

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



SYNTHESE UND REAKTIVITÄT NEUARTIGER KOMPLEXE  
MIT CARBO- UND HETEROCYCLISCHEN  $\pi$ -LIGANDEN

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

**Valerie Indra Katharina Paprocki**

Aus Gräfelfing

Würzburg 2019



Eingereicht am: \_\_\_\_\_

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: \_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



„Schee is worn, aber Zeit is a worn.“

*H. Paprocki, 2019.*



Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Februar 2016 bis Juli 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„Boryl- and Silyl-Substituted Mixed Sandwich Compounds of Scandium”<sup>[1]</sup>

H. Braunschweig, A. Damme, K. Dück, I. Krummenacher, V. Paprocki, K. Radacki, J. Ramler, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2403–2409. Lizenznummer 4697700666925.

„Selective mono- and dimetallation of a group 3 sandwich complex”<sup>[2]</sup>

A. J. Martínez-Martínez, A. R. Kennedy, V. Paprocki, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, C. T. O'Hara, H. Braunschweig, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9677–9680.

„Remarkably Strong  $\eta^6$ -Coordination of a Neutral Arene to f-Block Elements”

V. Paprocki, P. Hrobárik, K. L. M. Harriman, M. S. Luff, T. Kupfer, M. Kaupp, M. Murugesu, H. Braunschweig, **2019**, *submitted*.

*Der Nachdruck von Texten / Tabellen / Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlags.*

*Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.*

## Weitere Publikationen in Fachjournalen:

„*Ansa-Complexes of [Mn( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): Preparation, Characterization, and Reactivity of [n]Manganoarenophanes (n = 1, 2, 3)*”

H. Braunschweig, A. Damme, K. Dück, M. Fuß, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, T. Kupfer, V. Paprocki, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14797–14803.

„*Synthesis and Reduction of Sterically Encumbered Mesoionic Carbene-Stabilized Aryldihaloboranes*”

M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, H. Gao, M.-A. Légaré, V. Paprocki, J. Seufert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12210–12217.

„*CuOTf-mediated intramolecular diborene hydroarylation*“

S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, L. Winner, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11945–11947.

„*Isolation and Characterization of Crystalline, Neutral Diborane(4) Radicals*”

J. Seufert, E. Welz, I. Krummenacher, V. Paprocki, J. Böhnke, S. Hagspiel, R. D. Dewhurst, R. Tacke, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10912–10915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10752–10755.

„*Phosphine-Stabilized Diiododiborenes: Isolable Diborenes with Six Labile Bonds*”

J. H. Müssig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4451–4456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405–4409.

„*Reduction of a dihydroboryl cation to a boryl anion and its air-stable, neutral hydroboryl radical through hydrogen shuttling*”

S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Hermann, V. Paprocki, R. Drescher, I. Krummenacher, H. Braunschweig, **2019**, *submitted*.

# Abkürzungsverzeichnis

12-K-4	„12-Krone-4“, 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan, (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> )
18-K-6	„18-Krone-6“, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan, (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )
1,3-COD	1,3-Cyclooctadien (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )
Å	Angström = 10 <sup>-10</sup> m
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
br	breit
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
CAAC	Cyclisches Alkylaminocarben
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
CI	Configuration Interaction
COD	1,5-Cyclooctadien (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )
COT	Cyclooctatetraenyl (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )
Cp	Cyclopentadienyl (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CSD	Cambridge Structural Database
δ	Chemische Verschiebung [ppm]
d	Dublett (NMR)
DBB	1,4-Diborabenzol ( <b>1</b> ), (C <sub>44</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )
dcm	Dichlormethan, (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Hauptgruppenelement
EDA	Energy Decomposition Analysis
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
et al.	et alii (lat. und andere)
g	Gramm
HOMO	Highest occupied molecular orbital
Hz	Hertz
IME	<i>N,N'</i> -Dimethylimidazol-2-yliden
IMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
LCAO	linear combination of atomic orbitals
LGO	Ligandengruppenorbital
m	Multipllett
Me	Methyl
Mes	Mesityl

MHz	Mega Hertz
min	Minuten
mmol	Millimol
MO	Molekülorbital
NBS	N-Bromsuccinimid, (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> BrNO <sub>2</sub> )
nbe	Norbornen, (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> )
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
PMDTA	Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin, (C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> )
ppm	parts per million
iPr	Isopropyl
R	Beliebiger organischer Substituent, sofern nicht anders angegeben
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
Sept.	Septett (NMR)
t	Triplett (NM)
Tf	Triflat (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
thf/THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N, N, N', N'</i> -Tetramethylethylendiamin, (C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> )
TMHD	2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion, Dipivaloylmethan, ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOCH <sub>2</sub> COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl
trans	auf der entgegengesetzten Seite liegend
ÜM	Übergangsmetall
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
VE	Valenzelektronen

# Inhaltsverzeichnis

I	Vorbemerkungen .....	1
II	Einleitung .....	3
1	Historie und Strukturformalismen .....	3
2	Konzeptionelle Erweiterung .....	9
3	<i>Exkurs</i> : Molekularer Magnetismus.....	15
4	Reaktivität der Sandwichkomplexe.....	21
5	Heterocyclen als Liganden .....	27
III	Ergebnisse und Diskussion .....	37
1	Heteroleptische Metalloarene der Gruppe 3 .....	37
1.1	Untersuchungen zu COT-Halbsandwichkomplexen der Gruppe 3 .....	39
1.2	Cyclopentadienyllderivate der Gruppe 3 .....	45
1.3	Synthese und strukturelle Charakterisierung der heteroleptischen Metalloarene der Gruppe 3 .....	49
1.4	Studien zur selektiven Metallierung.....	53
1.5	Reaktivität der metallierten Scandium-Arenkomplexe.....	59
1.6	Reaktivität des analogen Ferrocen-Systems .....	63
1.7	<i>In silico</i> Studien.....	65
1.8	Reaktivitätsstudien der silylierten Derivate .....	69
1.9	Untersuchungen zu Catecholboryl-substituierten Komplexen .....	73
2	Eigenschaften des CAAC-stabilisierten 1,4-Diborabenzols <b>1</b> .....	79
2.1	Synthese weiterer reduzierter Derivate von <b>1</b> .....	81
2.2	Reaktivität der Dianionen .....	89
2.3	Reaktivität des Diborabenzols gegenüber <i>d</i> -Block Metallen in niedrigen Oxidationsstufen.....	93
2.4	Reaktivität des Diborabenzols gegenüber Actinoiden in hohen Oxidationsstufen.....	99

2.4.1	Neutrale Arene als Liganden der Actinoide .....	99
2.4.2	Vergleich der elektronischen Struktur neutraler Arene .....	102
2.4.3	Synthese und Charakterisierung der THF-Derivate <b>31a</b> und <b>32a</b> .....	103
2.4.4	Komplexe weiterer Lewis-Basen .....	107
2.4.5	Strukturelle Einordnung.....	114
2.4.6	Physikochemische Untersuchungen .....	118
2.4.7	<i>In silico</i> Studien.....	121
IV	Zusammenfassung .....	125
1	Heteroleptische Metalloarene der Gruppe 3 .....	125
2	Eigenschaften des CAAC-stabilisierten 1,4-Diborabenzols <b>1</b> .....	130
V	Summary.....	135
1	Heteroleptic arenes of group 3 .....	135
2	Properties of the CAAC-stabilized Diborabenzene <b>1</b> .....	139
VI	Experimenteller Teil.....	143
1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	143
2	Analytische Methoden .....	145
3	Ausgangsverbindungen .....	149
4	Synthesen und Charakterisierungen .....	151
VII	Anhang .....	171
1	Verbindungsverzeichnis .....	171
2	Daten zur Kristallstrukturanalyse .....	173
VIII	Literaturverzeichnis .....	179

# I Vorbemerkungen

In der von mir angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Master of Science* mit dem Titel „Synthese und Charakterisierung borylierter Sc(III)-Sandwichkomplexe“ aus dem Jahr 2016, angefertigt am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der *Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, wurde unter anderem vom Metallierungsverhalten des heteroleptischen Scandium-Arens  $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  berichtet. Zu dieser Zeit konnte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. Robert Mulvey, *University of Strathclyde, Glasgow*, eine Metallierung des Komplexes mittels eines *trans-metal-trapping* Ansatzes erzielt werden.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionsverhalten der erhaltenen Systeme untersucht und der Versuch unternommen, die etablierte Synthesestrategie auf ein strukturell eng verwandtes Yttriumsystem zu übertragen. Aus Gründen der Vollständigkeit erfolgt die Diskussion der Metallierungsstrategie sowie die Charakterisierung der metallierten Scandium-Spezies daher in Kapitel III1.5 erneut.

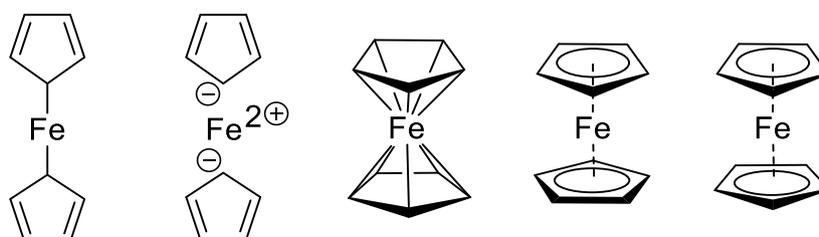
Um der nicht-trivialen Bindungssituation, die in einigen Cycloalkylaminocarben- (CAAC)-stabilisierten Bor-Verbindungen vorliegen, gerecht zu werden, wird auf die in der Literatur teilweise etablierten Pfeilschreibweise verzichtet. Die Natur der jeweiligen Wechselwirkung wird aus dem Kontext ersichtlich.



## II Einleitung

### 1 Historie und Strukturformalismen

Der Begriff *Serendipität* beschreibt sinngemäß die unerwartete und durch glückliche Umstände ermöglichte Entdeckung eines Sachverhalts. Als ein solches Ereignis ist wohl auch die Entdeckung des Dicyclopentadienyleisen  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  zu betrachten. Die Gruppen um *Kealy* und *Pauson*, beziehungsweise um *Miller*, *Tebboth* und *Tremaine*, berichteten um den Jahreswechsel 1951/52 unabhängig voneinander über eine ungewöhnlich stabile Organometallverbindung der Zusammensetzung  $[\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}]$ .<sup>[3, 4]</sup> Sie erhielten diese bei dem Versuch, organische Kupplungsreaktionen durchzuführen, unter Einsatz von  $\text{FeCl}_3$  beziehungsweise elementarem Eisen als Reduktionsmittel, sowie Cyclopentadien ( $\text{C}_5\text{H}_5$ , Cp) als Substrat. Die Veröffentlichungen lösten einen weitreichenden Diskurs hinsichtlich der wahren Natur der Verbindung aus. In Anlehnung an damals bereits gut erforschte Alkalimetallverbindungen des Cyclopentadiens wurde zunächst eine lineare Struktur mit zwei kovalenten, beziehungsweise zwei ionischen Fe–C-Bindungen (*Abbildung 1*, links) postuliert. Dies widerlegten *Woodward* und *Wilkinson* anhand spektroskopischer und magnetischer Befunde und lieferten den Vorschlag einer pseudo-axialen „Sandwich“-Struktur (*Abbildung 1*, Mitte) mit Eisen in der Oxidationsstufe 0.<sup>[5]</sup> Diese Beschreibung erfordert allerdings zum einen mehr als die vorhandenen Bindungselektronen, zum anderen scheitert die Konstruktion der erforderlichen Orbitale korrekter Symmetrie am Eisenatom. Daher forcierte *Fischer* die Beschreibung als Durchdringungskomplex mit Eisen in der Oxidationsstufe +II.<sup>[6]</sup> Die Ionisierung der Ringsysteme zugunsten der Aromatisierungsenergie liefert je drei Elektronenpaare, welche gleichermaßen für die Bindung an das Zentralmetall verantwortlich sind (*Abbildung 1*, rechts, gestaffelte und ekliptische Anordnung).



*Abbildung 1* Vermutete und tatsächliche Strukturen des Dicyclopentadienyleisen.

Die Aromatizität der komplexierten Cyclopentadienylliganden konnte *Woodward* am Beispiel einer Friedel-Crafts-Acylierung bestätigen.<sup>[7]</sup> In dieser Veröffentlichung prägte er außerdem in Anlehnung an organische aromatische Verbindungen, deren Trivialnamen im Englischen stets auf „-ene“ enden, zum ersten Mal den Namen *Ferrocen* (engl.: *Ferrocene*). Röntgenstrukturanalytische Daten der Gruppe um *Fischer* lieferten schließlich die Aufklärung der Struktur im Festkörper und bestätigten die  $D_5$  Symmetrie zweier coplanarer Cyclopentadienylliganden um das Eisenatom.<sup>[8]</sup> Inzwischen ist Ferrocen und viele seiner Derivate in großtechnischem Maßstab zugänglich und kommerziell erhältlich. Hierbei wird Cyclopentadien oder entsprechende Derivate durch eine Ein-Elektronen-Reduktion in ein anionisches, aromatisches  $6\pi$ -Elektronensystem überführt, welches stabile Alkalimetallsalze bildet und anschließend in Metathesereaktionen mit einer entsprechenden Metallvorstufe umgesetzt werden kann. Aufgrund des Reduktionsschrittes sind die Variationsmöglichkeiten der ringgebundenen funktionellen Gruppen jedoch stark begrenzt. Nichtsdestoweniger konnte diese allgemeine Syntheseroute nahezu flächendeckend auf *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Block Elemente übertragen werden.

Zum vollständigen Verständnis der Bindungssituation bedurfte es einer eingehenden theoretischen Betrachtung die *Orgel* und *Dunitz* in Rücksichtnahme der mittlerweile vorliegenden kristallographischen Daten auf molekularorbitaltheoretischer Basis vornahmen.<sup>[9]</sup> Hierzu werden zunächst die Ligandengruppenorbitale aus dem  $\pi$ -System der formalen Cyclopentadienylradikale gebildet. Das  $\sigma$ -Elektronengerüst kann aufgrund der hohen Stabilisierung der bindenden, beziehungsweise der Destabilisierung der antibindenden Orbitale als elektronisch irrelevant betrachtet werden. Das  $\pi$ -System des Liganden und die Orbitale am Eisenatom transformieren als jeweils gerade und ungerade irreduzible Darstellungen von *A* und *E* Symmetrie (*Abbildung 2*). Die Kombination der symmetrieäquivalenten Orbitale liefert die Molekülorbitale, deren relative energetische Lage in der Mitte der Abbildung dargestellt ist. Nimmt man die formale Besetzung von zehn Elektronen für das Ligandengerüst und acht Elektronen für das Eisenatom in der neutralen Methode (bzw. nach dem Oxidationsformalismus zwölf Elektronen für die Cyclopentadienide und sechs für  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) an, so sind im Molekül die Orbitale vom energetisch niedrigsten  $1a_{1g}$  bis zum Orbital  $2a_{1g}$  besetzt. Ähnlich der Betrachtung von Metallzentren im oktaedrischen Ligandenfeld erreicht das Eisenatom durch die Besetzung aller bindenden und nichtbindenden Molekülorbitale mit 18 VE Edelgaskonfiguration, was sich in der thermodynamischen Stabilität und kinetischen Inertheit der Verbindung manifestiert. Erhebliche Beiträge von sowohl Ligand- als auch Metallorbitalen finden sich in den  $e_1$

Orbitalen, welche somit als  $\pi$ -Bindungen kovalenter Natur beschrieben werden können. Die  $1e_{2g}$  Orbitale stellen eine  $\delta$ -symmetrische Fe→Ligand-Donor-Bindung dar, während das *highest occupied molecular orbital* (HOMO), das  $2a_{1g}$  Orbital, aufgrund des zu geringen Überlapps als das quasi-nichtbindende Elektronenpaar im Metall  $d_{z^2}$  Orbital betrachtet werden kann.

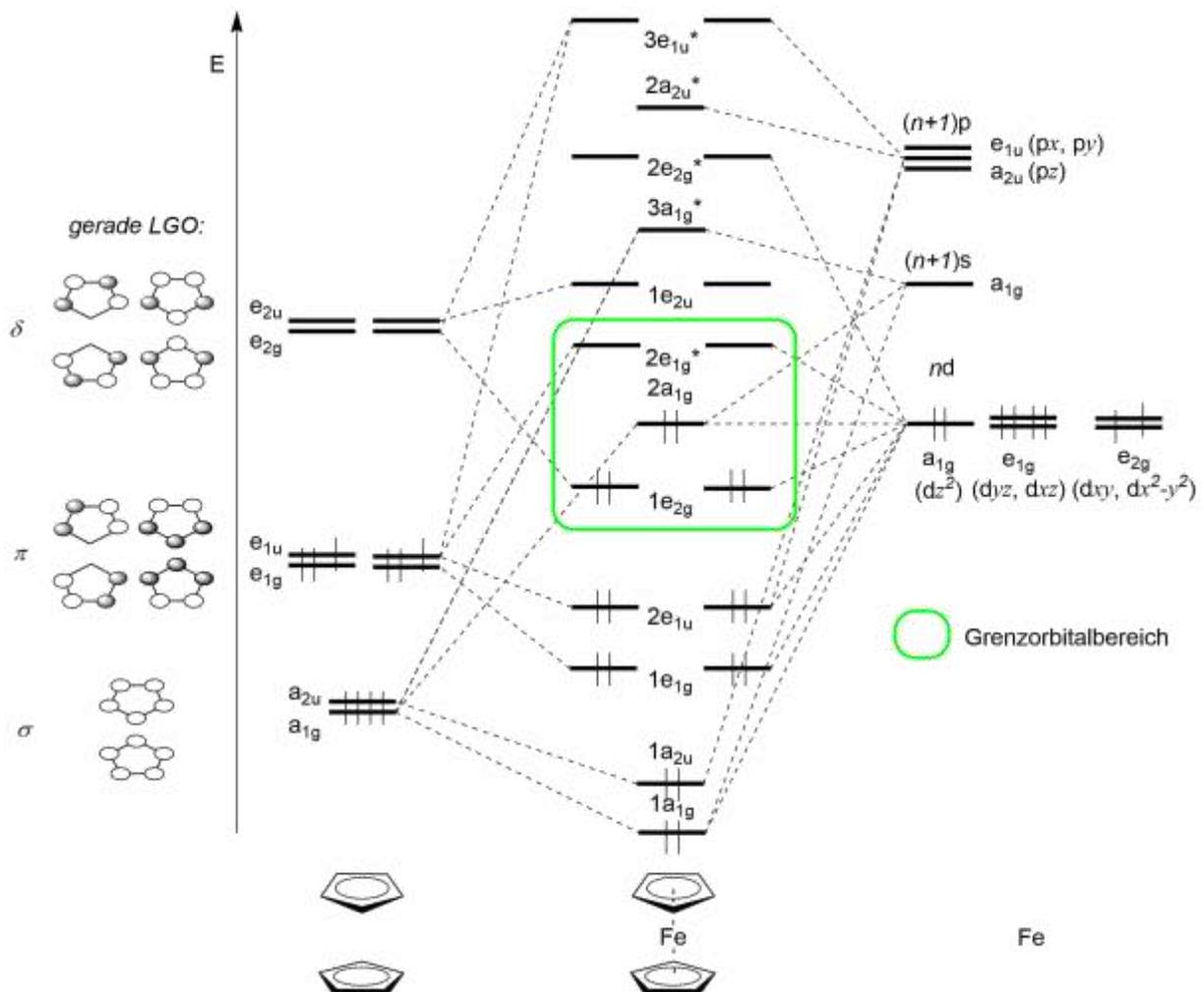


Abbildung 2 Links: Darstellung der geraden LGOs des Ligandensystems nach dem LCAO-Ansatz; rechts: Qualitatives MO-Diagramm zur Beschreibung der Bindungssituation in Ferrocen in  $D_{5d}$  Symmetrie. Energetisch entartete MOs sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nah untereinander dargestellt.

