

Reversible Wasserstoffaktivierung in kationischen Seltenerdmetall-Polyhydridkomplexen**

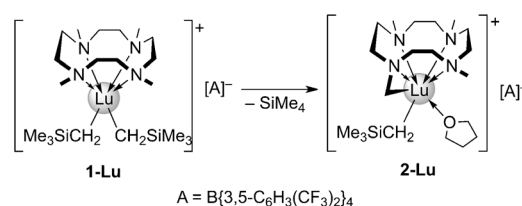
Waldemar Fegler, Ajay Venugopal, Thomas P. Spaniol, Laurent Maron und Jun Okuda*

Die Aktivierung von Wasserstoff durch einen Metallalkylkomplex über σ -Bindungsmetathese ist eine einfache und redoxfreie Methode zur Herstellung von Hydridkomplexen der Seltenen Erden^[1] und frühen Übergangsmetalle.^[2] Die Bildung von so genannten „tucked-in“- und „tucked-over“-cyclometallierten Komplexen durch intramolekulare C-H-Bindungsaktivierung, bei gleichzeitiger Eliminierung eines Alkans oder von Wasserstoff, wurde für Metallalkyl- und Metallhydridkomplexe beschrieben,^[3] insbesondere für Metallocene von frühen Übergangsmetallen^[2b,4] und f-Elementen.^[5] Eine reversible Bildung des Hydridkomplexes und der cyclometallierten Verbindung durch Addition bzw. Eliminierung von Wasserstoff wurde bereits für Metallocen-Hydridkomplexe des Zirkoniums^[6] und Samariums^[5d] sowie für einen Tris(amido)actinoid-Hydridkomplex^[7] beobachtet.

Vor kurzem berichteten wir über einen Seltenerd-Dimetallkomplex mit dreiwertigen Metallzentren und zwei verbrückenden Hydridoliganden, der Wasserstoff über eine Metall-Kohlenstoff-Bindung unter Nutzung eines LUMO auf der Metall-Metall-Achse addiert.^[8] Die umgekehrte Eliminierung von Wasserstoff durch C-H-Bindungsaktivierung wurde hingegen nicht beobachtet.^[9] Hier stellen wir nun einen Seltenerdmetall-Hydrid-Komplex vor, der Wasserstoff unter milden Bedingungen reversibel bindet und freisetzt. Anders als bei späteren Übergangsmetallen ändern sich die Oxidationszustände der Metallkerne nicht, da Wasserstoffaufnahme und -abgabe über σ -Bindungsmetathese an einer Metall-Kohlenstoff-Bindung erfolgen. Zudem ist beachtenswert,

dass die Hydrogenolyse auch im Festkörper geschieht, was eine Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung ermöglichte.

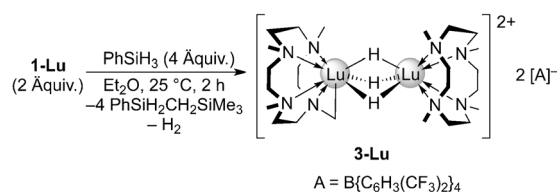
Durch Reaktion des kationischen Dialkyltetratiumkomplexes [Lu(CH₂SiMe₃)₂(thf)₃][A] (A = B{3,5-C₆H₃(CF₃)₂})^[10] mit dem neutralen makrocyclischen NNNN-Typ-Liganden 1,4,7,10-Tetramethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (Me₄TACD = Me₄[12]aneN₄) bildete sich der THF-freie Dialkylkomplex [(Me₄TACD)Lu(CH₂SiMe₃)₂][A] (**1-Lu**) in quantitativer Ausbeute (Schema 1). blieb die Reaktions-



Scheme 1. C-H-Bindungsaktivierung im kationischen Dialkylkomplex **1-Lu** zu Komplex **2-Lu**.

lösung von **1-Lu** sechs Tage bei 25 °C stehen, entstand der cyclometallierte Monoalkylkomplex **2-Lu** mit einem formal monoanionischen NNNNC-Typ-Liganden in einer Ausbeute von 97 %. Die Metallierung des Liganden geschah durch C-H-Bindungsaktivierung an einem der Methylsubstituenten des Me₄TACD-Liganden.

