

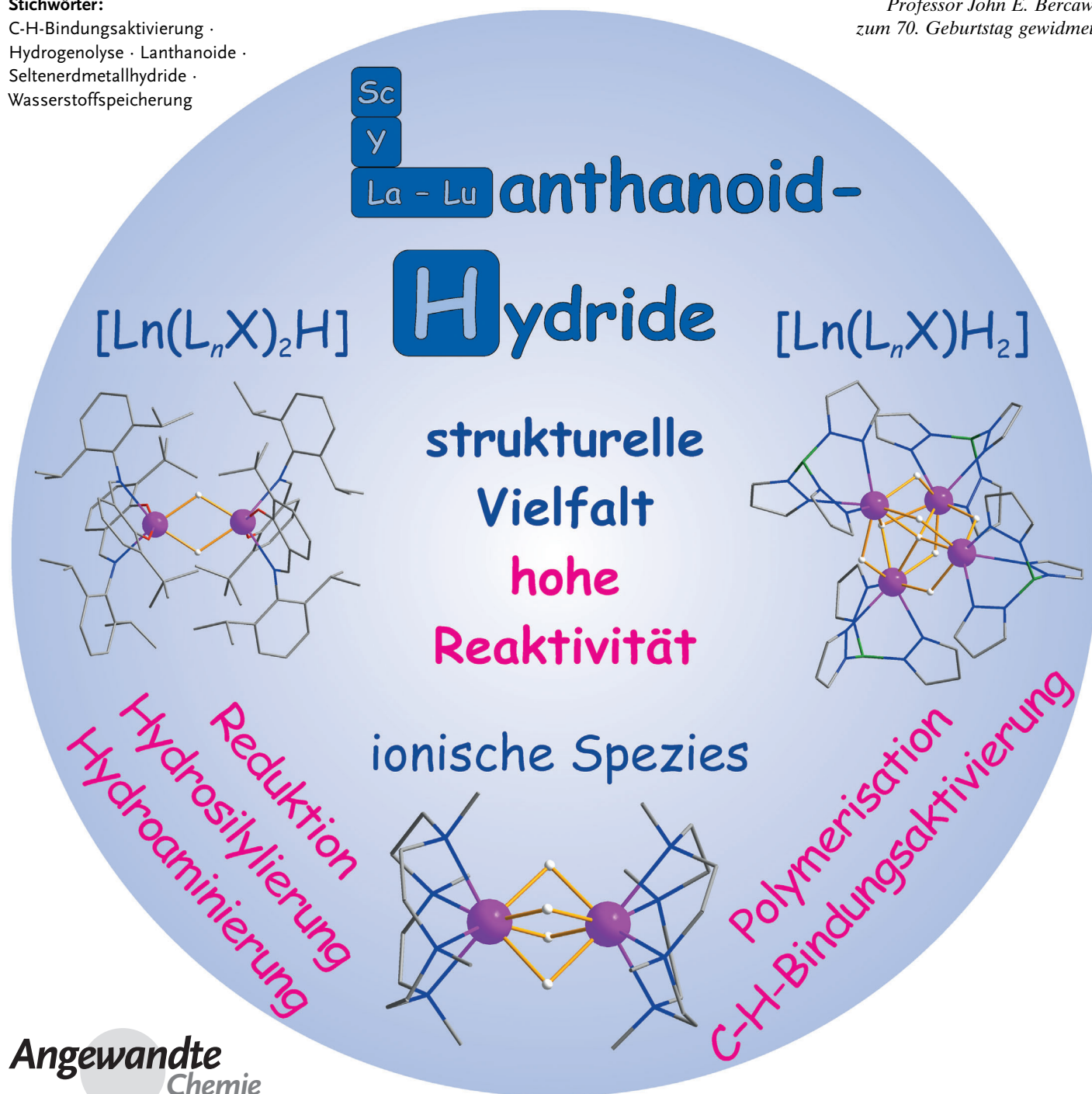
Molekulare Seltenerdmetallhydride in Nicht-Cyclopentadienyl-Umgebungen

Waldemar Fegler, Ajay Venugopal, Mathias Kramer und Jun Okuda*

Stichwörter:

C-H-Bindungsaktivierung ·
Hydrogenolyse · Lanthanoide ·
Seltenerdmetallhydride ·
Wasserstoffspeicherung

Professor John E. Bercaw
zum 70. Geburtstag gewidmet



Molekulare Hydride der Seltenerdmetalle spielen eine wichtige Rolle als homogene Katalysatoren und als Modelle für Einlagerungshydride im Festkörper. Mit strukturell gut charakterisierten Hydridkomplexen vom Nichtmetalloccen-Typ lassen sich Elementarreaktionen studieren, die an Seltenerdmetallzentren ablaufen. Untersuchen lassen sich auch katalytische Reaktionen, bei denen Seltenerdmetall-Hydrid-Bindungen beteiligt sind. Über neutrale Hydride hinaus sind nun auch kationische Derivate zugänglich.

1. Einführung

In den 1980er Jahren ermöglichte es der elegante Einsatz von Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden, Seltenerdmetall-Hydridkomplexe (von Metallen der Gruppe 3 und der Lanthanoide) zu isolieren und zu charakterisieren.^[1] Bei den molekularen Seltenerdmetallhydriden war man wegen der erforderlichen Stabilisierung auf Bis(η^5 -cyclopentadienyl)- oder gewinkelte Metallocen-Gerüste eingeschränkt.^[2] Solche Komplexe haben bei der Untersuchung der σ -Bindungsmetathese eine wesentliche Rolle gespielt, wie auch bei der Entwicklung von homogenen Katalysatoren z.B. der Hydrierung von α -Olefinen, der Hydroelementierung und der Polymerisation. Nach großen Erfolgen mit anderen Ligandengerüsten als Bis(cyclopentadienyl) („Post-Metallocen-Katalysatoren“) in der metallbasierten Polymerisationskatalyse mit Metallen der Gruppe 4^[3] wurden diese neuen, stabilisierenden Ligandentypen zunehmend mit Metallen der Gruppe 3 und Lanthanoiden kombiniert, um ihre Struktur- und Reaktivitätsmuster zu übertragen.^[4] Eine kontrollierte elektronische und sterische Beeinflussung der relativ großen und hoch elektropositiven Seltenerdmetallzentren ist schwierig, denn die intramolekulare Beweglichkeit der Liganden und intermolekulare Austauschprozesse können stabile und inerte Verbindungen mit genau bestimmter Ligandensphäre ausschließen.^[5] Seit Einlagerungslegierungen auf Lanthanoidbasis wie LaNi_5H_6 als Wasserstoffspeichermaterialien untersucht werden,^[6] scheint die Suche nach molekularen Modellen für diese Systeme im Festkörper angebracht, um die molekularen Mechanismen bei den Aufnahme- und Abgabeprozessen während der Wasserstoffaktivierung zu verstehen. Die Beziehung zwischen den Einlagerungshydriden der Seltenerdmetalle des Typs $[\text{LnH}_n]$ ($n = 2,3$) im Festkörper und den molekularen Hydridkomplexen innerhalb einer definierten Koordinationssphäre sollte sich aufklären lassen.

Über Seltenerdmetall-Hydridkomplexe auf Basis von Cp-Liganden sind mehrere Übersichtsartikel erschienen.^[2b,7] Einem Überblick über Nicht-Cp-Seltenerdmetall-Komplexe im Jahr 2008^[4] folgte ein Aufsatz über Seltenerdmetall-Alkyl- und Seltenerdmetall-Hydridkomplexe, die durch Guanidinato- und Aminopyridinato-Liganden stabilisiert sind.^[8] Zu dieser Zeit gab es überwiegend neutrale Verbindungen vom Typ $[(\text{L}_n\text{X})_2\text{LnH}]$. Seit 2008 steigt das Interesse an der Verwendung von Nicht-Cp-Liganden, um neutrale und kationische Hydridkomplexe mit unterschiedlich vielen Hydridliganden zu erhalten. Ziel des vorliegenden Aufsatzes ist ein

Aus dem Inhalt

1. Einführung	1745
2. Neutrale Seltenerdmetallhydride	1745
3. Kationische Seltenerdmetallhydride	1752
4. Zusammenfassung und Ausblick	1755

systematischer Überblick über strukturell charakterisierte dreiwertige, neutrale und kationische Nicht-Cp-Seltenerdmetall-Hydridkomplexe, die seit 2002 veröffentlicht wurden.

2. Neutrale Seltenerdmetallhydride

Alle Lanthanoidhydride der Zusammensetzung $[\text{LnH}_x]$ ($x = 2, 3$) sind Einlagerungsverbindungen.^[9] Noch sind keine molekularen Derivate mit ausschließlich neutralen Donorliganden $[(\text{L}_n)\text{LnH}_x]$ beschrieben. Theoretische Untersuchungen zu den binären Hydriden $[\text{LnH}_3]_x$ ($\text{Ln} = \text{La}$ und Gd) sagen die mögliche Existenz dreikerniger und vierkerniger Zentren voraus.^[10]

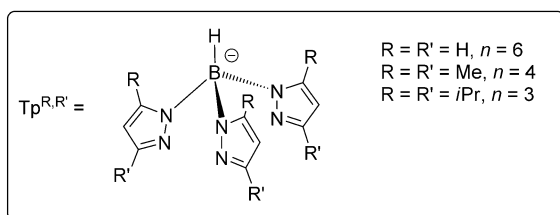
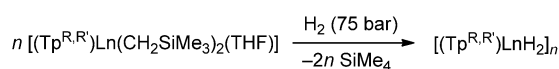
2.1. Dihydride des Typs $[(\text{L}_n\text{X})\text{LnH}_2]$

Mit substituierten Cp-Liganden wurden die vierkernigen Komplexe der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{LnH}_2(\text{THF})_n]_4$ als erste mehrkernige Hydridkomplexe stabilisiert.^[7b,c,11] Als Alternative zu Cp-Liganden wurden mehrzählige, überwiegend Stickstoff-basierte Strukturfragmente eingeführt, um Komplexe der Zusammensetzung $[(\text{L}_n\text{X})\text{LnH}_2]$ zu erhalten. Deren strukturelle Vielfalt ist unten gezeigt.