Dieses Orbitalschema erlaubte die exakte Vorhersage einiger Trends in der Sandwichchemie, die darauffolgend rasch experimentell belegt werden konnten.<sup>[9]</sup> Die zusätzlichen Valenzelektronen der schwereren Homologen Cobalt und Nickel führen zur Besetzung der antibindenden  $2e_{1g}^*$  Orbitale, was in entsprechend geringerer Stabilität, beziehungsweise

erhöhter Reaktivität der Komplexe resultiert.<sup>[10]</sup> Demzufolge sind analoge Komplexe der Gruppen 11 und 12 nicht bekannt. Das zu Ferrocen isostere Cobaltoceniumkation  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  zeigt vergleichbare Inertheit und ist zusätzlich sehr gut wasserlöslich, was die Bandbreite der Anwendungsmöglichkeiten noch deutlich erweitert.<sup>[11]</sup> Die Gruppennachbarn Chrom und Mangan verfügen über die passende Anzahl besetzter Donor- sowie unbesetzter Akzeptororbitale, was sie zur Bildung äquivalenter Komplexe qualifiziert, ebenso wie das zu  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  isoelektronische Ferroceniumkation  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ . In all diesen Fällen korreliert die Abnahme der Valenzelektronen mit der Abnahme der Bindungsordnung. Die Auslenkung der beiden Cp-Liganden aus der coplanaren Anordnung eröffnet zusätzliche Koordinationsstellen, eine strukturelle Besonderheit, die häufig bei den frühen Übergangsmetallen der Gruppen 3 bis 5 auftritt. Die geringe Valenzelektronenzahl, die die Konstitution  $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  mit sich brächte, wird durch die Erhöhung der Koordinationszahl kompensiert. Die Symmetrierniedrigung führt zur Aufhebung der Entartung einiger Molekülorbitale, die damit verbundenen Auswirkungen auf den Grenzoritalbereich werden vom Korrelationsdiagramm in *Abbildung 3* wiedergegeben. Die Verkipfung entlang der x-Achse hat durch die verminderte elektrostatische Abstoßung teilweise eine energetische Absenkung der Orbitale mit z-Anteil zur Folge, während Orbitale mit x-Anteil durch repulsive Wechselwirkungen destabilisiert, also energetisch angehoben werden. Mit Hilfe dieses Korrelationsdiagramms wird auch erklärt, warum frühe Übergangsmetalle häufig gewinkelte Komplexe mit weniger als 18 VE bilden, da in diesem Fall die gut stabilisierten  $1a_1$  und  $b_2$  Orbitale besetzt sind, das stark destabilisierte  $2a_1$  Orbital jedoch unbesetzt bleibt.

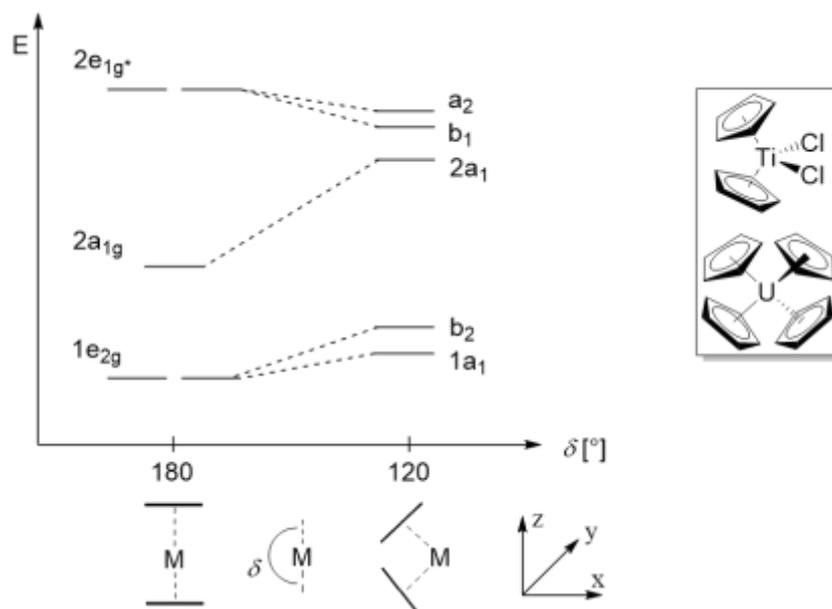


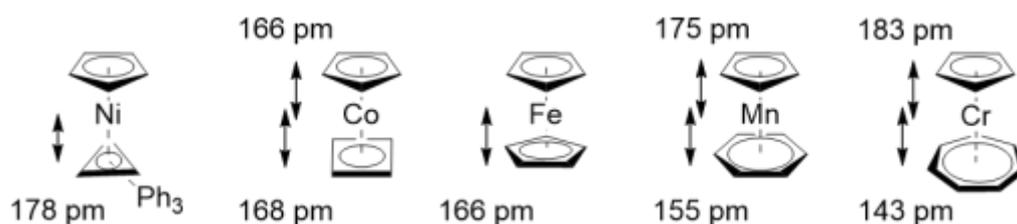
Abbildung 3 Konsequenzen der Symmetrieänderung auf den Grenzoritalbereich (links), sowie ausgewählte Beispiele für gewinkelte Sandwichkomplexe (rechts).

Komplexe der Gruppe 4, wie das in *Abbildung 3* rechts oben gezeigte Titanocendichlorid, übertreffen mittlerweile als homogene Katalysatoren in Polymerisationsreaktionen die früher etablierten *Ziegler-Natta*-Systeme ( $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ ) bei weitem. Die gesteigerte Reaktivität entspringt zum einen der guten Löslichkeit, andererseits bietet die Variation der Ringliganden auch hier einen hervorragenden Angriffspunkt für gezielte Feinjustierung. Durch die Einführung elektronenreicherer Pentamethylcyclopentadienylliganden ( $\text{Cp}^*$ ) in Titanocenderivate konnte kürzlich deren katalytische Aktivität in Amminboran-Dehydrogenierungsreaktionen dramatisch gesteigert werden.<sup>[12]</sup> Ein Zirkonium-Bisfluorenylkomplex, der eine Verbrückung zwischen den beiden Ringliganden aufweist, liefert mit dem entsprechenden Cokatalysator bei 70 °C 300 t Polyethylen pro Stunde und Gramm Katalysator.<sup>[13]</sup> Die Betrachtung der speziellen Eigenschaften dieser verbrückten Verbindungen, die auch als *ansa*-Komplexe bekannt sind, soll bei der Behandlung der Reaktivität der Sandwichkomplexe im Detail erfolgen (Kaptitel II.4, Seite 21). Die Koordination von mehr als zwei Cp-Liganden (*Abbildung 3*, rechts, unten) ist eher selten und lediglich bei frühen Übergangsmetallen, sowie den Lanthanoiden und Actinoiden bekannt.<sup>[14-16]</sup> Die Reaktivität der *d*-Metalle Scandium und Yttrium wird in der Literatur mit den Lanthaniden unter dem Übergriff der Verbindungen der Lanthanoide zusammengefasst.<sup>[17]</sup> Ursprung der vergleichbaren Reaktivität dieser Metalle sind die ähnlichen Ionenradien und elektronischen Besetzungen der stabilsten Oxidationsstufen ( $\text{Sc}^{\text{III}}$ : 83 pm,  $\text{Yb}^{\text{III}}$ : 86 pm,  $\text{Y}^{\text{III}}$ : 106 pm,  $\text{Sm}^{\text{III}}$ : 106 pm).<sup>[18]</sup>



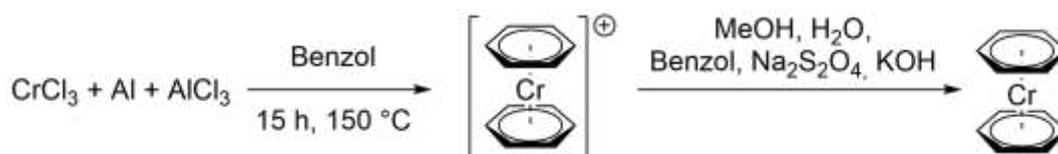
## 2 Konzeptionelle Erweiterung

Um dem Edelgasformalismus Folge zu leisten, kann die Zu- oder Abnahme der Valenzelektronen des Zentralmetalls durch entsprechende Anpassung der Sandwichliganden kompensiert werden. Somit ergibt sich eine Reihe linearer Komplexe  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^{[19]}$ ,  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{[20]}$ ,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ,  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)]^{[21]}$  und  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)]^{[22]}$ . Verbindungen, die mindestens einen cyclischen Liganden  $\text{C}_{5+x}\text{H}_{5+x}$  ( $x \neq 0$ ) enthalten, werden Metalloarene genannt. Durch vorteilhaften Überlapp zwischen den Metallorbitalen und LGOs der diversen Ringe korreliert die Bindungsstärke hier teilweise mit der Ringgröße. Einen strukturell belegbaren Anhaltspunkt dafür liefert der aus röntgenkristallographischen Daten ermittelte Metall-Centroid-Abstand, einige ausgewählte Beispiele sind in *Abbildung 4* zusammengefasst.<sup>[23-25]</sup>



*Abbildung 4* Metall-Centroid-Abstände in pm verschiedener Metalloarene und Metalloarene.

In Abhängigkeit des Carbocyclus ist zur Synthese teilweise ein Abweichen von der vorher erwähnten Salzeliminierungsstrategie erforderlich. Das erstmals in der Gruppe um *Fischer* synthetisierte Bisbenzolchrom  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  kann entweder durch Cokondensation von Metall und Ligand oder durch chemische Reduktion einer geeigneten Metallvorstufe in Anwesenheit des jeweiligen Arens dargestellt werden (*Schema 1*). Das Produkt wird als Metallzentrum in der Oxidationsstufe 0 mit zwei neutral vorliegenden Aromaten beschrieben, was einem 18 Valenzelektronen-Komplex entspricht.<sup>[26]</sup> Der vielleicht offensichtlichere Ansatz, beispielsweise die Umsetzung von  $\text{CrCl}_2$  oder  $\text{CrCl}_3$  mit geeigneten Äquivalenten des nukleophilen Grignard-Derivats des Benzols führt zu Gemischen, die auch homogekuppelte Biphenylkomplexe enthalten und sich als nicht trennbar erweisen.<sup>[27]</sup>



*Schema 1*     Synthese des ersten Metalloarens, Bisbenzolchrom, durch *Fischer et al.*

Die metallorganische Chemie der *f*-Block Elemente war in den 1950er Jahren noch stark unterrepräsentiert. Durch die Beteiligung der *f*-Orbitale an der Valenzschale zeigen diese Verbindungen teilweise starke Unterschiede zu denen des *d*-Blocks. Allgemein anerkannte Prinzipien, wie die 18 Valenzelektronenregel, der  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor Synergismus, die Bildung stabiler, homoleptischer Carbonylkomplexe, oder die Koordination neutraler  $\pi$ -Liganden lassen sich nicht ohne Weiteres auf die Lanthanoide und Actinoide ausweiten.<sup>[28]</sup> Gründe hierfür sind einerseits die starke Elektropositivität, andererseits die vergleichsweise große radiale Ausdehnung der *f*-Orbitale, was zu einem schlechten Überlapp mit *p*-, beziehungsweise  $\pi/\pi^*$ -Orbitalen und letztendlich dazu führt, dass diese Elemente vorzugsweise polare  $\sigma$ -Bindungen eingehen. Die Präferenz zur Ausbildung ionischer Bindungen ermöglichte schließlich dennoch die Darstellung von Komplexen der Lanthanoide und Actinoide mit dem Cyclopentadienidliganden durch Metathesereaktionen.<sup>[29-31]</sup> Von besonderem Interesse waren allerdings die wenig später publizierten Komplexe des dianionischen, 10  $\pi$ -Elektronen-Liganden  $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$  (COT). Die elektronische Struktur des Liganden ist perfekt auf einige der *f*-Orbitale abgestimmt (*Abbildung 5*, links) und erlaubte *Streitwieser* 1986 die Isolierung des neutralen coplanaren Komplexes des vierwertigen Urans (*Abbildung 5*, rechts).<sup>[32]</sup> Aufgrund der engen strukturellen Verwandtschaft zu Ferrocen wurde für die Verbindung der Name *Uranocen* gewählt und der Strukturtyp konnte mittlerweile auch auf die Elemente Thorium, Protactinium, Neptunium, Plutonium und Americium übertragen werden.<sup>[33]</sup> Für die dreiwertigen Lanthanoide und einige Actinoide wurden homoleptische Komplexe des COT Dianions in Form ihrer Salze schon in den 1970er Jahren isoliert (*Abbildung 5*, rechts).<sup>[34]</sup> Die Synthese der linearen, neutralen Stammverbindungen der zweiwertigen Lanthanoide gelang 2018 durch erneute Vergrößerung der Ringliganden, mit Hilfe des monoanionischen Cyclononatetraenylliganden  $[\text{C}_9\text{H}_9]^-$ .<sup>[35]</sup>

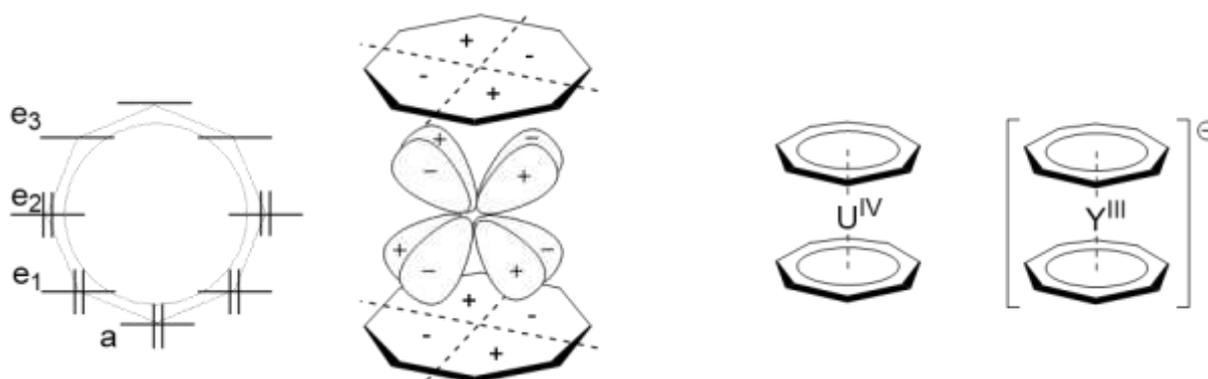


Abbildung 5 Frost-Musulin Diagramm und irreduzible Darstellungen des COT Liganden (links), Wechselwirkungen eines  $f$ -Orbitals mit dem  $(\text{COT})_2$  Gerüst (Mitte links), Lewis Formel des Uranocens (Mitte rechts) und des  $[\text{Y}(\text{COT})_2]$ -Anions (rechts).

Da die Grenzorbitale vorwiegend Metall-Charakter aufweisen, führen entsprechende Umsetzungen dieser Verbindungen statt zu ringsubstituierten Produkten meist zu Metall-Ligand-Bindungsbruch.

Die Natur der Bindung in diesen Komplexen, insbesondere die Frage nach dem Maß an Kovalenz ist Basis zahlreicher *in silico* Untersuchungen. Die Kontraktion der  $4f$ -Valenzschale der Lanthanoide bewirkt einen kernähnlichen Charakter der Elektronen dieser Schale, womit Wechselwirkungen ionischer Natur präferiert auftreten. Demgegenüber stehen die stärker radial ausgedehnten  $5f$ -Orbitale der Metalle der Actinoidgruppe, die den kovalenten Charakter in Wechselwirkungen mit weichen Donorliganden erhöhen. Anhand der Komplexe der Form  $[\text{M}(\text{COT})_2]$  konnten erstmals Bindungen mit  $\delta$ -Symmetrie, also mit zwei Knotenebenen entlang der Bindungsachse, beobachtet werden.<sup>[33]</sup> Kerridge führt eine umfassende Betrachtung der Bindungssituationen in den Actinoid-Komplexen  $[\text{An}(\text{COT})_2]$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$ ) durch. Aufgrund des Multi-Konfigurationscharakters der elektronischen Zustände der  $f$ -Element-Verbindungen liefert hier eine topologische Analyse der Elektronendichteverteilung mittels des QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) Ansatzes die zuverlässigsten Ergebnisse.<sup>[36]</sup> Die Bindung kommt durch die  $\delta$ -symmetrischen Wechselwirkungen der  $e_{2g}$  und  $e_{2u}$  LGO des  $(\text{COT})_2$  Gerüsts und den Actinoid  $6d$  ( $e_{2g}$ ) und  $5f_{\delta}$  ( $e_{2u}$ ) Orbitalen zustande (Abbildung 6). Die annähernd entarteten  $5f_{\pi}$  und  $5f_{\phi}$  Orbitale verbleiben nichtbindend am Metallatom.