Bei der Hydrogenolyse von **1-Lu** mit Phenylsilan in Diethylether bei 25 °C resultierte der Trihydrid-Dimetallkomplex [(Me₄TACD-CH₂)Lu(μ-H)₃Lu(Me₄TACD)][A]₂ (**3-Lu**) in 92 % Ausbeute und wurde mithilfe von NMR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert (Schema 2). Das Koppelprodukt der σ -Bindungsmetathese, PhSiH₂CH₂SiMe₃, wurde bei einer Reaktion im NMR-Maßstab in [D₈]THF identifiziert. Die verbrückenden Hydridoliganden in **3-Lu** zeigen ein charakteristisches Singulett bei δ = 8.92 ppm im ¹H-NMR-Spektrum, das in etwa dem des TREN-stabilisierten Trihydridkomplexes entspricht.^[8] Ein weiteres Singulett bei δ = 1.32 ppm beschreibt die Methylenprotonen des metallierten Liganden Me₄TACD-CH₂. ¹H-¹H-COSY- und NOESY-NMR-Studien belegen eine skalare



Scheme 2. Herstellung des dikationischen Trihydridkomplexes **3-Lu**.

[*] W. Fegler, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

Prof. Dr. L. Maron
Université de Toulouse,
CNRS, INSA, UPS, UMR 5215, LPCNO (Frankreich)

Dr. A. Venugopal
Indian Institute of Science Education and Research (IISER)
CET Campus, Thiruvananthapuram 695016 (Indien)

[**] Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung durch das Internationale Graduiertenkolleg „SeleCa“ (GRK 1628) sowie dem FCI. L.M. ist Mitglied des Institute Universitaire de France. Der Alexander von Humboldt-Stiftung danken wir für Stipendien an A.V. und L.M.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (detaillierte experimentelle Bedingungen, Synthesevorschriften sowie spektroskopische, kinetische, kristallographische und rechenbasierte Daten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303958> zu finden.

bzw. räumliche Kopplung der Hydridoliganden mit den Methylprotonen der Makrocyclen. Eine schwache Kopplung zwischen den Hydriden und den Methylenprotonen konnte anhand des NOESY-Experiments beobachtet werden, was auf räumliche Nähe hindeutet (Hintergrundinformationen (SI) – Abbildung S12 und S13).

Die Molekülstruktur von **3-Lu** im Festkörper wurde in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *P1* verfeinert, wobei Restraints für die C-C-, C-N- und C-F-Abstände eingeführt werden mussten. Beide Lutetiumzentren sind durch drei Hydridatome im μ_2 -Modus verbrückt (Abbildung 1).

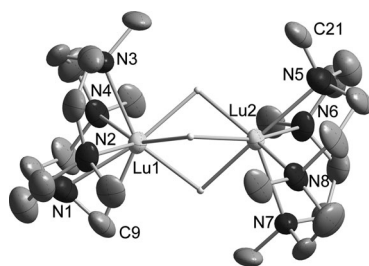
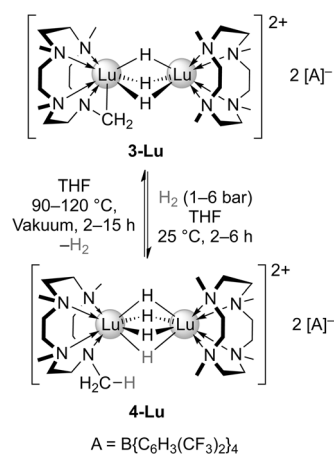


