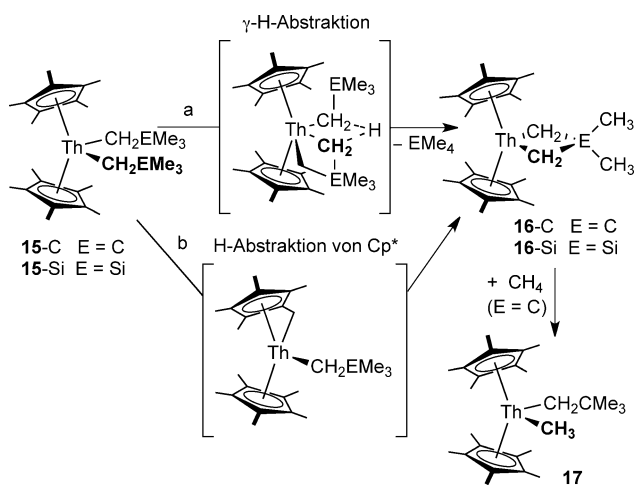


Scheme 3. „Tuck-in“- und „Tuck-over“-Komplexe mit Actinoiden.

Beispiele für die vielen „Tuck-in“- und „Tuck-over“-Komplexe (Schema 3) beinhalten den zweikernigen Uran-komplex $[Cp^*U(\mu-\eta^5:\eta^1-C_5Me_3[CH_2]_2)(\mu-H)_2UCp^*]$ (**10**), der sowohl „Tuck-in“- als auch „Tuck-over“- Cp^* -Metallierung einschließt und durch Erhitzen einer Mischung der Urananhydride $[(Cp^*_2UH_2)_2]$ und $[(Cp^*_2UH)_2]$ auf $110^\circ C$ in Toluol entsteht,^[23] $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2)U(C_8H_8)]$ (**11**), gebildet durch σ -Bindungsmetathese unter Eliminierung von C_6H_6 aus $[(C_5Me_5)(C_8H_8)UPh]$ beim Erhitzen in Toluol,^[24] den „Tuck-in“-Komplex $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4CH_2)U(C_8H_6^{TIPS2})]$ (**12**; TIPS = Triisopropylsilyl), der durch Abspaltung von RH über σ -Bindungsmetathese bei $70^\circ C$ entsteht (RH = $CH_4, CH_3Ph, SiMe_4$ oder $CH_2(SiMe_3)_2$),^[25] den Doppel-Alkylsilyl-„tuck-in“-U^{IV}-Komplex $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4SiMe_2CH_2)_2U]$ (**13**) als Produkt einer Methaneliminierung in siedendem Toluol (Schema 3b)^[26] sowie das Polyhydrid **14**, das aus $[(C_5Me_4H)_2Th(Me)_2]$ unter 80 psi Wasserstoffüberdruck resultiert (Schema 3c).^[27]

Der Thorium-„tuck-in“-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Th}\{\text{iPrNC}(\text{Me})\text{NiPr-}\kappa^2\text{-N,N'}\}](\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ wurde kürzlich aus dem Ionenpaar $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Th}\{\text{iPrNC}(\text{Me})\text{NiPr-}\kappa^2\text{-N,N'}\}][\text{BPh}_3\text{Me}]$ hergestellt. Die analoge Reaktion mit Uran ergibt dagegen nicht das U-Analogon.

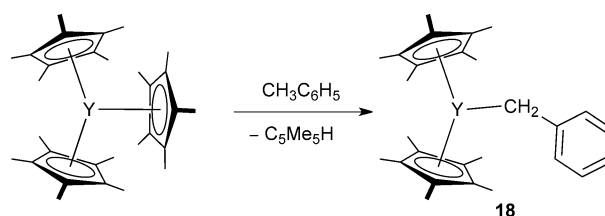
Marks und Mitarbeiter führten eine detaillierte mechanistische Untersuchung der hoch regioselektiven, thermisch induzierten Cyclometallierung der sterisch gesättigten Thorium-Dialkylkomplexe $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)_2]$ (**15-E**; E = C, Si) durch. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung der unreaktiven kleinen organischen Moleküle EMe_4 .^[28] Zwei miteinander konkurrierende konzertierte Mechanismen werden für **15-E** identifiziert. Sie führen über einen σ -Bindungsmetathese-ähnlichen Übergangszustand. Der erste Mechanismus beinhaltet γ -Wasserstoffabspaltung von der Dialkylgruppe (Schema 4a), der zweite eine Wasserstoffab-



Schema 4. Verwendung von Ringspannung zur Erhöhung der C-H-Aktivierungsreaktivität von Thorium-Komplexen.

spaltung vom Cp^* -Ring unter Bildung eines „Tuck-in“-Komplexes (Schema 4b). Verwendung von CD_4 zeigt einen starken kinetischen Isotopeneffekt ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6.6(2)$ bei 85°C), was zu der Annahme berechtigt, dass die Aktivierung von Methan der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Gesamtreaktion ist. Die bemerkenswerteste Reaktivität in diesem System weist das Metallacyclobutan **16-C** auf, das nicht vernachlässigbare Ringspannung (ca. 15 kcal mol^{-1}) und sterische Wechselwirkung und/oder schwache Th-C- σ -Bindungen vereint. Die Folge davon ist ein negativer ΔG -Wert für die Reaktion mit Methan, aus der **17** in Cyclohexanlösung hervorgeht.^[29] Nach Abscheidung auf dehydroxyliertes Aluminiumoxid sind diese Organothoriumkomplexe Katalysatoren für die Deuterierung von C-H-Bindungen mit D_2 in einer Reihe von Alkanen.^[30]

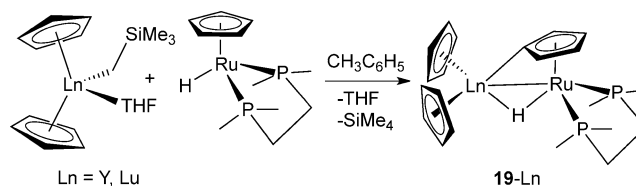
Ein ungewöhnlicher Weg zur C-H-Aktivierung führt über $[\text{Y}(\text{Cp}^*)_3]$, das traditionell für die Isolierung als zu sterisch überladen betrachtet wurde. $[\text{Y}(\text{Cp}^*)_3]$ weist lange Ln-C-Bindungen auf, und der Ligand ist genügend schwach gebunden, um Toluollösung unter Bildung von **18** und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ zu metallieren (Schema 5). Das analoge $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_3]$ reagiert über Homolyse einer Sm-Cp*-Bindung (über einen sterisch



Schema 5. Aktivierung von Toluol durch einen sterisch abgeschirmten Y-Komplex.

induzierten Reduktionsmechanismus) unter Bildung des isolierten Sm^{II} -Komplexes $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2]$ und des reaktiven Hydrocarbylradikals.^[31]

Der ungewöhnliche Heterodimetall-„tuck-over“-Komplex **19** entsteht aus $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) und $[\text{HRu}(\text{dmpe})\text{Cp}]$ in Toluol bei -40°C unter Abspaltung von Tetramethylsilan (Schema 6). Komplex **19-Y** reagiert unter nochmaligen weiteren Y-C-Bindungsinsertion.^[32]



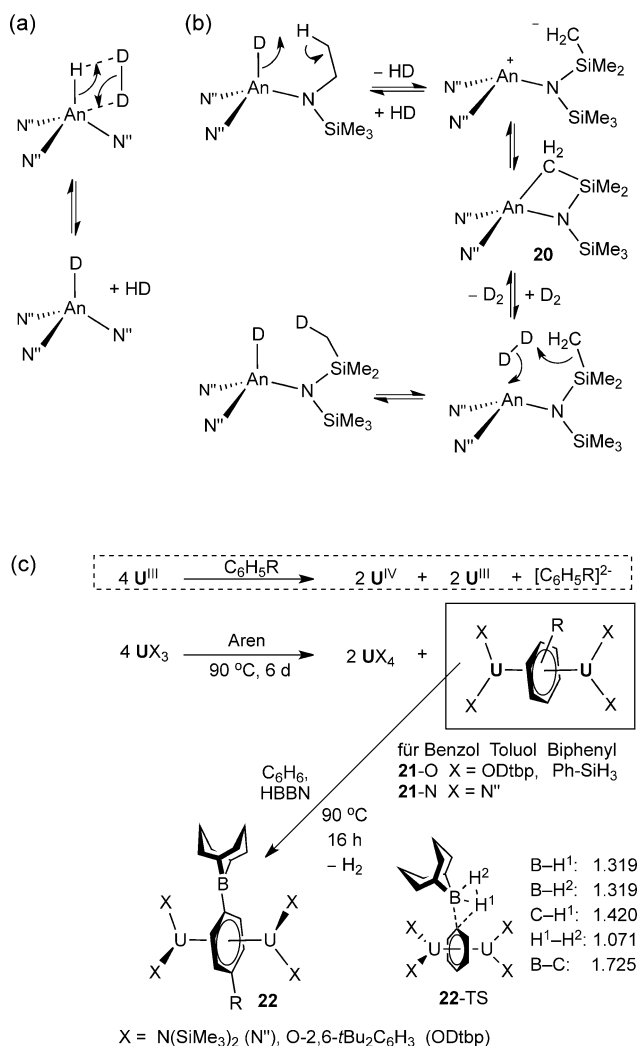
Schema 6. Bildung eines „Tuck-over“-Komplexes mit einer Metall-Metall-Bindung.

2.2. Post-Metallocen-Komplexe mit C-H-Wechselwirkungen und ihre Reaktionen

Die Cp^* -Komplexe zeigen eine Bandbreite von Reaktionen, bei denen der Ligand angegriffen wird. Diese Reaktionsweise bildet ein potenziell großes Problem für das Design von Liganden dieser reaktiven Metalle. Oft ermöglicht die Reversibilität der Reaktionen jedoch auch intermolekulare C-H-Aktivierungen. Die Entwicklung von „Post-Metallocen“-Liganden – mehrzählige anionische Liganden, die ausreichend groß sind, die Löslichkeit verbessern und robust genug sind, um neuartige C-H-Aktivierungen zu ermöglichen – konzentriert sich zunehmend auf Stickstoffdonorliganden. Obwohl viele hervorragend stabilisierende Gerüste existieren, ist die nicht vorhergesehene Metallierung, obgleich manchmal umkehrbar, immer noch ein großes Problem.^[33]

Die thermische Zersetzung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{AnX}$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Th}$; $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) führt als Ergebnis der Metallierung einer $\text{SiMe}_3\text{-CH}$ -Gruppe ohne Änderung des Oxidationszustands zur Bildung des Metallacyclus $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{An}\{(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3))\}$ (**20**; Schema 7b). Dieser Metallacyclus reagiert mit Wasserstoff (H_2) oder Deuterium (D_2) – ebenso wie das Hydrid $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{AnH}$ – reversibel, und er kann, höchstwahrscheinlich über sequenzielle σ -Bindungsmetatheseschritte, perdeutert werden (Schema 7b).^[34]

Kürzlich haben wir eine neue In-situ-Aren-C-H-Bindungsmetathese-Methode entwickelt, um C-H- in C-B-Bin-

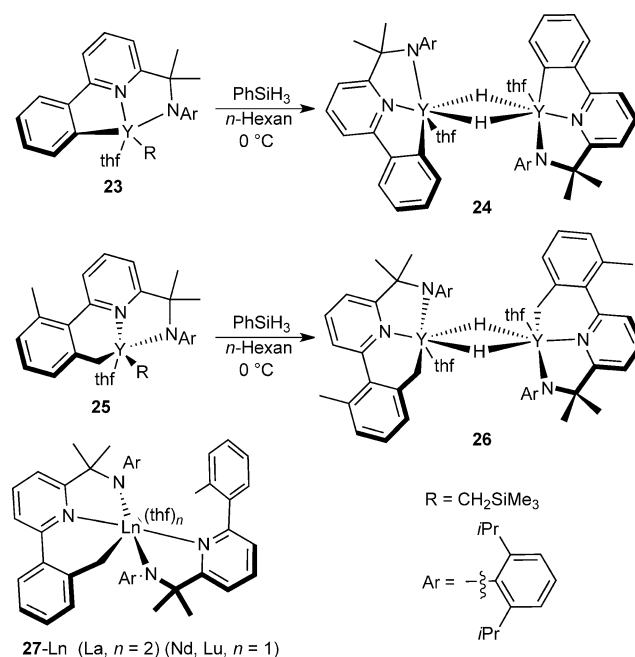


Schema 7. Actinoidamide und -aryloxide, die eine reversible Deuterierung und spontane reduktive Aktivierung und C-H-Funktionalisierung der Arene vorantreiben.

dungen umzuwandeln (Schema 7c). Wenn man Aren-Lösungen von einfachen Urankomplexen UX₃ (X = sperriges Aryloxid, Amid) bei erhöhter Temperatur für einige Tage oder bei Raumtemperatur für bis zu einem Monat lagert, disproportionieren sie spontan und übertragen unter Bildung einer „UX₂“-Einheit, die die Arene bindet und reduziert, ein Elektron und einen Liganden X. Die beiden Produkte sind umgekehrte Sandwichverbindungen [X₂U(μ-η⁶-Aren)UX₂] (**21**) und UX₄. Rechnungen und kinetische Studien legen einen kooperativen Aktivierungsmechanismus nahe, der eine spontane Arenreduktion beinhaltet. Diese ermöglicht den Einbau funktionalisierter Arene und die Einführung anderer Agentien wie Borane unter Bildung von Komplexen wie **22**. Ein ungewöhnlicher Mechanismus wird auch durch Rechnungen nahegelegt, bei denen die stark reduzierten Arene eine formale elektrophile Substitution eingehen, bei der sich die C-B- und H-H-Bindungen im Übergangszustand **22-TS** bilden, unter sehr geringer Störung der U-gebundenen Arene. Dieses Verhalten unterscheidet sich erheblich von früher beschriebenen Mechanismen für Hauptgruppenelemente und Übergangselemente.