2.1.1. Pyrazolylborat

Takats et al. setzten monoanionische Tris(pyrazolyl)-borat-Liganden ($\text{Tp}^{\text{R,R'}}$ („Skorpionatliganden“), $\text{L}_3^- = \text{L}_2\text{X}^-$ Typ, Schema 1) ein und isolierten Seltenerdmetallhydride des Typs $[(\text{Tp}^{\text{R,R'}})\text{LnH}_2]_n$.^[12] Um diese Hydridkomplexe zu erhalten, wurden die entsprechenden Bis(alkyl)-Komplexe, $[(\text{Tp}^{\text{R,R'}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$, mit Wasserstoff unter hohem

[*] Dr. W. Fegler, Dr. M. Kramer, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de
Homepage: <http://www.ac.rwth-aachen.de/extern/ak-okuda>
Dr. A. Venugopal
IISER Thiruvananthapuram, CET Campus
Thiruvananthapuram 695016 (Indien)



Schema 1. Substituentenabhängige Nuklearität von Tris(pyrazolyl)-borat-stabilisierten Hydridokomplexen.

Druck (75 bar) behandelt. (Schema 1) Begründet wird der erforderliche hohe Druck mit der durch harte Stickstoffdonoren des Skorpionatliganden stabilisierten Ln-Alkyl-Bindung.

Die Nuklearität der gebildeten Seltenerdmetall-Hydrid-Verbindungen hängt stark von den Substituenten R am Tp-Liganden ab (Abbildung 1). Sechskernige Aggregate wurden für Ln = Y, Lu mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Tp^{H_2} -Liganden erhalten. Die isostrukturellen Yttrium- und Lutetium-Komplexe im Festkörper zeigen, dass die Metallzentren trigonal-antiprismatisch koordiniert sind (**III**). Drei μ_2 -verbrückende, acht μ_3 -verbrückende und ein μ_6 -verbrückender Hydridligand liegen vor. Vierkernige Aggregate wurden für Ln = Y, Nd, Sm und Lu beobachtet, wenn Tp^{Me_2} als Ligand eingesetzt wurde. In diesem Typ von Aggregat (**II**) besetzen die Metallatome die Ecken eines verzerrten Tetraeders. Ein μ_4 -verbrückendes Hydrid sitzt im Zentrum des Tetraeders, ein μ_3 -verbrückendes Hydrid über einer Fläche und sechs Hydride sind μ_2 -verbrückend (für Ln = Nd sind es ein

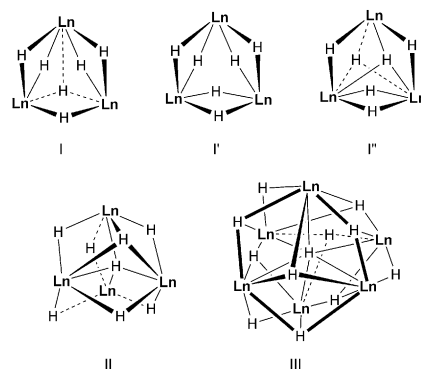


Abbildung 1. $[\text{LnH}_2]_n$ -Kernstrukturen von Hydrido-Komplexen $[(\text{L}_n\text{X})\text{LnH}_2]$.

μ_4 -Hydrid und zwei μ_3 - sowie fünf μ_2 -verbrückende Hydride). Beim Einsatz von Tp^{iPr_2} wurden dreikernige Aggregate für Ln = Y, Lu erhalten (**I**). Jeder dieser Komplexe enthält fünf μ_2 -verbrückende und einen μ_3 -verbrückenden Hydridliganden.

Dihydridkomplexe konnten mit den sterisch anspruchsvollen $\text{Tp}^{i\text{Bu},\text{Me}}$ -Liganden nicht erhalten werden, obwohl die am Metallzentrum gebundenen Alkylgruppen während der Hydrogenolyse abgespalten wurden. Es wird angenommen, dass die *t*Bu-Substituenten des Liganden bei der Synthese der Hydride metalliert werden.^[12b] Kürzlich haben Anwender et al. einen monomeren Hydridoaluminat-Komplex $[\text{Tp}^{i\text{Bu},\text{Me}}\text{Ln}\{\mu\text{-H}\}\text{AlMe}_2]_2$ (Ln = Y, Lu) mit diesem sperrigen Skorpionatliganden stabilisiert.^[13]

Eine einzigartige Reaktivität wurde bei der Umsetzung der Yttriumverbindung $[(\text{Tp}^{i\text{Pr}_2})\text{YH}_2]_3$ mit CO beobachtet. Ein trimerer gemischter Oxo/Hydridocluster wurde gebildet,



Waldemar Fegler studierte Chemie an der RWTH Aachen und an der NTNU Trondheim. 2009 trat er dem Arbeitskreis von Prof. Jun Okuda bei und fertigte dort seine Diplom- und Doktorarbeit über die Chemie der molekularen Seltenerdmetallalkyl- und Seltenerdmetallhydrid-Komplexe an. 2011 war er zum Austausch in der Gruppe von Prof. Kazushi Mashima an der Osaka University.



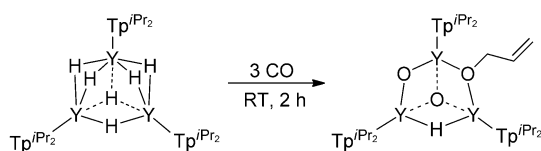
Mathias Kramer studierte Chemie am Balliol College in Oxford. In seiner Masterarbeit beschäftigte er sich unter Leitung von Prof. Dermot O'Hare mit der Chemie der Pentalenkomplexe. 2005 erhielt er seinen Abschluss als Master of Chemistry und ging für seine Promotion zur Arbeitsgruppe von Prof. Jun Okuda nach Aachen mit einer Arbeit zu kationischen Alkyl- und Hydridkomplexen. Seit 2009 ist er bei der Continental AG in Hannover tätig.



Ajay Venugopal ist zurzeit Assistenzprofessor am IISER-TVM, Indien. Seine Forschung konzentriert sich auf Strukturen, Bindungen und Reaktionsmechanismen in der metallorganischen Chemie. Er promovierte 2008 an der Universität Münster mit einer Arbeit über lanthanoidorganische Chemie bei Prof. Norbert W. Mitzel. Danach wechselte er zu SINTEF Materials and Chemistry in Oslo, Norwegen, und arbeitete mit Dr. Richard H. Heyn an der goldkatalysierten C-H-Bindungsaktivierung. 2010 erhielt er ein Stipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung, um mit Prof. Jun Okuda an der RWTH Aachen an Lanthanoidhydriden zu arbeiten.



Jun Okuda promovierte 1984 an der RWTH Aachen bei G. E. Herberich und war dann Postdoktorand am MIT bei R. R. Schrock. Nach seiner Habilitation an der TU München und akademischen Positionen an der State University of New York at Albany, den Universitäten Marburg und Mainz nahm er 2003 den Lehrstuhl für metallorganische Chemie an seiner Alma Mater an. Seine Forschungsinteressen beinhalten das Ligandendesign für reaktive metallorganische Verbindungen, das Studium von Mechanismen homogener Katalysatoren, auch im Hinblick auf Energiekonversion, wie auch künstliche Metalloenzyme.



Schema 2. Reaktion von $[(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})\text{YH}_2]_3$ mit CO.

wobei eine zusätzliche Propenolatgruppe zwei Metallzentren verbrückt (Schema 2).^[12c] Offenbar wird CO durch Insertion in die Metall-Hydrid-Bindungen reduziert und an die Propenolatgruppe gekuppelt. Beim Erwärmen dieses Komplexes wurde die Entstehung von Propen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Unklar ist, ob nach der Eliminierung von Propen ein Yttriumoxo-Cluster ähnlich zu einem bei Halbsandwich-Komplexen beschriebenen Oxocuban gebildet wurde.^[14]

2.1.2. NNNN-Makrocyclus

Amidotriamin-Seltenerdmetallhydride des Typs $[(\text{Me}_3\text{TACD})\text{LnH}_2]_n$ ($n = 3$: $\text{Ln} = \text{Y, Ho, Lu}$; $n = 4$: $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr}$; $(\text{Me}_3\text{TACD})\text{H} = 1,4,7$ -Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan; $\text{L}_{3+1}\text{-X-Typ}$) wurden durch Umsetzung des

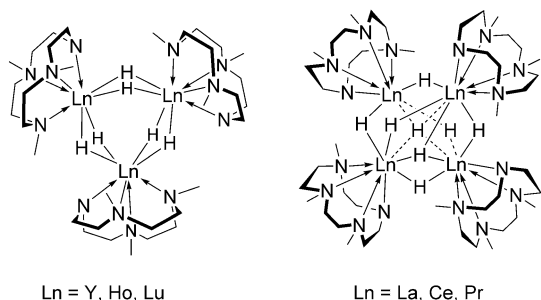


Abbildung 2. Drei- und vierkernige Hydridokomplexe mit anionischem Me_3TACD -Liganden.

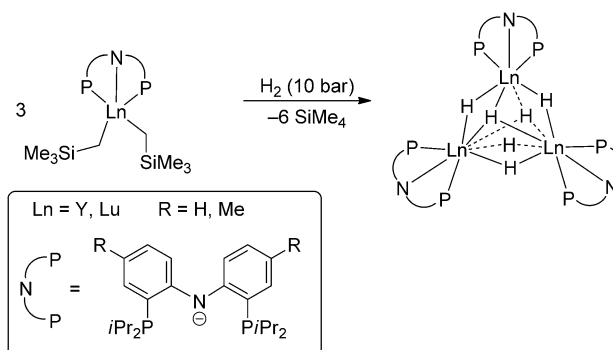
entsprechenden Seltenerdmetallalkyls oder -allyls mit H_2 oder PhSiH_3 erhalten (Abbildung 2).^[15] Röntgenbeugungsanalysen an Einkristallen weisen darauf hin, dass die dreikernigen Komplexe anders als in $[(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})\text{LnH}_2]_3$ (**I**) nur μ_2 -verbrückte Hydride enthalten (**I'**). NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung lassen darauf schließen, dass es keinen intermolekularen Austausch von Hydridliganden gibt und dass die dreikernige Grundstruktur unversehrt bleibt.