Abbildung 1. Molekülstruktur des kationischen Teils von **3-Lu** im Festkörper. Auslenkungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt und Wasserstoffatome, bis auf die Hydride, der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Wegen der schweren Lu-Kerne sind die Positionen der Wasserstoffatome mithilfe von Röntgenbeugung nicht exakt zu lokalisieren, stimmen jedoch mit den NMR-Daten und Rechnungen überein (siehe unten). Ein Metallzentrum (Lu2) ist von vier Stickstoffatomen des neutralen Me_4TACD -Liganden und drei Hydridoliganden koordiniert, was einer überdachten trigonal-prismatischen Koordination entspricht. Lu1 weist eine ähnliche Umgebung auf, bis auf das zusätzlich überdachende Kohlenstoffatom C9. Der Lu...Lu-Abstand von 3.1747(5) Å ist kleiner als diejenigen in $[(\text{Me}_5\text{TRENCH}_2)\text{Lu}(\mu_2\text{-H})_3\text{Lu}(\text{Me}_6\text{TREN})][\text{B}[3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]_2$ (3.2775(4) Å),^[8] $[(\text{Me-PNP}i^{\text{Pr}})_2\text{Lu}_2(\mu\text{-H})_3(\text{thf})_2][\text{BPh}_4]$ (3.2174(4) Å)^[11] und $[(\text{NCN})\text{LuH}_2]_2(\text{thf})_3$ (3.2359(5) Å).^[12]

3-Lu reagiert in THF bei 25 °C und 1 bar Wasserstoffdruck vollständig zum Tetrahydrido-Dimetallkomplex $[(\text{Me}_4\text{TACD})\text{Lu}(\mu\text{-H})_4\text{Lu}(\text{Me}_4\text{TACD})][\text{A}]_2$ **4-Lu** (Schema 3). Diese Verbindung wurde auch durch direkte Synthese aus **1-Lu** mit Wasserstoff (1 bar) in Diethylether bei 25 °C erhalten (SI).

Die Addition von Wasserstoff erfolgt durch σ -Bindungsmetathese mit der metallierten Methylengruppe in **3-Lu** oder mit beiden Alkylgruppen in **1-Lu**. Nach Zugabe von Wasserstoff zu einer Lösung von **1-Lu** in Diethylether scheidet sich binnen 2 min ein farbloses Öl ab und kristallisiert innerhalb von 2 h. Zu diesem Zeitpunkt ergab die Analyse des Produkts eine Mischung aus **4-Lu** und **3-Lu**, sodass angenommen werden kann, dass **3-Lu** ein Intermediat ist und die Hydrogenolyse zu **4-Lu** im Festkörper abläuft. Um diese Hypothese zu untermauern, wurde kristallines **3-Lu** mit H_2 (1 bar) bei 25 °C über Nacht umgesetzt. Nachdem die Wasserstoffatmosphäre durch Argon ausgetauscht wurde, zeigte



Schema 3. Herstellung des dikationischen Tetrahydridkomplexes **4-Lu**.

das in $[\text{D}_8]\text{THF}$ aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum vollständigen Umsatz von kristallinem **3-Lu** zu kristallinem **4-Lu**. Kristallines **1-Lu** konnte ebenso zu **4-Lu** umgesetzt werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4-Lu** zeigt ein Singulett bei $\delta = 8.99$ ppm für die Hydridoliganden und ein scharfes Singulett für alle Methylgruppen bei $\delta = 2.85$ ppm. Die Resonanzen der CH_2CH_2 -Protonen der Liganden koaleszieren zu einem sehr breiten Signal im Bereich von $\delta = 2.0$ bis 3.7 ppm bei 25 °C, was für eine hohe Fluktuation der CH_2CH_2 -Brücken spricht. Tieftemperatur-NMR-Messungen ergaben eine Aufspaltung des Signals in zwei Dubletts und zwei Tripletts aufgrund von $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung (SI Abbildung S18). Auch das Hydridsignal spaltet bei -40 °C auf, was vermutlich auf eine verlangsamte Umwandlung zwischen Rotationsisomeren zurückzuführen ist. COSY- und NOESY-Experimente zeigen sowohl eine skalare Kopplung zwischen den Hydridoliganden und den Methylprotonen als auch eine räumliche Nähe (SI Abbildung S16 und S17).