Ein Vergleich mit verwandten 4f-Arenkomplexen ist hilfreich: Lappert und Mitarbeiter beobachtete keine C-H-Aktivierung mit Benzolradikalanionen-Komplexen wie [K(18-Krone-6)][Ln(Cp⁺)₃(μ₂-η⁶:η⁴-C₆H₆)] (Cp⁺ = 1,3-(*t*Bu)₂C₅H₃).^[35] Eine spontane C-C-Arylkupplung wurde von Fryzuk et al. im Fall des Intermediats [[P₂N₂]Y]₂(μ-C₆H₄-pMe)₂] ([P₂N₂] = PhP(CH₂SiMe₂NSiMe₂CH₂)₂PPh), das bei Auflösung von [[P₂N₂]Y(CH₂SiMe₃)] in Toluol unter Bildung von [[P₂N₂]Y]₂(μ-η⁶:η⁶-C₆H₄-pMe-C₆H₄-pMe)₂] entsteht, beobachtet.^[36]

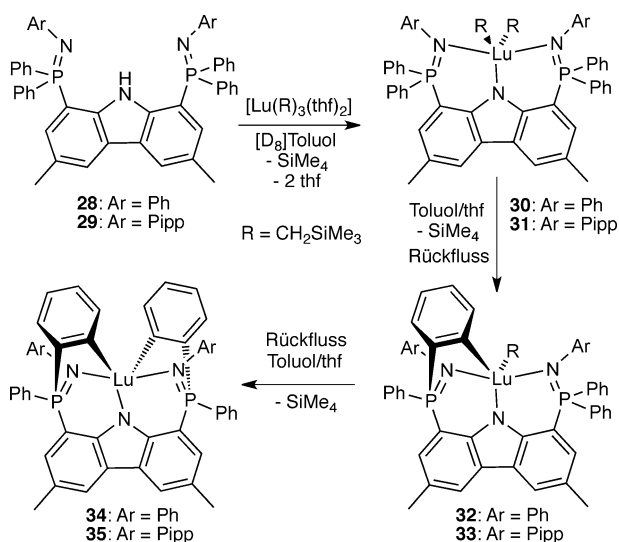
Die Gruppen von Giambastiani und Kempe stabilisierten Seltenerdmetallhydrocarbyle mit Amidopyridinatliganden; **23**, **25** und **27** reagieren mit PhSiH₃ über σ-Bindungsmetathese zu Hydridokomplexen wie **24** und **26** (Schema 8).^[37]



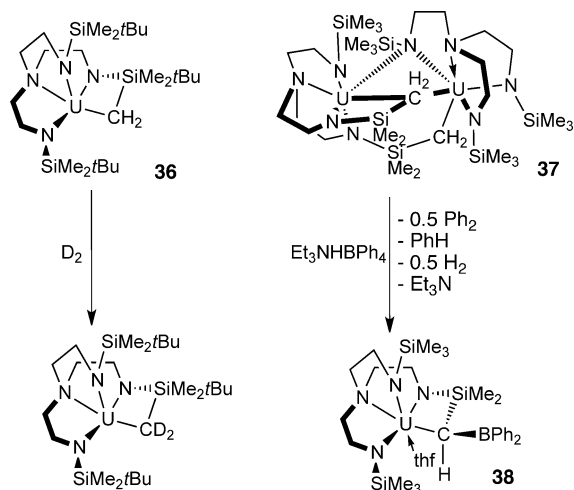
Schema 8. Amidopyridinat-Komplexe.

Intramolekulare C-H-Bindungsmetathese der Bis(phosphanimin)carbazol-Addukte [L^{Ph}Lu(CH₂SiMe₃)₂] (**30**) und [L^{Pipp}Lu(CH₂SiMe₃)₂] (**31**) (Pipp = *para*-Isopropylphenyl; L^{Ph} = **28**, L^{Pipp} = **29**; Schema 9) führt zunächst zu den einfach metallierten Produkten **32** und **33**, dann zu den doppelt metallierten Produkten **34** und **35**, wenn in Toluol oder THF unter Rückfluss erhitzt wird.^[38]

Die Gruppen von Scott und Liddle synthetisierten unabhängig voneinander die „Tuck-in“- und „Tuck-over“-Uran-komplexe **36** und **37** mit den silylierten tren-Liganden tren^{TBDMS} (R = SiMe₂*t*Bu) und tren^{TMS} (R = SiMe₃) (tren = [N(CH₂CH₂NR)₃]; Schema 10).^[39] Die erste Verbindung verfügt über eine sehr lange U-C-Bindung (2.75 Å) und wird von gasförmigem Deuterium selektiv an der CH₂-Position deuteriert.^[40] Das ungewöhnliche U^{III}-Analogon wurde auch als Kaliumsalz isoliert. Der Ligand von **37** kann teilweise durch Protonierung mit [Et₃NHBPPh₄] wiedergewonnen werden, aber er führt auch eine BPh₂-Gruppe in den Uran-Metallacyclus **38** ein.^[41]

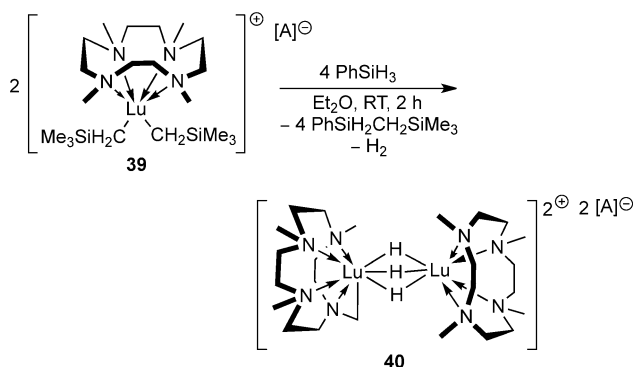


Scheme 9. Komplexierung mit einem Bis(phosphanimin)carbazolat-Ligand von $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ führt zur Abspaltung von SiMe_4 .



Scheme 10. „Tuck-in“- und „Tuck-in-tuck-over“-Komplexe von Uran.

Okuda zeigte eine reversible H_2 -Aktivierung am Lu-Komplex $[(\text{Me}_4\text{TACD})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{A}]$ (**39**) ($\text{A} = \text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$; $\text{Me}_4\text{TACD} = 1,4,7,10\text{-Tetramethyl-1,4,7,10-tetraazacyclodecan}$). Behandelt man **39** mit vier Äquivalenten



Scheme 11. Bildung eines dikationischen Trihydridolutetiumkomplexes.

PhSiMe_3 in Diethylether, so werden $\text{PhSiH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ und H_2 unter Bildung des dikationischen Trihydridokomplexes $[(\text{Me}_3\text{TACD-CH}_2)\text{Lu}(\mu\text{-H})_3\text{Lu}(\text{Me}_4\text{TACD})][\text{A}]_2$ (**40**; Schema 11) eliminiert. Interessant und möglicherweise in Synthesen anwendbar ist die reversible und kontrollierbare H_2 -Addition an der neuen Lu-CH_2 -Bindung unter Bildung des Tetrahydrids $[(\text{Me}_4\text{TACD})\text{Lu}(\mu\text{-H})_4\text{Lu}(\text{Me}_4\text{TACD})][\text{A}]_2$, die im Vakuum und bei hohen Temperaturen umgekehrt ablaufen kann. Reaktionen mit D_2 und H_2 bestätigen die Umkehrbarkeit der C-H-Aktivierung. Ein inverser Isotopeneffekt deutet auf einen wichtigen Vorgleichgewichtsschritt in der Reaktion hin.^[42]

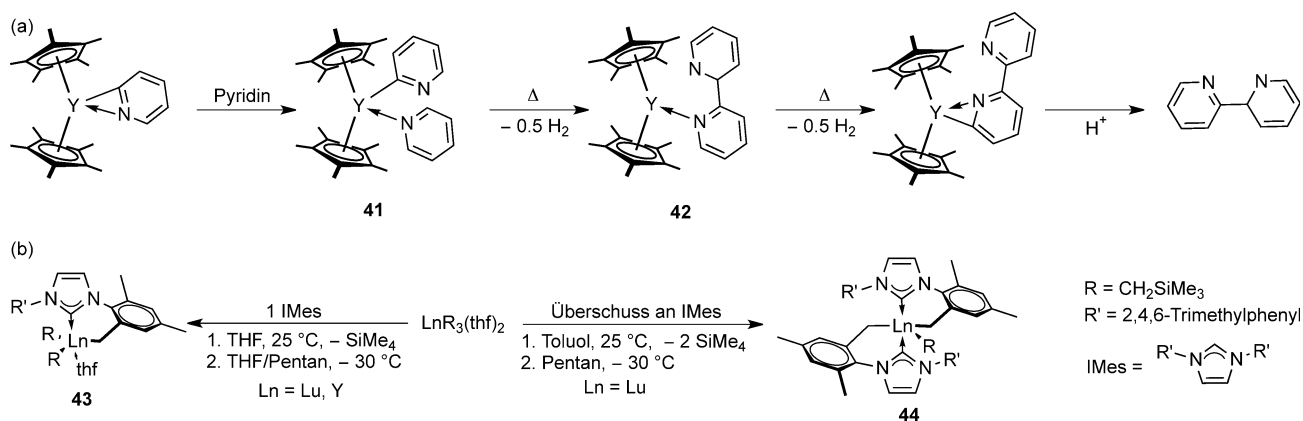
2.3. Chelatunterstützte oder direkte C-H-Aktivierung

Der Umstand, dass die C-H-Aktivierung am Liganden die entropisch begünstigte C-H-Reaktion ist, wurde vielfach genutzt, um durch späte Übergangsmetalle katalysierte C-H-Bindungsfunktionalisierungen zu entwickeln. Die Substrate werden dabei so ausgewählt, dass eine vorhergehende Koordination eines nahen Heteroatoms, oft Teil einer Pyridylgruppe, die gewünschte C-H-Bindung nahe am Metall platziert, sodass eine regiospezifische C-H-*ortho*-Metallierung auftreten kann.^[43]

Der $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert des *ortho*-H-Atoms von Pyridin in DMSO ist 43.6 (Benzol: 44.7),^[44] damit ist es weniger sauer als die übrigen Wasserstoffatome des Pyridinrings. Diese Tatsache zeigt, dass die Azidität nicht unbedingt ein wesentlicher Punkt in d- oder f-Metall-gelenkten Metallierungen ist und die Vorkoordination des Heteroatoms der Schlüsselschritt ist. Bei cyclometallierten Palladiumkomplexen wird eine Funktionalisierung mit katalytischem Umsatz gewöhnlich durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge an Base erreicht. Dieses Vorgehen wurde für f-Elemente aber bisher wenig untersucht. Solche koordinationsgelenkten Reaktionen schließen leider die einfachsten aliphatischen Kohlenwasserstoffe nicht ein, führten aber zu einer Palette von Kupplungs- und Ringöffnungsreaktionen bei Pyridinen und Methylimidazolen.

Teubens Gruppe berichtete, dass $[(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\kappa^2\text{-C,N-pyridyl})]$ aus dem Hydrid $[(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\text{H})_2]$ durch selektive Metallierung von Pyridin gebildet wird.^[45] Gibt man ein weiteres Äquivalent Pyridin zu, so entsteht das Addukt $[(\text{Cp}^*)_2\text{Y}(\eta^2\text{-C,N-pyridyl})(\text{NC}_5\text{H}_5)]$ (**41**), das beim Erhitzen zunächst durch Insertion in das nichtaromatische C-C-Kupplungsprodukt $[(\text{Cp}^*)_2\text{Y}\{\kappa^1\text{-2,2'-(NC}_5\text{H}_4\text{)}_2\text{-(NC}_5\text{H}_5)\}]$ (**42**) übergeht. Danach wird Wasserstoff eliminiert und, nach Abschrecken, 2,2'-Bipyridin. Diese nichtkatalytische Pyridinfunktionalisierung kann auch für alkylierte Pyridine eingesetzt werden, wenn nachfolgend Alkane eingeschoben werden und hohe Ethendrucke angewendet werden. Eine katalytische Variante mit 44 % Umsatz von Pyridin zu 2-Ethylpyridin ist möglich, obgleich der ursprüngliche Hydridkomplex kein gutes Zwischenprodukt für den Katalysezyklus ist, da er auch andere Metallierungsprodukte bilden kann.

Die Arbeitsgruppe Hou wendete diese C-H-Einschiebung für mehr als 20 funktionalisierte Verbindungen an, wobei $[\text{Cp}^*_2\text{LnR}_2]/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$)^[46] eingesetzt wurde. Für



Scheme 12. Bildung von a) 2,2'-Bipyridin und b) Alkyl-N-heterocyclischen Carben-Komplexen.

benzyliche *ortho*-ständige Gruppen funktionalisierter Pyridine und Anisole wurde $[\text{Cp}^*_2\text{LnR}_2]/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}$) eingesetzt.^[47]

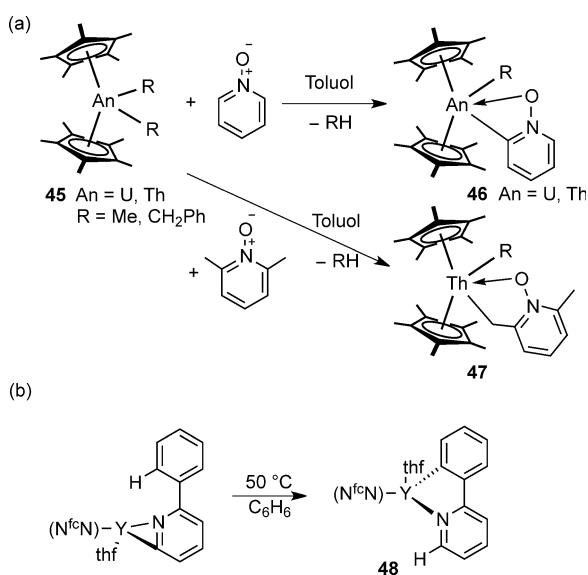
Sowohl Lösungsmittel als auch Stöchiometrie bestimmen über Einfach- oder Doppelmetallierung am N-heterocyclischen Carben (NHC) unter Bildung von **43** bzw. **44**, wenn das NHC an $[\text{LuR}_3(\text{thf})_2]$ ($R = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) koordiniert (NHC = 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden; Schema 12). Die schnellere Metallierung des Y-Analogons ist hauptsächlich der Elektrophilie des Metallzentrums zuzuschreiben. Das Tricarbenanalogon ist nicht zugänglich, wahrscheinlich aufgrund sterischer Sättigung.