Über Hydridkomplexe des Lanthans gibt es nur sehr wenige Veröffentlichungen.^[16] Das vierkernige $[(\text{Me}_3\text{TACD})\text{LaH}_2]_4$ stellt den ersten Cp-freien, neutralen Lanthan-Dihydridokomplex dar.^[15b] Hergestellt wurde diese Verbindung durch Hydrogenolyse der Allylvorstufe $[(\text{Me}_3\text{TACD})\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$, denn $\text{Tris}(\eta^3\text{-allyl})$ -Komplexe der größeren Seltenerdmetalle sind leichter zugänglich und thermisch stabiler als Trimethylsilylmethyl-Derivate. Im Festkörper ist $[(\text{Me}_3\text{TACD})\text{LaH}_2]_4$ tetramer, und die Kernstruktur dieses Aggregats ähnelt der in $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{LnH}_2]_4$ (**II**). Durch die unterschiedlich verbrückenden Hydridliganden unterscheidet sich die Struktur von der im Cyclopentadienyl-

Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{LaH}_2]_4$.^[16a] Diese drei- und vierkernigen Hydridokomplexe wurden als Katalysatoren in der Hydrosilylierung von Olefinen und von Furfural eingesetzt, ebenso wie in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid zu Produkten mit einem hohem Anteil an eingebauten Carbonatverknüpfungen.^[15c]

2.1.3. PNP-Chelat

Der monoanionische Bis(phosphinophenyl)amido (PNP)-Ligand vom $\text{L}_{2+1}\text{X-Typ}$ wurde von Hou et al. eingesetzt, um trimere Hexahydridkomplexe $[(\text{Me-PNP}^{\text{iPr}})\text{LnH}_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Lu}$; $\text{Me-PNP}^{\text{iPr}} = \{4\text{-Me-2-(iPr}_2\text{P)-C}_6\text{H}_3\}_2\text{N}^-$; Schema 3) zu

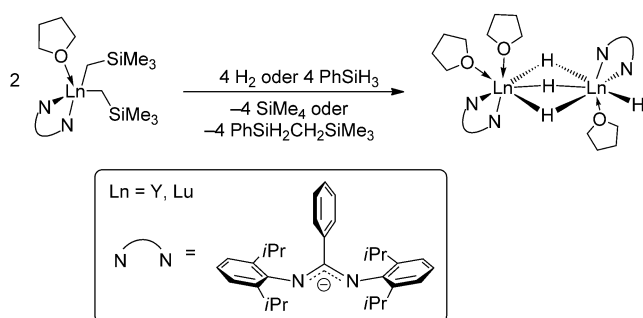


Schema 3. Herstellung von dreikernigen Hydridokomplexen, die durch einen PNP-Chelatliganden stabilisiert sind.

stabilisieren und zu isolieren.^[17] Das Ergebnis der Hydrogenolyse hing stark von den Substituenten an den Phosphinodoren ab. Bei der Umsetzung mit Wasserstoff wurde herausgefunden, dass Isopropylgruppen den Komplex wirksam stabilisieren, während Phenylsubstituenten keine definierten Produkte ergeben. Das ursprünglich synthetisierte Hexahydrid $[(\text{PNP}^{\text{iPr}})\text{YH}_2]_3$ ($\text{PNP}^{\text{iPr}} = \{2\text{-(iPr}_2\text{P)-C}_6\text{H}_4\}_2\text{N}^-$) wurde über ein Quartettsignal im ^1H -NMR-Spektrum identifiziert ($^{89}\text{Y} = 100\%$, $I = 1/2$). Wegen seiner hohen Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln ließ es sich allerdings nicht isolieren. Um die Löslichkeit herabzusetzen, wurde das Grundgerüst des Liganden mit zusätzlichen Methylsubstituenten versehen. Dies führte zu isolierbaren trimeren Hexahydridkomplexen $[(\text{Me-PNP}^{\text{iPr}})\text{LnH}_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Lu}$; $\text{Me-PNP}^{\text{iPr}} = \{4\text{-Me-2-(iPr}_2\text{P)-C}_6\text{H}_3\}_2\text{N}^-$; Schema 3). Die Kerneinheit $[\text{Ln}_3\text{H}_6]$ unterscheidet sich von der in $[(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})\text{YH}_2]_3$ und $[(\text{Me}_3\text{TACD})\text{LnH}_2]_3$. Sie enthält zwei μ_3 -verbrückende und vier μ_2 -verbrückende Hydridliganden. Einer der $\text{Y}\cdots\text{Y}$ -Abstände ($3.1648(7)\text{ \AA}$) in $[(\text{Me-PNP}^{\text{iPr}})\text{YH}_2]_3$ ist sehr kurz im Vergleich zu den Werten in der Literatur.^[4] Auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur sind die Hydridliganden der fluktuierenden Struktur äquivalent.

2.1.4. Benzamidinat

Amidinatliganden vom LX-Typ sind nicht ungewöhnlich. Amidinat-stabilisierte Dialkylkomplexe wurden zu dimeren Hydridokomplexen $[(\text{NCN})\text{LnH}_2]_2(\text{THF})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Lu}$; $\text{NCN} = \text{PhC}(\text{NC}_6\text{H}_5\text{iPr}_2\text{-2,6})_2$) hydriert (Schema 4).^[18] Die Komplexe enthalten drei verbrückende und einen terminalen



Schema 4. Herstellung von dimeren Benzamidinato-stabilisierten Hydridokomplexen.

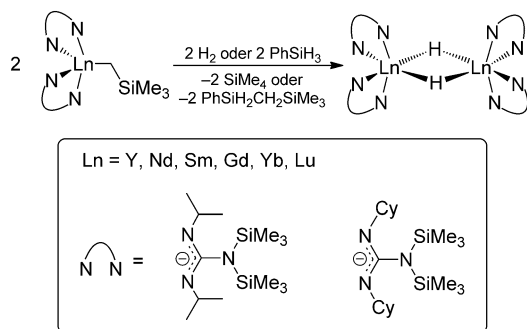
Hydridoliganden mit erhöhter Reaktivität, z. B. bei der Ringöffnung von THF und bei der Insertion von ungesättigten C-C- und C-N-Bindungen.

2.2. Monohydride des Typs $[(L_nX_2)LnH]$

Komplexe mit zwei monoanionischen Ligandensätzen vom L_nX -Typ sind in ihrer Struktur und in ihrer Reaktivität ähnlich zu den Metallocen-Hydriden; wegen der härteren Donoratome bieten sie aber vielfältigere Strukturen und Reaktivitätsmuster als die Metallocen-Hydride.

2.2.1. Bis(guanidinat)

Sperrige Guanidinatoliganden (LX-Typ) wurden eingesetzt, um Hydride des Typs $[(Me_3Si)_2NC(NR)_2]_2LnH$ ($Ln = Y, Nd, Sm, Gd, Yb, Lu$; $R = iPr, Cy$ (Cyclohexyl); Schema 5)



Schema 5. Herstellung von dimeren Bis(guanidinato)-Hydridokomplexen.

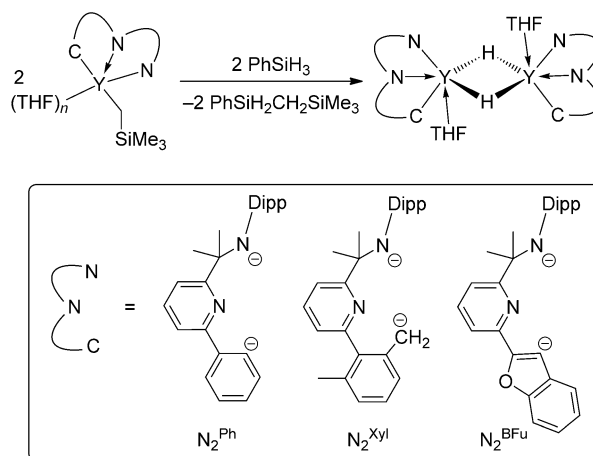
herzustellen.^[19] Im Festkörper sind alle diese Komplexe dimer, ähnlich zu den von Teuben et al. beschriebenen Benzamidinato-stabilisierten Komplexen.^[20] Das Verhalten der Yttrium-Verbindung $[(Me_3Si)_2NC(NiPr)_2]_2YH$ in Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Im 1H -NMR-Spektrum in $[D_6]Benzol$ erscheint das Hydridsignal in $[(Me_3Si)_2NC(NiPr)_2]_2YH$ als Triplett ($^1J_{YH} = 26.2$ Hz); daher ist die Struktur wie auch im Festkörper ein Dimer. Bei einem Überschuss an $[D_8]THF$ erscheint das Hydridsignal als

Dublett mit einer großen Kopplungskonstante ($^1J_{YH} = 60.2$ Hz). Die Autoren schreiben dies einer monomeren Hydridverbindung zu, wie dies auch bei anderen terminalen Yttriumhydriden vermutet wurde. Dieser Komplex konnte nicht isoliert werden; durch Zugabe von überschüssigem PMe_3 ließ sich keine Dissoziation des Dimers erreichen. Eine stöchiometrische Mischung der sperrigen Y- und Lu-Verbindungen $[(Me_3Si)_2NC(NCy)_2]_2Ln(\mu-H)_2$ in einer Lösung von $[D_6]Benzol$ lieferte auch Hinweise auf eine teilweise Dissoziation. Nach 24 h zeigten die chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster im 1H -NMR-Spektrum eine Mischung aus homo- und heterometallischen Dimeren. Diese Guanidinato-Hydridkomplexe weisen mäßige katalytische Aktivität in der Ethenpolymerisation und in der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton auf. Der Lutetiumkomplex $[(Me_3Si)_2NC(NiPr)_2]_2LuH$ reduziert Fulleren. Dabei tritt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht aus einem $C_{60}^{\cdot-}$ -Radikalanion und einem dianionischen $(C_{60}^{2-})_2$ -Dimer auf.^[21]

2.2.2. Aminopyridinat

6-Aryl-substituierte Aminopyridinatliganden vom $L_{1+1}X_2$ -Typ wurden untersucht, um Seltenerdmetall-Hydridokomplexe zu stabilisieren. Zur Herstellung von Ausgangsverbindungen für die Hydrogenolyse haben Trifonov et al. versucht, Bis(alkyl)-Komplexe mit Aminopyridinen zu erhalten, die ihrerseits mit Phenyl(Ph)-, Xylyl(Xyl)- und Benzofuryl(BFu)-Substituenten versehen waren. Dabei erhielten sie cyclometallierte Mono(alkyl)-Spezies, die durch C-H-Bindungsaktivierung des Substituenten an der Pyridineinheit gebildet werden. Diese Alkylverbindungen reagierten mit $PhSiH_3$ zu dimeren Monohydridspezies $[N_2^{Ph}Y(\mu-H)(THF)]_2$ und $N_2^{BFu}Y(\mu-H)(THF)]_2$ (Schema 6).^[22]