Eine röntgenkristallographische Untersuchung von einkristallinem **4-Lu** ergab ähnliche Gitterparameter wie für **3-Lu**. Die Struktur von **4-Lu** konnte durch isotypisches Ersetzen der Koordinaten von **3-Lu** gelöst werden. In der Raumgruppe $P\bar{1}$ führten die Positionen der CH_2 -Einheiten zu Fehlernordnungen aufgrund von C_i -Symmetrie, sodass die Struktur in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *P1* verfeinert wurde. Beide Lutetiumatome sind durch vier Wasserstoffatome verbrückt und zusätzlich von vier Stickstoffatomen der neutralen Me_4TACD -Liganden in ekliptischer Anordnung zueinander koordiniert (Abbildung 2). Die Koordinationsgeometrie entspricht für jedes Metallatom etwa einem quadratischen Antiprisma. Der Lu...Lu-Abstand von 2.9270(6) Å ist der kleinste bekannte Lu...Lu-Abstand und 0.248 Å geringer als in **3-Lu**. Ebendiese Verkleinerung des intermetallischen Abstandes deutet auf ein zusätzlich verbrückendes Wasserstoffatom in **4-Lu** hin.^[13] Die Lu-Lu-Achse verläuft nahezu senkrecht zu den N_4 -Ebenen, welche jeweils im Abstand von 1.336(7) Å (Lu1-N1,2,3,4) und 1.344(7) Å (Lu2-N5,6,7,8) zu den Metallkernen stehen. Zweikernige dikationische Komplexe mit vier μ_2 -verbrückenden Hydriden waren in der Seltenerdmetallchemie bisher nicht bekannt.^[13] Die meisten neutralen Seltenerdme-

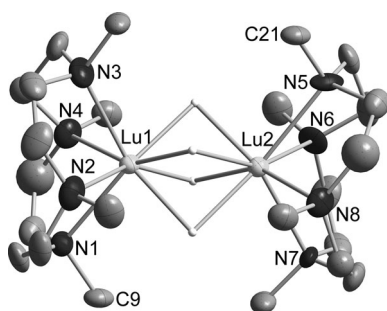


Abbildung 2. Molekülstruktur des kationischen Teils von **4-Lu** im Festkörper. Auslenkungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet und Wasserstoffatome, bis auf die Hydride, der Übersichtlichkeit halber entfernt.

tall-Dihydridkomplexe mit monoanischen Liganden, wie Cyclopentadienyl-,^[1c,14] Amiden,^[11,12,15] oder Pyrazolylboraten,^[16] tendieren zum Aufbau größerer Aggregate ($[\text{XLnH}_2]_n$ ($n=3-6$)). Die versetzte Konformation der Hydridoliganden in Bezug auf die gegenüberliegenden N-Atome ist für d^0-d^5 -Metallsysteme am stabilsten^[17] und kommt auch in anderen verbrückten Metallhydridkomplexen der Zusammensetzung $[\text{L}_4\text{M}-\text{H}_4-\text{ML}_4]$ vor.^[18]

Aufgrund der ähnlichen Gitterparameter von **3-Lu** und **4-Lu**^[19] konnte die Hydrogenolyse eines Einkristalls von **3-Lu** zu **4-Lu** unter Erhaltung der Kristallmorphologie durchgeführt werden (SI).

Komplexe **3-Lu** und **4-Lu** können als Feststoff und in THF-Lösung unter Argon bei Raumtemperatur mehrere Wochen aufbewahrt werden. Sowohl **3-Lu** als auch **4-Lu** zeigen eine hohe thermische Stabilität und schmelzen unter Zersetzung ab 175 °C.

Beobachtet man die Reaktion von **3-Lu** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ mit H_2 (1.5 bar) per ^1H -NMR-Spektroskopie, folgt die Umsetzung zu **4-Lu** einer Kinetik erster Ordnung mit $k_{\text{obs}} = 4.58(6) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 4.2 \text{ h}$. Erhöht man den Wasserstoffdruck auf 5 bar, verläuft der Verbrauch von **3-Lu** immer noch nach erster Ordnung, jedoch erhält man **4-Lu** viel schneller ($k_{\text{obs}} = 1.45(3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 1.4 \text{ h}$). Ein weiteres Erhöhen des Drucks auf 6.25 bar beschleunigt erneut die Reaktion ($k_{\text{obs}} = 1.81(4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 1.1 \text{ h}$). Die Geschwindigkeitskonstante steht in linearer Abhängigkeit zum Wasserstoffdruck (SI Abbildung S2).