Eines der überraschendsten und interessantesten Beispiele für gerichtete C-H-Aktivierung zeigt Schema 13: Koordinativ ungesättigtes **45-U** bindet Pyridin-*N*-oxid als Sauerstoffdonor in Lösung. Der Sauerstoff wird jedoch nicht übertragen, wie es zu erwarten wäre. Erhitzt man die Reaktanten 4 h lang zum Sieden, so entweicht Methan, und der $\eta^2\text{-O,C}$ -Pyridyl-*N*-oxid-Komplex **46** entsteht. Das Thoriumana-

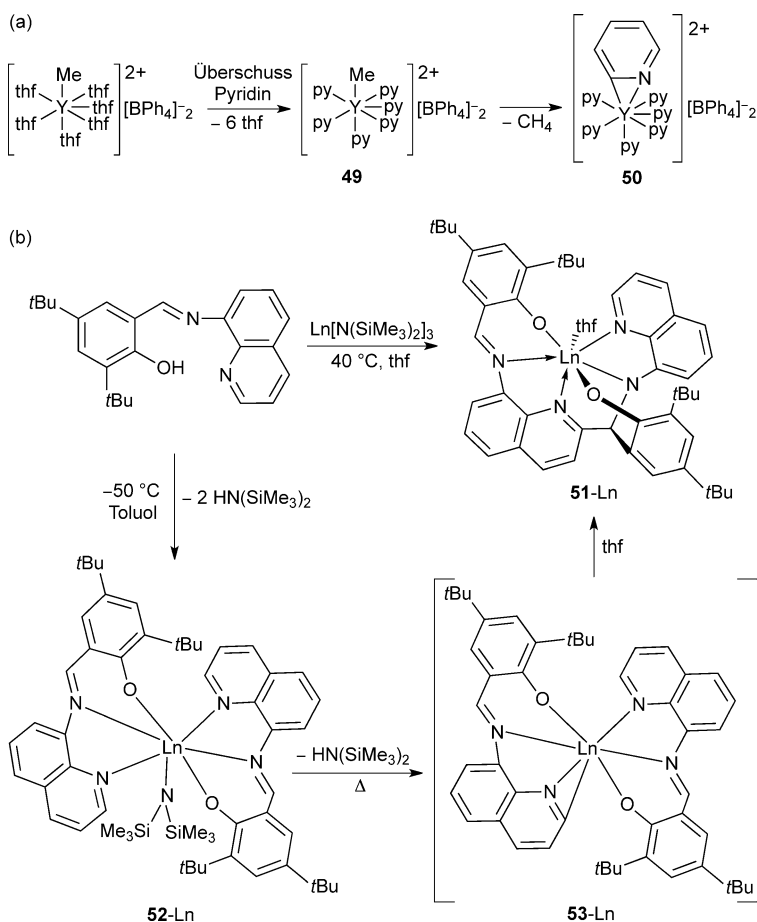
logon (**45-Th**) reagiert mit 2,6-Dimethylpyridin-*N*-oxid bereitwillig unter Bildung des $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Aktivierungsprodukts **47**. Hingegen ist **46** auch nach zwölfstündigem Erhitzen zum Sieden unreaktiv. Es ist selten, dass sich Th^{IV} und U^{IV} derart unterschiedlich verhalten. Mechanistischen Untersuchungen zufolge ist das $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Aktivierungsprodukt das kinetische Produkt, das $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ -Aktivierungsprodukt ist dagegen das kinetische. Dabei ist kein Austausch oder Positionswechsel der eingeführten Deuteriummarkierung zu beobachten, was auf das Fehlen eines Alkylden-Zwischenprodukts schließen lässt.^[48] Die Th/U-Unterschiede sind in der analogen Reaktion zwischen **45** und Pyridin/2,6-Dimethylpyridin noch ausgeprägter.^[49]

Diaconescu und Mitarbeiter berichteten über die Bildung des *ortho*-metallierten Pyridyladdukts des Ferrocenyldiamido-Y-Komplexes $[(\text{NN}^{\text{Fc}})\text{Y}(\eta^2\text{-N,C-6-Phenylpyridyl})(\text{thf})]$ (**48**, $\text{NN}^{\text{Fc}} = 1,10\text{-fc}(\text{NSi}^t\text{BuMe}_2)_2$; Schema 13b), der sich bei einer Alkan-Eliminierungsreaktion zwischen $[(\text{NN}^{\text{Fc}})\text{Y}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{thf})]$ und 2-Phenylpyridin bildet.^[50] Das Produkt ist ein Isomer des *ortho*-Phenyl-metallierten Phenylpyridinliganden. Solche Liganden entstehen üblicherweise durch oxidative Addition von 2-Phenylpyridin bei Pt^{II} -katalysierten C-H-Bindungsfunktionalisierungen.^[43] Die Reaktion beruht auf der Hemilabilität des Pyridin-N-Atoms und schreitet sehr langsam (über 2 Wochen) und ausschließlich intramolekular über einen 1,2-H-Transfer und erneute Koordinierung des Pyridinstickstoffatoms an das Y-Zentrum voran. Der fünf-gliedrige Metallacyclus war zuvor nicht bei d^0f^0 -Komplexbasierter C-H-Aktivierung beobachtet worden.^[51]

Eine analoge Pyridin-C-C-Kupplung ist mit Scandiumkomplexen des 1,1'-Ferrocenyldiamido-Liganden NN^{Fc} möglich, aber die Reaktion bleibt beim nichtaromatischen $[(\text{NN}^{\text{Fc}})\text{Sc}[\kappa^1\text{-2,2'-NC}_5\text{H}_4(2\text{-NC}_5\text{H}_5)]]$ stehen. N-Heterocyclen mit geringerer Aromatizität als Pyridin, wie etwa Methylpyrrol, werden gekuppelt, in einigen Fällen reversibel. Die Reaktion findet nach der anfänglichen Metallierung der *ortho*-CH-Gruppe durch die Scandiummethylvorstufe statt.^[52] Teuben hatte ursprünglich vermutet, dass für sterisch weniger anspruchsvolle Verbindungen (etwa von größeren Metallen) bessere Katalysezyklen entwickelt werden könnten. Beim Vergleich mit den wesentlich kleineren Scandiumkomplexen zeigen die Yttrium- oder Lanthananaloga mit



Scheme 13. a) Eine neue Art der Reaktivität für Pyridin-*N*-oxid: C-H-Aktivierung. b) C-H-Aktivierung von 2-Phenylpyridin.



Schema 14. a) Metallierung von Pyridin. b) Aktivierung von Chinolin-basierten Liganden.

(NN^{Fc})-Liganden jedoch kaum Unterschiede in der Reaktivität.

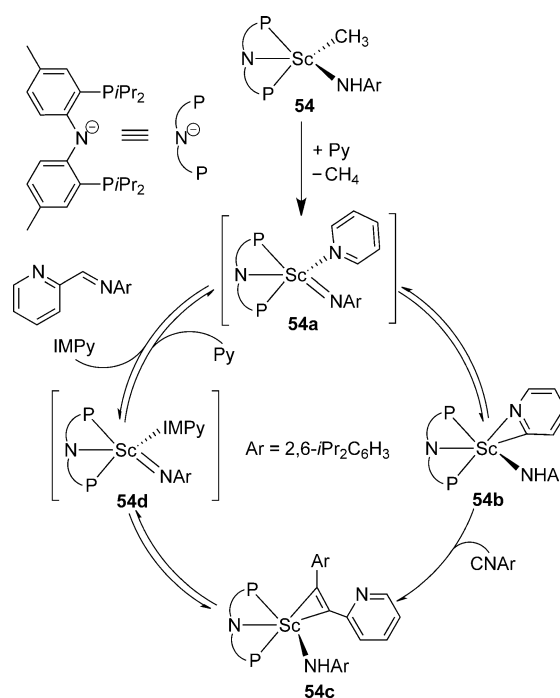
Die Verwendung der einfachen mono- und dikationischen Lanthanoidmethylkomplexe $[\text{Ln}(\text{Me})_2(\text{thf})_6]^+$ und $[\text{Ln}(\text{Me})(\text{thf})_6]^{2+}$ bietet eine elegante neue Art der Einstellung der Organolanthanoid-Reaktivitäten.^[53] Diese Verbindungen metallieren Pyridin. Die Reaktion läuft über eine anfängliche Koordination von Pyridin unter Bildung von Komplexen wie $[\text{Y}(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{NC}_5\text{H}_5)_6][\text{BPh}_4]_2$ (**50**) ab, die die positive Ladung beibehalten (Schema 14).^[54] Rechnungen zu dem Monokation $[\text{Y}(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_5][\text{BPh}_4]$ legen nahe, dass die C-C-Bindungsbildung, die das koordinierte Pyridyl in neutrales Bipyridin umwandelt, über eine C-C-Kupplung unter Ein-Elektron-Reduktion verlaufen sollte. Dabei wird ein gebundenes Bipyridylradikalanion gebildet.^[55]

Shens Gruppe berichtete über die Aktivierung des Chinolinliganden in 2-Position in Yttrium- und Ytterbiumkomplexen von Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-8-aminochinolin (L^{quin}). $[(\text{L}^{\text{quin}})\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**52-Ln**; Ln = Y, Yb) ist bei tiefen Temperaturen zugänglich, während höhere Temperaturen zur Bildung von **51-Ln** und **53-Ln** führen. **53-Ln** tritt dabei möglicherweise als Intermediat auf.^[56]

3. Addition einer C-H-Bindung an eine M=E-Bindung

Seit Wolczanskis Arbeiten auf dem Gebiet der Addition von Methan an die M=N-Bindung in frühen Übergangsmetallkomplexen haben viele Forschungsgruppen versucht, einen analogen Selten-erdmetallkomplex mit einer terminalen und deswegen reaktiven Metall-Imido-Bindung (M=N) oder Metall-Alkyliden-Bindung (M=C) zu isolieren.^[57] Im Vergleich zu der großen Zahl an Forschungsarbeiten zur Imido- und Carbenreaktivität der d-Block-Elemente sind solche Komplexe mit Lanthanoiden und Metallen der 3. Übergangsmetallgruppe selten. Dies ist verwunderlich, denn aufgrund der höheren Lewis-Azidität sollten solche Komplexe im Vergleich zu d-Block-Metallen sogar eine reaktivere M=E-Einheit aufweisen. In Wirklichkeit liegt der Mangel an isolierten Imido- und Alkylidenkomplexen der Lanthanoide in der Diskrepanz zwischen den Orbitalenergien der Liganden und dem Metallzentrum begründet.^[58] Die meisten in der Literatur berichteten Lanthanoid-Imido-Komplexe weisen eine entweder verbrückende oder überdachende Amido/Imido-Einheit und damit eine geringere Reaktivität auf.^[58]

Im Jahr 2008 wurden überzeugende Beweise für eine terminale Imidoscandiumverbindung als Übergangsspezies bei einer Reaktion präsentiert.^[60] Dabei reagiert $[(\text{PNP})\text{Sc}(\text{NH}[\text{Ar}])(\text{CH}_3)]$ (**54**, $\text{PNP} = \text{N}[2\text{-}P(\text{CHMe}_2)_2\text{-4-methylphenyl}]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; Schema 15) bereitwillig mit Py-



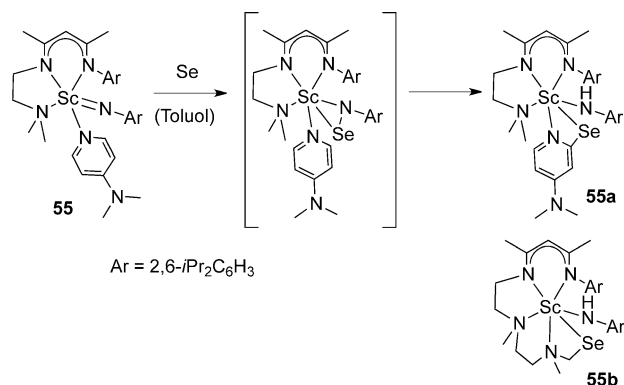
Schema 15. Der vorgeschlagene Katalysezyklus für die C-H-Aktivierung und Funktionalisierung von Pyridinen mit Isonitrilen.

ridin zu dem transmetallierten Pyridyl-Anilid-Komplex [(PNP)Sc(NHAr)-(η²-NC₅H₄)]. Mit einer Kombination aus Isotopenmarkierungsexperimenten und Reaktivitätsstudien mit Al(CH₃)₃ kann eine mögliche σ-Bindungsmetathese als Mechanismus ausgeschlossen und stattdessen ein terminaler Imidokomplex **54a** als Intermediat postuliert werden. Die Autoren erklärten die Bildung von **54a** durch eine *ortho*-Metallierung von Pyridin infolge der 1,2-C-H-Bindungsaddition an die Sc=N-Bindung mit anschließender α-Wasserstoffabstraktion. Studien mit isotopenmarkiertem C₆D₆ stützen diese Hypothese.^[59]