Erwähnenswert ist, dass keine Hydrogenolyse der Metall-Aryl- oder Metall-Benzyl-Bindungen beobachtet wurde, sogar bei einem Überschuss an Silan und bei längeren Reaktionszeiten. Mit Wasserstoff fiel ein unlöslicher Feststoff aus, der nicht vollständig charakterisiert wurde. Wegen der

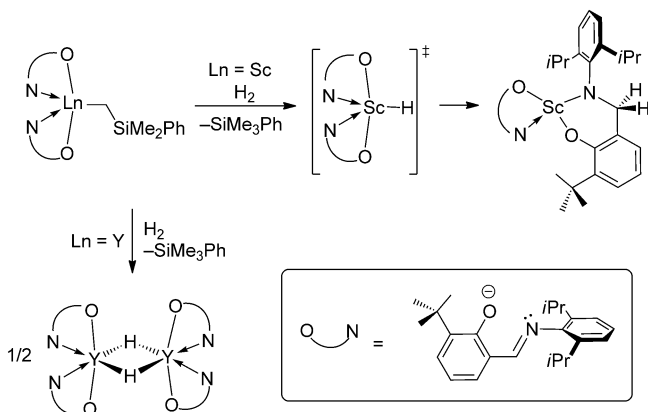


Schema 6. Herstellung von Hydridokomplexen mit metallierten Aminopyridinato-Liganden.

sterischen Überladung um das Metallzentrum, dem koordinierten Lösungsmittelmolekül und der Unfähigkeit zur Dissoziation in reaktive monomere Spezies sind diese Hydride nicht in der Polymerisation von Ethylen aktiv.

2.2.3. Salicylaldiminat

Seltenerdmetallhydride des Typs [(Salicylaldiminato)₂LnH] (Ln = Y, Sc), die durch den sperrigen Salicylaldimin-Liganden (LX-Typ) stabilisiert sind, wurden von Piers et al. untersucht.^[23] Der Yttrium-Hydridokomplex wurde durch Hydrogenolyse des entsprechenden Alkylkomplexes mit H₂ oder mit PhSiH₃ erhalten (Schema 7). Der gebildete

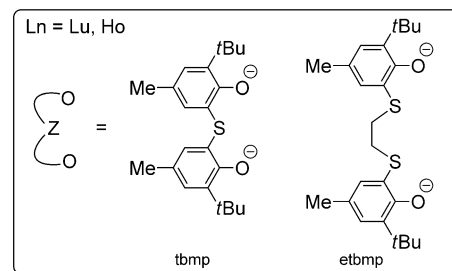
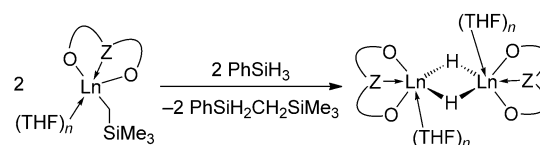


Schema 7. Unterschiedliche Reaktivitäten der mit Salicylaldiminato-Liganden stabilisierten Alkylkomplexe von Y und Sc gegenüber Hydrogenolyse – Bildung stabiler Hydridokomplexe im Vergleich zur Hydridwanderung.

Hydridkomplex ist sowohl im Festkörper als auch in Lösung dimer. Für Scandium wurde die Hydridspezies nicht beobachtet. Hier wurde angenommen, dass das Hydrid das Ligandengerüst an einem Kohlenstoffatom des Aldimins nukleophil angreift. Diese Reaktivität wird auf die Bildung einer terminalen Sc-H-Zwischenstufe zurückgeführt, die als Monomer instabil ist, aber sterisch zu überladen ist, um dimerisieren zu können.

2.2.4. Bis(phenolat)

Veränderungen in den Substituenten an den Phenylringen von Bis(phenolat)-Liganden und der Einbau eines oder mehrerer Donoratome in die verbindende Brückeneinheit führten zu mannigfaltigen Liganden des L_nX₂-Typs, die sich in ihrem sterischen Anspruch und in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden. Die Seltenerdmetall-Alkyl-Komplexe [(ttmp)Ln(CH₂SiMe₃)(THF)₂] und [(etbmp)Lu(CH₂SiMe₃)(THF)] (Ln = Lu, Ho; ttmp = 6,6'-Thiobis(2-*t*Bu-4-methylphenolat); etbmp = 6,6'-(Ethan-1,2-diylbis(sulfandiyl))bis(2-*t*Bu-4-methylphenolat)) reagierten mit PhSiH₃ zu den entsprechenden Hydriden (Schema 8).^[24] Eine dimere Struktur des Typs [(ttmp)Ln(μ-H)(THF)₂]₂ wurde durch Röntgenbeugungsmethoden bestätigt (Lu...Lu-Abstand 3.553(1) Å).^[24a]

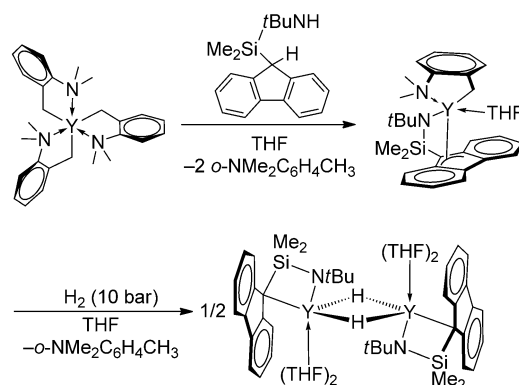


Schema 8. Hydridokomplexe, die durch einen Bis(phenolato)-Liganden stabilisiert sind.

Die Lutetiumhydride katalysieren die hoch regioselective Hydrosilylierung verschiedener Mono- und Diene mit primären und sekundären Silanen. Darüber hinaus waren sowohl die isolierten als auch die in situ erzeugten Hydride in der Polymerisation von Styrol inaktiv; ein stabiles 2,1-Insertionsprodukt wurde selektiv gebildet. Die Lutetiumhydride zeigten mäßige katalytische Aktivität in der Ringöffnungs-polymerisation von Lactid.^[24b]

2.2.5. Fluorenylamid

Die homoleptischen Tris(*o*-dimethylaminobenzyl)-Seltenerdmetall-Komplexe wurden von Manzer^[25] erschlossen und sind nun für die meisten Seltenerdmetalle bekannt.^[26] Anders als die Trimethylsilylmethyl-Komplexe sind sie mit den größeren Seltenerdmetallen zugänglich. Kürzlich wurde eine große Auswahl unterschiedlich substituierter, Cp-stabilsierter mehrkerniger Hydridokomplexe aus *o*-Aminobenzyl-Komplexen erhalten.^[27] Zuvor wurde von Harder gezeigt, dass ein heteroleptischer Yttriumkomplex, [(9-*t*BuNSiMe₂C₁₃H₈)Y{*o*-(NMe₂)CH₂C₆H₄}]₂, bei einem Druck von 10 bar H₂ zum dimeren Hydrid [(9-*t*BuNSiMe₂C₁₃H₈)YH(THF)]₂ hydriert wurde (Schema 9).^[28] In diesem Komplex ist



Schema 9. Zweikerniger Hydridokomplex mit η¹-gebundenem Fluorenylamido-Liganden, erhalten aus der *o*-Dimethylaminobenzyl-Vorstufe.

der Fluorenyl-Ligand vom LX_2 -Typ η^1 -artig an das Metallzentrum koordiniert, anders als in den so genannten „Constrained-geometry“-Hydridkomplexen mit einem über eine Brücke verbundenen Cp-Amid-Liganden vom $L_{2+1}X_2$ -Typ.^[2d,e]

2.2.6. Bis(benzamidinat)

Ein dianionischer, silylenverknüpfter Bis(benzamidinato)-Ligand wurde kürzlich eingesetzt, um den Hydridkomplex $[Me_2Si\{NC(Ph)N(Dipp)\}_2Y(\mu-H)]_2$ ($Dipp = 2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$) aus dem entsprechenden Alkylkomplex durch Hydrogenolyse mit $PhSiH_3$ zu erhalten (Abbildung 3).^[29] Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte einen kurzen $Y\cdots Y$ -Abstand von $3.4661(5)$ Å.

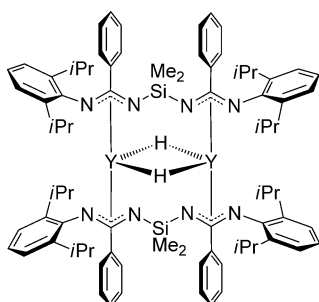
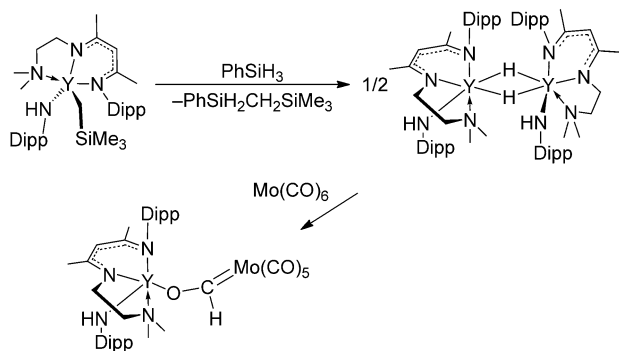


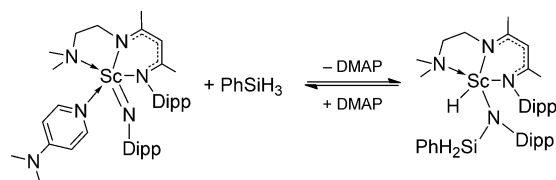
Abbildung 3. Durch zwei verbrückte Benzamidinato-Liganden sterisch beladener, zweikerniger Hydridkomplex.