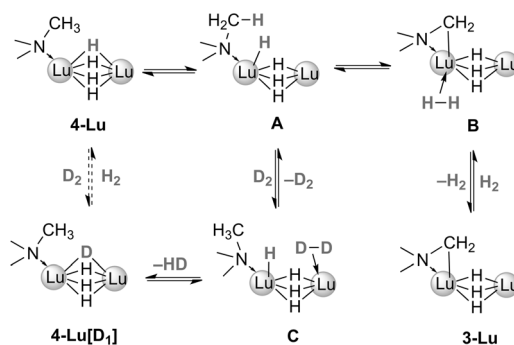
Da die Metallierung einer Methylgruppe in **1-Lu** bei 25 °C freiwillig verläuft, wurde die Möglichkeit der Umwandlung von **4-Lu** zurück zu **3-Lu** oder zu einem doppelt metallierten Dihydridkomplex durch dehydrierende C-H-Bindungsaktivierung untersucht. Durch Entgasen einer Lösung von **4-Lu** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ und Erhitzen auf mindestens 50 °C konnte eine Reaktion von **4-Lu** zu **3-Lu** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie festgestellt werden. Die Abnahme des Tetrahydridkomplexes **4-Lu** folgt dabei einer Kinetik pseudo-erster Ordnung (Tabelle 1, SI Abbildung S3).

Ein Eyring-Diagramm von $\ln(k_{\text{obs}} T^{-1})$ gegen T^{-1} ergab eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 26.3(6) \text{ kcal mol}^{-1}$, eine Gibbs-Enthalpie von $\Delta G^\ddagger(393 \text{ K}) = 29.3(8) \text{ kcal mol}^{-1}$ und eine Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = -8(2) \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (SI Abbildung S5).

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Reaktion von **4-Lu** zu **3-Lu** bei unterschiedlichen Temperaturen.

T [K]	k_{obs} [s^{-1}]	$t_{1/2}$ [h]
363	$2.51(10) \times 10^{-5}$	7.6(3)
373	$6.6(4) \times 10^{-5}$	2.7(2)
383	$1.66(6) \times 10^{-4}$	1.15(4)
393	$4.33(9) \times 10^{-4}$	0.44(2)

Erstaunlicherweise verläuft die C-H-Bindungsaktivierung beim Tetradeuteridkomplex $[\text{D}_4]\text{4-Lu}$ bei $T = 393 \text{ K}$ schneller als bei **4-Lu** ($k_{\text{obs}} = 7.0(3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 0.3 \text{ h}$) (SI Abbildung S6). Dieser inverse kinetische Isotopeneffekt (KIE) von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0.62(2)$ rührt vermutlich von einem Isotopeneffekt bei einem vorgelagerten Gleichgewicht her. Daran könnte entweder der Übergang von einem verbrückenden zu einem terminalen Hydrido- bzw. Deuteridoliganden **A** oder ein H-H/H-D-Austausch über die Zwischenstufe eines Wasserstoffadduktes **B** beteiligt sein (Schema 4). Spezies **B** ist dem berechneten Übergangszustand sehr ähnlich (Abbildung 3). Die Bildung eines C-H- σ -Komplexes vor der C-H-Bindungsspaltung kann ebenfalls einen inversen KIE hervorrufen,^[20] wird jedoch anhand der Rechnungen nicht bestätigt.



Schema 4. Vorgeschlagener Mechanismus für den H-D-Austausch und die C-H-Bindungsaktivierung.