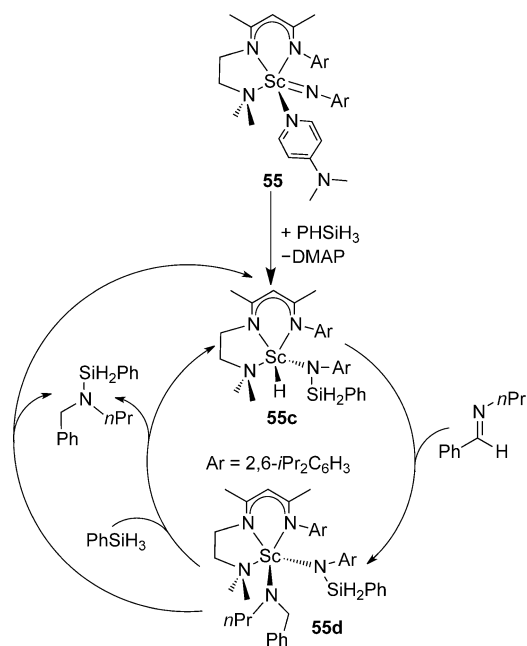
Die postulierte Scandiumimido-Übergangsspezies **54a** ist auch in der Lage, Pyridin mit Isonitrilen C≡NAr [Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ (DIPP) oder 2,6-(CH₃)₂C₆H₃ (DMeP)] zu Mono- und Diiminopyridinen zu funktionalisieren.^[60] Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Schema 15 abgebildet. Eine komplette Umsetzung zu monosubstituierten Imidopyridinen (IMPy) ist nach 45 Stunden bei 90 °C erreicht. Die TOF beträgt 0.11 h (ca. 5.5 Umsätze).^[60]

Umfangreiche kinetische und mechanistische Studien präsentieren überzeugende Beweise für die Bildung des Sc^{III}-Imids **54a**.^[61] Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass Pyridin noch vor der Bildung der Imidospezies koordiniert wird und eine dadurch erzwungene Nähe von Anilid- und Methylgruppen den Protonentransfer fördert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die α-Wasserstoffabstraktion. Bemerkenswert ist auch, dass **54** auch C(sp³)-H-Bindungen von 2-Picolin und 2,6-Lutidin aktivieren kann.

Der erste terminale Scandiumimidokomplex **55** wurde von Chens Gruppe isoliert.^[62] Reaktivitätsstudien zeigen, dass eine formale Insertion von elementarem Selen in die Sc-C-Bindung mithilfe der vorausgehenden C-H-Aktivierung an Sc=N zur Bildung von **55a** führt.^[63] Ein Katalysezyklus über Se-H-Bindungsabstraktion durch Eliminierung von Aminosele-nol ist vorstellbar, aber thermodynamische Aspekte könnten diese neuerliche Bildung der Sc=N-Spezies verhindern. Die C(sp³)-H-Bindungen in verwandten Systemen können auch metalliert und selenfunktionalisiert werden, um z. B. **55b** zu ergeben. Allerdings ist dies nur an Seitenketten der Liganden möglich. Für diese Reaktion schlagen die Autoren einen



Schema 16. Der erste terminale Imido-Seltenerdmetall-Komplex **53** und Produkte der formalen Selenaddition unter C(sp²)- und C(sp³)-H-Bindungsaktivierung im Liganden.

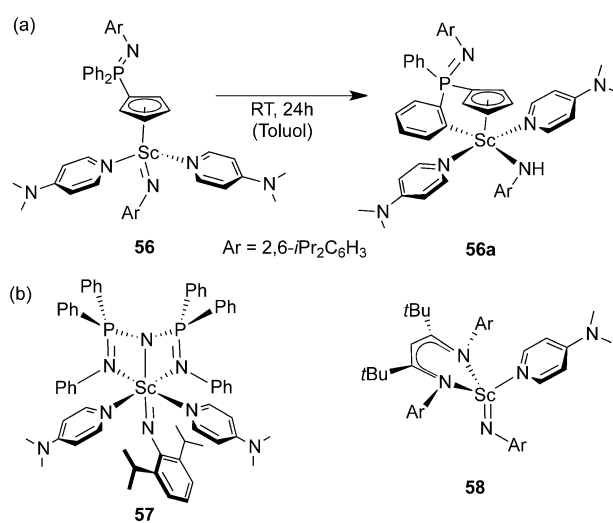


Schema 17. Der vorgeschlagene Katalysezyklus für die Umsetzung von *N*-Benzylidenpropan-1-amin zu seinen hydrosilylierten Derivaten.

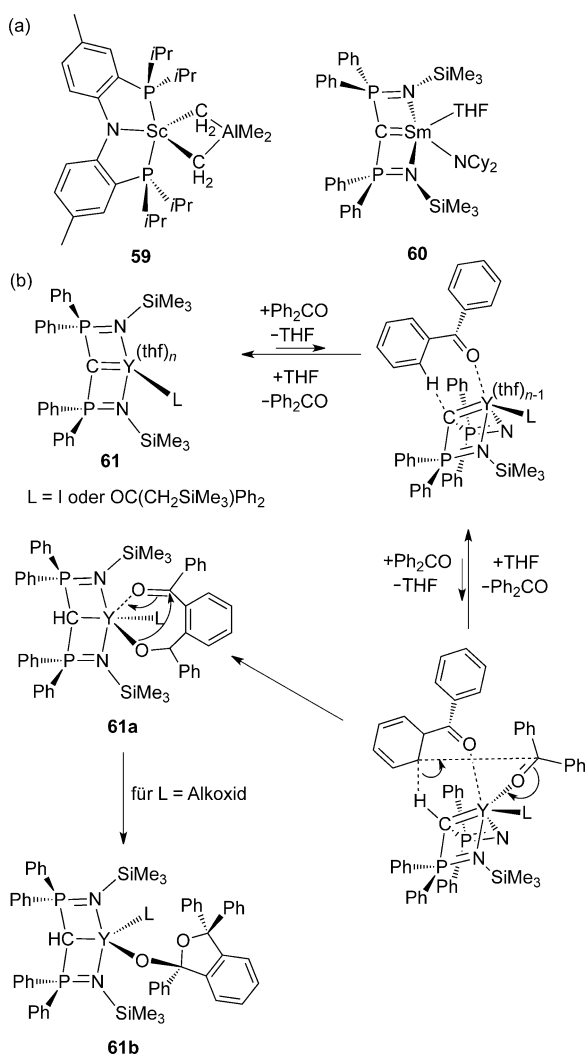
Mechanismus über 1,2-Cycloaddition von Selen an die Sc=N-Bindung vor (Schema 16).

Verbindung **55** ist auch in der Lage, Si-H-Bindungen durch eine 1,2-Addition zu aktivieren. Dabei bildet sich die Scandiumanilidhydrid-Verbindung **55c**, welche effizient die Hydrosilylierung von *N*-Benzylidenpropan-1-amin mit PhSiH₃ katalysiert (Mechanismus siehe Schema 17).^[64] Eine vollständige Umsetzung von *N*-Benzylidenpropan-1-amin ist mit 5 Mol-% des Katalysators in 12 h bei 20 °C erreicht.

Cuis Gruppe isolierte weitere Scandiumimidokomplexe, namentlich **56**, die erste Verbindung mit Cyclopentadienylliganden, und **57** mit Phosphazenenliganden (Schema 18a,b).^[65] Verbindung **56** ist bei 30 °C über eine Woche stabil; allerdings geht sie bei Raumtemperatur aufgrund einer intramolekula-



Schema 18. Isolierbare Sc=NR-Komplexe, die intramolekular C(sp²)-H- und intermolekular C(sp)-H-Bindungen aktivieren.



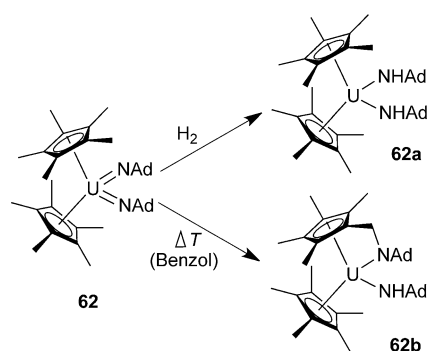
Scheme 19. Maskierte Sc=C-Bindung, Ylid-stabilisierte Sm=C-Bindung und ein vorgeschlagener Mechanismus für Y=C-begünstigte Umlagerung und C-H-Bindungsaktivierung von Benzophenon.

ren C-H-Aktivierung in den Anilidkomplex **56a** über. Eine intermolekulare C-H-Aktivierung wird nicht beobachtet. Bis jetzt wurden keine Reaktivitätsstudien für **57** publiziert. Auch Piers und Mitarbeiter isolierten einen terminalen Imido- β -Diketiminato-Sc-Komplex **58** (Schema 18b), der C-H-Bindungen von Phenylacetylen aktiviert.^[66]

Nukleophile Carbenkomplexe werden durch die Koordination einer zusätzlichen Lewis-Säure, z. B. eines Seltenerdmetall-Kations^[33b] oder Al^{III} ^[67] (siehe **59**; Schema 19a) stabilisiert. Diese Verbindungen zeigen Schrock-Carben-Reaktivität. Eine zweite Serie der Seltenerdmetallkomplexe, in denen eine zentrale CH_2 -Gruppe eines zweizähligen N,N- oder S,S-Chelatliganden, $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2$ bzw. $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{S})_2$, doppelt deprotoniert ist, um eine hoch polarisierte M=C-Gruppe zu bilden, ist exemplarisch durch **60** in Schema 19a dargestellt.^[68] Die Zugabe von $\text{Ph}_2\text{C=O}$ zu **61** führt zu Protonierung des C^{2-} -Zentrums über selektive *ortho*-Metallierung einer Ph-Gruppe, die durch eine vorangegangene Koordination des Sauerstoffatoms zu Yttrium dirigiert wird (Schema 19b).^[69] Anschließend C-C- und C-O-Bindungs-

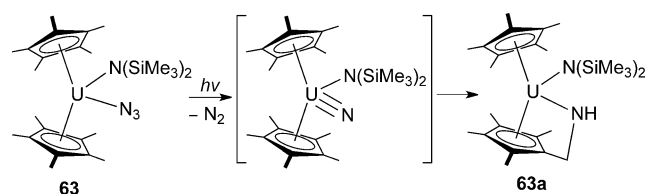
bildung führt zu Isobenzofuranen und Hydromethylbenzophenonen.^[69]

Viele Imidourankomplexe mit U^{IV} , U^{V} (am häufigsten) und U^{VI} sind in der Literatur beschrieben.^[70] Obwohl einige von ihnen eine intramolekulare [3+2]-Cycloaddition der C-H-Bindungen der Liganden an M=N-Bindungen mit nachfolgender C-H-Bindungsspaltung zeigen,^[71] weist keine Verbindung dieser Klasse intermolekulare C-H-Aktivierungsreaktivität auf. Zum Beispiel führt die Thermolyse von **62** in Benzol oder Hexan zur intramolekularen C-H-Bindungsaktivierung einer Methylgruppe des Cp*-Liganden über die beiden Imidofunktionalitäten.^[71a] Die Autoren haben den Mechanismus dieser Reaktion nicht untersucht, mit hoher Wahrscheinlichkeit verläuft sie über die Bildung einesamins mit anschließender Tautomerisierung zu **62b**. $[\text{Cp}^*\text{U}(\text{NAd})_2]$ (**62**) kann auch mit H_2 zum entsprechenden U^{IV} -Bis(amid)-Komplex reduziert werden (Schema 20).^[72]



Scheme 20. Der Bis(imido)- U^{VI} -Komplex **62** zeigt Reaktivität gegenüber H_2 und intramolekularer C-H-Aktivierung zu einer neuen „Tuck-in“-Verbindung bei der Thermolyse.

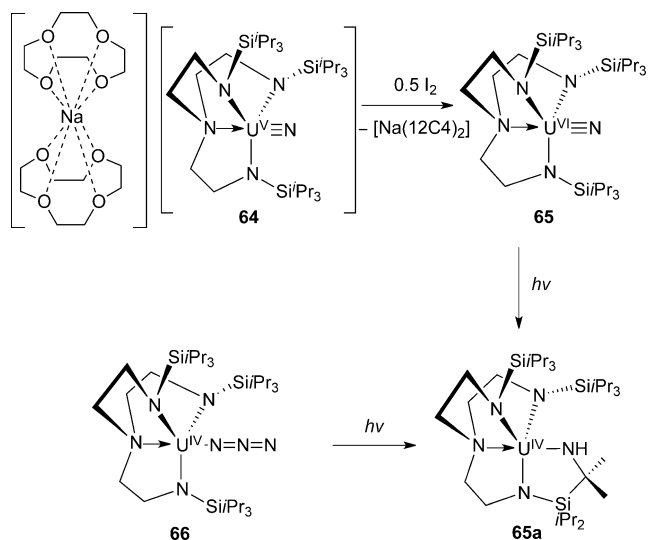
Eine instabile terminale Uran(VI)-Spezies wird in Zusammenhang mit der N_2 -Freisetzung bei Photolyse des Azids **63** gebracht.^[73] Es wird vermutet, dass die $\text{U}\equiv\text{N}$ -Übergangsspezies (Schema 21) so reaktiv ist, dass eine schnelle Insertion



Scheme 21. Ein vorgeschlagenes intermediäres Urannitrid, welches eine sofortige intramolekulare C-H-Bindungsaktivierung eingeht.

