

Reversible Wasserstoffaktivierung in kationischen Seltenerdmetall-Polyhydridkomplexen**

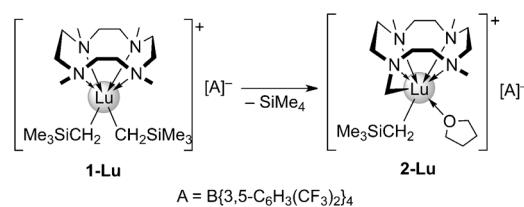
Waldemar Fegler, Ajay Venugopal, Thomas P. Spaniol, Laurent Maron und Jun Okuda*

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 Zirconiums^[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 Wasserstoffsaufnahme 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.

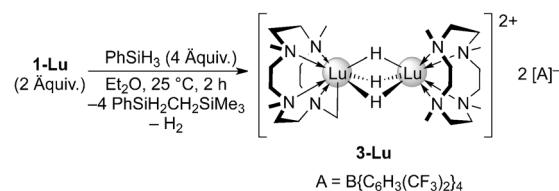
Durch Reaktion des kationischen Dialkyllutetiumkomplexes $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_3][\text{A}]$ ($\text{A} = \text{B}\{\text{3,5-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$)^[10] mit dem neutralen makrocyclischen NNNN-Typ-Liganden 1,4,7,10-Tetramethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan ($\text{Me}_4\text{TACD} = \text{Me}_4[12]\text{janeN}_4$) bildete sich der THF-freie Di-alkylkomplex $[(\text{Me}_4\text{TACD})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{A}]$ (**1-Lu**) in quantitativer Ausbeute (Schema 1). Blieb die Reaktions-



Schema 1. C-H-Bindungsaktivierung im kationischen Dialkyllutetiumkomplex **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 Me_4TACD -Liganden.

Bei der Hydrogenolyse von **1-Lu** mit Phenylsilan in Diethylether bei 25 °C resultierte der Trihydrid-Dimetallkomplex $[(\text{Me}_3\text{TACD}-\text{CH}_2)\text{Lu}(\mu-\text{H})_3\text{Lu}(\text{Me}_4\text{TACD})][\text{A}]_2$ (**3-Lu**) in 92 % Ausbeute und wurde mithilfe von NMR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert (Schema 2). Das Koppelprodukt der σ-Bindungsmetathese, $\text{PhSiH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, wurde bei einer Reaktion im NMR-Maßstab in $[\text{D}_8]\text{THF}$ identifiziert. Die verbrückenden Hydridoliganden in **3-Lu** zeigen ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 8.92$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das in etwa dem des TREN-stabilisierten Trihydridokomplexes entspricht.^[8] Ein weiteres Singulett bei $\delta = 1.32$ ppm beschreibt die Methylenprotonen des metallierten Liganden $\text{Me}_3\text{TACD}-\text{CH}_2$. ^1H - $^1\text{H-COSY}$ - und NOESY-NMR -Studien belegen eine skalare



Schema 2. Herstellung des dikationischen Trihydridokomplexes **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 Institut 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).

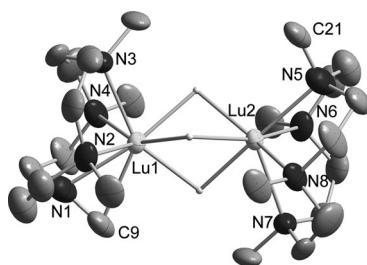
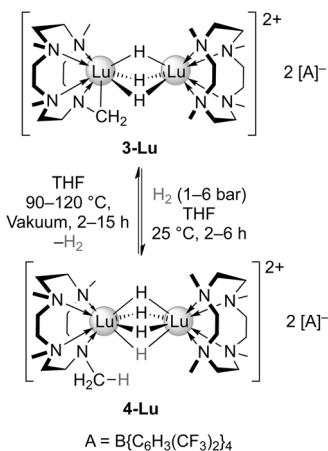


Abbildung 1. Molekülstruktur des kationischen Teils von **3-Lu** im Festkörper. Auslenkungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt und Wasserstoffatome, bis auf die Hydride, der Übersichtlichkeit halber entfernt.