2.2.7. β -Diketiminat

Chen et al. erhielten einen dimeren, verbrückten Hydridkomplex, $[(L')Y\{NH(Dipp)\}(\mu-H)]_2$, wobei L' für einen dreizähligen β -Diketiminato-basierten Liganden vom L_2X -Typ steht ($L' = (Dipp)N(MeC)CH(CMe)NCH_2CH_2NMe_2$; Schema 10).^[30] Insertionen von $C=N$ -, $N=N$ -, $N=C=N$ - und $C=O$ -Gruppen an der $Y-H$ -Bindung wurden nachgewiesen. Die Verbindung $[(L')Y\{NH(Dipp)\}(\mu-H)]_2$ reagierte mit $[Mo(CO)_6]$ zu einem heterobimetallischen Yttrium-Molybdän-Oxycarbon-Komplex.



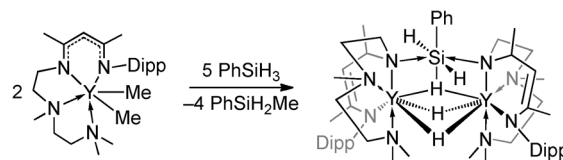
Schema 10. Herstellung von Diketiminat- und Anilid-stabilisierten, dimeren Hydridkomplexen.



Schema 11. Gleichgewicht zwischen einem β -Diketiminat-Imidokomplex und einem gemischten Amid-Hydridkomplex.

Mit diesem Liganden wurde der erste terminale Imidokomplex von Scandium erhalten. Bemerkenswerterweise reagierte er reversibel mit Phenylsilan zu einem Scandiumanilido-Komplex mit einem terminalen Hydridoliganden (Schema 11).^[31] Dieser Hydridkomplex inserierte Carbo-diimid und katalysierte die Hydrosilylierung eines Imins selektiv zu Silylaminen.

Ein anderer vom β -Diketiminat abgeleiteter Ligand mit zwei zusätzlichen N-Donoren wurde zur Stabilisierung eines dimeren Yttrium-Dihydridokomplexes eingesetzt, der durch Hydrogenolyse eines Dimethylkomplexes erhalten wurde (Schema 12).^[32] Überraschenderweise wurde nicht nur eines

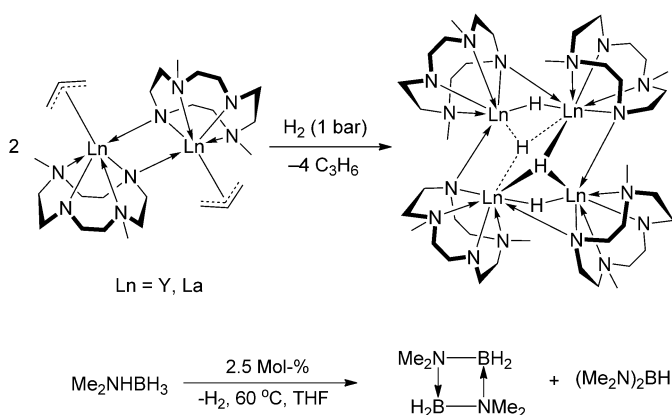


Schema 12. Bildung eines Phenylsilan-Addukts während der Hydrogenolyse eines Dimethyl- β -diketiminato-Komplexes zu einem Diamindiamido-stabilisierten, dimeren Hydridkomplex.

der beiden intermediär gebildeten Hydride während der Hydrogenolyse zum Liganden übertragen, der dadurch dianionisch wird. Auch ein Molekül Phenylsilan wurde im dimeren Komplex eingeschlossen. Eines der Silylwasserstoffatome überbrückt die Yttriumzentren, während zwei entgegengesetzt angeordnete Stickstoffatome an das hypervalente Siliciumatom koordinieren. Dieses ungewöhnliche Addukt wurde als Strukturmodell für den Übergangszustand bei der σ -Bindungsmetathese einer Si-H- und einer d^0M-N -Bindung vorgestellt.

2.2.8. NNNN-Makrocyclus

Mit dem dianionischen NNNN-Makrocyclus Me_2TACD ($L_{2+2}X_2$ -Typ) wurden dimere Lanthan- und Yttrium-Allyl-Komplexe in tetramere Tetrahydridocluster umgewandelt, die zwei μ_2 - und zwei μ_3 -verbrückende Hydridoliganden enthalten (Schema 13).^[33a] Zusätzlich stellt jeder Me_2TACD -Ligand eine Amidogruppe als überbrückende Einheit zwischen zwei der Metallzentren zur Verfügung. Eine solche Verbrückung durch Amido-Donoren wurde auch in heterobimetallischen Seltenerd/Alkalimetall-Hydridokomplexen (Abbildung 5) sowie für den verwandten Mono(amido)-Liganden Me_3TACD in einem kationischen Calciumhydridocluster gefunden.^[34]



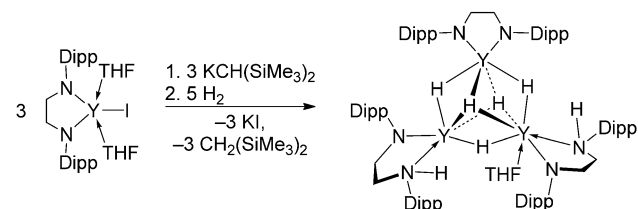
Schema 13. Tetramere Me_2TACD -Hydridokomplexe.

Diese Komplexe katalysieren die Dehydrierung von Dimethylaminboran. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Derivat des potentiellen Wasserstoffträgers Ammoniak-Boran.^[33] Der Lanthan-Komplex war deutlich aktiver als das Yttrium-Homologe. Um Licht auf mögliche Zwischenstufen zu werfen, wurde der Lanthan-Hydridokomplex mit unterschiedlichen Mengen an Dimethylaminboran behandelt. Zwei Äquivalente an Aminboran reagierten zu einem Bis(amidoboran)-Addukt unter Abspaltung von Wasserstoff und Erhalt des tetrameren Clustergrundgerüsts. Bei mehr als zwei Äquivalenten Aminboran wurde der tetramere Cluster unter gleichzeitiger Abgabe von Wasserstoff zu verschiedenen monomeren Amidoboranspezies abgebaut. Es wurde festgestellt, dass die basischen Amidogruppen des makrocyclischen Liganden die Deprotonierung des Aminborans unterstützen.^[33a]

2.3. Verschiedene Varianten neutraler Seltenerdmetallhydride

2.3.1. Diamid

Bereits 2004 untersuchten Cloke et al. die Hydrogenolyse des Diamidoalkylttrium-Komplexes $[(\text{Dipp})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Y}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{THF})]$ mit H_2 (Schema 14).^[35] In niedriger Ausbeute wurde ein dreikerniges Yttriumhydrid der Zusammensetzung $[(\text{Dipp})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Dipp})]_2(\text{Dipp})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Y}_3\text{H}_5(\text{THF})$ in kristalliner Form isoliert. Angenommen wird, dass sich dieses Produkt über die Anlagerung von molekularem Wasserstoff an die Y-N-Bindungen von zwei der drei Yttrium-Zentren gebildet hat. Röntgenbeugungsanalysen an

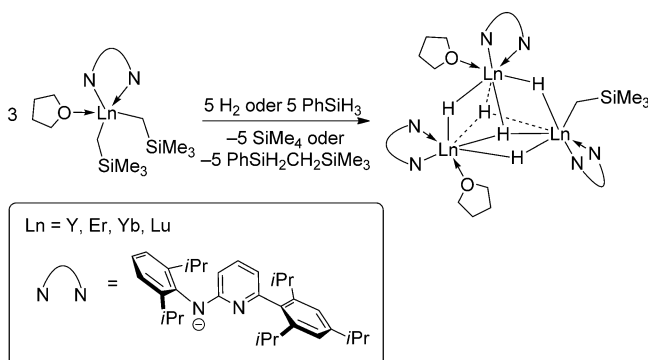


Schema 14. In-situ-Erzeugung einer Monoalkyl-Spezies und Hydrogenolyse zu einem dreikernigen Pentahydrido-Komplex, der als Nebenprodukt in der Produktmischung isoliert wurde.

Einkristallen zeigten, dass drei Hydridliganden zwischen den drei Metallzentren μ_2 -verbrücken, was zur Bildung eines Sechsecks führt. Die anderen beiden Hydride μ_3 -verbrücken die drei Metallatome und überkappen so das Sechseck. Die Hydride liegen nahe einem Paar relativ saurer Aminprotonen. Die Festkörperstruktur stimmt aber nicht mit den NMR-spektroskopischen Ergebnissen in Lösung überein, welche darauf hindeuten, dass überwiegend die Spezies $[(\text{Dipp})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{YH}(\text{THF})_x]_n$ vorliegt.

2.3.2. Aminopyridinat

Wurden Bis(alkyl)-Komplexe $[\text{Ap}^*\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{Y, Er, Yb, Lu}$), die durch einen sperrigen Aminopyridinato-Liganden vom L_{1+1}X -Typ ($\text{Ap}^*\text{H} = (\text{Dipp})[6-(2,4,6\text{-Triisopropylphenyl})\text{pyridin-2-yl}]\text{amin}$) stabilisiert sind, entweder mit PhSiH_3 oder unter erhöhtem Druck mit H_2 umgesetzt, entstanden dreikernige Alkylhydrido-Aggregate des Typs $[\text{Ap}^*_3\text{Ln}_3\text{H}_5(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2]$ (Schema 15).^[36] Bemerkenswert ist, dass diese Verbindung

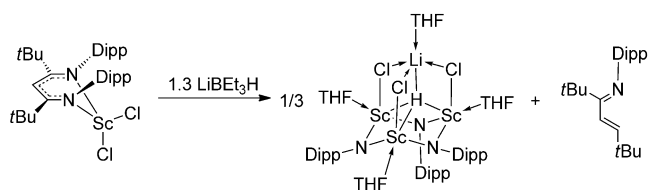


Schema 15. Unvollständige Hydrogenolyse eines mit einem Aminopyridinato-Liganden stabilisierten Yttriumdialkyls zu einem dreikernigen, gemischten Alkylhydrido-Komplex.

das erste Beispiel für ein dreikerniges Alkylhydrido-Aggregat darstellt, das durch einen Nicht-Cp-Liganden stabilisiert ist. Die Y_3H_5 -Kernstruktur ähnelt der in Schema 14 dargestellten von $[(\text{Dipp})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Dipp})]_2(\text{Dipp})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Y}_3\text{H}_5(\text{THF})$. Zusätzlich zu einem Aminopyridinato-Liganden trägt eines der Yttriumatome einen CH_2SiMe_3 -Liganden, während die anderen zwei Yttriumatome jeweils ein THF-Molekül koordinieren.