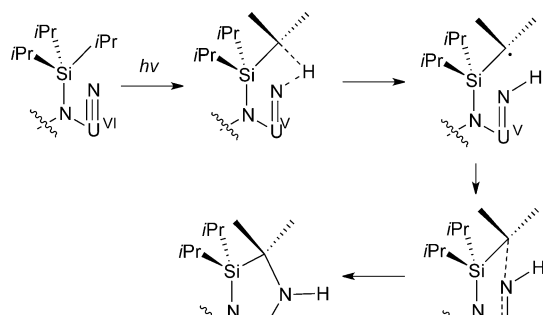
in die C-H-Bindung eines Liganden die Bildung einer N-H-Bindung in dem „Tuck-in“-Komplex **63a** bewirkt. DFT-Rechnungen zu der vorgeschlagenen $\text{U}=\text{N}$ -Einheit reproduzieren sehr gut die Reaktivität, einschließlich der Notwendigkeit einer Photolyse für die Bildung des reaktiven Intermediats im Gegensatz zu einer Thermolyse. Unter photolytischen Bedingungen sind sowohl Singulett- als auch Triplett-Konfigurationen zugänglich, weshalb abhängig vom Spinzustand

stand zwei Potentialhyperflächen für die Reaktion der Methylgruppe mit der nukleophilen Nitrideinheit berechnet werden. Der Reaktionsweg mit der niedrigsten Energie für die C-H-Aktivierung durch das Urannitrid-Intermediat ist jeweils die Deprotonierung für die Singulett- und die H-Atom-Abstraktion für die Triplett-Hyperfläche. Die anschließende 1,2-Migration oder Radikalrekombination (für Singulett- bzw. Triplett-Zustände) führt zu dem beobachteten Produkt. Dieser Mechanismus ähnelt der C-H-Bindungsoxidation durch die Fe=O-Einheit des Enzyms Cytochrom P450.^[74]



Schema 22. Terminaler U^{VI} -Nitrid-Komplex, der intramolekular eine C-H-Bindung aktiviert.

Liddle und Mitarbeiter isolierten die ersten terminalen U^V - und U^{VI} -Nitrid-Komplexe **64** und **65** (Schema 22).^[75] Durch Photolyse von **65** wird die C-H-Bindung einer Isopropylgruppe in der $Si(iPr)_3$ -Seitenkette aktiviert und die 1,1-Insertion des Nitrids führt zum Endprodukt Uranamid **65a**. Der vorgeschlagene Mechanismus (Schema 23) weist Ähnlichkeiten zur H-Abstraktion durch das Uranyl-Ion^[76] auf und benötigt einen Elektronentransfer zum Uran, gefolgt von homolytischen C-H- und $U\equiv N$ -Bindungsspaltungen. Die Autoren bestätigten die These aus einer vorangegangenen Studie von



Schema 23. Vorgeschlagener Mechanismus für die Umsetzung von **65** zu **65a**.

Kiplinger und Kollegen,^[73] dass die Photolyse von Uran(VI)-Azid eine U^{VI} -Nitrid-Übergangsspezies erzeuge, die unter photolytischen Bedingungen nicht eingefangen werden könne. Im Unterschied zu **65** führt die Photolyse von **64** nicht zu einer C-H-Aktivierung. Vermutlich liegt die Ursache in den von Natur aus weniger oxidierenden und polarisierenden Eigenschaften von U^V im Vergleich zu U^{VI} .^[75b]

Im Vergleich zu den zahlreichen Berichten über Uranimidokomplexe sind Thoriumimidokomplexe extrem selten. Die Imidometalocenkomplexe $[Cp_2Th=NR]$ (**66**: $Cp = \eta^5$ -1,2,4-(Me_3C) $_3C_5H_2$, $R = p$ -Tolyl oder **67**: $Cp = Cp^*$, $R = 2,6$ -Dimethylphenyl; Abbildung 2) gehen eine [2+2]-Cycloaddi-

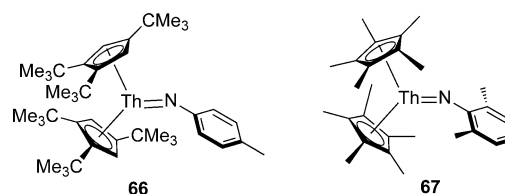
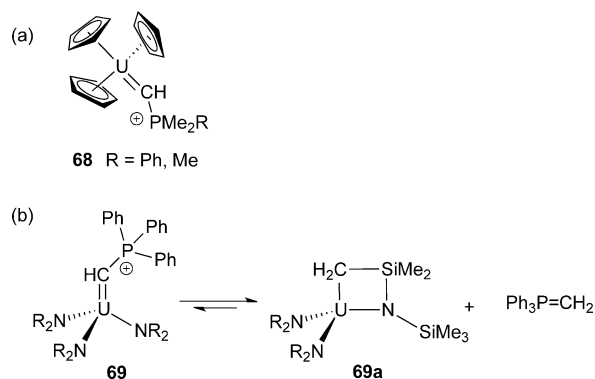


Abbildung 2. Beispiele der Thoriumimidokomplexe. **67** kann C(sp)-H-Bindungen der Alkine aktivieren.

tion mit Nitrilen^[77] und Alkinen^[77,78] ein und aktivieren gleichzeitig C-H-Bindungen^[78b] der Alkine, was zur Bildung der Mono(acetylido)thorium-Amidokomplexe führt.

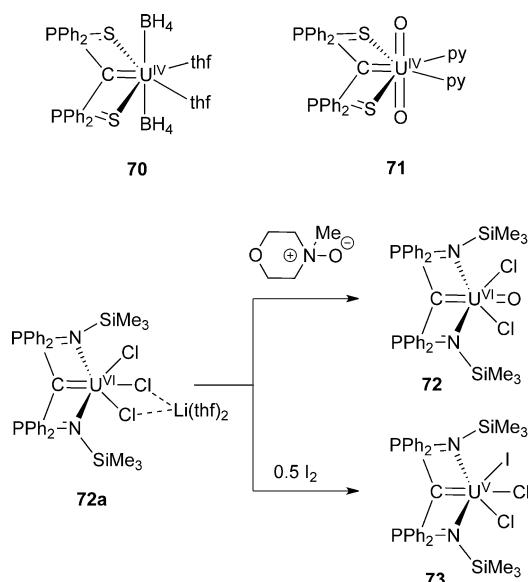
Beispiele für Actinoidkomplexe mit M-C-Mehrfachbindungscharakter sind auf Ligandsysteme mit zusätzlicher Stabilisierung durch Heteroatome beschränkt. Zum Beispiel zeigt das nukleophile Kohlenstoffatom in Giljes Phosphoylid-Verbindung $[Cp_3U=CHP(Me)_2R]$ (**68**; Schema 24)^[79] eine



Schema 24. Ylidkomplexe mit nukleophiler Carbeneinheit: a) zuerst berichtet, b) im Gleichgewicht mit freiem $Ph_3P=CH_2$ und dem U^{IV} -Metalacyclus.

hohe Reaktivität gegenüber Nitrilen,^[80] Isocyanaten^[81] und CO .^[82] Das eng verwandte $[U=CHPPH_3(NR_2)_3]$ (**69**) liegt im Gleichgewicht mit freiem $Ph_3P=CH_2$ und dem U^{IV} -Metalacyclus $[U(CH_2SiMe_2NR)(NR_2)_2]$ (**69a**) vor. Diese reversible Aktivierung ist stark temperaturabhängig, da die Reaktion endotherm und entropisch begünstigt ist.^[83]

Die populärsten Ligandsysteme für die Stabilisierung der formalen $U=C$ - und $Th=C$ -Bindungen sind Bis(iminophos-

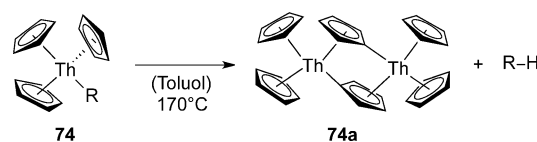


Schema 25. Uran-Carben-Komplexe, stabilisiert durch Liganden mit Heteroatomen.

phorano)methandiid- und Bis(phosphorano)methandiid-„Pincer“-Liganden $[(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NR})_2\text{C}^{2-}]$ bzw. $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{C}^{2-}$. Eine Vielzahl solcher Komplexe mit U^{IV} ,^[84] UO_2^{2+} ,^[85] U^{V} ,^[86] U^{VI} ^[86b] (Schema 25) und Th^{IV} ^[84c,87] ist in der Literatur beschreiben; dennoch sind Reaktivitätsstudien selten. Cavells Gruppe zeigte, dass U^{IV} -Komplexe [2+2]-Cycloaddition der Nitrile an eine Kohlenstoff-Metall-Bindung eingehen,^[84c] bisher liegen jedoch keine Berichte über C-H-Aktivierung mit dieser Verbindungsklasse vor.^[86b]

4. Wasserstoffabstraktion aus Kohlenwasserstoffen

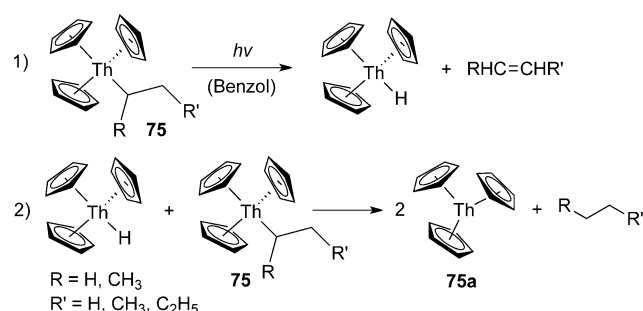
Obwohl viele Lanthanoidalkylkomplexe koordinativ ungesättigt sind und generell aufgrund der Kombination eines stark Lewis-sauren Metallzentrums und sehr basischer Liganden hoch polarisierte M-C-Bindungen aufweisen, sind sie im Vergleich zu ihren Übergangsmetall-Analoga trotzdem viel widerstandsfähiger gegenüber β -Hydrideliminierung. Im Vergleich zu metallorganischen Verbindungen mit d-Block-Elementen sind bei Organolanthanoidkomplexen viel härtere Bedingungen für die Abspaltung von Olefinen erforderlich.^[88] Zum Beispiel lassen sich $[\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{R}]$ - und $[\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{R}]$ -Komplexe (**74**, R = Alkylrest) durch thermische Induktion nicht zu β -Hydrideliminierung anregen. Stattdessen gehen sie eine intramolekulare stereospezifische Wasserstoffabstraktion von einem Cyclopentadienylring ein und reagieren damit zum entsprechenden Alkan und einem metallorganischen Produkt.^[89] Für Thorium-Komplexe kann dieses metallorganische Produkt als zweikernige $\eta^5:\eta^1$ -Cyclopentadienylthorium(IV)-Verbindung **74a** (Schema 26) identifiziert werden.^[89b] Thorium-Verbindungen sind generell thermisch stabiler als ihre Urananaloga, und die Stabilität in einer Actinoidserie variiert mit dem Alkylsubstituenten (primär > sekundär > tertiär). Kinetische Studien, Deuteriummarkierungs- und Kreuzexperimente weisen deutlich



Schema 26. Thermische Zersetzung der Thorium(IV)-Cyclopentadienylverbindungen.

darauf hin, dass diese Reaktion unimolekular abläuft. Da eine fast komplette Retention der Stereokonfiguration am σ -gebundenen Kohlenstoffatom des Alkans zu beobachten ist, kann ein radikalischer Mechanismus ausgeschlossen werden. Es ist unsicher, ob das Wasserstoffatom des Cyclopentadienylliganden zuerst auf das Metallzentrum und erst dann auf den Alkyl-Liganden übertragen wird, oder ob ein direkter konzertierter Vier-Zentren-Prozess abläuft.^[89b]

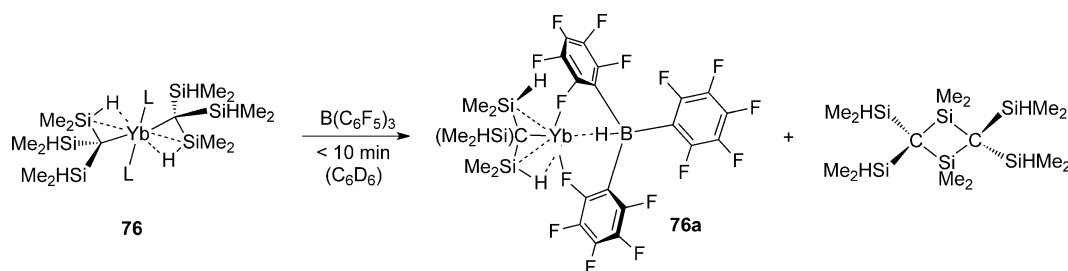
Im Vergleich zu einer thermisch induzierten Zersetzung des Cyclopentadienylthorium(IV)-Komplexes **75** ergibt eine photochemische Anregung in Benzol mit Wellenlängen unter 350 nm eine vergleichbare Mischung aus Alkan/Alken und $[\text{Cp}_3\text{Th}]$ (**75a**).^[90] Basierend auf Erkenntnissen aus Markierungsexperimenten mit Deuterium kann ein Mechanismus mit einer β -Hydrideliminierung gefolgt von der Reaktion des gebildeten Thoriumhydridkomplexes mit einem anderen Thoriumalkylkomplex postuliert werden (Schema 27).^[91]



Schema 27. Der vermutete zweistufige Mechanismus für eine photochemische Zersetzung des Tris(cyclopentadienyl)thorium(IV)-Hydrocarbylkomplexes **75**.

Dieser Mechanismus erklärt das nahezu konstante 1:1-Verhältnis von Alkan zu Alken für fast alle untersuchten Verbindungen. Interessanterweise korreliert ein leichter Überschuss an Alkan für einige Hydrocarbylliganden stark mit dem Einbau von Deuteriumatomen aus Cyclopentadienylringen oder Lösungsmittelmolekülen. Dies führt zu der Annahme, dass ein weiterer C-H-Aktivierungsprozess, vielleicht radikalischer Natur, als Nebenreaktion stattfinden könnte.