Für die Untersuchung des Isotopeneffekts in der Additionsreaktion wurden **3-Lu** und $[\text{D}_3]\text{3-Lu}$ mit H_2 bzw. D_2 umgesetzt. **3-Lu** nahm dabei doppelt so schnell H_2 auf wie $[\text{D}_3]\text{3-Lu}$ (Tabelle 2). D_2 wurde langsamer von **3-Lu** aufgenommen als H_2 , wobei $[\text{D}_3]\text{3-Lu}$ keinen Unterschied zwischen H_2 und D_2 aufwies. Bei den Reaktionen von **3-Lu** mit D_2 und $[\text{D}_3]\text{3-Lu}$ mit H_2 und D_2 wurde die Bildung von deutlichen Mengen an HD festgestellt, sodass ein H-D-Austausch entweder durch reversible C-H-Bindungsaktivierung mit den Methylgruppen der Liganden oder direkt am Metallzentrum (**C**) stattfand.

Tabelle 2: Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung von **3-Lu** und $[\text{D}_3]\text{3-Lu}$ mit H_2 gegenüber D_2 (1.5 bar, 25 °C).

	$k_{\text{obs}}(\text{H}_2)$ [s^{-1}]	$k_{\text{obs}}(\text{D}_2)$ [s^{-1}]
3-Lu	$4.58(6) \times 10^{-5}$	$3.66(15) \times 10^{-5}$
$[\text{D}_3]\text{3-Lu}$	$2.34(14) \times 10^{-5}$	$2.42(9) \times 10^{-5}$

Dies könnte das vorgelagerte Gleichgewicht darstellen, das für den inversen KIE bei der C-H-Bindungsaktivierung verantwortlich ist.

Die Reaktion von **4-Lu** mit D_2 zeigte eine langsame, jedoch stetige Abnahme des Hydridsignals, wobei die Resonanz der Methylgruppen nahezu unverändert blieb, was eher auf einen direkten H-D-Austausch am Metallzentrum hindeutet. Erst nach drei Wochen wurde eine Abnahme des Methylsignals beobachtet, es erschienen jedoch darüber hinaus weitere Signale, die vermutlich aus der Zersetzung des Produktes resultieren (SI Abbildung S20). Erwähnenswert ist auch, dass die schrittweise Deuterierung von **4-Lu** mit einer graduellen Verschiebung des Hydridsignals von $\delta = 8.99$ nach 8.94 ppm einherging, was mit den verschiedenen Isotopomeren zusammenhängt (SI Abbildung S21).

Um einen tieferen Einblick in die Hydrogenolyse von **3-Lu** zu **4-Lu** zu gewinnen, wurden DFT-Rechnungen (B3PW91) durchgeführt. Die berechnete Aktivierungsbarriere bei Raumtemperatur von $24.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ entspricht in gutem Maße dem experimentellen Wert. Die Bildung von **4-Lu** verläuft exergonisch mit $9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Abbildung 3). Der

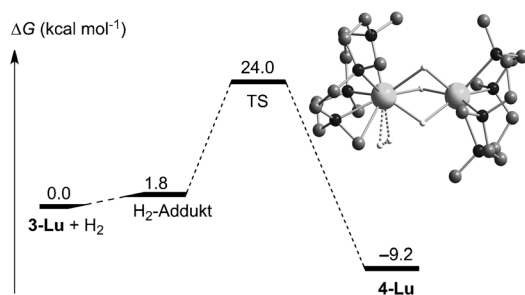


Abbildung 3. Berechnetes Energieprofil für die Hydrogenolyse von **3-Lu** zu **4-Lu**.

Übergangszustand (TS) ist typisch für eine σ -Bindungsmetathese mit einer nahezu linearen Anordnung der zwei Wasserstoffatome und der Methylengruppe (H-H-C-Winkel von 162°). Die H-H-Bindung ist aktiviert, was anhand der Verlängerung der Bindung angezeigt wird (0.95 vs. 0.78 \AA in freiem H_2).