2.3.3. β -Diketiminat

Wurde der β -Diketiminato-Scandiumdichloro-Komplex $[(\text{Dipp-}t\text{Bu-nacnac})\text{ScCl}_2]$ ($\text{Dipp-}t\text{Bu-nacnac} = \text{CH}[(\text{CrBu})-(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})]_2$) mit LiEt_3H umgesetzt, entstand der Scandiumimido-Cluster $[(\text{NDipp})\text{ScCl}(\text{THF})]_3[\text{LiH}(\text{THF})]$, der ein zentrales μ_4 -verbrückendes Hydrid enthält.^[37] Als Nebenprodukt bildete sich ein Enamin (Schema 16). Der vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet eine Hydridwanderung zum Liganden, gefolgt von einer C-N-Bindungsspaltung und einer Vereinigung dreier Metallimid-Fragmente mit einer



Schema 16. Bildung eines gemischten Metallchlorohydrido-Aggregats, das durch THF und durch Imidoliganden aus dem Ligandenabbau durch Hydridübertragung stabilisiert ist.

LiH-Einheit. Dieser Mechanismus wird durch die analoge Reaktion mit LiAlH_4 gestützt. Zwischenprodukte wurden durch die Verfolgung der Reaktion mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und GC-MS identifiziert.

2.3.4. NNNN-Makrocyclus

Die stufenweise Hydrogenolyse der durch Me_3TACD stabilisierten Bis(allyl)-Komplexe wurde beschrieben. Dabei wurden gemischte dimere Allyl-Hydridokomplexe von Neodym und Samarium gebildet (Abbildung 4).^[15c] Diese dimeren Strukturen erinnern an Cyclopentadienyl-stabilisierte, gemischte Hydridoalkyl-Komplexe.^[38]

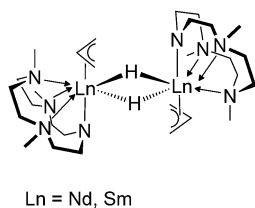


Abbildung 4. Dimere, gemischte Hydridoallyl-Komplexe mit anionischem Me_3TACD -Liganden.

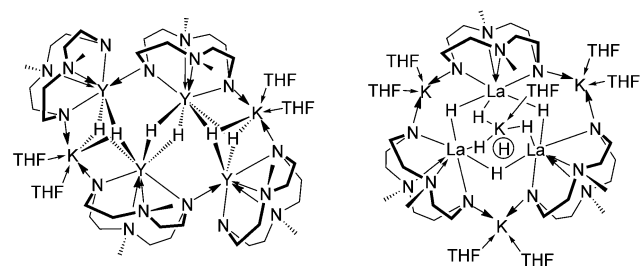
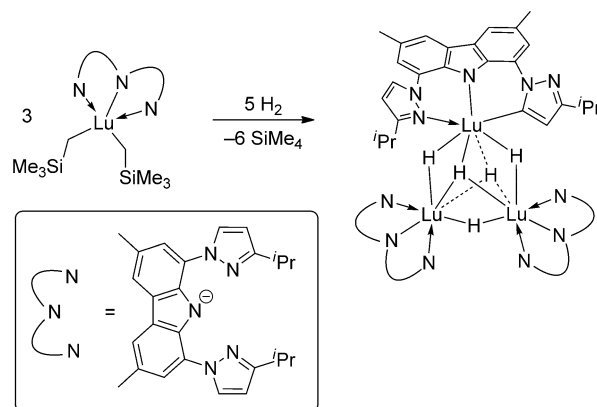


Abbildung 5. Mehrkernige heterobimetallische Seltenerdmetall/Alkalimetall-Hydridokomplexe, die durch dianionische Me_2TACD -Liganden stabilisiert sind.

Ein ähnlicher vierzähliger, dianionischer Ligand vom NNNN-Typ, Me_2TACD , stabilisiert ungewöhnliche heterobimetallische Seltenerd/Alkalimetall-Hydridokomplexe (Abbildung 5).^[39] Interessanterweise wirken die an die Seltenerdmetallzentren gebundenen Amidostickstoffatome des Makrocyclus zusätzlich als Verbrückungseinheiten für die Kaliumatome.

2.3.5. NNN-Chelat

Der von Hayes et al.^[40] vorgestellte Lutetium-Hydrido-komplex wurde durch Hydrogenolyse eines Bis(allyl)-Komplexes hergestellt und ist durch NNN-Pinzettenliganden vom L_{2+1}X -Typ stabilisiert. Er besteht aus einer dreikernigen Metalleinheit mit fünf verbrückenden Hydridoliganden, ähnlich wie bei früher beschriebenen Beispielen.^[35,36] Vermutlich ging ein Hydridoligand durch dehydrierende Metallierung des ungesättigten Rückgrats einer Pyrazoleinheit in einem der NNN-Scherenliganden verloren (Schema 17).



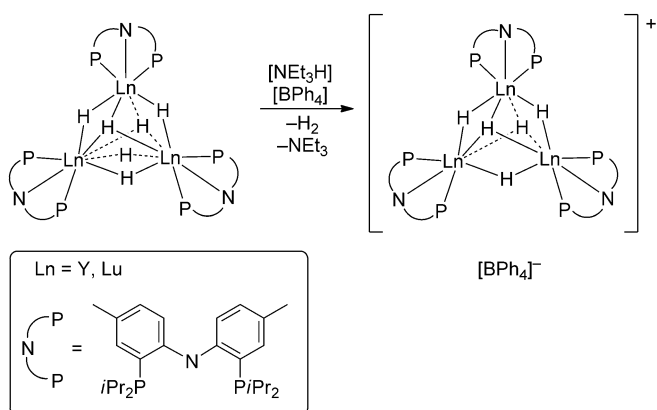
Schema 17. Ein dreikerniger Lutetium-Hydridokomplex mit metallierter Pyrazoleinheit.

3. Kationische Seltenerdmetallhydride

Bei der Einführung kationischer Ladungen wurde erwartet, dass die Nuklearität der Seltenerdmetallhydride herabgesetzt wird. Gleichzeitig sollte die Lewis-Azidität höher werden. Erst 2011 wurde ein systematischer Zugang zu ligandenstabilisierten Seltenerdmetall-Hydridokationen vorgestellt.^[17] Diese kationischen Komplexe wurden durch Protonierung von Hydriden oder Alkyl-Liganden in den entsprechenden neutralen Hydrid-Verbindungen (mit schwachen Brønsted-Säuren wie $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{BPh}_4]$) erhalten, oder aber durch Hydrogenolyse von kationischen Seltenerdmetall-Alkylvorstufen mit H_2 oder PhSiH_3 .^[2a]

3.1. NNN-Chelat

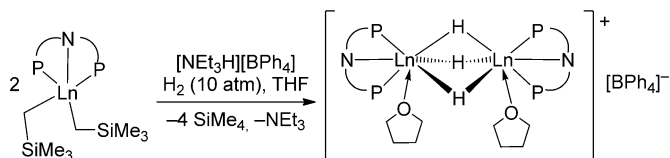
Bei der Untersuchung der Reaktivität des neutralen $[(\text{Me-PNP}^{\text{Pr}})\text{LnH}_2]_3$ gegenüber $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$ wurden monokationische dreikernige Seltenerdmetallhydride des Typs $[(\text{Me-PNP}^{\text{Pr}})_3\text{Ln}_3\text{H}_5][\text{BPh}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}$; Schema 18) isoliert.^[17] Diese Komplexe bildeten sich als Folge der Protonierung eines der Hydrid-Liganden durch die Brønsted-Säure $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$. Die Kernstruktur im $[(\text{Me-PNP}^{\text{Pr}})_3\text{Ln}_3\text{H}_5][\text{BPh}_4]$ ähnelt der im neutralen $[(\text{Dipp})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Dipp})]_2[(\text{Dipp})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Y}_3\text{H}_5(\text{THF})]$ (Schema 14). Die zentrale Ln_3H_5 -Kernstruktur ist sogar in Lösung start, was im ^1H -NMR-Spektrum zu zwei unterschiedlichen Signalsätzen für die Hydrid-Liganden führt. Sowohl im Festkörper als auch in



Schema 18. Hydridabspaltung aus $[(\text{Me-PNP}^{\text{Pr}})\text{LnH}_2]_3$ durch Protonolyse mit $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$ zu einem kationischen, trimeren Hydridkomplex.

Lösung scheint das $[\text{BPh}_4]^-$ -Anion kaum mit dem Kation wechselzuwirken, anders als in der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_4\text{Y}_4\text{H}_7][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, die in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln eine Kontaktionenpaar-Struktur ausbildet.^[41]

Alternativ wurden die Dialkylvorstufen $[(\text{Me-PNP}^{\text{Pr}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}$) mit H_2 in Gegenwart von 0.5 Äquivalenten $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$ umgesetzt. Zweikernige Komplexe mit einem Ln_2H_3 -Kern, $[(\text{Me-PNP}^{\text{Pr}})_3\text{Ln}_2\text{H}_3(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$, wurden gebildet (Schema 19).

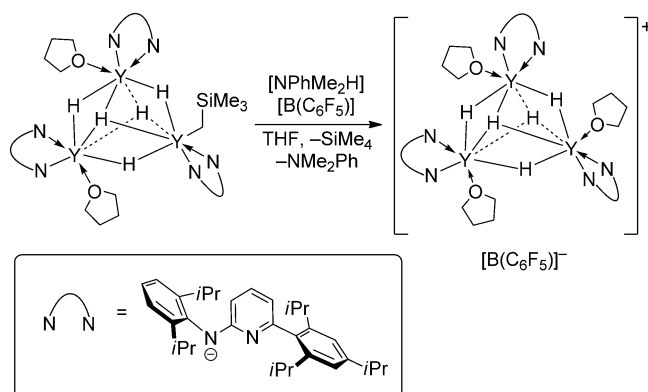


Schema 19. Hydrogenolyse eines Dialkylkomplexes mit PNP-Pinzettenliganden in Gegenwart einer Brønsted-Säure.