Für den $[\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{CH}_3]$ -Komplex, der keinen β -Wasserstoff enthält, läuft die Bildung von Methan viel langsamer ab, und ein Einbau von Deuterium aus Cp-Ringen oder Lösungsmittelmolekülen ist öfter zu beobachten. Die Substitution von Cyclopentadienylringen durch Indenylliganden führt zu einer intramolekularen Wasserstoffabstraktion. Im Vergleich zur bemerkenswerten Photochemie der Thoriumalkylverbindungen produzieren analoge Uranverbindungen bei

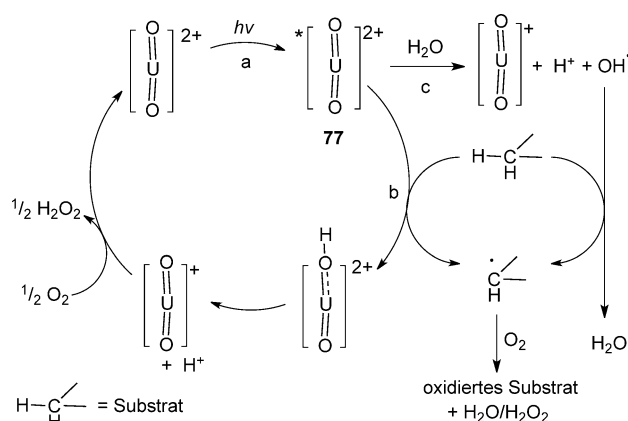


Schema 28. Eine Lewis-Säure-vermittelte β -Wasserstoffabstraktion von $[\text{Yb}\{\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3\}_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{TMEDA}$).

photochemischer Anregung hauptsächlich Alkane (unter Einbeziehung von Wasserstoffatomen aus Cyclopentadienylliganden oder Lösungsmittelmolekülen), obwohl der Reaktionsweg über β -Wasserstoffeliminierung definitiv auch offen steht. Da die U^{III} -Oxidationsstufe leichter zugänglich ist als Th^{III} , schlagen die Autoren eine homolytische Bindungsspaltung mit der Bildung der Alkylradikale als wahrscheinlichen Mechanismus für die photoinduzierte Zersetzung der analogen Uranverbindungen vor.^[91]

Eine andauernde Thermolyse von $[\text{Y}\{\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3\}_3]$ und $[\text{Yb}\{\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3\}_2(\text{thf})_2]$ (**76**) führt zu $\text{CH}(\text{SiHMe}_2)_3$ als einzigem Produkt, wahrscheinlich weil der sterisch anspruchsvolle Ligand eine klassische β -Hydrideliminierung verhindert.^[92] Allerdings führt der Zusatz externer Lewis-Säuren zur β -Wasserstoff-Abstraktion und zur Abspaltung von Disilacyclobutan, einem Dimer des Silens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiHMe}_2)_2$.^[92a,93] Sadows Gruppe untersuchte diese Reaktivität mit THF- und TMEDA-Addukten von $\text{M}\{\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3\}_2$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Ca}$) und stellte fest, dass hierbei zwei Reaktionswege miteinander konkurrieren: Ligandengruppentransfer und β -Wasserstoffabstraktion. Der Reaktionsweg ist sehr abhängig vom Metallzentrum, der Lewis-Säure und den nicht direkt beteiligten Liganden. Zum Beispiel ist der Alkylierungsweg dominant, wenn beide Partner wenig sterisch anspruchsvoll sind, und der Einsatz von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ führt fast ausschließlich zu β -Wasserstoffabstraktion (Schema 28). Die Herkunft des Wasserstoffs in der thermisch induzierten Zersetzung der Ytterbiumkomplexe zu $\text{CH}(\text{SiHMe}_2)_3$ ist nicht eindeutig; dennoch konnten Markierungsexperimente mit $[\text{Yb}\{\text{C}(\text{SiDMe}_2)_3\}]$ die Si-H-Gruppe als Quelle ausschließen.^[93] Eine intermolekulare C-H-Aktivierung einer der Methylgruppen in den Liganden und eine anschließende Wasserstoffabstraktion könnten diese Beobachtungen erklären. Um eine definitive Aussage treffen zu können, müssten weitere Isotopenmarkierungsexperimente durchgeführt werden.

Die Photochemie des Uranylions wurde schon seit Anfang des neunzehnten Jahrhunderts untersucht.^[111] Laser-Blitzphotolyse bei Wellenlängen im Bereich von 350 bis 490 nm wird routinemäßig eingesetzt, um das $^*\text{[UO}_2]^{2+}$ -Ion (**77**; Schema 29) zu erzeugen. Dieses Ion wirkt stark oxidierend ($E^\circ = 2.6 \text{ V}$) und könnte als reaktives sauerstoffzentriertes Radikal, koordiniert an das U^{V} -Zentrum, angesehen werden.^[94] Abhängig vom Substrat ist für das langlebige $^*\text{[UO}_2]^{2+}$ -Ion eine Reihe verschiedener Zersetzungswege möglich. Allerdings werden Substrataktivierungsreaktionen normalerweise in wässrigem Medium durchgeführt, sodass



Schema 29. Der Mechanismus einer photokatalysierten H-Atomabstraktion aus Kohlenwasserstoffen durch das Uranyldikation.

jeder Kohlenwasserstoff eine begrenzte Löslichkeit haben und deswegen direkt mit dem Lösungsmittel konkurrieren würde.

Waltz et al. beschrieben die Konkurrenz zwischen der Wasseroxidation und der Abstraktion eines H-Atoms aus Isobutan in saurem wässrigem Uranylperchlorat-Milieu (Schema 29), aktiviert durch einen 347-nm-Laser (ca. 70 mJ pro Blitz).^[95] Die Abstraktion aus der schwächeren tertiären C-H-Bindung (und nicht aus einer primären C-H-Bindung) durch die angeregte Uranylspezies wird vorausgesetzt. Gemäß der kinetischen Analysen reagiert das gebildete *tert*-Butyl-Radikal nicht weiter mit dem U^{V} -Zentrum des Uranyls $[\text{UO}_2]^+$. Das $^*\text{[UO}_2]^{2+}$ kann indirekt auch ein Substrat durch Reaktion mit Wasser abfangen. Dabei wird in einer konkurrierenden Reaktion ein OH-Radikal (Schema 29c) gebildet, welches dann die C-H-Bindung des Isobutans spalten kann, was somit zu den gleichen Produkten führt.

Bakac et al. untersuchten eine Reihe von linearen und cyclischen Kohlenwasserstoffen als Abfangmoleküle für das $^*\text{[UO}_2]^{2+}$ -Ion und kamen zu dem gleichen Ergebnis: Eine Metall-Oxo-Spezies abstrahiert ein H-Atom, sodass ein Alkylradikal und $[\text{UO}_2\text{H}]^{2+}$ (das später zu $[\text{UO}_2]^+ + \text{H}^+$ zerfällt) produziert werden.^[96] In Gegenwart von O_2 geht das Alkylradikal schnell in ein Alkylperoxoradikal über, das dann einen sauerstoffhaltigen Komplex und ein Keton ergibt. Zum Beispiel kann auf diese Weise Cyclopentan zu Cyclopentanon umgesetzt werden. Das $[\text{UO}_2]^+$ -Ion wird durch Sauerstoff automatisch wieder in $[\text{UO}_2]^{2+}$ umgewandelt. Die Reaktion ist produktspezifisch, nur Cyclopentanon und H_2O_2 und kein

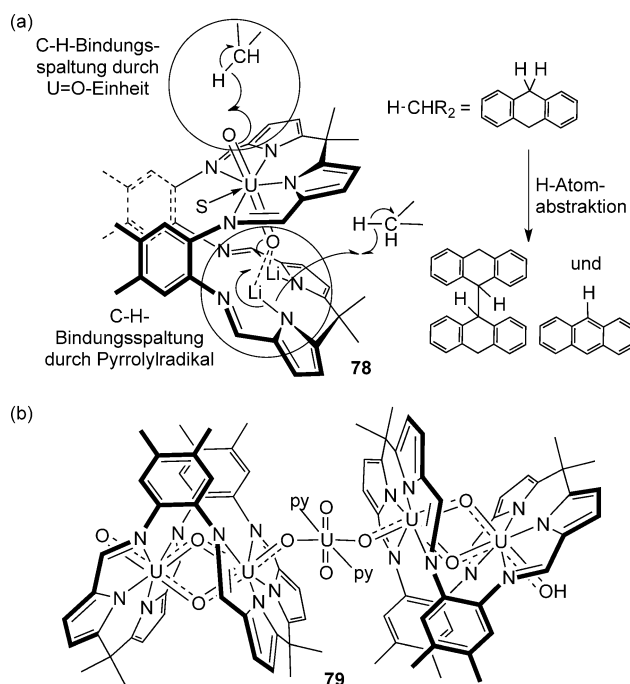
Cyclopentanol, das schneller als das Alkan reagieren würde, werden gebildet. Aufgrund dieser Tatsache nahmen die Autoren an, dass das Peroxylradikal $c\text{-C}_5\text{H}_9\text{OO}^\bullet$ in darauffolgenden Reaktionsschritten als Ligand für U dient.

Mit wässrigen Lösungen von Arenen wie Benzol oder Toluol ist die Reaktion zu Phenol oder Benzylalkohol (und Benzaldehyd) katalytisch für $^*\text{[UO}_2\text{]}^{2+}$. Unter Bedingungen, bei denen die angeregte Spezies $^*\text{[UO}_2\text{]}^{2+}$ von Benzol und H_2O_2 in gleicher Konzentration abgefangen wird, kann eine Quantenausbeute von 70 % für die Umsetzung von Benzol zu Phenol erzielt werden. Kinetische Studien mit isotope-markiertem Benzol oder Wasser zeigen nur eine ausgeprägte Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit für deuteriertes Wasser. Diese und andere Studien zeigen, dass zwei Reaktionswege für Arene möglich sind: Die erste und erwünschte Möglichkeit ist die H-Atomabstraktion. Der zweite, unerwünschte und leider dominierende Reaktionsweg ist die komplette Spaltung der aromatischen Verbindungen.^[97]

Der Mangel an Produktspezifität führte zu gesteigertem Interesse an der Uranyl-basierten Photokatalyse für die Zerstörung von organischen Umweltschadstoffen.^[98] Idealerweise sollten hierfür wasserstabile Katalysatoren mit einer kleinen Bandlücke eingesetzt werden, die sichtbares Licht nutzen. Die aktuelle Forschung konzentriert sich zurzeit auf Methoden, um die entsprechenden Ionen aus der wässrigen Phase fernzuhalten, z. B. durch Heterogenisierung.^[99]

Ein thermisch aktivierbares Analogon der Uran-Oxo-Spezies wurde erst vor kurzem entdeckt. Wir berichteten über einen asymmetrischen Uranylkomplex mit einem makrocyclischen Polypyrrol-Liganden, in dessen Tasche eine Uranylspezies in einer sterisch geschützten Umgebung eingefangen ist („Pacman“-Form). Deprotonierung der zwei verbliebenen Pyrrolringe mit zwei Basenäquivalenten zerstört vermutlich die starke U-O-Bindungsanordnung und führt zu einer Oxo-reaktivität ähnlich der Dioxokatalysatoren der Übergangsmetallkomplexe, sodass eine H-Atomabstraktion aus Substraten mit schwachen C-H Bindungen, z. B. Dihydroanthracen, beobachtet werden kann (Schema 30).^[100] Die mechanistischen Studien können jedoch keinen der beiden möglichen Reaktionswege, in denen das Intermediat $[\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{Li}_2\text{L})]$ (**78**) eine C-H-Bindung spalten kann, ausschließen. Entweder wird ein H-Atom durch die Uranyl-Oxogruppe in **78** abstrahiert und somit eine U-OH-Spezies gebildet, oder die C-H-Bindungsspaltung wird durch ein aufgrund der internen Reduktionsprozesse erzeugtes Pyrrolradikal ausgelöst.

Zuvor veröffentlichte Reaktionen mit Kaliumbasen in Gegenwart von E-SiR₃-Verbindungen ergaben eine Silylierung der E-Oxo-Gruppe (E = N, C) und eine Bildung von $\text{O}=\text{U}^{\text{V}}\text{-OSiR}_3$ -Komplexen.^[101] Die Ähnlichkeit der beiden Systeme lässt die Involvierung der Uran-Oxo-Spezies in die C-H-Bindungsaktivierung wahrscheinlicher erscheinen. Bei der Durchführung der Reaktionen mit dem gleichen makrocyclischen „Pacman“-Liganden und einem Überschuss an Uranyl-Silylamido-Reagens ($2.5 \text{ \AA} \text{quivalente } [\text{UO}_2\text{[N(SiMe}_3\text{)}_2\text{]}_2(\text{thf})]$ für jedes Äquivalent H_2L) werden Oligomere mit einem $\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2/\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2/\text{L}$ -Verhältnis von 2:1:1 als Resultat einer Kombination von H-Atomabstraktionen aus dem Lösungsmittel und SiMe₃-Abstraktionen der koordinierenden N(SiMe₃)₂-Liganden beobachtet.^[102] Das symmetrische dop-



Schema 30. a) Der vorgeschlagene Mechanismus für die C-H-Bindungsspaltung eines Substrats mit einer schwachen C-H-Bindung durch einen doppelt lithiierten makrocyclischen Uranylkomplex. b) Oligomere, die U^{V} - und U^{VI} -Uranylionen enthalten, bilden sich aufgrund einer Kombination von H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel und Abstraktion von SiMe₃ aus den koordinierten N(SiMe₃)₂-Gruppen.

pelt silylierte Oxo-Siloxo-Produkt $[(\text{Me}_3\text{SiOUO})_2(\text{L})]$ hat die größte Löslichkeit und konnte daher bei dieser Reaktion am besten isoliert werden.