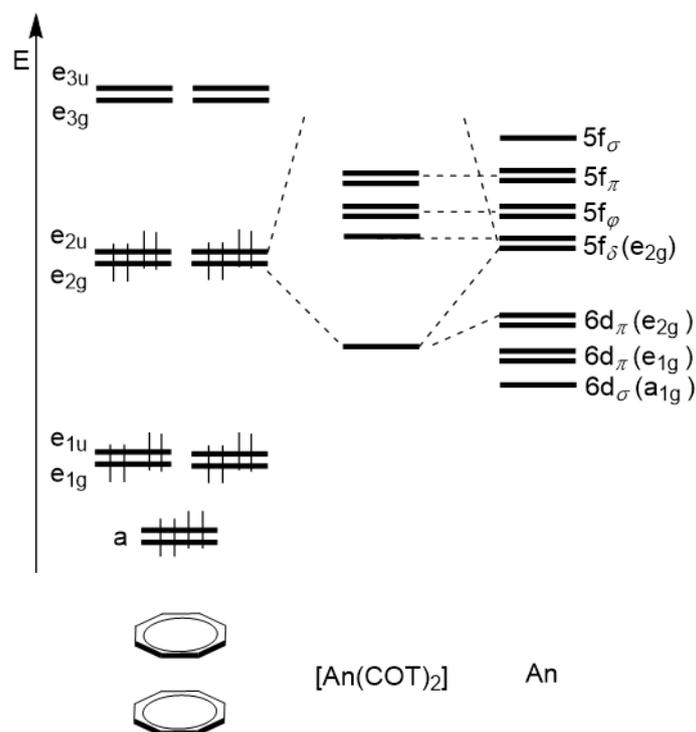


Abbildung 6 Qualitatives MO-Schema zur Beschreibung der Bindungssituation in Actinoid-Metalloarenen. Energetisch entartete MOs sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nah untereinander dargestellt.

Im Falle von  $\text{Th}^{\text{IV}}$  sind die  $f$ -Orbitale unbesetzt, beim Gang durch die Gruppe nach rechts erfolgt die sukzessive Besetzung. Hierbei ist bis zum  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  ein kontinuierlicher Anstieg der Elektronendichte an den bindungskritischen Punkten zu beobachten, was einer Zunahme an Kovalenz entspricht. Obwohl also die Bindungsbeiträge der  $6d$ -Orbitale deutlich größer sind, ist für das Ausmaß des kovalenten Charakters in einer gegebenen An–L-Bindung die  $f$ -Orbital-Besetzung von entscheidender Bedeutung.

Um neutrale Sandwichkomplexe der frühen Übergangsmetalle sowie Lanthanoide zu verwirklichen, erscheinen Ableitungen des Strukturtyps  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{R}_8)]$  mit den Liganden  $[\text{C}_5\text{R}_5]^-$  und  $[\text{C}_8\text{R}_8]^{2-}$  geeignet, da bei diesen Metallen die Oxidationsstufe +III besonders stabil ist. Die Synthesestrategien gehen zurück auf Arbeiten von *Wayda* zur Darstellung der Halbsandwichkomplexe  $[\text{M}(\eta^8\text{-C}_8\text{R}_8)\text{Cl}(\text{thf})_x]$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Er}, \text{Lu}; x = 1, 2$ ),<sup>[37]</sup> welche später zu Sandwichkomplexen der Lanthanoide umgesetzt werden konnten. Die Stammverbindung  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  ist für Titan gut untersucht,<sup>[14, 38, 39]</sup> einige der frühen Derivate der Lanthanoide liegen aufgrund ihrer größeren Ionenradien in der Form  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{thf})_x]$  mit zusätzlich koordinierenden THF Molekülen vor.<sup>[14, 40, 41]</sup>

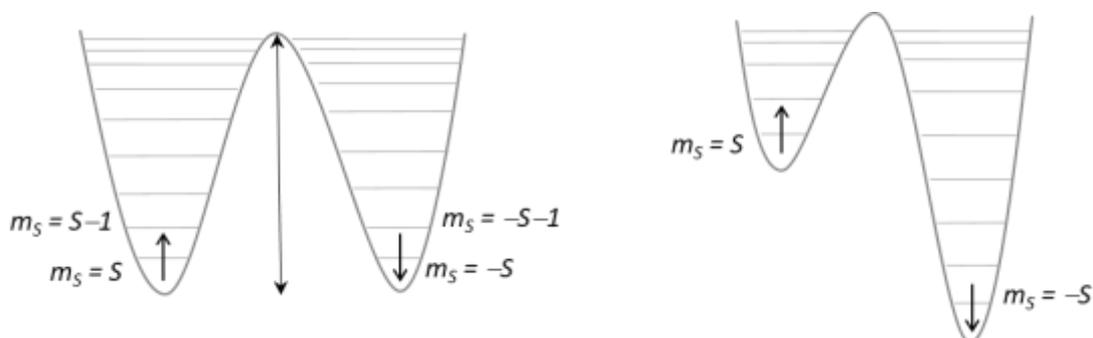
Dieses Lewis-azide Verhalten stellt eine experimentelle Konsequenz der sogenannten Lanthanoidenkontraktion dar, der Abnahme der Ionenradien beim Gang durch die Periode von links nach rechts, ausgelöst durch die vergleichsweise schwache Abschirmung der Kernladung durch die sukzessive Besetzung der relativistisch kontrahierten  $4f$ -Schale. Allerdings sind die Datensätze zur Charakterisierung sowohl der Halb- als auch der Sandwichkomplexe in der Literatur größtenteils unvollständig.<sup>[41]</sup> Zusätzlich gestaltet sich die Reproduzierbarkeit in einigen Fällen als problematisch, da auch bei variablen Reaktionsbedingungen die Bildung des nicht abtrennbaren Nebenprodukts  $[\text{MCp}_3]$  beobachtet wird.<sup>[1, 14, 42]</sup> Diese Beobachtung verdeutlicht die zentrale Problematik bei der Synthese molekularer, metallorganischer Verbindungen der Lanthanoide. Der starke ionische Charakter der Lanthanoid-Cp-Bindung wird durch die Reaktion der Verbindungen  $[\text{MCp}_3]$  ( $\text{M} = \text{Lanthanoid}$ ) mit  $\text{FeCl}_2$  ersichtlich. Analog zu den Alkalimetallsalzen werden die organischen Liganden in einer Metathesereaktion auf das Eisenatom übertragen, womit als Reaktionsprodukte neben Ferrocen die Lanthanoid-halogenide gebildet werden.<sup>[30]</sup> Die Wahl der richtigen Ligandenumgebung spielt daher beim Design stabiler metallorganischer Verbindungen dieser Elemente eine zentrale Rolle. Die kinetische Stabilisierung, die der erhöhte sterische Anspruch der pentamethylierten Cp\* Liganden mit sich bringt, ermöglicht die analysenreine Darstellung der Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  ( $\text{M} = \text{Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Lu}$ ), wobei strukturelle Untersuchungen des Lutetium Derivats im Festkörper eine minimale Abweichung von der coplanaren Anordnung der cyclischen Liganden offenbaren.<sup>[43]</sup> Die linearen Verbindungen  $[\text{Ln}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  ( $\text{Ln} = \text{Er, Dy, Ho}$ ) zeigen aufgrund des Zusammenspiels der elektronischen Struktur des Ions und des Ligandensystems die Eignung als *single-molecule-* oder *single-ion-magnet (SMM/SIM)*.<sup>[44]</sup> Diese magnetische Eigenschaft, die an Verbindungen der Übergangsmetalle, aber besonders der  $f$ -Block-Metalle untersucht wird, ist Gegenstand des nächsten Kapitels.



### 3 Exkurs: Molekularer Magnetismus

Während der makromolekulare Effekt des Magnetismus durch die Bildung von Bandstrukturen durch die dreidimensionale Fernordnung der magnetischen Momente einzelner Atome zustande kommt, befasst sich das vergleichsweise junge Forschungsgebiet des molekularen Magnetismus mit der Synthese von Verbindungen, die unterhalb einer *Blocking*-Temperatur stabile Magnetisierung zeigen und somit die Möglichkeit der Übertragung der entsprechenden physikalischen Eigenschaften auf molekulare Größenordnungen ermöglichen. Man verspricht sich hiervon zukünftig weitere fundamentale Erkenntnisse, sowie Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Quantencomputertechnologie oder hochdichten Datenspeicherung. Auf einem Kristall mit Zellparametern von 1.5 nm wäre beispielsweise die Speicherung eines Datenvolumens von  $6 \cdot 10^{16}$  byte/m<sup>2</sup> denkbar, während aktuelle Festplattentechnologien  $2 \cdot 10^{14}$  byte/m<sup>2</sup> erreichen.<sup>[45, 46]</sup>

Damit die Speicherung von Magnetisierung auf molekularer Ebene erfolgen kann, muss die Grundvoraussetzung der magnetischen Anisotropie erfüllt sein. Dafür ist ein zweifach entarteter elektronischer Grundzustand erforderlich, was häufig mit dem Vorhandensein ungepaarter Elektronen einhergeht. Diese wiederum erzeugen im System ein magnetisches Moment, welches sich beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes  $H$  mit der Kraftflussdichte  $B$  in einer gewissen Vorzugsrichtung entlang der Anisotropieachse ausrichtet. Zur Spinumkehr zwischen den beiden Ausrichtungen, die mit den jeweiligen Spinquantenzahlen  $m_S$  und  $-m_S$ , beschrieben werden, muss die Anisotropiebarriere überwunden werden (*Abbildung 7*). Je größer diese Barriere ist, umso langsamer erfolgt die Relaxation der Magnetisierung nach Abschalten des äußeren Magnetfeldes.

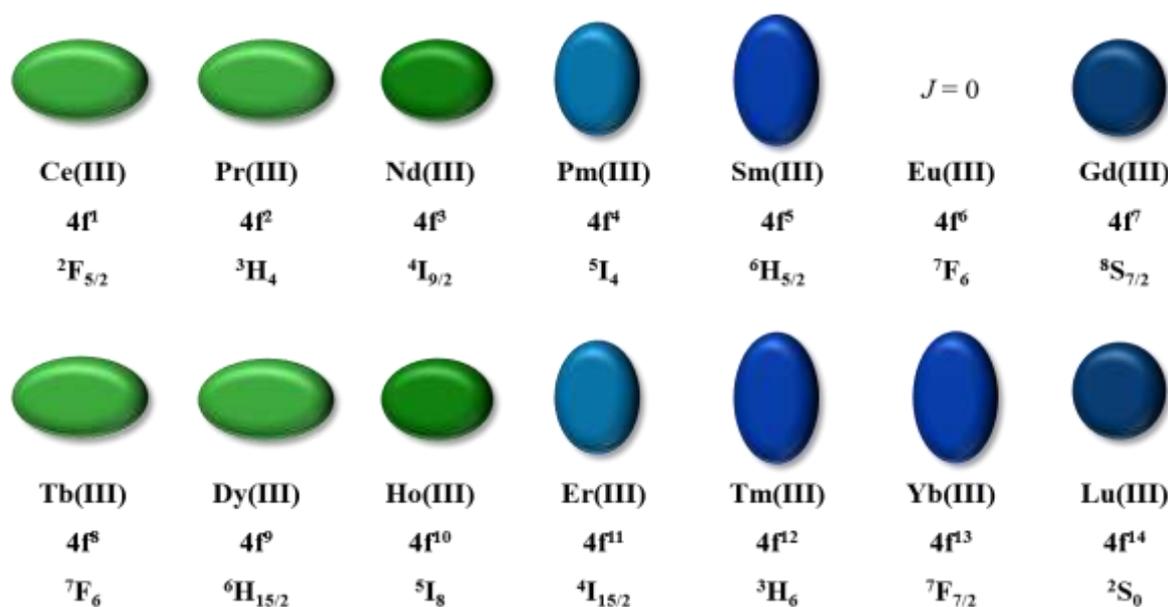


*Abbildung 7* Energieniveaus für ein Spinsystem mit Anisotropie entlang einer Vorzugsrichtung. Links: ohne äußeres Feld; rechts: selektive Besetzung eines der beiden Potentiale bei Anlegen eines äußeren Feldes.

Besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment des Systems und einer äußeren Variable, beispielsweise einem elektromagnetischen Feld, und ist eine reversible Schaltung zwischen den beiden Zuständen möglich, so spricht man dem System die Eigenschaft der Hysterese zu. Dieser Effekt tritt insbesondere bei tiefen Temperaturen auf, da durch thermische Anregung die Population niedrig liegender Zustände und anschließende Relaxation zum Spin-Grundzustand beider Orientierungen erfolgen kann. Bei der magnetischen Relaxation der Systeme können außerdem Quanteneffekte wie beispielsweise das Tunneln von Magnetisierung auftreten, die bis heute nicht vollständig verstanden sind, außerdem fehlt ein umfassendes Verständnis der Kopplungsmuster von Ion und dem durch die Substituenten gebildeten Kristallfeld. Somit bleibt die exakte Vorhersage verbindungsspezifischer magnetischer Eigenschaften bis heute vorwiegend spekulativ.<sup>[45, 47, 48]</sup> Dennoch konnten bereits eine beträchtliche Menge an Daten gesammelt und in Kontext gestellt werden so dass heute ein Katalog an Kriterien verfügbar ist, um die Maximierung von sowohl der Hysteresetemperatur als auch der Anisotropiebarriere zu erreichen.

Zum ersten Mal konnte die spannungsinduzierte Spinumkehr bei dem gemischt-valenten Mn<sup>III</sup>-Mn<sup>IV</sup>-Cluster [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(MeCOO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], kurz Mn<sub>12</sub>, unterhalb einer *Blocking*-Temperatur von 4 K beobachtet werden.<sup>[49-51]</sup> Diese Eigenschaft ging allerdings verloren, sobald der Cluster mit leitenden Trägermaterialien, wie in einem hypothetischen Bauteil, in Berührung gebracht wurde. Das Problem scheint allerdings nicht konzeptionell, da es der Gruppe um *Sessoli* anschließend gelang, ein Derivat des ebenfalls gut untersuchten Fe<sub>4</sub> Clusters unter Retention der magnetischen Eigenschaften auf eine Goldoberfläche aufzubringen.<sup>[52, 53]</sup> Neben diesen high-spin Übergangsmetallclustern haben sich auch Komplexe mit Ionen der *f*-Elemente etabliert, die vor allem aufgrund ihrer beispiellos hohen intrinsischen Anisotropie von Interesse sind. Für die Konstruktion magnetisch bistabiler Systeme eignen sich besonders sogenannte *Kramers* Ionen, welche durch eine ungerade Anzahl Elektronen, also einem halbzahligen Gesamtspin *S*, sowie eine mindestens zweifache, stets jedoch ganzzahlige Entartung aller Zustände der magnetischen Quantenzahl *m<sub>J</sub>* charakterisiert sind. Als Folge quantenchemischer Auswahlregeln darf die Entartung auch in Abwesenheit eines Magnetfelds nicht aufgehoben werden.<sup>[54]</sup> Während für die Beschreibung der Elektronenkonfiguration der Metalle des *d*-Blocks die *Russell-Saunders* (LS-) Kopplung ausreichend ist, verkompliziert sich das Bild im Fall der Elemente mit *f*-Orbitalbeteiligung.

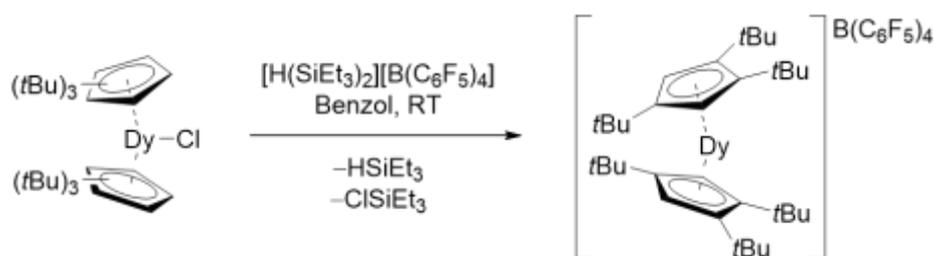
Die  $4f$ -Elektronen haben annähernd Rumpfelektronencharakter. Hieraus resultiert die weitgehend elektrostatische Natur der Wechselwirkungen mit einem Ligandenfeld, sowie annähernde energetische Entartung der Orbitale. Außerdem werden die Orbitaldrehmomente nicht wie zumeist bei Verbindungen der  $d$ -Block-Metalle über Bindungen stark kovalenten Charakters gequencht. Somit muss zusätzlich zum elektronischen Spin noch ein Orbitaldrehmoment berücksichtigt werden. Pro Elektron ergibt sich folglich aus der Kopplung zwischen Bahn- ( $l_i$ ) und Spindrehmoment ( $s_i$ ) das Gesamtmoment  $j_i$ , welche zusammengenommen für das Atom dann die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  ergeben.<sup>[18]</sup> Zur korrekten Beschreibung der elektronischen Struktur sind die Termsymbole  $^{2(S+1)}L_J$  für die Spin-Bahn-gekoppelten Grundzustände unabdingbar. Die generelle Form der Zustände  $J$  kann mathematisch durch das Quadrupolmoment der besetzten  $f$ -Orbitale als äquatorial- (oblat, grün, *Abbildung 8*), axial- (prolat, blau, *Abbildung 8*), oder sphärisch-lokalisiert (isotrop, dunkelblau, *Abbildung 8*) beschrieben werden.



*Abbildung 8* Näherung der Elektronendichteverteilung der  $f$ -Schale für den jeweils höchsten Zustand  $m_J$  der trivalenten Lanthanidionen, mit Elektronenkonfiguration und zugehörigem Termsymbol.

Diese Elektronendichteverteilung bedingt, welche Ligandenumgebung für welches Ion prinzipiell zur Maximierung der Anisotropiebarriere führen sollte. Für ein Ion mit oblater Elektronendichte (bspw.:  $Dy^{III}$ ) ist die Anordnung der Elektronenwolke ober- und unterhalb der  $xy$ -Ebene ideal, wie es in einem Sandwichkomplex der Fall ist, für prolate Ionen (bspw.:  $Sm^{III}$ )

führt eine äquatoriale Umgebung zur Minimierung der elektrostatischen Abstoßung, beziehungsweise zu höchstmöglichen Barrieren der Spinumkehr. Hinzu kommt weiterhin die starke Variation der Elektronendichteverteilung der einzelnen  $m_J$  Zustände. So sind zum Beispiel beim Dy(III) die Zustände  $m_J = \pm 9/2$  bis  $15/2$  stark oblat, während die Zustände  $m_J = \pm 1/2$  bis  $7/2$  stark prolata Natur zeigen. In einer äquatorial ausgerichteten Ligandenumgebung bewirkt diese Diskrepanz einen enormen Energieunterschied, was exakt der Anforderung für potentes magnetisches Speicherverhalten entspricht.<sup>[55]</sup> Die Kategorie der Einzelmolekülmagnete wird momentan vom Hexa-*tert*-Butyl-Dysprosoceniumkation angeführt (*Schema 2*).<sup>[56]</sup> Das Dysprosium(III) Ion befindet sich in annähernd linearer Umgebung zweier sterisch anspruchsvoller Cp-Liganden. Die Struktur weist eine Verkippung mit einem Winkel  $\delta = 152.6^\circ$  auf und zeigt bis zu einer Temperatur von 60 K Hysterese. Damit nähert sich die Temperatur erstmals dem Siedepunktsbereich von flüssigem Stickstoff, was die Kühlungskosten für ein eventuelles magnetisches Bauteil extrem verringern würde. Man fand weiterhin heraus, dass einige der C–H-Bindungen des organischen Ligandengerüsts eine Mitverantwortung für die herausragenden physikalischen Eigenschaften des Moleküls tragen und dass beim Design molekularer Hochtemperatur-Magnete die Molekülschwingungsmoden einen sehr viel höheren Stellenwert einnehmen, als bisher angenommen.<sup>[56]</sup>



*Schema 2* Halogenidabstraktion an einem Dysprosocen zum Dysprosoceniumkation, dem Einzelmolekülmagnet mit der bisher höchsten *Blocking*-Temperatur.