Diese zweikernigen Verbindungen können als Kombination eines neutralen Dihydrids mit einer kationischen Monohydrid-Spezies angesehen werden, die während der Hydrogenolyse aus der entsprechenden neutralen Dialkyl- und der monokationischen Alkylspezies gebildet werden. Kürzlich wurden Alkylkomplexe eingesetzt, um heterobimetallische Hydridokomplexe^[42] über eine Protonierung mit Rutheniumhydriden zu synthetisieren.

3.2. Aminopyridinat

Das gemischte Alkylhydrido-Aggregat $[(\text{Ap}^*)_3\text{Y}_3\text{H}_5(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2]$ reagierte mit einem Äquivalent $[\text{NPhMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ unter Protonierung der Trimethylsilylmethyl-Gruppe zum monokationischen, dreikernigen Hydrid $[\text{Ap}^*_3\text{Y}_3\text{H}_5(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Schema 20).^[36b] Die Y_3H_5 -Kernstruktur ähnelt der in $[(\text{Me-PNP}^{\text{Pr}})_3\text{Ln}_3\text{H}_5][\text{BPh}_4]$ (Schema 18). Beachtlich ist die deutlich höhere katalytische Aktivität dieses Kations in der Ethylenpolymerisation ver-

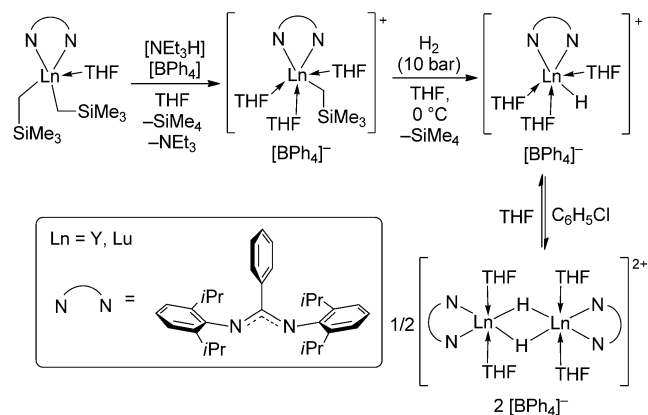


Schema 20. Selektive Protonierung der Alkylgruppe im gemischten Alkylhydrido-Komplex $[(\text{Ap}^*)_3\text{Y}_3\text{H}_5(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2]$.

glichen mit der des entsprechenden gemischten Alkylhydrido-Komplexes.

3.3. Benzamidinat

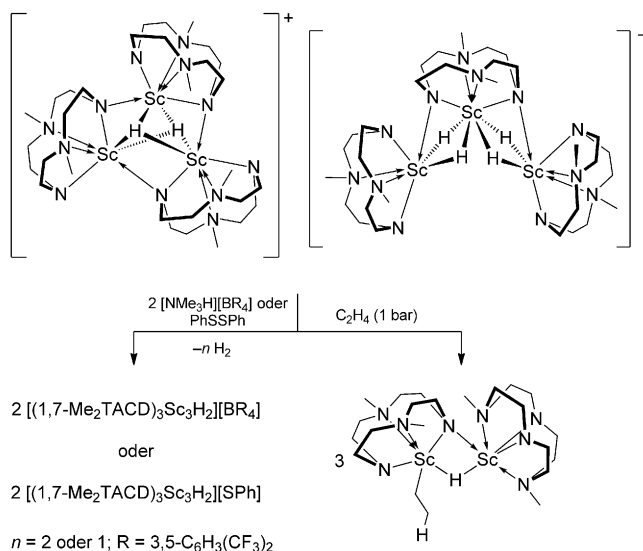
Kationische Monohydrido-Komplexe, die durch sperrige Benzamidinat-Liganden stabilisiert sind, wurden von Hou et al. vorgestellt.^[43] Seltene Beispiele für terminale Hydrido-Komplexe konnten durch Hydrogenolyse von kationischen Alkylspezies in THF erhalten werden. Das ^1H -NMR-Spektrum des Yttriumkomplexes zeigte ein charakteristisches Dublettsignal für den terminalen Hydridoliganden mit einer großen Y-H-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{YH}} = 73.4$ Hz. Diese ist vergleichbar zu denen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{YH}(\text{THF})]$ ($^1J_{\text{YH}} = 81.7$ Hz),^[44] $[(\text{Ind}^*)_2\text{YH}(\text{THF})]$ ($^1J_{\text{YH}} = 82.0$ Hz, $\text{Ind}^* = \text{Heptamethylindenyl}$)^[45] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_2\text{YH}(\text{THF})]$ ($^1J_{\text{YH}} = 74.8$ Hz).^[46] Durch Umkristallisieren dieser Komplexe aus Chlorbenzol ließen sich dimere Spezies isolieren, die zwei verbrückende Hydridoliganden enthalten. Durch Auflösen in THF konnten sie wieder in ihre einkernigen Gegenstücke zurückgewandelt werden (Schema 21).



Schema 21. Herstellung kationischer Monohydrido-Komplexe mit Amidinato-Liganden und deren lösungsmittelabhängige Dimerisierung.

3.4. NNNN- und NNNC-Chelat

Kürzlich wurde ein Scandium-Hydrid-Ionenpaar beschrieben, das durch den dianionischen makrocyclischen Liganden 1,7-Me₂TACD vom NNNN-Typ stabilisiert ist. Es besteht aus einem trimetallischen Dihydridkation und einem trimetallischen Tetrahydridanion (Schema 22).^[47] Der cycli-

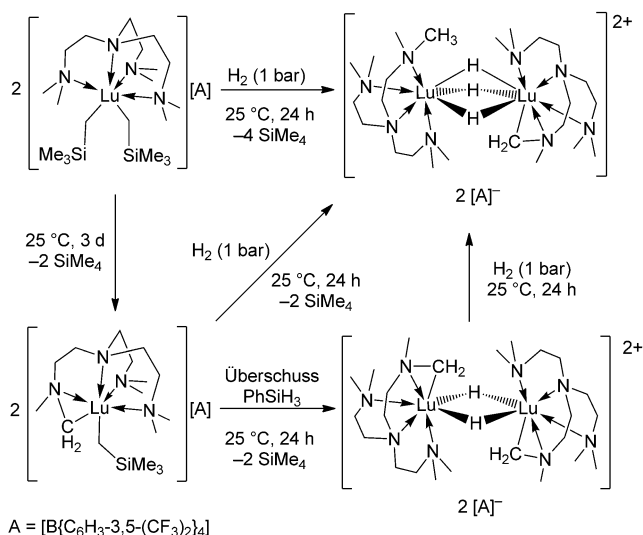


Schema 22. Scandium-Hydridionenpaar, das durch dianionische Me₂TACD-Liganden stabilisiert ist.

sche kationische Bestandteil enthält wie der ähnliche monokationische Calciumhydridokomplex [(1,4,7-Me₃TACD)₃-Ca₃H₂][A] zwei μ₃-verbrückende Hydride.^[34] Das Anion ist stattdessen kettenartig mit vier μ₂-verbrückenden Hydriden aufgebaut.

Das Anion zeigte eine erhöhte Reaktivität. Mit Trime-thylammoniumborat wurde es zweifach protoniert, von Diphenyldisulfid oxidiert. In beiden Fällen blieb die C₃-symmetrische Kernstruktur des Kations erhalten, der Ladungsausgleich erfolgte jeweils durch ein Borat- bzw. durch ein Thiophenolat-Anion. Die Insertion von Ethylen ging mit einer Umlagerung des Clusters einher, wobei ein dimetallischer Komplex mit einem verbrückenden Hydridoliganden und einer terminalen Ethylgruppe erhalten wurde.

Neutrales Me₆TREN (Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin) wurde eingesetzt, um kationische Dihydridokomplexe aus den kationischen Bis(alkyl)-Ausgangsstoffen [(Me₆TREN)-Ln(CH₂SiMe₃)₂][X] (X = [B{C₆H₃-3,5-(CF₃)₂}]₄) zu erhalten. Allerdings war das Addukt thermisch instabil, wobei letztlich [(Me₅TREN-CH₂)Lu(CH₂SiMe₃)][X] über eine C-H-Bindungsaktivierung an einer der sechs Methylgruppen von Me₆TREN gebildet wurde (Schema 23).^[48] Interessanterweise wandelte sich [(Me₅TREN-CH₂)Lu(CH₂SiMe₃)][X] bei der Reaktion mit PhSiH₃ in den zweikernigen dikationischen Dihydridkomplex [(Me₅TREN-CH₂)Lu₂H₂][X]₂ um. Diese Dihydridverbindung addierte H₂ zum dikationischen Trihydrid [(Me₅TRENCH₂)Lu(μ₂-H)₃Lu(Me₆TREN)][X]₂. Dieser Hydridokomplex und eine isostrukturelle Yttriumspezies, [(Me₅TRENCH₂)Y(μ₂-H)₃Y(Me₆TREN)][X]₂, konnten auch



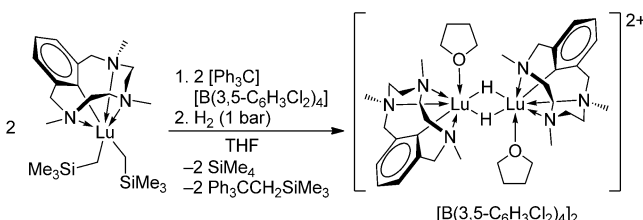
Schema 23. Herstellung von dikationischen, zweikernigen Hydridokomplexen mit neutralen und metallierten TREN-Liganden über die Hydrogenolyse von Alkylkomplexen.

direkt durch Hydrogenolyse der in situ erzeugten Addukte [(Me₆TREN)Ln(CH₂SiMe₃)₂][X] gebildet werden. Die versuchte Herstellung eines Tetrahydrids durch weitere Hydrogenolyse war erfolglos.

Der Lu...Lu-Abstand im Trihydrid [(Me₅TRENCH₂)Lu(μ₂-H)₃Lu(Me₆TREN)][X]₂ (3.2775(4) Å) ist um 0.24 Å kleiner als im Dihydrid (3.5147(2) Å). DFT-Rechnungen legen nahe, dass ein LUMO entlang der Lu...Lu-Achse im Dihydrid die σ-Bindungsmetathese zum Trihydridkomplex ermöglicht. Reaktionen des Di- und Trihydridkomplexes mit Benzophenonen führten zur quantitativen Umwandlung der Hydride und der metallgebundenen Kohlenstoffatome in die entsprechenden Alkoxide. Entsprechende Gadolinium- und Dysprosium-Hydridokomplexe erwiesen sich als Einzelmolekülmagnete.^[49]

Mit einem vom *meta*-Cyclophan abgeleiteten makrocyclischen Liganden des NNNC-Typs wurde ein dikationischer Dilutetium-Hydridokomplex erhalten (Schema 24).^[50] Der Lu...Lu-Abstand beträgt 3.4565(8) Å.