5. Oxidative Addition und reduktive Eliminierung

Im Vergleich zu den späten Übergangsmetallen, die durch Zwei-Elektronen-Oxidationsprozesse in C-H-Bindungen insertieren können, zeigen die wenigen f-Block-Elemente, die mehr als eine leicht zugängliche Oxidationsstufe haben, charakteristischerweise nur Ein-Elektron-Redoxreaktivität. Von den f-Block-Elementen hat nur Uran die geeigneten zugänglichen Redoxpaare $\text{U}^{\text{III/IV}}$ oder $\text{U}^{\text{IV/VI}}$, wobei letzteres zu Bildung der vermutlich hoch instabilen Alkylhydrid- U^{VI} -Komplexe führen würde. Aktuelle Forschung ist auf den Einbau von redoxaktiven Liganden fokussiert, um Mehr-elektronen-Prozesse zu ermöglichen.

Die Bildung einer agostischen C-H-Wechselwirkung zwischen einem Kohlenwasserstoff und einem f-Block-Metallzentrum in einer niedrigen Oxidationsstufe ist ein Ansatzpunkt für weitere Studien der oxidativen Addition. Obwohl Metall-Alkan-Komplexe als wahrscheinliche Intermediate in σ -Bindungsmetathese angesehen werden, wurden nur wenige Beispiele isoliert und charakterisiert. Meyer et al. setzten hierfür einen Liganden ein, der ausreichend resistent gegen Metallierung ist, um die Bildung des U^{III} -Komplexes **80** (Abbildung 3) zu unterstützen. Bei einer kristallographischen Charakterisierung von **80** stellt man fest, dass ein Kohlen-

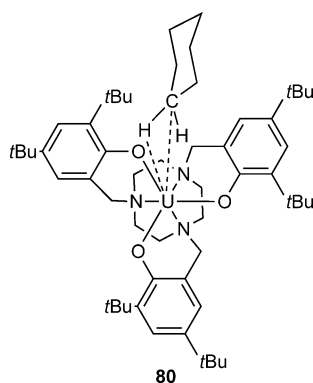
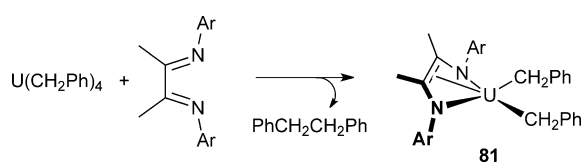


Abbildung 3. Ein U^{III} -Komplex, der genug kinetische Stabilität aufweist, um die Isolierung von **80** mit einem η^2 -gebundenen Kohlenwasserstoff zu ermöglichen.

wasserstoff-Molekül des Lösungsmittels an dem elektronreichen Metallkation in der sterisch geschützten Tasche der Liganden gebunden ist. Eine Röntgenbeugungsuntersuchung bei sehr tiefen Temperaturen ermöglichte die präzisere Lokalisierung der Elektronendichte.^[105] Das Missverhältnis der Elektronendichten zwischen H und U, dem kleinsten und dem größten natürlich vorkommenden Element, machte die genauere Positionsbestimmung der Wasserstoffatome bei der Strukturbestimmung unmöglich. Allerdings wurde mithilfe von DFT-Rechnungen eine η^2 -H,C-Koordination des Alkans mit einer σ -basierten U-R-Wechselwirkung und dem vom U- (f_z^3) -Orbital kommenden Hauptbeitrag vorgeschlagen. Dies ist nicht überraschend, ähnliche Wechselwirkungen wurden schon in Übergangsmetallkomplexen beobachtet. Die U-C-Abstände (3.731 Å–3.864 Å) sind im Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radien für U-CH₂/U-CH₃-Kontakte. Der Komplex ist äußerst reaktiv gegenüber anderen kleinen Molekülen, wobei bei einer Reaktion jeweils das Alkan verloren geht.

Der U^{IV} -Bis(benzyl)-Komplex [(dab)U(Bn)₂] (**81**, dab = [ArN=C(Me)C(Me)=NAr], Bn = CH₂Ph; Schema 31) wurde



Schema 31. Verdrängung von Dibenzyl aus dem U^{IV} -Komplex **81**, angetrieben durch einen redoxaktiven dab-Liganden, der reversibel zwei Elektronen speichern kann.

von Bart durch die von ihm als formale reduktive Eliminierung bezeichnete Reaktion synthetisiert. Sie ist die erste ihrer Art mit Uran. Allerdings muss betont werden, dass dies nicht durch eine Veränderung in der Oxidationsstufe des Urans geschieht, sondern des redoxaktiven Diazoliganden, der zuerst ausgiebig durch Abu-Omar et al. für Zr^{IV} eingesetzt wurde.^[104] Die beiden Benzylgruppen werden nach einer Standardprozedur über Salzeliminierung hinzugefügt und sind bis dato die einzigen beschriebenen Substrate.

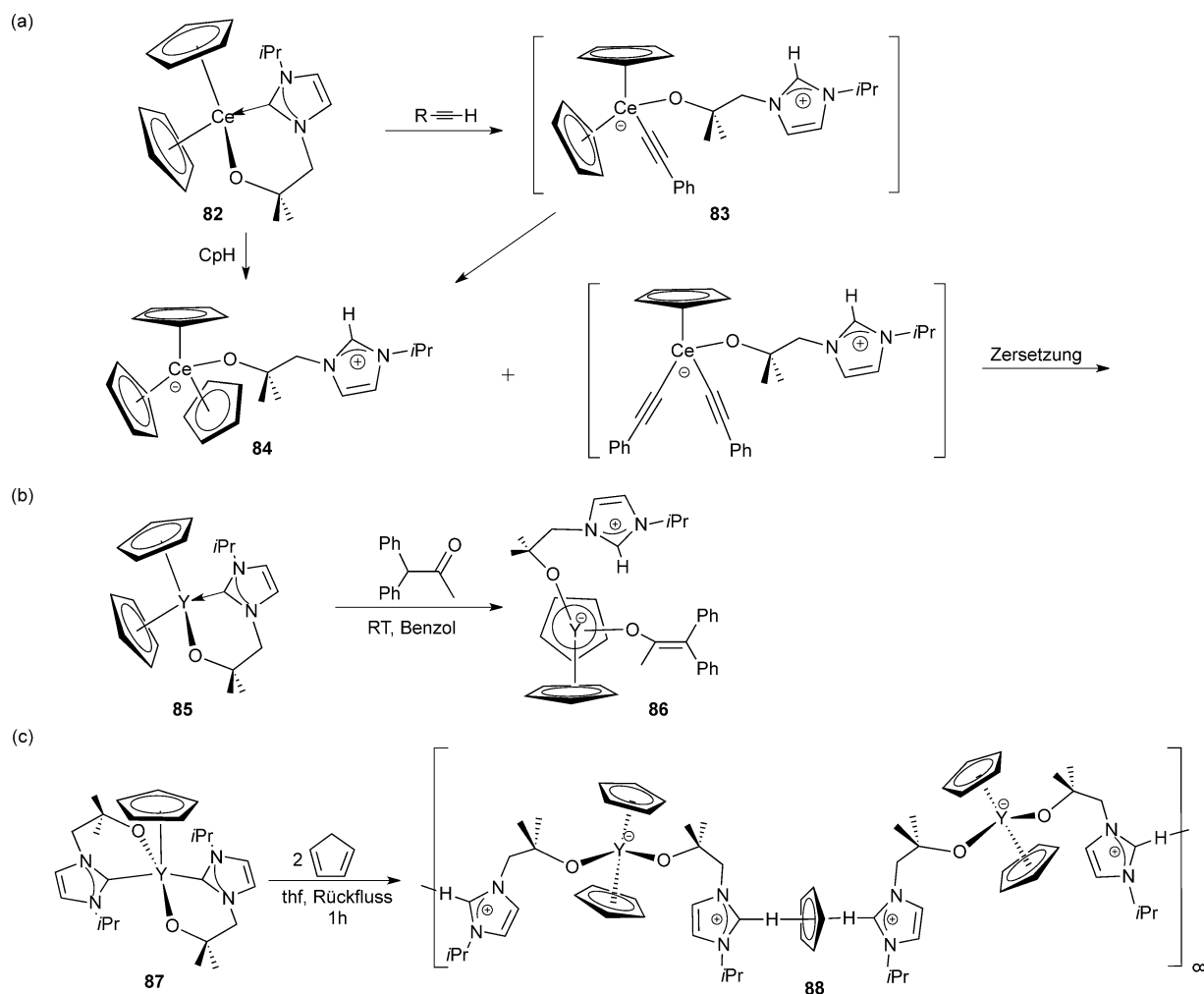
Wir haben vor kurzem gezeigt, dass die C-H-Aktivierung einer Reihe von Substraten mit relativ sauren C-H-Bindungen durch Cer- und Yttrium-Komplexe von N-heterocyclische Carbenen (NHCs) möglich ist.^[105] Terminale Alkine ($R = Me_3Si, Ph$) reagieren mit $[Cp_2Ce(L)]$ (**82**, $L = \{1-C(NiPr-CH_2CH_2N)\}CH_2CMe_2O$) zu dem zwitterionischen Intermediat $[Cp_2Ce(HL)(C\equiv CR)]$ (**83**), das sich anschließend durch Umlagerung des Liganden in $[Cp_3Ce(HL)]$ (**84**) ($HL = \{1-CH(NiPr-CH_2CH_2N)\}CH_2CMe_2O$) umwandelt (Schema 32a). Die hochkristalline Natur von $[Cp_3Ce(HL)]$ und sterische Abschirmung durch die Cp-Gruppen führen zur bevorzugten Isolierung dieses Ligand-Umlagerungsprodukts. Die Reaktion von $[Cp_2Ce(L)]$ mit Cyclopentadien ergab dasselbe C-H-Spaltungsprodukt $[Cp_3Ce(HL)]$. Weder Yttrium- noch Scandium-Analoga reagieren mit Cyclopentadien, wahrscheinlich aufgrund der kleineren Größe des Metallkations. Allerdings reagiert $[Cp_2Y(L)]$ (**85**) mit Diphenylaceton bei 60°C zum C-H-Aktivierungsprodukt $[Cp_2Y(HL)\{OC(Me)C(Ph)_2\}]$ (**86**; Schema 32b). Der Bis-(NHC)-Komplex $[CpY(L)_2]$ (**87**) geht auch eine Reaktion mit zwei Äquivalenten Cyclopentadien ein, und es entsteht ein ungewöhnliches C-H-Spaltungsprodukt: das Polymer $[Cp_2Y(HL)_2(Cp)]_\infty$ (**88**), in dem eines der neu gebildeten Cyclopentadienylionen zu den beiden Imidazolium-CH-Gruppen und nicht zum Y-Kation koordiniert (Schema 32c).

6. Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren ließ der Fortschritt bei der C-H-Bindungsaktivierung mit f-Block-Metallkomplexen schnell das Gebiet der C-H-Metallierung hinter sich, sodass mehrfach über interessante Reaktivität entsprechender Komplexe mit einstellbarer Größe und Lewis-Azidität des Metallkations berichtet wurde. Die Fähigkeit, verschiedene Oxidationsstufen zu erreichen, verbesserte sich vor allem für Uran, und der Einsatz von an der Reaktion beteiligten („non-innocent“) Liganden verspricht die Entdeckung einer ganzen Reihe verschiedener Möglichkeiten für C-H-Aktivierungskatalysatoren.

Es ist noch immer viel Spielraum für die Isolierung und Erforschung der σ -Alkan-Komplexe vorhanden. Zum Beispiel ermöglichte die Protonierung eines Rh^I -Methyl-Komplexes die Charakterisierung eines am Metallzentrum σ -gebundenen Methanmoleküls durch NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen.^[106] Die Charakterisierung der ersten isolierbaren terminalen Sc=N-Komplexe, seit neuestem auch von Ce=O-Komplexen^[107] und Urannitriden, sowie der Beweis ihrer Reaktivität sollten weitere Forscher ermutigen, die Modifizierung der Liganden für die Unterstützung polarer und reaktiver Ln=E- und An=E-Bindungen zu nutzen. Die Arbeiten auf dem Gebiet der Uranyl-Oxo-Komplexe deuten jetzt schon an, dass eine Vielfalt an Aktivierungsreaktivitäten sogar ohne photochemische Anregung möglich wäre, z.B. durch Lewis-Base-unterstützte Reduktion oder Aktivierung mit Iodsilanen.^[108]

Chemiker entwerfen immer mehr unterstützende Liganden in der Absicht, diese resistent gegenüber Metallierung zu machen.^[109] Letztendlich mehrt sich unser Wissen auch im



Scheme 32. a) Aktivierung der terminalen Alkine und Cp durch $[\text{Cp}_2\text{Ce(L)}]$ (**82**) und Bildung von $[\text{Cp}_2\text{Ce(HL)}]$ (**84**) über das Intermediat $[\text{Cp}_2\text{Ce(HL)(C}\equiv\text{CR)}]$ (**83**). b,c) Aktivierung von Cp durch $[\text{Cp}_2\text{Ce(L)}]$ (**87**) und Bildung des Polymers $[\text{Cp}_2\text{Y(HL)}_2\text{(Cp)}]_\infty$ (**88**).

Bereich der Analyse und der Manipulation katalytischer Aktivität von auf einer Oberfläche verankerten Komplexen. Unter Umständen kann die Heterogenisierung die Aggregation von neuen sehr reaktiven Spezies verhindern, sodass der Einsatz reaktiver Lösungsmittel umgangen werden kann.^[110] Eine weitere Möglichkeit stellen neuartige Zweiphasensysteme dar, die das Problem der Überoxidierung lösen könnten, indem das Produkt selektiv in eine zweite Phase transportiert wird.

Wir danken dem Institute for Advanced Study der Technischen Universität München, gefördert durch die deutsche Exzellenzinitiative, der EaStCHEM School of Chemistry, sowie der EPSRC für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 23. April 2014

Online veröffentlicht am 7. November 2014

[1] P. J. Perez in *Catalysis by Metal Complexes*, Bd. 38 (Hrsg.: D. J. Cole-Hamilton, P. W. N. M. van Leeuwen), Springer, London, **2012**, S. 269.