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 (Lu_2) ist von vier Stickstoffatomen des neutralen Me_4TACD -Liganden und drei Hydridoliganden koordiniert, was einer überdachten trigonal-prismatischen Koordination entspricht. Lu_1 weist eine ähnliche Umgebung auf, bis auf das zusätzlich überdachende Kohlenstoffatom C9. Der $\text{Lu}\cdots\text{Lu}$ -Abstand von $3.1747(5)$ Å ist kleiner als diejenigen in $[(\text{Me}_5\text{TRENCH}_2)\text{Lu}(\mu_2\text{-H})_3\text{Lu}(\text{Me}_6\text{TREN})][\text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}(\text{CF}_3)_2)_4]_2$ ($3.2775(4)$ Å),^[8] $[(\text{Me-PNP}^{\text{Pr}})_2\text{Lu}_2(\mu\text{-H})_3(\text{thf})_2]\text{-}[\text{BPh}_4]$ ($3.2174(4)$ 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 -Bindungs-metathese mit der metallierten Methylengruppe in **3-Lu** oder mit beiden Alkylliganden 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vollständigen Umsatz von kristallinem **3-Lu** zu kristallinem **4-Lu**. Kristallines **1-Lu** konnte ebenso zu **4-Lu** umgesetzt werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -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 Doublets und zwei Triplets 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 ein-kristallinem **4-Lu** ergab ähnliche Gitterparameter wie für **3-Lu**. Die Struktur von **4-Lu** konnte durch isotropisches Ersetzen der Koordinaten von **3-Lu** gelöst werden. In der Raumgruppe *P1* führten die Positionen der CH_2 -Einheiten zu Fehlordnungen 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 $\text{Lu}\cdots\text{Lu}$ -Abstand von $2.9270(6)$ Å ist der kleinste bekannte $\text{Lu}\cdots\text{Lu}$ -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 ($\text{Lu}_1\text{-N}1,2,3,4$) und $1.344(7)$ Å ($\text{Lu}_2\text{-N}5,6,7,8$) 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-

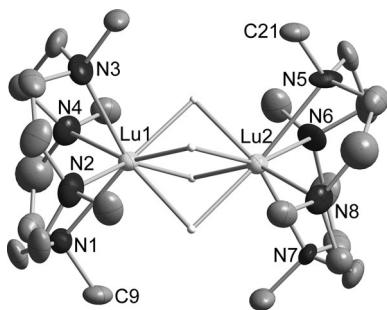


Abbildung 2. Molekülstruktur des kationischen Teils von **4-Lu** im Festkörper. Auslenkungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt und Wasserstoffatome, bis auf die Hydride, der Übersichtlichkeit halber entfernt.

tall-Dihydridkomplexe mit monoanischen Liganden, wie Cyclopentadienylen,^[1c,14] Amiden,^[11,12,15] oder Pyrazolylboraten,^[16] tendieren zum Aufbau größerer Aggregate ($[XLnH_2]_n$ ($n = 3-6$)). 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 $[L_4M-H_4-ML_4]$ 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 $[D_8]THF$ mit H_2 (1.5 bar) per 1H -NMR-Spektroskopie, folgt die Umsetzung zu **4-Lu** einer Kinetik erster Ordnung mit $k_{obs} = 4.58(6) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 4.2 \text{ h}$. 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 ($k_{obs} = 1.45(3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 1.4 \text{ h}$). Ein weiteres Erhöhen des Drucks auf 6.25 bar beschleunigt erneut die Reaktion ($k_{obs} = 1.81(4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 1.1 \text{ h}$). Die Geschwindigkeitskonstante steht in linearer Abhängigkeit zum Wasserstoffdruck (SI Abbildung S2).

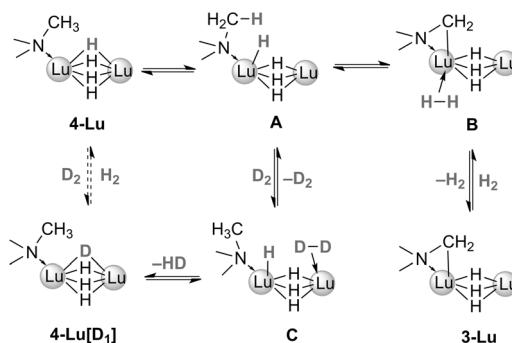
Da die Metallierung einer Methylgruppe in **1-Lu** bei 25°C freiwillig verläuft, wurde die Möglichkeit der Umwandlung von **4-Lu** zurück zu **3-Lu** oder zu einem doppelt metallisierten Dihydridokomplex durch dehydrierende C-H-Bindungsaktivierung untersucht. Durch Entgasen einer Lösung von **4-Lu** in $[D_8]THF$ 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 $\ln(k_{obs} T^{-1})$ 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]	$k_{obs} [\text{s}^{-1}]$	$t_{1/2} [\text{h}]$
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 $[D_4]4\text{-Lu}$ bei $T = 393 \text{ K}$ schneller als bei **4-Lu** ($k_{obs} = 7.0(3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 0.3 \text{ h}$) (SI Abbildung S6). Dieser inverse kinetische Isotopeneffekt (KIE) von $k_H/k_D = 0.62(2)$ röhrt 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 Wasserstofffadduktes **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: Vorschlagener Mechanismus für den H-D-Austausch und die C-H-Bindungsaktivierung.