Bei weiterführenden Untersuchungen durch *Long* offenbarte sich der immense Einfluss der Oxidationsstufe des Metalls. Das hoch-symmetrische System des dreiwertigen Dysprosiums  $[\text{Dy}(\text{C}_5(\text{iPr})_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  zeigt eine ähnlich hohe *Blocking*-Temperatur von 54 K, während die neutrale Verbindung des zweiwertigen Dysprosiums  $[\text{Dy}(\text{C}_5(\text{iPr})_5)_2]$ , bei dem es sich nicht mehr um ein *Kramers* Ion handelt, nur noch bei 5 K liegt.<sup>[57-59]</sup>

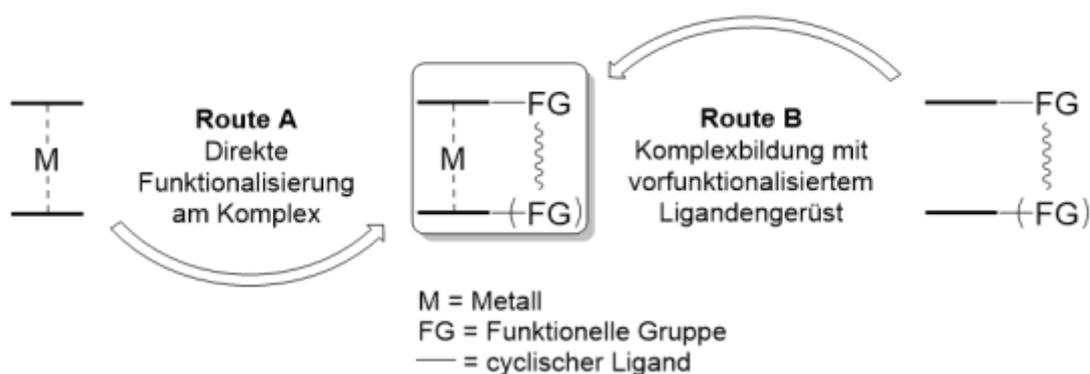
Von Verbindungen der Actinoidgruppe verspricht man sich in diesem Forschungszweig die Vereinigung der positiven Eigenschaften sowohl der *d*-Block Elemente, als auch der

Lanthanoide. So sollte die intrinsische, stärkere Spin-Bahn-Kopplung zu höheren magnetischen Anisotropien führen und die Steigerung kovalenter Bindungsanteile eröffnet die Möglichkeit für vorteilhaften magnetischen Austausch, was vor Allem in mehrkernigen Komplexen von Vorteil sein kann.<sup>[60]</sup> Die kovalente Wechselwirkung mit dem Ligandengerüst kann allerdings auch zur Schwächung bis hin zur Löschung des Orbitaldrehmoment-Anteils von  $J$  führen. Durch die veränderte Bindungssituation ist es weiterhin nicht möglich, den rationalen Ansatz zum Design potenter Lanthanoid-Einzelmolekülmagnete auf die Elemente der Actinoidgruppe zu übertragen. Die meisten der heute bekannten Einzelmolekülmagnete der Actinoide beinhalten das *Kramers* Ion  $U^{III}$ , dessen Grundzustand mit der Besetzung  $5f^3$  über einen hohen Gesamtdrehimpuls  $J = 9/2$  verfügt.<sup>[60]</sup>



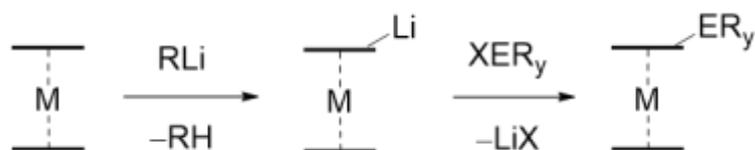
## 4 Reaktivität der Sandwichkomplexe

Die Fülle an Verbindungen, die durch die oben angedeuteten Synthesestrategien zugänglich sind, wird von der Reaktivität der Komplexe noch potenziert. Angefangen mit den besonders stabilen Vertretern der Gruppe 8 konnten die meisten Funktionalisierungen auf weite Teile der *d*- sowie einige *f*-Block Metallkomplexe ausgedehnt werden. Im Folgenden soll ein Einblick in allgemeingültige Beispiele sowie einige Spezialfälle gegeben werden.



*Schema 3* Schematische Darstellung der zwei prinzipiellen Möglichkeiten zur Synthese funktionalisierter Sandwichkomplexe.

Der entscheidende Ausgangspunkt für Synthesen gemäß *Route A* (*Schema 3*) ist die selektive Deprotonierung der Ringliganden. Die Metallierung liefert metallorganische C–Nucleophile, die ihren rein organischen Vertretern in ihrer Anwendungsbreite kaum nachstehen. Auf diese Weise können Sandwichkomplexe analog zu herkömmlichen Arylresten in unterschiedlichste Systeme eingebracht und die resultierenden chemischen sowie physikalischen Auswirkungen untersucht werden. Üblicherweise werden hierzu im ersten Schritt Lithiumorganyle verwendet, die Isolierung der hochreaktiven Produkte erfordert in den meisten Fällen den Zusatz auxilärer Lewis-Basen, wie zum Beispiel TMEDA oder PMDTA.<sup>[61, 62]</sup> Häufig werden die erzeugten lithiierten Spezies daher *in situ* in Salzeliminierungsreaktionen umgesetzt (*Schema 4*).



*Schema 4* Derivatisierung von Sandwichkomplexen gemäß *Route A* am Beispiel der Metallierung und anschließender nukleophiler Substitution.

Auch Mehrfach-Metallierungen, die beispielsweise 1,1'-substituierte Produkte liefern können, sind erforscht. Durch die Reaktion von Ferrocen mit großen Überschüssen an *n*BuK konnten *Osborne* und *Whiteley* Spuren der bis zu 10-fach deprotonierten Spezies massenspektroskopisch nachweisen.<sup>[63]</sup> Die Isolierung von Verbindungen mit dem bisher höchsten selektiv erzielten Metallierungsgrad gelang *Mulvey et al.* mit der vierfachen Deprotonierung der [MCp<sub>2</sub>] Komplexe der Gruppe 8, durch die Umsetzung mit je vier Äquivalenten *n*BuNa, *n,s*Bu<sub>2</sub>Mg und 12 Äquivalenten *i*Pr<sub>2</sub>NH.

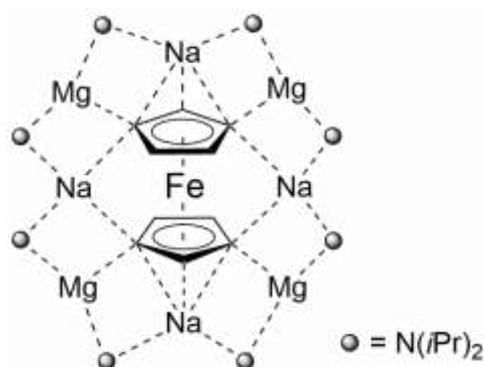
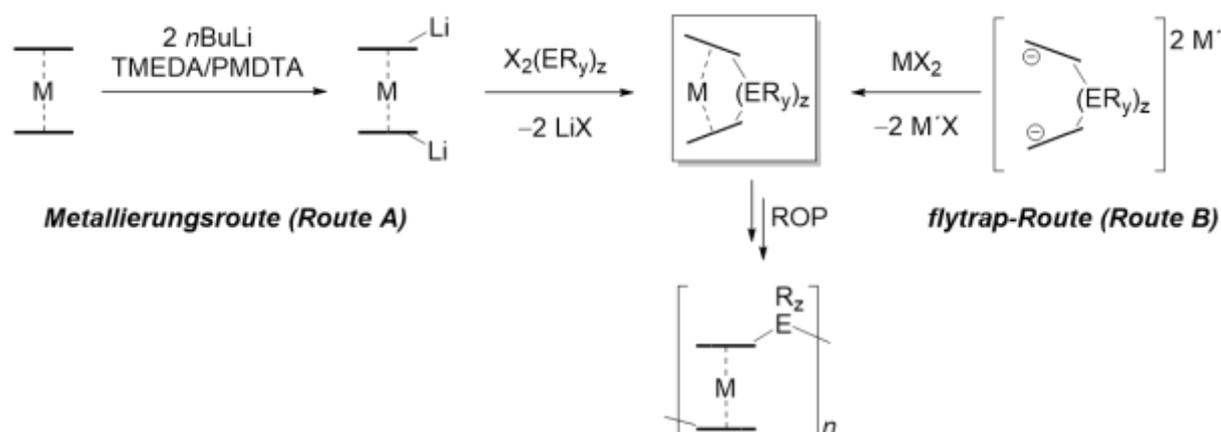


Abbildung 9 Struktur des vierfach deprotonierten Metallocens von *Mulvey* am Beispiel von Eisen.

Die Ein- bis Mehrfachmetallierung und anschließende Funktionalisierung konnte auch erfolgreich auf Komplexe der heteroleptischen Ligandensysteme  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ,  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  ( $M = \text{Gruppe 6-9}$ ) sowie, für das frühe Übergangsmetall Titan auf das System  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  übertragen werden.<sup>[38, 64-66]</sup> Die immense Diversität an funktionellen Gruppen, die auf diesem Weg zugänglich sind, schließt unter anderem Borsäuren und -ester, Aryle, Carbonyle, Silane, Stannane und Phosphane als Elektrophile (XER<sub>y</sub> in *Schema 4*) mit ein.<sup>[24, 67, 68]</sup> Sterisch anspruchsvolle, ferrocensubstituierte mono- und bidentate Phosphane haben sich beispielsweise als höchst diverse Co-Liganden in Palladium-katalysierten C–C, C–N und C–O-Kupplungsreaktionen etabliert. *Hartwig*s kommerziell erhältliches 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1'-(di-*tert*-butylphosphino)ferrocen ( $\text{Ph}_5\text{FcP}(t\text{Bu})_2$ , „Q-Phos“) zeigt herausragende Aktivität unter äußerst milden Bedingungen.<sup>[69]</sup> Ebenfalls dem Prinzip der Serendipität gehorchend fiel dieser Ligand bei einer Kupplungsreaktion zwischen dem Substrat PhCl und dem Katalysatorsystem  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{FcP}(t\text{Bu})_2$  als Hauptprodukt an. Obwohl auch Sandwichkomplexe der schwereren

*f*-Block Elemente bekannt sind, konnte eine analoge selektive Metallierung dieser Verbindungsklasse bisher nicht erreicht werden.

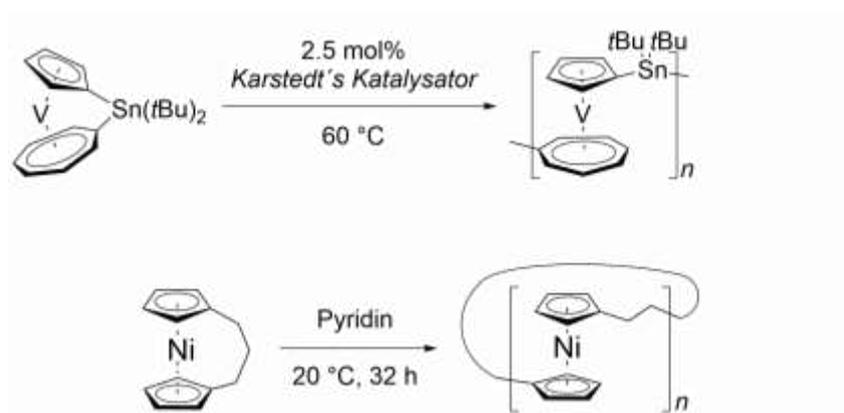
Zu einer besonders intensiv untersuchten Kategorie der Sandwich-Chemie zählen die [*n*]-Metallocenophane, beziehungsweise [*n*]-Metalloarenophane, die über mindestens eine Verknüpfung („~“ in *Schema 3*) in 1,1'-Position verfügen. Der Parameter *n* gibt hierbei die Anzahl der Atome in der Brücke an. Wie die Metallocene/-arene gelingt die Synthese in Abhängigkeit des Systems entweder durch Umsetzung der bereits beschriebenen zweifach lithiierten Spezies (*Schema 5*, links), oder über eine *flytrap* Route, eine Transmetallierung zwischen dem vorgefertigten verbrückten Liganden und einer geeigneten Metallvorstufe (*Schema 5*, rechts).<sup>[66, 70-72]</sup> Die verbrückten Komplexe können Ring-öffnende Polymerisationen unterlaufen (*ROP*) (*Schema 5*, unten), wobei unter anderem die durch eine hinreichend klein gewählte Brücke induzierte Ringspannung als Initiator dienen kann.<sup>[73, 74]</sup>



*Schema 5* Verschiedene Synthesemöglichkeiten von Metallocenophanen, beziehungsweise Metalloarenophanen und anschließende *ROP*.

Besonders die metallhaltigen Polymere sind beispielsweise in materialwissenschaftlichen Anwendungsgebieten von Interesse, wobei die Palette der zugänglichen Verbindungen, sowie die Einstellbarkeit ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften auch hier der enormen Diversität der Sandwichkomplexe geschuldet ist. Eindrucksvolle Beispiele dafür sind die in *Schema 6* gezeigten, magnetisch hochinteressanten Verbindungen. Das paramagnetische vanadiumbasierte Polymer wird durch Pt(0)-katalysierte *ROP* des [1]-Vanadoarenophans  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)(\text{Sn}t\text{Bu}_2)]$  erreicht, welches wiederum über das zweifach-metallierte Vanadoaren synthetisiert wurde (*Schema 6*, oben).<sup>[75]</sup> Das wenig gespannte [3]-Nickelocenophan  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{CH}_2)_3]$  wird über die *flytrap* Syntheseroute dargestellt.

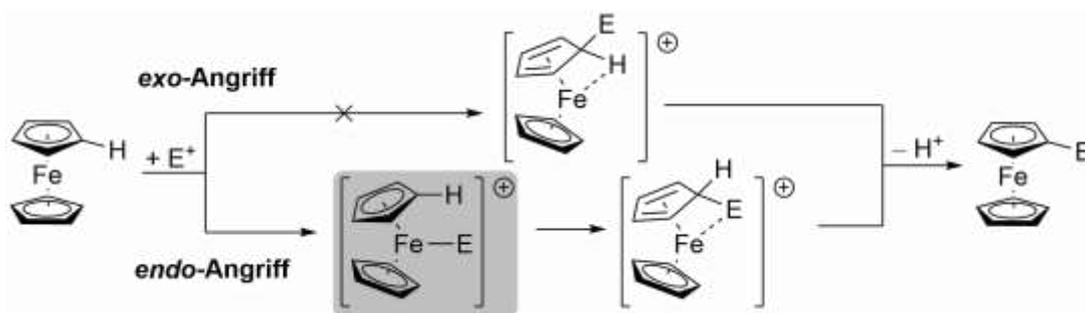
Aufgrund der vergleichsweise labilen Ni–Cp-Bindung kann bei diesem Beispiel die Polymerisation durch Zugabe einer Base wie Pyridin erreicht werden (Schema 6, unten).<sup>[76]</sup>



Schema 6 Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation eines [1]-Vanadoarenophans (oben) und basenkatalysierte Polymerisation eines [3]-Nickelocenophans (unten).

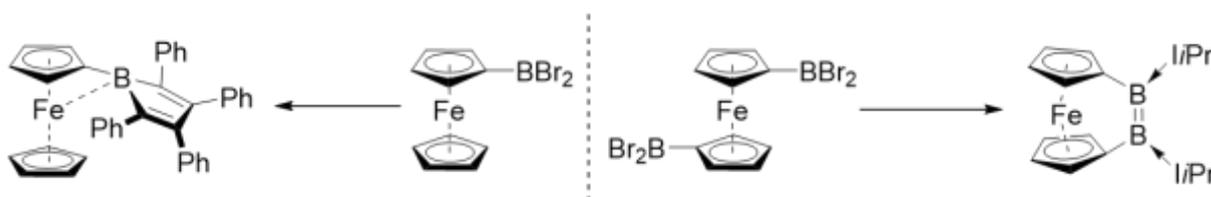
Dieses Strukturmotiv konnte auch für die Metalle des *f*-Blocks realisiert werden. So sind einige Beispiele von [1]-, [2]- und [3]-Lanthanoidocenophanen, ein [4]-Uranocenophan, sowie ein [3]-Urano- beziehungsweise [3]-Thorocenophan bekannt. Die genannten Beispiele wurden ausnahmslos über die *flytrap* Syntheseroute dargestellt, über eine erfolgreiche Polymerisierung wird in der Literatur bisher nicht berichtet.<sup>[77-79]</sup>

Wie im Vorherigen bereits erwähnt, verfügen die Cp-Liganden der Metallocene über aromatischen Charakter. Somit konnten einige für diese Verbindungsklasse bekannte Reaktivitäten, wie die elektrophile aromatische Substitution auf die Sandwichkomplexe übertragen werden.<sup>[80]</sup> Die Komplexe können im Sinne von Friedel-Crafts-Acylierungen und -Alkylierungen umgesetzt werden, außerdem sind weitere Funktionalisierungen wie Carboxylierung, Formylierung und Sulfonierung erforscht.<sup>[81, 82]</sup> Untersuchungen von Meyer belegen für den Fall, in dem ein Proton die Rolle des Elektrophils übernimmt, den *endo*-Mechanismus für diese Reaktion. Bei der Protonierung von Ferrocen mit HF gelang der Gruppe die Isolierung der entscheidenden Zwischenstufe (Schema 7, grau hinterlegt) in Form des PF<sub>6</sub>-Salzes.<sup>[83]</sup>



Schema 7 Stereoselektive Mechanismen der elektrophilen, aromatischen Substitution an Ferrocen. Grau hinterlegt: Im Festkörper untersuchte Spezies von Meyer.