- [2] a) R. G. Bergman, *Nature* **2007**, *446*, 391–393; b) J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 27–35.
- [3] B. G. Hashiguchi, S. M. Bischof, M. M. Konnick, R. A. Periana, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 885–898.
- [4] M. C. White, *Science* **2012**, *335*, 807–809.
- [5] C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall, D. Kunz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 858–859.
- [6] K. R. D. Johnson, P. G. Hayes, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1947–1960.
- [7] P. T. Wolczanski, *Chem. Commun.* **2009**, 740–757.
- [8] A. Gunay, K. H. Theopold, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1060–1081.
- [9] K. Binnemans in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 36 (Hrsg.: K. A. Gshneider, J.-C. G. Bunzli, V. K. Pecharsky), Elsevier, Amsterdam, **2006**, S. 281–392.
- [10] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51–58.
- [11] M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857–9868.
- [12] R. Waterman, *Organometallics* **2013**, *32*, 7249–7263.
- [13] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203–219.
- [14] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, *Dalton Trans.* **2002**, 534–539.
- [15] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 803–805; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 827–829.

- [16] D. H. Ess, W. A. Goddard, R. A. Periana, *Organometallics* **2010**, *29*, 6459–6472.
- [17] W. J. Evans, T. M. Champagne, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14270–14271.
- [18] Z. Jian, D. Cui, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14578–14585.
- [19] Y. Takenaka, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, *28*, 5196–5203.
- [20] a) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 134–142; b) M. Booiij, B. J. Deelman, R. Duchateau, D. S. Postma, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 3531–3540.
- [21] M. Booiij, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 3246–3252.
- [22] E. L. Werkema, R. A. Andersen, L. Maron, O. Eisenstein, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6648–6660.
- [23] W. J. Evans, K. A. Miller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, T. J. Stewart, R. Bau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5075–5078; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5153–5156.
- [24] M. K. Takase, N. A. Siladke, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2011**, *30*, 458–465.
- [25] J. A. Higgins, F. G. N. Cloke, S. M. Roe, *Organometallics* **2013**, *32*, 5244–5252.
- [26] W. J. Evans, N. A. Siladke, J. W. Ziller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 796–800.
- [27] N. A. Siladke, C. L. Webster, J. R. Walensky, M. K. Takase, J. W. Ziller, D. J. Grant, L. Gagliardi, W. J. Evans, *Organometallics* **2013**, *32*, 6522–6531.
- [28] a) J. W. Bruno, G. M. Smith, T. J. Marks, C. K. Fair, A. J. Schultz, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 40–56; b) J. W. Bruno, T. J. Marks, V. W. Day, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 237–246.
- [29] C. M. Fendrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2214–2216.
- [30] M. S. Eisen, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, *11*, 3939–3941.
- [31] W. J. Evans, B. L. Davis, T. M. Champagne, J. W. Ziller, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 12678–12683.
- [32] A. P. Sobaczynski, T. Bauer, R. Kempe, *Organometallics* **2013**, *32*, 1363–1369.
- [33] a) I. Korobkov, S. Gorelsky, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10406–10420; b) M. Zimmermann, J. Takats, G. Kiel, K. W. Tornroos, R. Anwender, *Chem. Commun.* **2008**, 612–614; c) G. G. Skvortsov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, A. Noor, C. Doring, R. Kempe, *Organometallics* **2007**, *26*, 5770–5773; d) W. E. Piers, D. J. H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 131–155; e) W. Fegler, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6774–6779.
- [34] S. J. Simpson, H. W. Turner, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7728–7729.
- [35] M. C. Cassani, Y. K. Gun'ko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, F. Laschi, *Organometallics* **1999**, *18*, 5539–5547.
- [36] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9071–9072.
- [37] a) D. M. Lyubov, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. S. Shavyrin, A. A. Trifonov, L. Luconi, C. Bianchini, A. Meli, G. Giambastiani, *Organometallics* **2009**, *28*, 1227–1232; b) S. Qayyum, G. G. Skvortsov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, W. P. Kretschmer, C. Doering, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 248–257.
- [38] K. R. D. Johnson, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, *28*, 6352–6361.
- [39] P. Roussel, P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1070–1071.
- [40] R. Boaretto, P. Roussel, N. W. Alcock, A. J. Kingsley, I. J. Munslow, C. J. Sanders, P. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 174–184.
- [41] B. M. Gardner, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10388.
- [42] W. Fegler, A. Venugopal, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7976–7980; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8134–8138.
- [43] T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169.
- [44] K. Shen, Y. Fu, J. N. Li, L. Liu, Q. X. Guo, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1568–1576.
- [45] B.-J. Deelman, W. M. Stevels, J. H. Teuben, M. T. Lakin, A. L. Spek, *Organometallics* **1994**, *13*, 3881–3891.
- [46] B.-T. Guan, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18086–18089.
- [47] a) B.-T. Guan, B. Wang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4418–4421; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4514–4517; b) J. Oyamada, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12828–12832; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13000–13004.
- [48] J. A. Pool, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1338–1339.
- [49] J. L. Kiplinger, B. L. Scott, E. J. Schelter, J. Tournear, *J. Alloys Compd.* **2007**, *444*, 477–482.
- [50] B. N. Williams, D. Benitez, K. L. Miller, E. Tkatchouk, W. A. Goddard, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4680–4683.
- [51] H. Tsurugi, K. Yamamoto, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 732–735.
- [52] P. L. Diaconescu, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1352–1363.
- [53] P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404–2433.
- [54] S. Arndt, B. R. Elvidge, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2006**, *25*, 793–795.
- [55] A. Yahia, M. U. Kramer, J. Okuda, L. Maron, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2789–2793.
- [56] F. Han, B. Li, Y. Zhang, Y. Wang, Q. Shen, *Organometallics* **2010**, *29*, 3467–3470.
- [57] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2004**, 2387–2393.
- [58] a) D. J. Beetstra, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2003**, *22*, 4372–4374; b) H.-S. Chan, H.-W. Li, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2002**, 652–653; c) S. Wang, Q. Yang, T. C. W. Mak, Z. Xie, *Organometallics* **1999**, *18*, 5511–5517; d) Z. Xie, S. Wang, Q. Yang, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1999**, *18*, 1578–1579; e) J. C. Gordon, G. R. Giesbrecht, D. L. Clark, P. J. Hay, D. W. Keogh, R. Poli, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Organometallics* **2002**, *21*, 4726–4734.
- [59] J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8502–8505; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8630–8633.
- [60] B. F. Wicker, J. Scott, A. R. Fout, M. Pink, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2011**, *30*, 2453–2456.
- [61] B. F. Wicker, H. Fan, A. K. Hickey, M. G. Crestani, J. Scott, M. Pink, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20081–20096.
- [62] E. Lu, Y. Li, Y. Chen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4469–4471.
- [63] E. Lu, J. Chu, Y. Chen, M. V. Borzov, G. Li, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 743–745.
- [64] J. Chu, E. Lu, Y. Chen, X. Leng, *Organometallics* **2013**, *32*, 1137–1140.
- [65] Z. Jian, W. Rong, Z. Mou, Y. Pan, H. Xie, D. Cui, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7516.
- [66] T. Chu, W. E. Piers, J. L. Dutton, M. Parvez, *Organometallics* **2013**, *32*, 1159–1165.
- [67] a) J. Scott, H. Fan, B. F. Wicker, A. R. Fout, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14438–14439; b) J. Scott, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.* **2009**, 8463–8472.
- [68] a) M. Fustier, X. F. Le Floch, N. Mezailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13108–13110; b) T. Cantat, F. Jaroschik, F. Nief, L. Ricard, N. Mezailles, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2005**, 5178–5180; c) K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726–727; d) S. T. Liddle, J. McMaster, J. C. Green, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2008**, 1747–1749.
- [69] D. P. Mills, L. Soutar, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14379–14381.

- [70] a) W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *Science* **2005**, *309*, 1835–1838; b) T. W. Hayton, J. M. Boncella, B. L. Scott, P. D. Palmer, E. R. Batista, P. J. Hay, *Science* **2005**, *310*, 1941–1943; c) 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*, 3795–3798; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3853–3856; d) A. R. Fox, P. L. Arnold, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3250–3251.
- [71] a) R. G. Peters, B. P. Warner, B. L. Scott, C. J. Burns, *Organometallics* **1999**, *18*, 2587–2589; b) J. L. Kiplinger, D. E. Morris, B. L. Scott, C. J. Burns, *Chem. Commun.* **2002**, 30–31; c) E. M. Matson, W. P. Forrest, P. E. Fanwick, S. C. Bart, *Organometallics* **2013**, *32*, 1484–1492.
- [72] D. S. J. Arney, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9448–9460.
- [73] R. K. Thomson, T. Cantat, B. L. Scott, D. E. Morris, E. R. Batista, J. L. Kiplinger, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 723–729.
- [74] S. Shaik, D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun, W. Thiel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2279–2328.
- [75] a) D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Science* **2012**, *337*, 717–720; b) D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 482–488.
- [76] T. W. Hayton, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 451–452.
- [77] W. Ren, G. Zi, D.-C. Fang, M. D. Walter, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12669–12682.
- [78] a) A. Haskel, T. Straub, M. S. Eisen, *Organometallics* **1996**, *15*, 3773–3775; b) T. Straub, A. Haskel, T. G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *Organometallics* **2001**, *20*, 5017–5035.
- [79] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3589–3590.
- [80] R. E. Cramer, K. Panchanatheswaran, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1853–1854.
- [81] R. E. Cramer, J. H. Jeong, J. W. Gilje, *Organometallics* **1987**, *6*, 2010–2012.
- [82] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics* **1982**, *1*, 869–871.
- [83] S. Fortier, J. R. Walensky, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6894–6897.
- [84] a) T. Cantat, T. r. s. Arliguie, A. Noël, P. Thuéry, M. Ephritikhine, P. Le Floch, N. Mézailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 963–972; b) J.-C. Tourneux, J.-C. Berthet, T. Cantat, P. Thuéry, N. Mézailles, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2011**, *30*, 2957–2971; c) G. Ma, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6500–6508.
- [85] J.-C. Tourneux, J.-C. Berthet, T. Cantat, P. Thuéry, N. Mézailles, M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6162–6165.
- [86] a) 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*, 2383–2386; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2431–2434; b) 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*, 10047–10054.
- [87] W. Ren, X. Deng, G. Zi, D.-C. Fang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9662.
- [88] a) A. L. Wayda, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7119–7121; b) W. J. Evans, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 292–293.
- [89] a) T. J. Marks, A. M. Seyam, J. R. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5529–5539; b) T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 703–710.
- [90] D. G. Kalina, T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3877–3879.
- [91] J. W. Bruno, D. G. Kalina, E. A. Mintz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1860–1869.
- [92] a) K. Yan, B. M. Upton, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15110–15111; b) K. Yan, A. V. Pawlikowski, C. Ebert, A. D. Sadow, *Chem. Commun.* **2009**, 656–658.
- [93] K. Yan, G. Schoendorff, B. M. Upton, A. Ellern, T. L. Windus, A. D. Sadow, *Organometallics* **2013**, *32*, 1300–1316.
- [94] a) H. D. Burrows, T. J. Kemp, *Chem. Soc. Rev.* **1974**, *3*, 139–165; b) L. S. Natrajan, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1583–1603.
- [95] W. L. Waltz, J. Lilie, X. Xu, P. Sedlak, H. Mockel, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 322–325.
- [96] W. D. Wang, A. Bakac, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6034–6039.
- [97] Y. Mao, A. Bakac, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4219–4223.
- [98] Z. T. Yu, Z. L. Liao, Y. S. Jiang, G. H. Li, J. S. Chen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2642–2650.
- [99] Y. Li, J. Su, E. Mitchell, G. Zhang, J. Li, *Sci. China Ser. B* **2013**, *56*, 1671–1681.
- [100] P. L. Arnold, A. F. Pecharman, E. Hollis, A. Yahia, L. Maron, S. Parsons, J. B. Love, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 1056–1061.
- [101] P. L. Arnold, D. Patel, C. Wilson, J. B. Love, *Nature* **2008**, *451*, 315–U313.
- [102] P. L. Arnold, G. M. Jones, S. O. Odoh, G. Schreckenbach, N. Magnani, J. B. Love, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 221–227.
- [103] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, P. Gantzel, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15734–15735.
- [104] C. Stanciu, M. E. Jones, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12400–12401.
- [105] P. L. Arnold, T. Cadenbach, I. H. Marr, A. A. Fyfe, N. L. Bell, R. Bellabarba, R. P. Tooze, J. B. Love, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14346–14358.
- [106] W. H. Bernskoetter, C. K. Schauer, K. I. Goldberg, M. Brookhart, *Science* **2009**, *326*, 553–556.
- [107] Y. M. So, G. C. Wang, Y. Li, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Z. Y. Lin, W. H. Leung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1626–1629; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1652–1655.
- [108] a) J. L. Brown, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7248–7249; b) G. Nocton, P. Horeglad, V. Vetere, J. Pecaut, L. Dubois, P. Maldivi, N. M. Edelstein, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 495–508.
- [109] a) A. L. Kenward, J. A. Ross, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2009**, *28*, 4898–4898; b) P. L. Arnold, I. J. Casely, Z. R. Turner, C. D. Carmichael, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10415–10422.
- [110] a) R. M. Gauvin, T. Chenal, R. A. Hassan, A. Addad, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *257*, 31–40; b) C. Coperet, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 656–680; c) J. M. Basset, C. Coperet, D. Soulvong, M. Taoufik, J. T. Cazat, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 323–334.
- [111] A. Buchholz, *Ann. Chim. Phys.* **1805**, *56*, 142.