Für die Untersuchung des Isotopeneffekts in der Additionsreaktion wurden **3-Lu** und $[D_3]3\text{-Lu}$ mit H_2 bzw. D_2 umgesetzt. **3-Lu** nahm dabei doppelt so schnell H_2 auf wie $[D_3]3\text{-Lu}$ (Tabelle 2). D_2 wurde langsamer von **3-Lu** aufgenommen als H_2 , wobei $[D_3]3\text{-Lu}$ keinen Unterschied zwischen H_2 und D_2 aufwies. Bei den Reaktionen von **3-Lu** mit D_2 und $[D_3]3\text{-Lu}$ 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 $[D_3]3\text{-Lu}$ mit H_2 gegenüber D_2 (1.5 bar, 25°C).

	$k_{obs}(H_2) [\text{s}^{-1}]$	$k_{obs}(D_2) [\text{s}^{-1}]$
3-Lu	$4.58(6) \times 10^{-5}$	$3.66(15) \times 10^{-5}$
$[D_3]3\text{-Lu}$	$2.34(14) \times 10^{-5}$	$2.42(9) \times 10^{-5}$

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

Die Reaktion von **4-Lu** mit D₂ 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 Methyldiäthylsilanol-spezifischen Signals beobachtet, es erschienen jedoch darüber hinaus weitere Signale, die vermutlich aus der Zersetzung des Produktes resultierten (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 Isotopomen 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 kcal mol⁻¹ entspricht in gutem Maße dem experimentellen Wert. Die Bildung von **4-Lu** verläuft exergonisch mit 9.2 kcal mol⁻¹ (Abbildung 3). Der

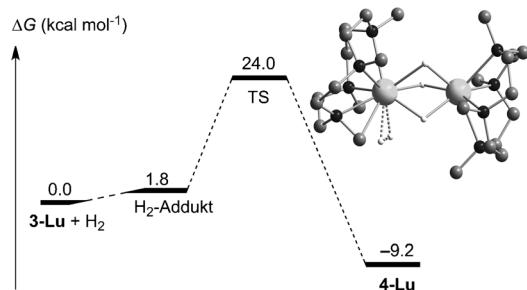


Abbildung 3. Berechnetes Energieprofil für die Hydrogenolyse von **3-Lu** zu **4-Lu**.

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 Å in freiem H₂).

Hier haben wir gezeigt, dass sich mithilfe des neutralen makrocyclischen NNNN-Typ-Liganden Me₄TACD kationische Alkyl- und Hydridokomplexe 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 Tetrahydridokomplex **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 d⁰f^x-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. Shock, 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. Kubíšta, K. Fejfarová, R. Gyepes, K. Mach, *Organometallics* **2003**, *22*, 861–869; f) J. Pinkas, L. Lukešová, R. Gyepes, I. Císařová, P. Lönnecke, J. Kubíšta, 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. Booij, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 3246–3252; f) M. Booij, 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-Metallocensysteme: n) M. Booij, 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 H_2 gewonnen werden. Der Dimetall-Yttriumtrihydridkomplex konnte auch nicht durch Hydrogenolyse einer Alkylvorstufe mit $PhSiH_3$ erzeugt werden; b) zu einem dikationischen Dizirconiumkomplex $[(Me_3TACD)Zr(\mu-H)_2Zr(Me_3TACD)][A]_2$ siehe: H. Kulinnia, 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. Profillet, 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. Sciology, 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 *P1*, $a = 12.6786(14)$ Å, $b = 13.8345(15)$ Å, $c = 14.3063(15)$ Å, $\alpha = 96.48(2)^\circ$, $\beta = 103.025(2)^\circ$, $\gamma = 92.127(2)^\circ$, $V = 2423.2(5)$ Å³, $Z = 1$; **4-Lu**: Raumgruppe *P1*, $a = 12.7156(13)$ Å, $b = 13.7727(14)$ Å, $c = 14.3122(15)$ Å, $\alpha = 96.530(2)^\circ$, $\beta = 103.3104(18)^\circ$, $\gamma = 91.3757(19)^\circ$, $V = 2420.0(4)$ 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.