Mittels einer solchen Substitutionsreaktion wird das  $\text{BBr}_2$ -substituierte Derivat des Ferrocens dargestellt. Die Borylierung mit einem Äquivalent  $\text{BBr}_3$  in Benzol gelingt in guten Ausbeuten. Wird das Halogenboran als Lösungsmittel eingesetzt, ist auch der 1,1'-substituierte Komplex zugänglich.<sup>[84]</sup> Ausgehend von diesen speziellen Boranen wurden durch Braunschweig Borole dargestellt, welche eine Wechselwirkung zwischen besetzten  $d$ -Orbitalen des Eisenatoms und dem leeren  $p_z$ -Orbital am Boratom aufweisen (Schema 8, links).<sup>[85, 86]</sup> Außerdem gelang durch Reduktion eines NHC-Addukts (NHC =  $N$ -heterocyclisches Carben, vgl. Abbildung 14, Seite 35) die Darstellung eines *cis*-verbrückten Diborens, das interessante Folgereaktivität zeigt (Schema 8, rechts).<sup>[87, 88]</sup>



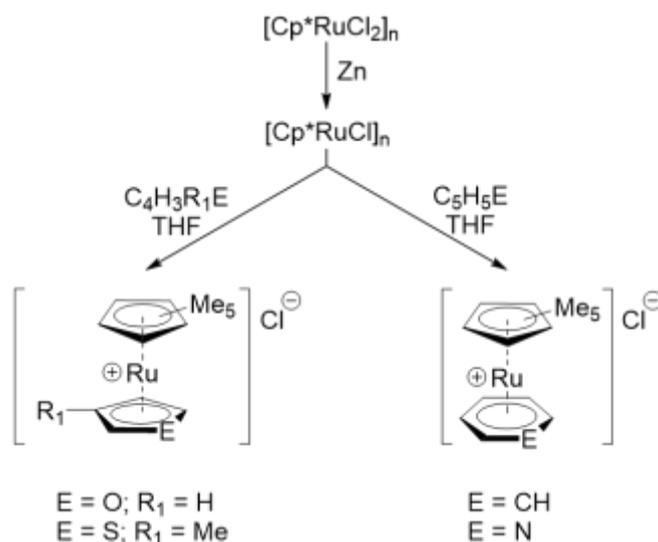
Schema 8 Strukturformeln des einfach und zweifach borylierten Ferrocens und davon abgeleitetes Ferrocenylborol (links) und Ferrocenyldiboren (rechts).

Die im vorangegangenen Kapitel behandelten Komplexe verdanken ihre Stabilität bindender Wechselwirkungen zwischen dem konjugierten  $\pi$ -System der Ringliganden und geeigneten  $d$ -Orbitalen am Metallzentrum. Diese  $\pi$ -Systeme sind allerdings nicht auf Kohlenstoff als Baustein beschränkt, sondern können durch den Einbau entsprechender Heteroatome variiert werden. Die damit einhergehenden elektronischen Veränderungen sind vom verwendeten Heteroatom abhängig und eröffnen, neben der exocyclischen Derivatisierung, eine weitere Möglichkeit, gezielt die chemischen sowie physikalischen Eigenschaften der Komplexe zu

modifizieren. Eine elektronische Dotierung der aromatischen Systeme kann beispielsweise durch den Ersatz einer oder mehrerer CH-Einheiten der Ringliganden durch Heteroatome wie Bor oder Stickstoff erfolgen. Dotierung bedeutet in diesem Zusammenhang die Einführung niedrig-liegender elektronisch besetzter (*n*-Dotierung) oder unbesetzter (*p*-Dotierung) Zustände, ein Konzept das beispielsweise in der Halbleitertechnik genutzt wird.

## 5 Heterocyclen als Liganden

Die Bildung sandwichartiger Komplexe zwischen Metallzentrum und Heterocyclen ( $\eta^x$ -Koordination,  $x = 3-9$ ) steht mit der Ausbildung einer  $\eta^1$ -artigen  $\sigma$ -Bindung zwischen Metallzentrum und eventuell am Heteroatom vorhandenen, freien Elektronenpaaren in Konkurrenz. Zusammen mit der starken Oxophilie insbesondere der frühen und mittleren Übergangsmetalle und  $f$ -Block Elemente liegt hierin der Grund, warum in der Literatur nur sehr wenige Beispiele von Sandwichkomplexen sauerstoffhaltiger Heterocyclen wie beispielsweise des Furans zu finden sind. Für die Darstellung des ersten Beispiels nutzten *Chaudret* und *Jalon* eine oligomere Ruthenium-(II) Vorstufe, die mit verschiedenen Arenen zu monomeren, kationischen Sandwichkomplexen reagiert (*Abbildung 10*).<sup>[89, 90]</sup>

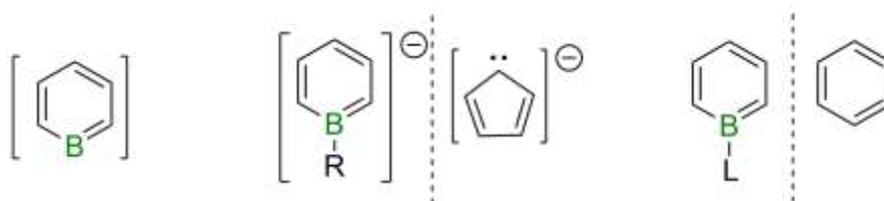


*Abbildung 10* Ruthenium-Sandwichkomplexe mit fünf- und sechs-gliedrigen Carbo- und Heterocyclen.

Das Rutheniumatom ist laut dem HSAB-Konzept als weiches Metallzentrum zu klassifizieren und bevorzugt die  $\pi$ -Koordination, wobei sich die Wahl des Lösungsmittels als ausschlaggebend erwies, da starke Donoren, wie zum Beispiel Aceton die Bildung der  $\sigma$ -Komplexe begünstigen. Die in *Abbildung 10* gezeigten Verbindungen wurden als Feststoffe isoliert und spektroskopisch untersucht, mit Ausnahme des Furan-Komplexes, der nur in Lösung stabil ist. Im Vergleich zu Sauerstoff ist Stickstoff ein schwächerer  $\sigma$ -Donor, allerdings tendieren stickstoffhaltige Heterocyclen ebenfalls zur Ausbildung der  $\eta^1$ -Koordination. Ein Beispiel eines  $\pi$ -Komplexes ist in *Abbildung 10* gezeigt. Fungiert ein Element der dritten

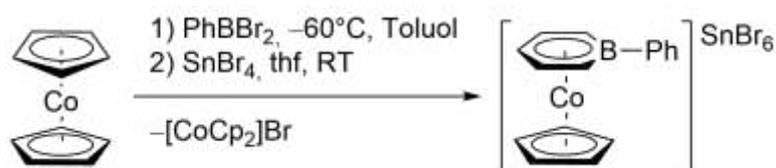
Hauptgruppe als Heteroatom, entfällt die eingangs erwähnte Konkurrenz zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorwechselwirkung mangels freiem Elektronenpaar. Trigonal-planar koordinierte Atome dieser Gruppe sind aufgrund des vakanten  $p_z$ -Orbitals mehr oder weniger starke Lewis-Säuren. Die Synthese und Reaktivität dieser Verbindungen am Beispiel des Bors sind Gegenstand des nächsten Abschnitts.

Der Austausch einer CH- gegen eine BR-Einheit führt im sechsgliedrigen, monocyclischen Fall zu formal Hückel-aromatischen Derivaten des Benzols. Die Stammverbindung, das freie Borabenzol [ $C_5H_5B$ ] (*Abbildung 11*, links), konnte bisher lediglich als  $N_2$ -Addukt als Produkt einer Thermolyse-Reaktion in der Stickstoff-Matrix IR-spektroskopisch untersucht werden und gilt als das erste Beispiel der Aktivierung elementaren Stickstoffs durch ein  $p$ -Block Element.<sup>[91]</sup> Die erste  $N_2$ -Aktivierung unter nasschemischen Laborbedingungen gelang drei Jahrzehnte später *Braunschweig et al.* durch die Generierung eines freien Borylens unter Stickstoffatmosphäre.<sup>[92]</sup> Die Stabilisierung des hochreaktiven Borabenzols wird durch Substituenten am Boratom erreicht. Anhand der Reste wird zwischen Borata- (anionischer X-Typ Ligand, *Abbildung 11*, Mitte) und Borabenzolen (neutraler L-Typ Ligand, *Abbildung 11*, rechts) unterschieden. Die elektronische Beschaffenheit der beiden Derivate erlaubt den direkten Vergleich mit den organischen Analoga Cyclopentadienid, beziehungsweise Benzol.



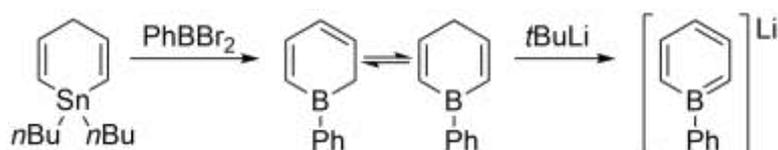
*Abbildung 11* Derivate des Borabenzols und elektronisch verwandte Carbocyclen.

In der Tat handelt der erste Bericht dieser Substanzklasse von einem Boratabenzol in seiner komplexierten Form als Bestandteil eines Sandwichkomplexes. *Herberich und Mitarbeiter* erhielten bei der Umsetzung von Cobaltocen mit  $PhBBr_2$  ein komplexes Salz als Produkt einer Ringerweiterungsreaktion an einem der Cyclopentadienidliganden (*Schema 9*).<sup>[93]</sup> Die formale Zersetzung der Metallkomplexe, durch die Zugabe von Cyaniden oder unter reduktiven Bedingungen, erlaubte derselben Gruppe auch die Freisetzung des Boratabenzols.



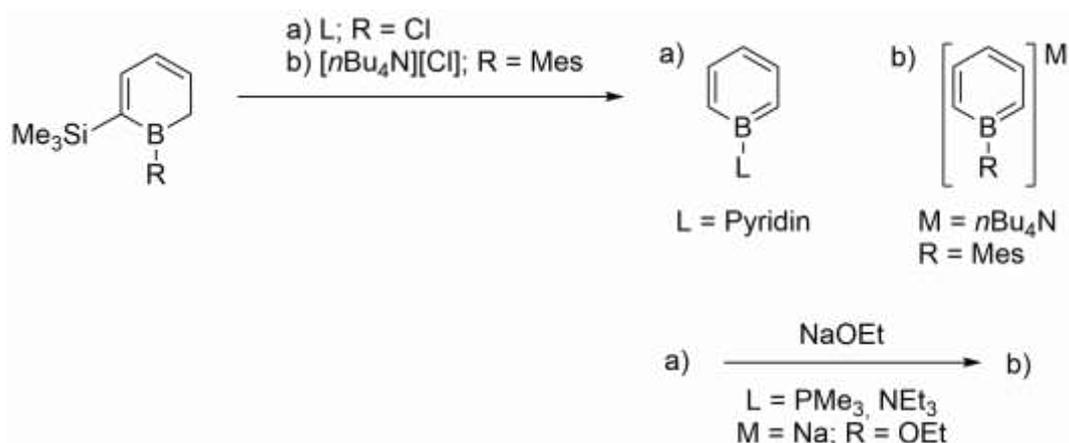
*Schema 9* Bildung des ersten Boratabenzolkomplexes durch eine Ringerweiterungsreaktion am Cobaltocen.

Nur kurz darauf berichtete *Ashe* über die übergangsmetallfreie Synthese des Liganden. Die Transmetallierungsreaktion zwischen  $\text{PhBBr}_2$  und einem Stannacyclohexadien liefert ein 1-Phenylboracyclohexadien, welches anschließend mit  $t\text{BuLi}$  zum Boratabenzolsalz deprotoniert wurde (*Schema 10*).<sup>[94]</sup>



*Schema 10* Reaktionsführung zur Synthese des ersten Boratabenzolsalzes über die Zwischenstufe der beiden Isomere des Boracyclohexadiens.

Neben der gut etablierten Deprotonierung können entsprechend substituierte Boracyclohexadiene auch Halogensilan- oder Halogenstannan-Eliminierungsreaktionen unterzogen werden. Ist im Falle des ersteren das Halogenid (X) am Boratom gebunden, führt die baseninduzierte Eliminierung von  $\text{XSiMe}_3$  zu neutralen Borabenzolderivaten (*Schema 11, a*). Der Mechanismus der Reaktion beinhaltet vor der Eliminierung noch einen baseninduzierten Isomerisierungsschritt.<sup>[95, 96]</sup> Ist die 1-Position durch einen kovalent gebundenen Rest besetzt, kann der Zusatz eines anionischen Nucleophils, beispielweise des Ammoniumsalzes  $[\text{NnBu}_4]\text{Cl}$  zur Bildung des korrespondierenden Boratabenzolsalzes führen (*Schema 11, b*).<sup>[97]</sup> Die neutralen Lewis-Basen der Borabenzole können auch durch stärkere Nucleophile verdrängt werden und so Boratabenzole bilden (*Schema 11, unten rechts*).



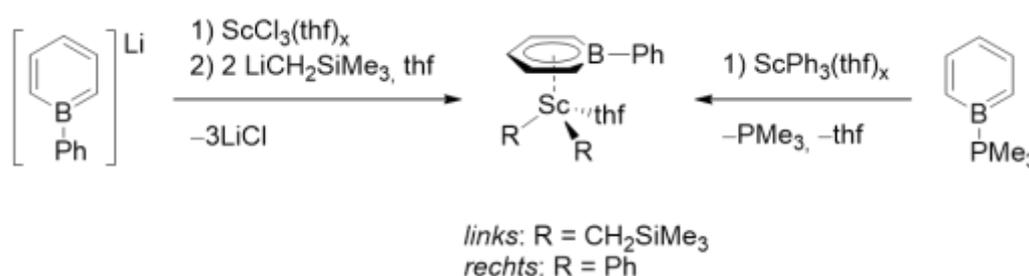
Schema 11 Exemplarisches Reaktionsschema zur Darstellung von Bora(ta)benzolen und Umwandlung der neutralen in die ionische Spezies.

Neben Untersuchungen bezüglich Austausch- und Aktivierungsmöglichkeiten der exocyclischen B–R/L-Bindung sind auch die Redoxeigenschaften und elektrophile Additionen der Cyclen Gegenstand früher Studien. Borabenzole in der Rolle des Diens in Diels-Alder-Reaktionen untersuchte unter anderem *Piers* im Jahr 2006.<sup>[98]</sup> Die zuvor angesprochene elektronische Analogie des Boratabenzols mit dem Cyclopentadienid bringt eine ähnlich vielfältige Folgechemie mit sich. Durch Salzeliminierungsreaktionen mit zumeist Metallhalogeniden konnten folglich eine Vielzahl metallorganischer Boratabenzolkomplexe sowohl bestimmter Hauptgruppen- als auch Übergangsmetall- und Lanthanoidmetalle (grau schattiert in *Abbildung 12*) synthetisiert und untersucht werden.<sup>[99-103]</sup>

1 H 1.008																	2 He 4.003																												
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180																												
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948																												
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80																												
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.6	53 I 126.905	54 Xe 131.29																												
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 * Lu 174.967	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.084	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222																												
87 Fr 223	88 Ra 226	89-102 ** Lr 260	103 Rf 261	104 Db 262	105 Sg 263	106 Bh 264	107 Hs 265	108 Mt 266	109 Uun 267	110 Uuu 268	111 Uub 269	112 Uuq 270	114 Uuq 289																																
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>57 La 138.905</td> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.908</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm 144.913</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.964</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.925</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.930</td> <td>68 Er 167.259</td> <td>69 Tm 168.930</td> <td>70 Yb 173.054</td> </tr> <tr> <td>88 Ac 227.033</td> <td>89 Th 232.038</td> <td>90 Pa 231.036</td> <td>91 U 238.029</td> <td>92 Np 237.048</td> <td>93 Pu 244.064</td> <td>94 Am 243.061</td> <td>95 Cm 247.070</td> <td>96 Bk 247.070</td> <td>97 Cf 251.08</td> <td>98 Es 252.083</td> <td>99 Fm 257.10</td> <td>100 Md 258.10</td> <td>101 No 259.10</td> </tr> </tbody> </table>																		57 La 138.905	58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm 144.913	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.259	69 Tm 168.930	70 Yb 173.054	88 Ac 227.033	89 Th 232.038	90 Pa 231.036	91 U 238.029	92 Np 237.048	93 Pu 244.064	94 Am 243.061	95 Cm 247.070	96 Bk 247.070	97 Cf 251.08	98 Es 252.083	99 Fm 257.10	100 Md 258.10	101 No 259.10
57 La 138.905	58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm 144.913	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.259	69 Tm 168.930	70 Yb 173.054																																
88 Ac 227.033	89 Th 232.038	90 Pa 231.036	91 U 238.029	92 Np 237.048	93 Pu 244.064	94 Am 243.061	95 Cm 247.070	96 Bk 247.070	97 Cf 251.08	98 Es 252.083	99 Fm 257.10	100 Md 258.10	101 No 259.10																																

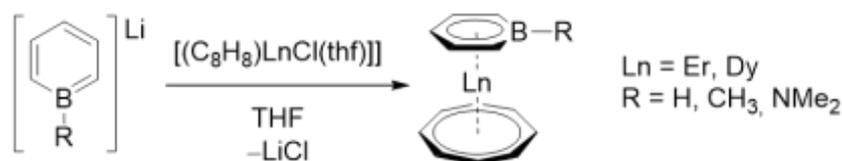
Abbildung 12 Grau schattiert: Elemente die stabile Boratabenzolkomplexe bilden.

Boratabenzolkomplexe, die M–X-Bindungen enthalten, können anschließend in Substitutionsreaktionen noch weiter mit beispielsweise C- oder N-Nukleophilen umgesetzt werden (Schema 12, links). Neben der klassischen Salzeliminierungsreaktion ist eine weitere Synthesestrategie weit verbreitet. Auf die Vorkoordination des neutralen Borabenzols an ein Übergangsmetall folgt ein intramolekularer, nukleophiler Angriff des Übergangsmetall-gebundenen Alkyl-, Aryl- oder Amid-Restes am Boratom. Die simultane Freisetzung der Bor-gebundenen Lewis-Base resultiert in Boratabenzol-Halbsandwichkomplexen als Reaktionsprodukt (Schema 12, rechts).