Hier haben wir gezeigt, dass sich mithilfe des neutralen makrocyclischen NNNN-Typ-Liganden Me_4TACD kationische Alkyl- und Hydridkomplexe von Seltenerdmetallen stabilisieren lassen, wobei C-H-Bindungsaktivierung an einer Methylgruppe des Liganden beobachtet wird. Es wurde festgestellt, dass der Trihydrid-Dimetallkomplex **3-Lu** mittels des cyclometallierten Liganden zur Aufnahme von Wasserstoff fähig ist und den Tetrahydridkomplex **4-Lu** liefert, der vier verbrückende Hydridoliganden enthält.^[13] Ähnlich einem anderen Dihydridodilutetium-Komplex ist die Wasserstoffaufnahme thermodynamisch begünstigt.^[8] Anhand von Markierungsexperimenten mit Deuterium konnte gezeigt werden, dass der Mechanismus der Wasserstoffabgabe wahrscheinlich mehrere Schritte inklusive eines labilen Diwasserstoffadduktes beinhaltet.^[21] Die Aufnahme und Abgabe von

Wasserstoff ist auch ohne einen Redoxprozess für d^0f^n -Metalle mit einem passenden Ligandengerüst möglich.

Eingegangen am 8. Mai 2013

Online veröffentlicht am 21. Juni 2013

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Kationische Hydridkomplexe · Seltenerdmetalle · σ -Bindungsmetathese · Wasserstoff

- [1] a) M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2193–2242; b) M. Konkol, J. Okuda, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1577–1591; c) M. Nishiura, Z. Hou, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 257–268.
- [2] a) S. Couturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, C61–C63; b) L. E. Schock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7701–7715; c) H. Lee, P. J. Desrosiers, I. Guzei, A. L. Rheingold, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3255–3256; d) P. J. Chirik, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1999**, 18, 1873–1881.
- [3] Die Begriffe „tuck(ed)-in“ und „tuck(ed)-over“ finden weite Verwendung in der f-Block- und frühen Übergangsmetallchemie und beschreiben intra- und intermolekular C-H-bindungsaktivierte Spezies. Übersichtsartikel: K. R. D. Johnson, P. G. Hayes, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1947–1960.
- [4] a) A. R. Bulls, W. P. Schaefer, M. Serfas, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1987**, 6, 1219–1226; b) J. M. Fischer, W. E. Piers, V. G. Young, Jr., *Organometallics* **1996**, 15, 2410–2412; c) M. Horáček, J. Hiller, U. Thewalt, M. Polášek, K. Mach, *Organometallics* **1997**, 16, 4185–4191; d) H. van der Heijden, B. Hessen, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 27–36; e) M. Horáček, P. Štěpnička, J. Kubišta, K. Fejfarová, R. Gyepes, K. Mach, *Organometallics* **2003**, 22, 861–869; f) J. Pinkas, L. Lukešová, R. Gyepes, I. Čisarová, P. Lönnecke, J. Kubišta, M. Horáček, K. Mach, *Organometallics* **2007**, 26, 3100–3110; g) E. Novarino, I. G. Rios, S. van der Veer, A. Meetsma, B. Hessen, M. W. Bouwkamp, *Organometallics* **2011**, 30, 92–99.
- [5] a) P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6491–6493; b) M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 1–11; c) 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; d) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, 10, 134–142; e) M. Booi, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, 10, 3246–3252; f) M. Booi, B. J. Deelman, R. Duchateau, D. S. Postma, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, 12, 3531–3540; g) L. Maron, E. L. Werkema, L. Perrin, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 279–292; h) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5820–5825; i) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3894–3909; j) W. J. Evans, T. M. Champagne, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14270–14271; k) W. J. Evans, K. A. Miller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, T. J. Stewart, R. Bau, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5153–5156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5075–5078; l) Y. Takenaka, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, 28, 5196–5203; m) W. J. Evans, N. A. Siladke, J. W. Ziller, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 796–800; Beispiele für *post-Metalloccensysteme*: n) M. Booi, N. H. Kiers, A. Meetsma, J. H. Teuben, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1989**, 8, 2454–2461; o) Y. Mu, W. E. Piers, D. C. MacQuarrie, M. J. Zaworotko, V. G. Young Jr., *Organometallics* **1996**, 15, 2720–2726; p) S. Bambirra, S. J. Boot, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2004**, 23, 1891–1898; q) Y. Luo, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 536–544; r) B. M. Gardner, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10388–10389.