Ähnlich zum Me₆TREN wurde neutrales Me₄TACD (1,4,7,10-Tetramethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) eingesetzt, um kationische Lutetiumalkyl- und Lutetiumhydridokomplexe zu erhalten (Schema 25).^[51] Wie bei dem TREN-Liganden neigten die Methylsubstituenten des TACD-Li-



Schema 24. Hydrogenolyse eines Alkyllutetium-Kations, das einen vom *meta*-Cyclophan abgeleiteten NNNC-Liganden enthält, zu einem dikationischen Dihydridokomplex.

oxid oder Ethylen. Bemerkenswert ist, dass es trotz der Neigung zur Aggregation in Dimere und größere Einheiten Hinweise dafür gibt, dass solche Cluster als aktive Spezies in katalytischen Reaktionen wie in der Olefinhydrosilylierung wirken.^[15a]

Schließlich bilden molekulare Hydride eine Brücke zu den Einlagerungshydridverbindungen $[\text{LnH}_x]$ ($x=2,3$), die als Materialien für die Wasserstoffspeicherung interessant sind. Beobachtet wurden vielfältige Arten von Metall-Hydrid-Bindungen, vom terminalen Modus bis hin zur μ_m -Verbrückung ($m=2,3,4,6$). Offensichtlich verringert sich die Trennung zu den Hydriden im Festkörper, wo faszinierende Materialeigenschaften z. B. als transparenter Halbleiter $[\text{YH}_x]$ ($x=2,3$)^[53] beobachtet wurden.

Obwohl es frühe Berichte über THF-lösliche Dihydride der Zusammensetzung $[\text{YbH}_2]$ gibt,^[54] sind zweiwertige Hydridverbindungen nicht systematisch untersucht worden. Bei dem gegenwärtigen Interesse an zweiwertigen Lanthanoidkomplexen^[55] bieten molekulare Seltenerdmetallhydride mit reduzierten Metallzentren in Oxidationszahl $< +3$ speziell im Zusammenhang mit der Aktivierung kleiner Moleküle ein neues Forschungsgebiet.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung durch das Internationale Graduiertenkolleg „Selektivität in der Chemo- und Biokatalyse (SeleCa)“ (GRK 1628), dem Exzellenzcluster „Maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse“ und der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktoranden-Forschungsstipendium an A.V. Wir danken außerdem Prof. Paul G. Hayes, University of Lethbridge, Kanada, für zahlreiche Kommentare.

Eingegangen am 28. Juni 2014

Online veröffentlicht am 24. November 2014

Übersetzt von Dr. Thomas P. Spaniol, Aachen

- [1] a) W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2015–2017; b) W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2008–2014.
- [2] a) P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404–2433; b) M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193–2242; c) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986; für verwandte Mono-(cyclopentadienyl)-Komplexe siehe: d) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953–1976; e) J. Okuda, *Dalton Trans.* **2003**, 2367–2378.
- [3] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468.
- [4] M. Konkol, J. Okuda, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1577–1591.
- [5] H. C. Aspinall, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1807–1850.
- [6] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353–358.
- [7] a) C. J. Schaverien in *Advances in Organometallic Chemistry*, Bd. 36 (Hrsg.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, New York, **1994**, S. 283–362; b) Z. Hou, M. Nishiura, T. Shima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2535–2545; c) M. Nishiura, Z. Hou, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 257–268.
- [8] A. A. Trifonov, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1327–1347.
- [9] a) A. R. Rossi, *Nature* **1934**, *133*, 174; b) G. E. Sturdy, R. N. R. Mulford, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1083–1087.
- [10] a) Y. Luo, Z. Hou, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 635–638; b) die Hydrogenolyse von Tris(alkyl)-Komplexen des Typs $[(\text{L})_n\text{LnR}_3]$ ergab uncharakterisierbares Material, P. Voth, Dissertation, RWTH Aachen University, **2004**.
- [11] a) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 227–230; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 163–165; b) K. C. Hultsch, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1272–1276; c) O. Tardif, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2003**, *22*, 1171–1173.
- [12] a) J. Cheng, K. Saliu, G. Y. Kiel, M. J. Ferguson, R. McDonald, J. Takats, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4910–4913; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4988–4991; b) J. Cheng, K. Saliu, M. J. Ferguson, R. McDonald, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2696–2702; c) J. Cheng, M. J. Ferguson, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2–3.
- [13] C. Schädle, D. Schädle, K. Eichele, R. Anwender, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13238–13242; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13480–13484.
- [14] T. Shima, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8124–8125.
- [15] a) M. Ohashi, M. Konkol, I. Del Rosal, R. Poteau, L. Maron, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6920–6921; b) E. Abinet, D. Martin, S. Standfuss, H. Kulinna, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 15014–15026; c) D. Martin, J. Kleemann, E. Abinet, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3987–3992.
- [16] a) M. Nishiura, J. Baldamus, T. Shima, K. Mori, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5033–5044; b) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauer-mann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091–8103; c) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5820–5825; d) Y. K. Gun'ko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **2000**, *19*, 2832–2834; e) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3894–3909.
- [17] J. Cheng, T. Shima, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1857–1860; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1897–1900.
- [18] J. Cheng, H. Wang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2230–2233.
- [19] a) A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, M. N. Bochka-rev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4396–4401; b) A. A. Trifonov, G. G. Skvortsov, D. M. Lyubov, N. A. Skorodumova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, V. N. Glushakova, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5320–5327; c) D. M. Lyubov, A. M. Bubnov, G. K. Fukin, F. M. Dolgushin, M. Y. Antipin, O. Pelce, M. Schappacher, S. M. Guillaume, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2090–2098.
- [20] R. Duchateau, C. T. Vanwee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4931–4932.
- [21] E. A. Schupak, D. M. Lyubov, E. V. Baranov, G. K. Fukin, O. N. Suvorova, A. A. Trifonov, *Organometallics* **2010**, *29*, 6141–6144.
- [22] 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) L. Luconi, D. M. Lyubov, C. Bianchini, A. Rossin, C. Faggi, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. S. Shavyrin, A. A. Trifonov, G. Giambastiani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 608–620.
- [23] a) D. J. H. Emslie, W. E. Piers, R. MacDonald, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 293–294; b) D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez, R. MacDonald, *Organometallics* **2002**, *21*, 4226–4240.
- [24] a) M. Konkol, T. P. Spaniol, M. Kondracka, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2007**, 4095–4102; b) M. Konkol, M. Kondracka, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2008**, *27*, 3774–3784.
- [25] a) L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, C6–C9; b) L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8068–8073.
- [26] S. Harder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2205–2211.
- [27] T. Shima, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2011**, *30*, 2513–2524.
- [28] S. Harder, *Organometallics* **2005**, *24*, 373–379.

- [29] G. G. Skvortsov, A. O. Tolpyguin, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1655–1662.
- [30] E. Lu, Y. Chen, X. Leng, *Organometallics* **2011**, *30*, 5433–5441.
- [31] J. Chu, E. Lu, Y. Chen, X. Leng, *Organometallics* **2013**, *32*, 1137–1140.
- [32] J. Zhou, J. Chu, Y. Zhang, G. Yang, X. Leng, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4243–4246; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4337–4340.
- [33] a) P. Cui, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13437–13444; b) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- [34] P. Jochmann, J. P. Davin, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4452–4455; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4528–4531.
- [35] A. G. Avent, F. G. N. Cloke, B. R. Elvidge, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 1083–1096.
- [36] a) D. M. Lyubov, C. Döring, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. S. Shavyrin, R. Kempe, A. A. Trifonov, *Organometallics* **2008**, *27*, 2905–2907; b) D. M. Lyubov, C. Döring, S. Y. Ketkov, R. Kempe, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3824–3826.
- [37] K. D. Conroy, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2009**, *28*, 6228–6233.
- [38] D. Cui, M. Nishiura, O. Tardif, Z. Hou, *Organometallics* **2008**, *27*, 2428–2435.
- [39] P. Cui, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2013**, *32*, 1176–1182.
- [40] K. R. D. Johnson, B. L. Kamenz, P. G. Hayes, *Organometallics* **2014**, *33*, 3005–3011.
- [41] X. Li, J. Baldamus, M. Nishiura, O. Tardif, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8184–8188; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8364–8368.
- [42] a) W. W. N. O, X. Kang, Y. Luo, Z. Hou, *Organometallics* **2014**, *33*, 1030–1043; b) A. P. Sobaczynski, T. Bauer, R. Kempe, *Organometallics* **2013**, *32*, 1363–1369.
- [43] J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 814–816.
- [44] K. H. den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 2053–2060.
- [45] J. Gavenonis, T. D. Tilley, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 870–878.
- [46] Y. Takenaka, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, *28*, 5196–5203.
- [47] P. Cui, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 424–426.
- [48] A. Venugopal, W. Fegler, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17574–17577.
- [49] a) A. Venugopal, F. Tuna, T. P. Spaniol, L. Ungur, L. F. Chibotaru, J. Okuda, R. A. Layfield, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 901–903; b) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148.
- [50] H. Kulinna, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *744*, 49–52.
- [51] 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.
- [52] a) S. Arndt, Dissertation, RWTH Aachen University, **2003**; b) M. Kramer, Dissertation, RWTH Aachen University, **2009**; c) W. Fegler, Dissertation, RWTH Aachen University, **2014**.
- [53] J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, N. J. Koeman, *Nature* **1996**, *380*, 231–234.
- [54] a) M. N. Bochkarev, I. M. Penyagina, L. N. Zakharov, Y. F. Rad'kov, E. A. Fedorova, S. Y. Khorshev, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 363–373; b) E. A. Fedorova, A. A. Trifonov, E. N. Kirillov, M. N. Bochkarev, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 946–948; c) E. N. Kirillov, E. A. Fedorova, A. A. Trifonov, M. N. Bochkarev, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 151–156.
- [55] M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857–9868.