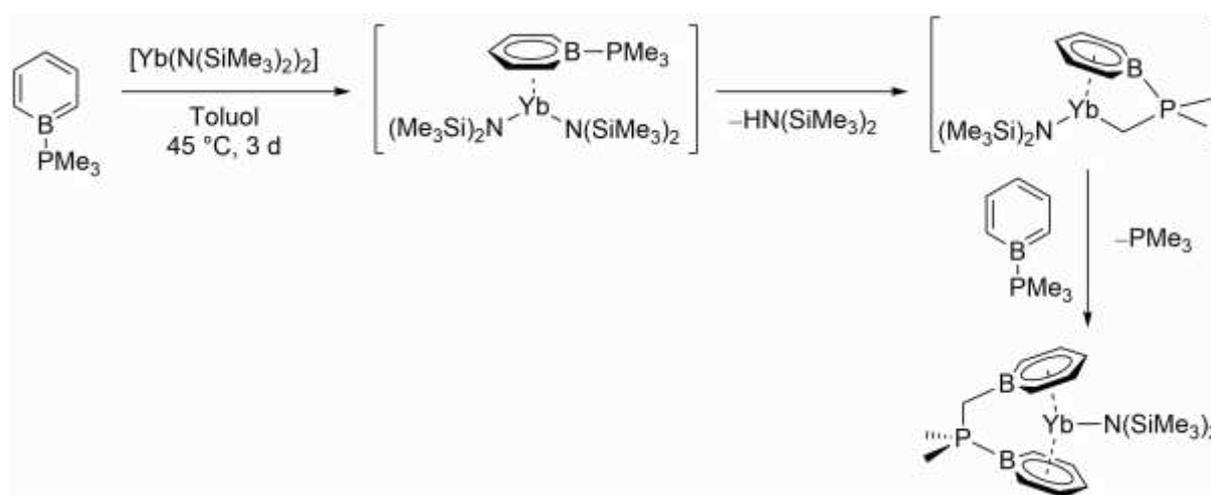
Schema 12 Unterschiedliche Syntheserouten zu Boratabenzol-Halbsandwichkomplexen.

Die zu den Lanthanoidkomplexen der Gestalt [M(Cp\*)(COT)] isoelektronischen Boratabenzol-Sandwichkomplexe [M(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BR)(COT)] sind ebenfalls erforscht. Wie auch das Cp\*-Derivat, zeigt der Erbiumkomplex (Schema 13) anisotropische Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen, wobei durch den Austausch des Cp\*- gegen den Boratabenzolliganden eine Erhöhung der *Blocking*-Temperatur erzielt werden konnte. Das Dysprosium Derivat zeigt hingegen keine *SMM*-Eigenschaften, was mit der Verringerung der axialen magnetischen Anisotropie, durch die starke Wechselwirkung der *f*-Elektronen mit dem elektronenreichen Boratabenzol begründet wird.<sup>[100]</sup>



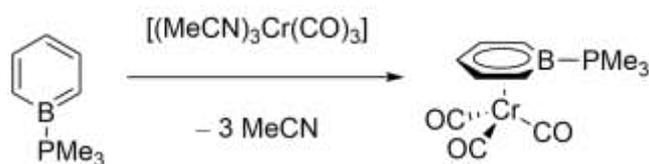
Schema 13 Syntheseroute zu heteroleptischen Boratabenzol-Sandwichkomplexen.

Einen ungewöhnlichen Ausgang nimmt die Reaktion des sterisch anspruchsvollen Yb(II)-Bistrimethylsilylamids mit zwei Äquivalenten des  $\text{PMe}_3$ -stabilisierten Borabenzols. Nach drei Tagen Rühren einer Toluolmischung bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , konnte die Gruppe um *Chen* einen gemischten Bora-Boratabenzolkomplex in moderaten Ausbeuten isolieren (*Schema 14*).<sup>[104]</sup> Die Autoren postulieren für dessen Bildung anhand NMR-spektroskopischer Daten einen dreistufigen Mechanismus, bei dem zunächst das Borabenzol an das Ytterbiumzentrum koordiniert. Statt der Übertragung des freiwerdenden Amids auf das Boratom erfolgt die Deprotonierung einer der Methylgruppen am Phosphan. Den Abschluss bildet eine elektrophile aromatische Substitution mit dem zweiten Äquivalent Borabenzol.



*Schema 14* Bildung des ersten und einzigen gemischten Bora-Boratabenzol-Komplex.

In *Schema 14* ist eines der verhältnismäßig wenigen Beispiele gezeigt, bei dem im Komplex die exocyclische B–L-Bindung des neutralen Borabenzols unangetastet bleibt. Analog dem organischen Benzol sind außerdem durch Ligandenaustauschreaktionen mit geeigneten Metallvorstufen der Chrom-Triade stabile 18 VE Halbsandwichkomplexe zugänglich (*Schema 15*). Wie auch bei den reinen Kohlenstoffliganden bewirkt die Komplexbildung an das Metall eine Steigerung der Reaktivität des Liganden in Bezug auf die nukleophile aromatische Substitution.<sup>[105]</sup>



Schema 15 Reaktionsführung zur Bildung von Borabenzol-Halbsandwichkomplexen der Gruppe 6, am Beispiel des Chroms.

Zur qualitativen Betrachtung der Bindungssituation in Komplexen der Bor-Heterocyclen bietet sich ein Vergleich mit  $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  sowie Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  an. Die Kombination elektro- und quantenchemischer Untersuchungen an einer Reihe von  $3d$ -Übergangsmetallkomplexen ergeben hierfür ein konsistentes Bild.<sup>[106, 107]</sup> Ungeachtet des Substitutionsmusters bewirken die im Vergleich zu Kohlenstoff elektropositiveren Boratome im Vergleich zu Benzol eine energetische Anhebung der Molekülorbitale, die Symmetrierniedrigung führt außerdem zur Aufhebung der Entartung der  $e_1$  und  $e_2$  Orbitale. Die energetische Stabilisierung eines der  $e_2$  Orbitale hat einen besseren Überlapp mit den Metall- $d$ -Orbitalen zur Folge, womit die Wechselwirkung  $d_{\text{Metall}}-e_{2\text{Ligand}}$  stärker bindend wird. Das Boratabenzol verfügt also im Vergleich zum Cp über bessere  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften. Die  $e_1$  Orbitale von Cp und Boratabenzol sind zu  $\pi$ -Donor Wechselwirkungen zum Metall befähigt, die hiermit eine Erniedrigung der Elektronendichte am Ligand bewirkt, während diese am Benzol als reinem  $\pi$ -Akzeptor erhöht wird.

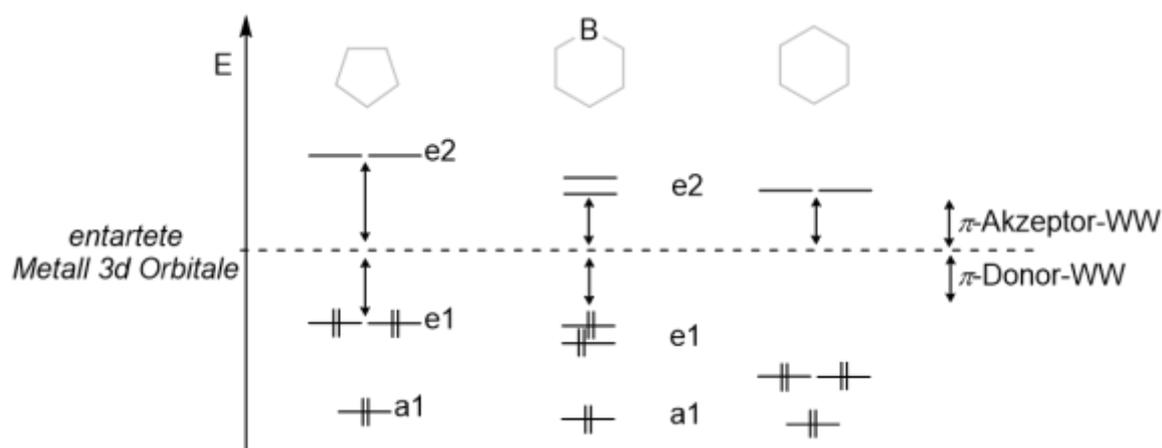
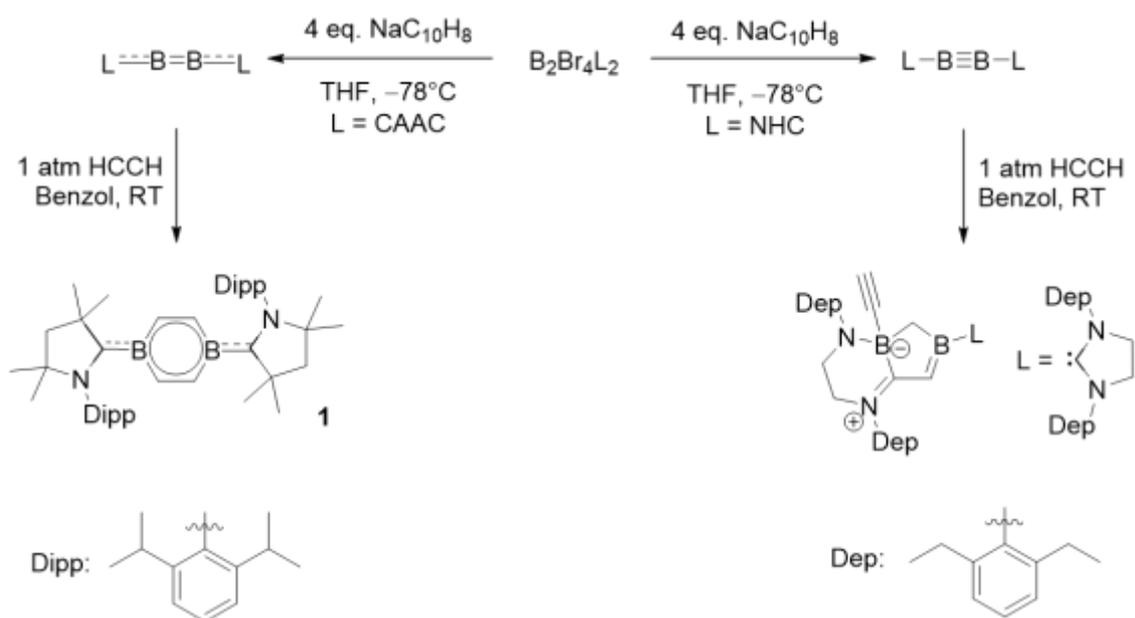


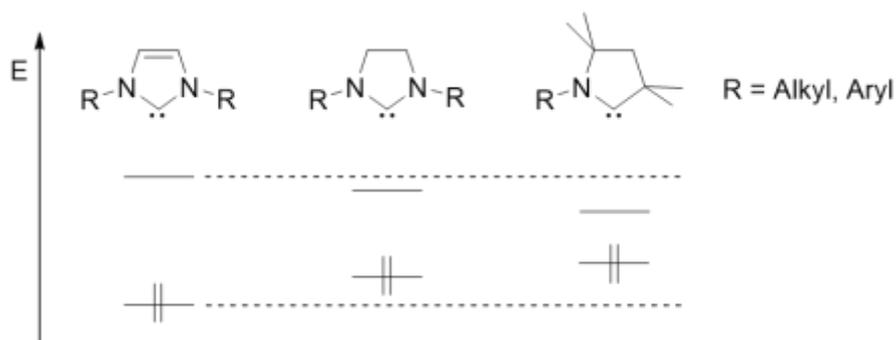
Abbildung 13 Qualitatives Korrelationsdiagramm zum Vergleich der energetischen Lage der Molekülorbitale der Liganden Cp, Borabenzol und Benzol.

Auch die Inkorporation mehrerer BR-Einheiten in die Carbocyclen ist möglich. Vom ersten 1,4-substituierten Diboratabenzol berichteten *Herberich* und *Hessner* in den achtziger Jahren.<sup>[108]</sup> Als Ausgangsverbindung diente ein 1,4-Distannacyclohexadien, die BR-Einheiten wurden durch einen Transmetallierungsschritt eingebracht. Die Synthese des ersten neutralen 1,4-Diborabenzols gelang 2016 in der Gruppe um *Braunschweig*. Das Tetrabromodiboran(4) wird zunächst mit zwei Äquivalenten eines cyclischen Alkylaminocarbens (CAAC) stabilisiert und anschließend zum Diboracumulen reduziert. Dieses unterläuft mit zwei Äquivalenten Acetylen eine spontane Cycloadditionsreaktion zum 1,4-Diborabenzol (DBB) **1** (*Schema 16*, links).<sup>[109, 110]</sup> Wird das Tetrabromodiboran(4) zunächst mit zwei Äquivalenten *N*-heterocyclischem Carben (NHC) elektronisch stabilisiert und anschließend reduziert, wird eine Spezies erhalten, deren Bor–Bor-Bindung mit 1.449(3) Å im Vergleich zu ihrem CAAC-Analogon (1.489(2) Å) noch verkürzt ist (*Schema 16*, rechts). Für diese Verbindungsklasse mit der ersten jemals beobachteten B=B-Dreifachbindung wurde die Bezeichnung Diborin etabliert; durch Variation des NHC ist mittlerweile eine ganze Reihe dieser Verbindungen bekannt.<sup>[111]</sup> Das SIDep-stabilisierte Diborin reagiert mit Acetylen unter C–H-Aktivierung, sowie Ringerweiterung zu dem in *Schema 16* rechts unten gezeigten Heterocyclus.<sup>[112]</sup>



*Schema 16* Synthesestrategien zum Diboracumulen (links) und Diborin (rechts), sowie jeweilige Reaktion mit Acetylen (unten).

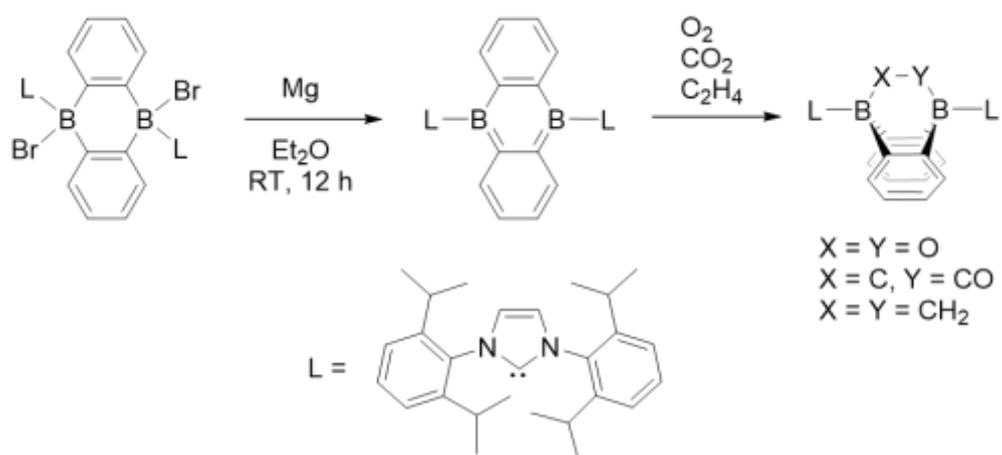
Das Diborabenzol **1**, sowie das ihm zugrundeliegende Diboracumulen tragen an den Boratomen jeweils CAAC Liganden. Wie die Reaktionen der Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme mit Acetylen illustrieren, bedingen die speziellen elektronischen Eigenschaften der Carbene in ihren Koordinationsverbindungen unterschiedliche elektronische Verhältnisse, die sich auf das Reaktionsverhalten auswirken. Das freie Elektronenpaar am Carbenkohlenstoff befindet sich in einem  $sp^2$ -Hybridorbital, das unbesetzte  $p_z$ -Orbital erfährt elektronische Stabilisierung durch den +M-Effekt des benachbarten Stickstoffatoms. Anders als beim NHC ist beim CAAC hierfür nur ein flankierender Stickstoff vorhanden. Das Fehlen des zweiten Stickstoffatoms sowie das ungesättigte Rückgrat bewirken im CAAC eine energetische Destabilisierung des HOMO, während das LUMO stabilisiert wird (*Abbildung 14*). Das CAAC zeigt als Ligand folglich bessere  $\sigma$ -Donor, sowie  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften wobei die daraus resultierende höhere Delokalisierung der Bindungselektronen beim Vergleich der unterschiedlichen Bindungssituation von Diborin (*Schema 16*, oben rechts) und Diboracumulen (*Schema 16*, oben links) ersichtlich wird. NHCs mit ungesättigtem organischen Rückgrat (*Abbildung 14*, Mitte) sind hinsichtlich des Grenzorbitalbereichs zwischen den archetypischen NHCs und CAACs anzusiedeln.<sup>[113]</sup>



*Abbildung 14* Elektronisches Korrelationsdiagramm für den Vergleich der Grenzorbitale bekannter, cyclischer Singulett-Carbene.

Über die in *Schema 16* beschriebene Methode bleibt der Zugang zu NHC-stabilisierten 1,4-Diborabenzolen verwehrt. Im Jahr 2017 berichtete *Harman* mit dem NHC-stabilisierten 1,6-Diboraanthracen über das zweite Beispiel der Verbindungsklasse der Diboraacene. Die Synthese gelingt durch die Reduktion eines NHC-Addukts der 1,6-Diboracyclohexadien-Vorstufe (*Schema 17*). Das Diboraanthracen zeigt im Festkörper eine nur geringfügige Abweichung von der perfekten Planarität des tricyclischen Grundgerüsts. Die

exocyclischen B–C-Bindungen liegen mit 1.580(2) und 1.592(2) Å im Bereich einer Einfachbindung, die damit verbundene freie Drehbarkeit wird durch die Anordnung der NHCs im Festkörper bestätigt. Bei Umsetzungen mit kleinen, ungesättigten Molekülen reagiert das Diboraanthracen im Sinne einer [4+2]-Cycloaddition zu den jeweiligen über die beiden Borzentren verbrückten Spezies. Zusammen mit den vielseitigen Redox Eigenschaften zeigt das Molekül damit Eigenschaften, die bei Verbindungen des *p*-Blocks eher selten zu beobachten und vorwiegend den Übergangsmetallverbindungen vorbehalten sind.



*Schema 17*    Synthese des ersten 1,6-Diboraanthracens sowie Reaktionsprodukte der Aktivierung kleiner Moleküle gemäß einer [4+2]-Cycloaddition.