- [6] J. A. Pool, C. A. Bradley, P. J. Chirik, *Organometallics* **2002**, *21*, 1271–1277.
- [7] S. J. Simpson, H. W. Turner, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2991–2995.
- [8] A. Venugopal, W. Fegler, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17574–17577.
- [9] Molekulare gemischte Seltenerd-Übergangsmetall-Hydridcluster zeigen eine reversible Wasserstoffaufnahme und -abgabe über einen Redoxprozess am Gruppe-6-Metallzentrum: T. Shima, Y. Luo, T. Stewart, R. Bau, G. J. McIntyre, S. A. Mason, Z. Hou, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 814–820.
- [10] B. R. Elvidge, S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6777–6788.
- [11] J. Cheng, T. Shima, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1897–1900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1857–1860.
- [12] J. Cheng, H. Wang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2230–2233.
- [13] a) Das Yttriumhomologe von **4-Lu** konnte auch erhalten werden, es konnte jedoch keine metallierte Spezies ähnlich zu **3-Lu** durch Erhitzen unter vermindertem Druck und Abgabe von H₂ gewonnen werden. Der Dimetall-Yttriumtrihydridkomplex konnte auch nicht durch Hydrogenolyse einer Alkylvorstufe mit PhSiH₃ erzeugt werden; b) zu einem dikationischen Dizirconiumkomplex [(Me₃TACD)Zr(μ-H)₄Zr(Me₃TACD)][A]₂ siehe: H. Kulinna, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12462–12472.
- [14] a) O. Tardif, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2003**, *22*, 1171–1173; b) K. C. Hultsch, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1272–1276; c) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 163–165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 227–230; d) T. Shima, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2011**, *30*, 2513–2524; e) M. Nishiura, J. Baldamus, T. Shima, K. Mori, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5033–5044.
- [15] M. Ohashi, M. Konkol, I. Del Rosal, R. Poteau, L. Maron, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6920–6921.
- [16] J. Cheng, K. Saliu, M. J. Ferguson, R. McDonald, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2696–2702.
- [17] A. Dedieu, T. A. Albright, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3141–3151.
- [18] a) J. G. Hinman, K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2480–2481; b) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, S. J. Rettig, *Organometallics* **2000**, *19*, 3931–3941; c) S. C. Mayo, M. Bown, V. K. Lloyd, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 367–369; d) R. D. Profilet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1559–1561; e) F. A. Cotton, R. L. Luck, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4522–4527; f) A. J. Scioly, M. L. Luetkens, R. B. Wilson, J. C. Huffman, A. P. Sattelberger, *Polyhedron* **1987**, *6*, 741–757; g) R. B. Wilson, A. P. Sattelberger, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 858–860; h) R. Bau, W. E. Carroll, R. G. Teller, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3872–3874; i) C. Floriani, E. Solari, G. Solari, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2367–2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2245–2248.
- [19] Kristallstrukturdaten von **3-Lu**: Raumgruppe *P*1, *a* = 12.6786(14) Å, *b* = 13.8345(15) Å, *c* = 14.3063(15) Å, *α* = 96.48(2)°, *β* = 103.025(2)°, *γ* = 92.127(2)°, *V* = 2423.2(5) Å³, *Z* = 1; **4-Lu**: Raumgruppe *P*1, *a* = 12.7156(13) Å, *b* = 13.7727(14) Å, *c* = 14.3122(15) Å, *α* = 96.530(2)°, *β* = 103.3104(18)°, *γ* = 91.3757(19)°, *V* = 2420.0(4) Å³, *Z* = 1.
- [20] a) D. G. Churchill, K. E. Janak, J. S. Wittenberg, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1403–1420; b) W. D. Jones, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 140–146.
- [21] G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152–4205.