### III Ergebnisse und Diskussion

#### 1 Heteroleptische Metalloarene der Gruppe 3

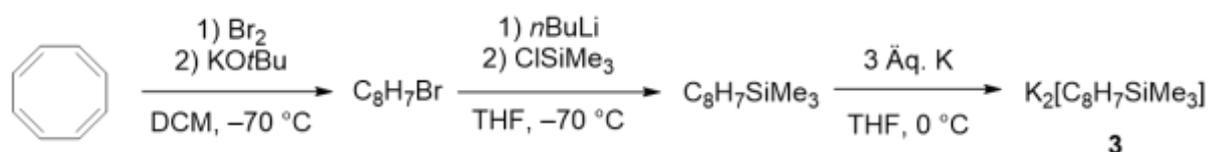
Gegenstand dieses Kapitels sind Studien bezüglich des heteroleptischen Komplexsystems  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  der Gruppe 3. Im Gegensatz zu Ferrocen ist von Komplexen der frühen Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen keine donierende M–L-Wechselwirkung mit dem freien  $p_z$ -Orbital einer ringgebundenen  $\text{BR}_2$ -Einheit zu erwarten (*Schema 8*, Seite 25), was wiederum dessen Reaktivität steigern sollte. Eine erfolgreiche  $-\text{BX}_2$ -Substitution würde außerdem eine Ausgangssituation für reduktionsbasierte Folgechemie schaffen, wodurch interessante Verbindungen, wie beispielsweise asymmetrisch verbrückte Diborene zugänglich wären.

Wie in Kapitel I diskutiert, bietet die selektive Metallierung der Ringliganden (Route A, *Schema 3*, Seite 21) vielfältige Möglichkeiten zur exocyclischen Derivatisierung von Sandwichkomplexen. Da durch Vorarbeiten von *Dr. Klaus Dück* bekannt ist, dass  $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  (**2**) nicht mittels etablierter Synthesestrategien deprotoniert werden kann, wurde in Kooperation mit *Dr. Antonio Martínez-Martínez* und *Prof. R. Mulvey* eine Strategie zur selektiven einfach- und zweifach-Metallierung von Komplex **2** erarbeitet. Eine kurze Diskussion dieser, Versuche der Übertragung auf Komplexe des Elements Yttrium, sowie weiterführende Untersuchungen zur Reaktivität der erhaltenen Verbindungen sind Gegenstand dieses Kapitels. Durch Vorarbeiten in dieser Gruppe konnte bereits der Grundstein für den Zugang zu Bis(dimethylaminoboryl)-substituierten Derivaten von Verbindung **2** über die Methode des vorgefertigten Ligandengerüsts (Route B, *Schema 3*, Seite 21) gelegt werden.<sup>[42]</sup> Die Wahl dieser funktionellen Gruppe ist hierbei ihrer Beständigkeit gegenüber der für den Aufbau des Sandwichkomplexes erforderlichen, reduktiven Bedingungen geschuldet. Anschließende eigene Arbeiten zur Umwandlung in synthetisch wertvollere Halogenborane oder Borsäureester, mittels borzentriertem Halogen-Austausch oder saurer Hydrolyse, führten nicht zum Erfolg. Ebenfalls misslang die direkte Substitution des Systems gemäß Route A (*Schema 3*, Seite 21) durch elektrophile aromatische Substitution oder übergangsmetallkatalysierte C–H-Aktivierung.<sup>[114]</sup> Der Silicium-Bor-Austausch bietet eine gut etablierte Möglichkeit, eine Borylierung der Ringliganden zu erreichen. Synthetisches Ziel im Rahmen dieser Arbeit waren daher zunächst die entsprechenden silylierten Verbindungen, die anschließend bezüglich ihrer Austausch-Reaktivität untersucht werden sollten.



## 1.1 Untersuchungen zu COT-Halbsandwichkomplexen der Gruppe 3

Der Aufbau der heteroleptischen Sandwichkomplexe erfolgt schrittweise womit sich, durch die Wahl welcher cyclische Ligand zuerst an das Metallzentrum koordiniert werden soll, prinzipiell zwei Möglichkeiten ergeben. Der unsubstituierte Cyclooctatetraenylligand kann käuflich erworben und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt werden, die Trimethylsilylsubstitution wird indes durch eine literaturbekannte, zweistufige Synthese erreicht (*Schema 18*). Beiden Ligandensystemen gemein ist die anschließende Reduktion mit elementarem Kalium.



*Schema 18* Reaktionsführung zur Synthese des silylierten COT-Derivats **3**.

Das Dianion **3** und seine Derivate  $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_6\text{-}1,3/1,4\text{-(SiMe}_3)_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_6\text{-}1,4\text{-(SiMe}_2\text{tBu)}_2]$  sowie  $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_6\text{-}1,4\text{-(SiPh}_3)_2]$  wurden 2018 durch *Liebing* strukturell charakterisiert. Die bis(trimethyl)substituierten Derivate bilden im Festkörper polymere Kettenstrukturen, während die letztgenannte Phenylsilyl-Verbindung als inverser Sandwichkomplex vorliegt.<sup>[115]</sup> Die eigens gemessene Struktur ist in *Abbildung 15* gezeigt. Die zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle konnten durch Lagerung einer Et<sub>2</sub>O-Lösung mit einigen Tropfen THF bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die gesammelten Daten bestätigen die bereits bekannte Wiederholungseinheit mit planaren, 10- $\pi$ -aromatischen Cyclen, die beidseitig durch je eine  $\text{K}_2(\text{thf})_3$  Einheit verknüpft sind.

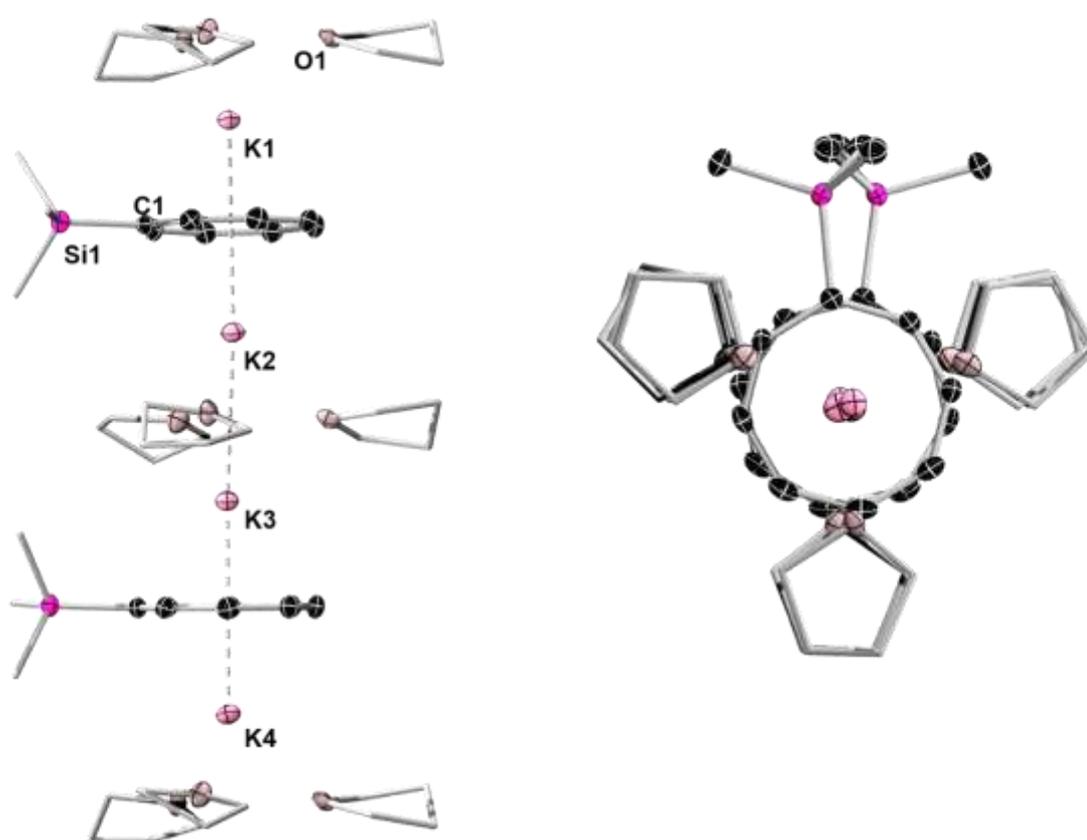
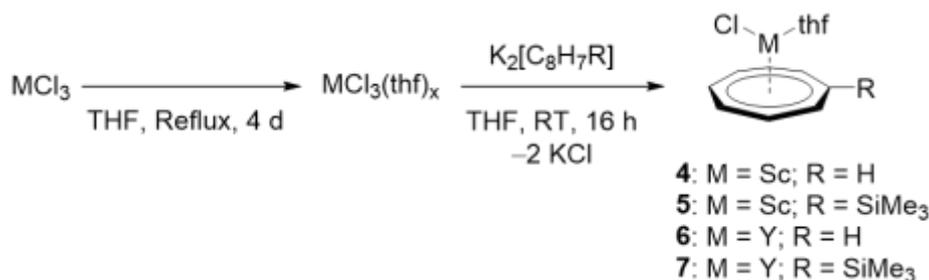


Abbildung 15 Struktur von Verbindung **3** im Festkörper. Links: Seitenansicht, rechts: Sicht entlang der K-K-Achse. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und ein Teil der Ellipsoide sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: K1–Cent 2.249, K2–Cent 2.268, K2–K3 3.583(1).

Durch mehrtägiges Refluxieren in THF wurden die besser löslichen Addukte der Metalltrihalogenide [ScCl<sub>3</sub>] beziehungsweise [YCl<sub>3</sub>] gebildet und anschließend mit dem entsprechenden Dikaliumsalz umgesetzt. Die Halbsandwichkomplexe **4** und **5** wurden als gelbe, **6** und **7** als farblose Feststoffe in sehr guten Ausbeuten erhalten (*Schema 19*).



Schema 19 Synthese der COT-Halbsandwichkomplexe der Gruppe 3 Metalle.

Eine detaillierte Synthese, sowie  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische und kristallographische Untersuchungen wurden für den unsubstituierten Scandium-Komplex **4** erst kürzlich veröffentlicht.<sup>[116]</sup> Aus Gründen der Vergleichbarkeit erfolgt die Diskussion der Daten von **4** an dieser Stelle dennoch, außerdem werden sie durch die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten erweitert.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen liefern für die unsubstituierten Komplexe ein scharfes Singulett für die Protonen des COT-Rings bei  $\delta = 6.50$  (**4**) beziehungsweise  $\delta = 6.37$  ppm (**6**). Die Signalsätze der Protonen der THF-Lösungsmittelmoleküle erfahren durch die Koordination an die Metallzentren eine minimale Verschiebung zu höheren Frequenzen. Die Einführung der Trimethylsilylsubstituenten, die als Singuletts bei  $\delta = 0.37$  ppm (**5**) beziehungsweise  $\delta = 0.53$  ppm (**7**) in Resonanz treten, bewirkt die Asymmetrisierung der Signalsätze, so dass für die Cyclooctatetraenylliganden Multipletts im Bereich von  $\delta = 6.55$  bis 6.64 ppm (**5**) und 6.68 bis 6.73 ppm (**7**), sowie zwei Singuletts bei  $\delta = 6.77$  (**5**) und 6.79 ppm (**7**) im Verhältnis 3:2:1:1 zu finden sind. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der vier Halbsandwichkomplexe zeigen gut vergleichbare Verschiebungen im erwarteten Bereich. So erzeugen die aromatischen Kohlenstoffatome im Scandiumkomplex **4** ein einziges Singulett bei 97.1 ppm, während für **5** ein Singulett bei  $\delta = 0.4$  ppm für die Methylgruppen und 4 Signale für aromatische CH-Einheiten bei  $\delta = 97.4$ , 98.2, 98.7 und 99.4 ppm, sowie ein Signal eines quartären Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 101.7$  ppm auftritt. Im Falle der korrespondierenden Yttriumkomplexe **6** und **7** hat die  $^{13}\text{C}$ - $^{89}\text{Y}$ -Kopplung die Aufspaltung aller Signale in Dubletts zur Folge. Die  $^1\text{J}_{\text{C-Y}}$ -Kopplungskonstanten stehen mit einer Größenordnung von 2 bis 3 Hz in Übereinstimmung mit bereits diskutierten Yttrium-Cp\*-Komplexen.<sup>[117]</sup> Die  $^1\text{H}$ - $^{89}\text{Y}$ -Kopplungen sind nicht aufgelöst, ebenfalls können keine Kopplungen zu den NMR-aktiven Kernen der THF Moleküle beobachtet werden, was laut Literatur bereits in vergleichbaren Cyclopentadienylkomplexen beobachtet wurde.<sup>[17, 37]</sup> In  $^{89}\text{Y}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen gelöster Proben von **6** und **7** konnten, vermutlich aufgrund der schnellen Relaxation des Kerns und folglich starken Verbreiterung, leider keine

Signale detektiert werden. Lagerung gesättigter THF-Lösungen mit einigen Tropfen Hexan liefert große, rechteckige Einkristalle die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

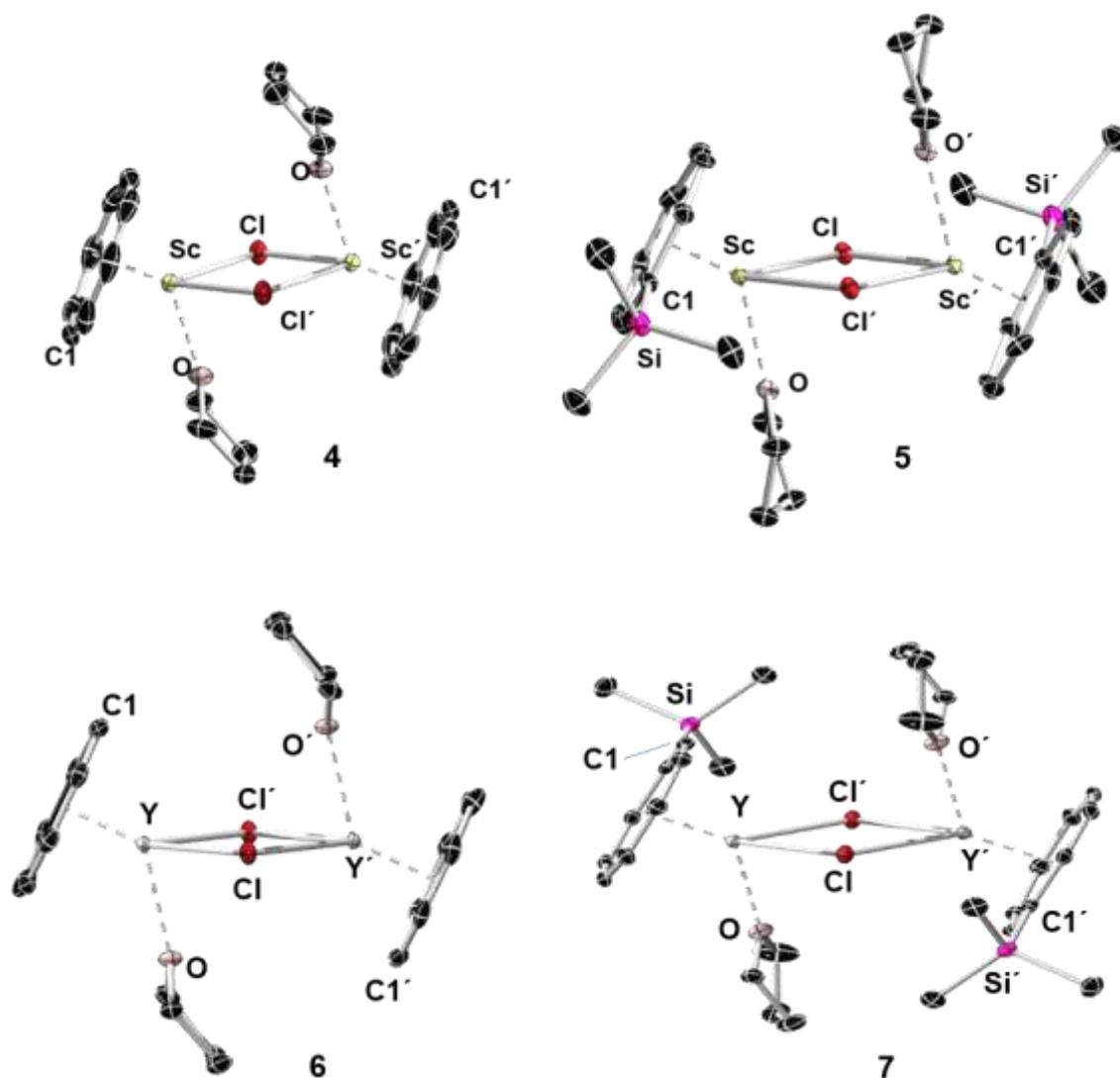


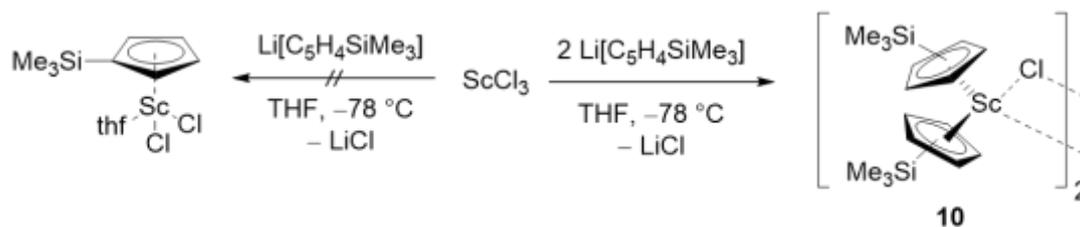
Abbildung 16 Festkörperstrukturen der Halbsandwichkomplexe 4–7. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: **4**: Sc–C<sub>Mittel</sub> 2.605(2), Sc–Cent<sub>COT</sub> 1.610, Sc–Cl 2.610(3), Sc–O 2.230(2); **5**: Sc–C<sub>Mittel</sub> 2.5696(5), Sc–Cent<sub>COT</sub> 1.593, Sc–Cl 2.5690(6), Sc–O 2.218(2); **6**: Y–C<sub>Mittel</sub> 2.555(2), Y–Cent<sub>COT</sub> 1.775, Y–Cl 2.7184(6), Y–O 2.351(1); **7**: Y–C<sub>Mittel</sub> 2.548(2), Y–Cent<sub>COT</sub> 1.776, Y–Cl 2.7391(6), Y–O 2.351(1).

Komplex **5** ist das dritte Beispiel eines strukturell untersuchten Scandium-COT-Halbsandwichkomplexes, neben dem unsubstituierten Komplex von *Zhou* und dem deutlich länger bekannten, zweifach-substituierten Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Sc}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2)\text{Cl}]$  von *Cloke*.<sup>[118]</sup> Die Yttriumkomplexe **6** und **7** stellen das siebte beziehungsweise achte strukturell untersuchte Beispiel dar. Für die Kombination  $\text{Y}^{\text{III}}$  und COT sind ein linearer Imidazolin-2-iminato sowie ein Terphenyl-substituierter Halbsandwichkomplex bekannt.<sup>[119, 120]</sup> Außerdem berichtete *Roesky* von zwei Derivaten mit dem zweifach-substituierten Liganden  $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ , die zusätzlich Troponimate, respektive Bis(phosphinimino)methanide am Yttriumatom tragen.<sup>[121, 122]</sup> Ein Vergleich der Strukturen der vier im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Halbsandwichkomplexe offenbart ihre isostrukturelle Beziehung (*Abbildung 16*). Wie es für diese Verbindungsklasse üblich ist, wird die niedrige Koordinationszahl der Zentralmetalle durch Dimerisierung kompensiert, wobei sich die Chloridliganden in einer symmetrisch-verbrückenden Anordnung auf gegenüberliegenden Seiten der M–M-Achse befinden. Das Metallatom befindet sich im Zentrum eines verzerrten Tetraeders, bestehend aus den beiden Chloridliganden, dem Sauerstoffatom eines THF Moleküls, sowie den Centroiden der Achtringe, welche eine planare Geometrie zeigen. In allen Beispielen dieser Strukturen findet sich jeweils nur ein THF Molekül pro Metallatom, während die analogen Komplexe der größeren Lanthanide Cer, Praseodym, Neodym und Samarium im Festkörper eine verzerrte trigonale Bipyramide mit jeweils zwei Molekülen THF bilden.<sup>[123-125]</sup> Auch *Clokes* Komplex mit dem räumlich anspruchsvollen  $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$  Liganden kristallisiert in dimerer Form, trägt aufgrund der sterischen Überfrachtung allerdings nur ein einzelnes, verbrückendes THF Molekül zwischen den beiden Scandiumatomen.<sup>[118]</sup>



## 1.2 Cyclopentadienylderivate der Gruppe 3

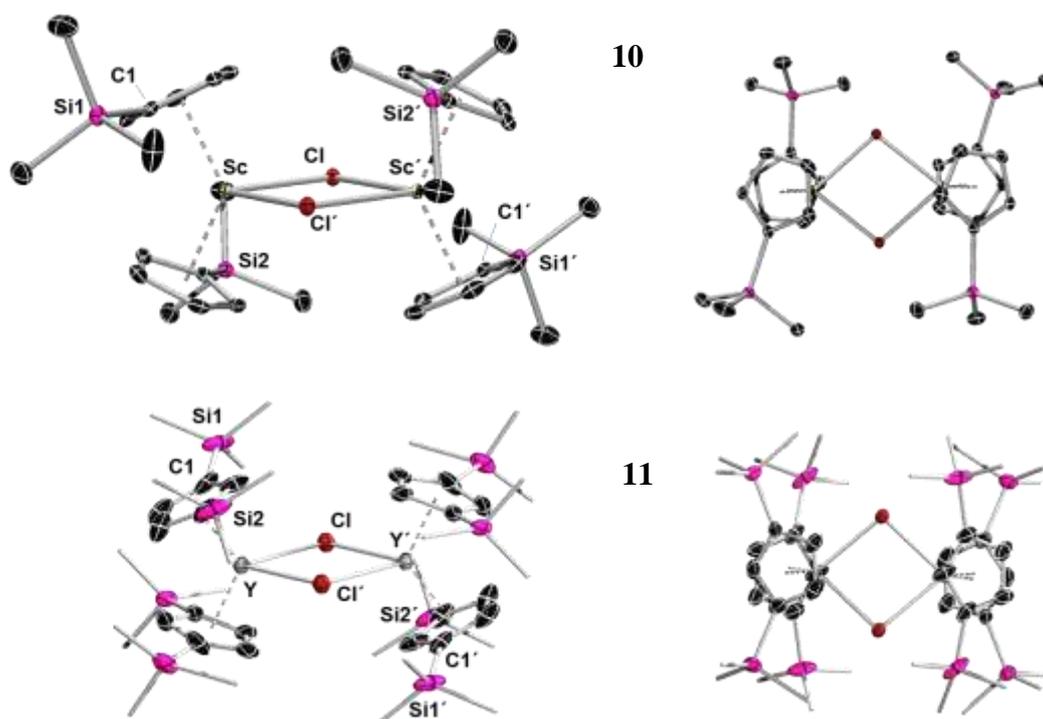
Werden die Metalltrihalogenide mit einem Äquivalent des entsprechenden Cp-Derivats zur Reaktion gebracht, können anstatt der gewünschten Halbsandwichkomplexe (*Schema 21*, links) die exemplarisch an Komplex **10** gezeigten, verkippten Bis-Cp-Komplexe (*Schema 21*, rechts) als farblose Feststoffe in moderaten Ausbeuten isoliert werden.



*Schema 21* Übersicht zur Reaktivität von  $\text{ScCl}_3$  gegenüber

In Lösung wird stets auch die Bildung des einfach- sowie Spuren des dreifachsubstituierten Komplexes beobachtet, so dass Komplex **10** nur durch Kristallisation analysenrein isoliert werden kann und die moderaten Ausbeuten von 24 % weder durch Erhöhung der eingesetzten Äquivalente, noch durch Variation der Reaktionsbedingungen gesteigert werden kann. Die Charakterisierung von Komplex **10** erfolgte NMR-spektroskopisch und mittels Elementar- und Röntgenstrukturanalyse. Die dimere Struktur wird im Festkörper, sowie durch die Abwesenheit koordinierender THF Moleküle in Lösung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt. Die Inversionsymmetrie im viergliedrigen Ring, der durch die beiden Scandium- und Chloratome aufgespannt wird, bedingt die chemische und magnetische Äquivalenz der Cp-Liganden, womit bei  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen nur ein Signalsatz detektiert wird, bestehend aus einem Singulett bei  $\delta = 0.25$  ppm für die Trimethylsilylgruppen, neben zwei virtuellen Triplets bei  $\delta = 6.34$  und  $6.89$  ppm für die aromatischen Protonen der Cp-Ringe. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum setzt sich aus einem Signal im hohen Feld ( $\delta = 0.22$  ppm) für die Methylgruppen, sowie den Signalen für die aromatischen CH-Einheiten bei  $\delta = 117.7$  sowie  $123.4$  ppm und einem Signal eines quartären Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 124.0$  ppm zusammen. Die in *Schema 21* gezeigten, analogen Umsetzung mit  $\text{YCl}_3$  verlaufen höchst unselektiv und die Isolierung analysenreiner Produkte gelingt nicht. Die Variation des sterischen Anspruchs des Cp-Liganden durch Reaktion mit dem Magnesiumsalz  $\text{Mg}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]$  führt zur Bildung farbloser Feststoffe. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen liegen ebenfalls Gemische von Komplexen eines unterschiedlichen Substitutionsgrades vor, die sich durch

gängige Labortechniken als nicht auftrennbar erweisen. Von Reaktionen mit 1,4-(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-Derivaten ist bereits von der Migration der Silylgruppen unter Bildung der 1,3- oder 1,5-substituierten Derivate berichtet.<sup>[127, 128]</sup> Aktuelle Studien vermuten als Ursache hierfür hyperkonjugative Wechselwirkungen zwischen der Silylgruppe und der  $\delta$ -bindenden Wechselwirkungen zwischen COT-Fragment und Metall.<sup>[129, 130]</sup> Somit kann ähnliches Verhalten in diesem Fall als Ursache der geringen Selektivität nicht ausgeschlossen werden. Durch Lagerung einer Hexan-Lösung bei RT konnte dennoch einkristallines Material erhalten werden, das anhand röntgenkristallographischer Untersuchungen als die zu **10** analoge, zweifach-Cp-substituierte dimere Struktur **11** identifiziert werden konnte (*Abbildung 17*).



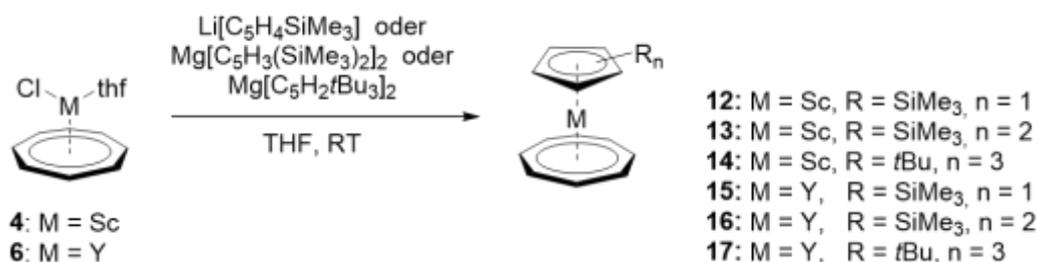
*Abbildung 17* Festkörperstruktur des Bis-Cp-Scandium- (**10**), sowie Yttriumkomplexes **11** in der Seitenansicht (links) und von oben (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] **10**: Sc–Cl 2.5885(5), Sc–Cent1<sub>Cp</sub> 2.181, Sc–Cent2<sub>Cp</sub> 2.175,  $\delta = 49.77$ ; **11**: Y–Cl 2.6756(8), Y–Cent<sub>Cp1</sub> 2.341, Y–Cent<sub>Cp2</sub> 2.337,  $\delta = 51.83$ .

Der Vergleich der Festkörperstrukturen des Scandium-Komplex **10** und dem zweifach silylierten Yttriumkomplex legt die enge strukturelle Verwandtschaft offen. Wie auch bei den COT-Komplexen liegt das Metallzentrum im Zentrum eines verzerrten Tetraeders, aufgebaut durch die Centroide der verkippten Cyclopentadienylliganden (**10**:  $\delta = 49.77$ , **11**:  $\delta = 49.77$ ) und den beiden Chloridliganden. Um die elektrostatische Abstoßung zu minimieren, nehmen die beiden Cp-Ringe im Scandium-Komplex **10** eine beinahe ekliptische Anordnung an, wobei die Liganden im Yttriumkomplex **11** eine annähernd gestaffelte Anordnung aufweisen.



### 1.3 Synthese und strukturelle Charakterisierung der heteroleptischen Metalloarene der Gruppe 3

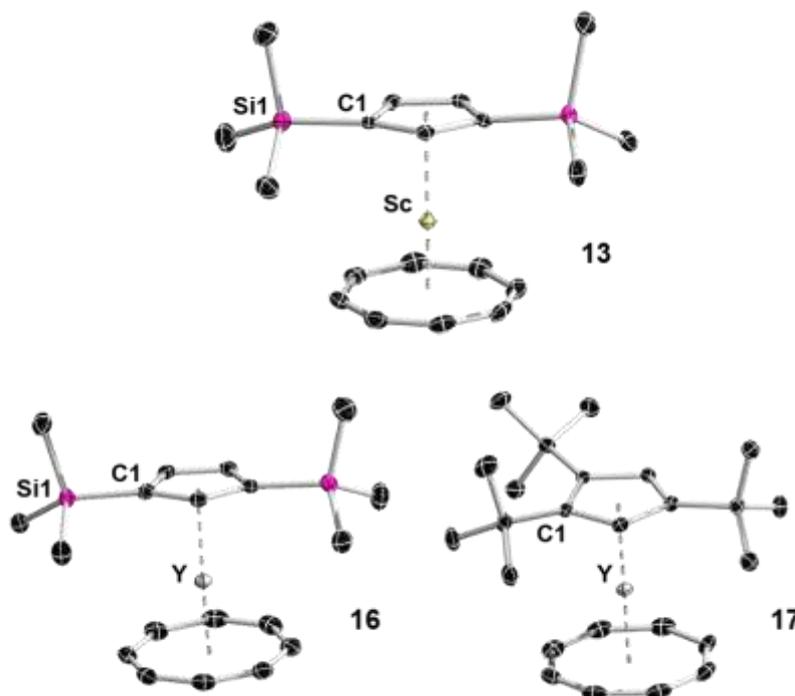
Durch die Umsetzung der unsubstituierten COT-Halbsandwichkomplexe **4** und **6** mit dem entsprechenden Cyclopentadienylderivat konnten die heteroleptischen Arene in moderaten bis guten Ausbeuten als farblose bis gelbe luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe isoliert werden (*Schema 22*).



*Schema 22* Syntheseführung und Lewis-Formeln der Heteroarene von Scandium und Yttrium.

Die Scandium-Komplexe **12–14**, sowie die Yttrium-Komplexe der sterisch anspruchsvolleren Cp-Liganden **16** und **17** werden nach Trocknen im Hochvakuum bei RT frei von koordinierenden Lösungsmitteln in guten Ausbeuten erhalten. Komplex **15** liegt laut <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten als THF-Addukt [Y(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)(η<sup>8</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)thf] vor, kann jedoch durch 15-minütiges Erwärmen auf 80 °C unter Hochvakuum vollständig in die Addukt-freie Form überführt werden. Diese Beobachtung verdeutlicht die starke Lewis-Azidität, sowie Bevorzugung hoher Koordinationszahlen der Lanthanoidionen. Die in *Schema 22* gezeigten Konnektivitäten konnten in allen Fällen mittels magnetresonanz-spektroskopischer, sowie hochauflösender massenspektrometrischer Untersuchungen belegt werden, wobei die spektroskopischen Daten der Komplexe **12** bis **17** frappante Vergleichbarkeit mit den zuvor untersuchten Halbsandwichkomplexen aufweisen. Die Protonen der Trimethylsilylgruppen zeigen die erwarteten Singulets im aliphatischen, die der COT Ringe im aromatischen Verschiebungsbereich. Die Protonen der Cp-Ringe zeigen die für das jeweilige Substitutionsmuster üblichen Aufspaltungen und Kopplungen. Im Vergleich zu den Alkali- beziehungsweise Erdalkalimetallsalzen ( $\delta = 6.60\text{--}6.18$  ppm) sind alle <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Sandwichkomplexe hochfeldverschoben ( $\delta = 6.07\text{--}5.51$  ppm), was auf die Entschirmung als Folge der Koordination an das Metallzentrum hindeutet. Wie bereits bei den Halbsandwichkomplexen des Yttriums beobachtet, führt die <sup>89</sup>Y-Kopplung in den

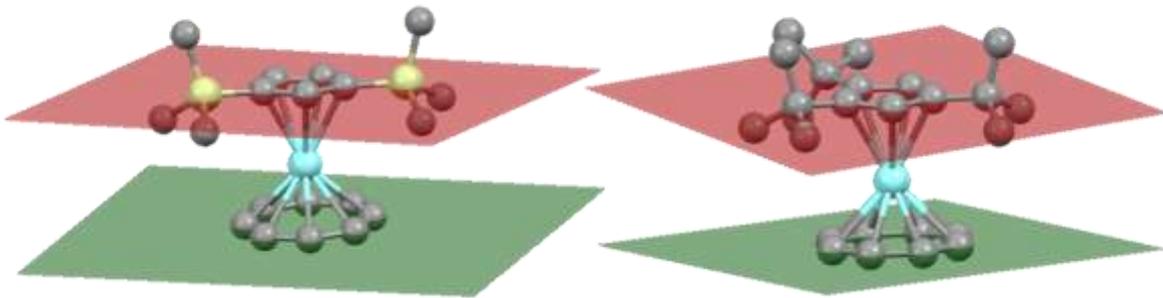
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zur Aufspaltung der Signale in Dubletts, mit Kopplungskonstanten in einem Bereich von  $^1J_{\text{C-Y}} = 1\text{--}3$  Hz. Röntgenkristallographische Untersuchungen an geeigneten Einkristallen offenbaren die parallele Anordnung der Ringliganden und das annähernd lineare Strukturmotiv auf der Achse Centroid–Metall–Centroid (*Abbildung 18*).



*Abbildung 18* Festkörperstrukturen der heteroleptischen Arene **13**, **16** und **17**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **13**: Sc–C<sub>Cp</sub> 2.4418(7), Sc–C<sub>COT</sub> 2.3755(8), Sc–Cent<sub>Cp</sub> 2.122, Sc–Cent<sub>COT</sub> 1.508, Cent–Sc–Cent 177.1; **16**: Y–C<sub>Cp</sub> 2.629(4), Y–C<sub>COT</sub> 2.5409(6), Y–Cent<sub>Cp</sub> 2.323, Y–Cent<sub>COT</sub> 1.722, Cent–Y–Cent 174.8; **17**: Y–C<sub>Cp</sub> 2.629(2), Y–C<sub>COT</sub> 2.5409(3), Y–Cent<sub>Cp</sub> 2.333, Y–Cent<sub>COT</sub> 1.750, Cent–Y–Cent 175.9.

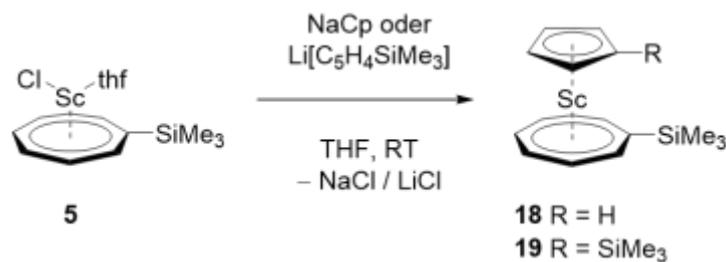
In der Reihe der untersuchten Komplexe zeigt Verbindung **13** aufgrund des geringeren Ionenradius von Scandium mit  $\delta = 177^\circ$  den zu  $180^\circ$  nächsten Winkel. Für die Yttriumkomplexe steht dieses Strukturmerkmal im Gegensatz zu dem Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  von *Schumann*.<sup>[131]</sup> Vermutlich reicht der geringe sterische Anspruch der Methylgruppe nicht aus, um eine koordinative Absättigung des

Metallzentrums zu erreichen, weshalb sich eine Einheit THF pro Metallzentrum findet und die Struktur einen Centroid-Metall-Centroid Neigungswinkel von  $\delta = 149^\circ$  aufweist. Durch Steigerung des sterischen Anspruchs, wie im permethylierten Komplex  $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ , der von *Evans* und *Gao* untersucht wurde, schrumpft der Winkel auf  $\delta = 173^\circ$ .<sup>[44, 132]</sup> Diesem Trend folgend, betragen die Winkel in den hier vorgestellten Komplexen  $\delta = 175^\circ$  (**16**) und  $\delta = 176^\circ$  (**17**). Die Ebenen, die die beiden Ringliganden aufspannen (*Abbildung 19*), schließen einen Winkel von  $5.4^\circ$  (**16**) beziehungsweise  $5.1^\circ$  (**17**) ein, womit von einer quasi-coplanaren Anordnung gesprochen werden kann.



*Abbildung 19* Illustration der von den Ringliganden aufgespannten Ebenen.

Im Falle des Scandiums wurden auch die von dem silylierten Halbsandwichkomplex **6** abgeleiteten Sandwichkomplexe dargestellt (*Schema 23*) und mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht.



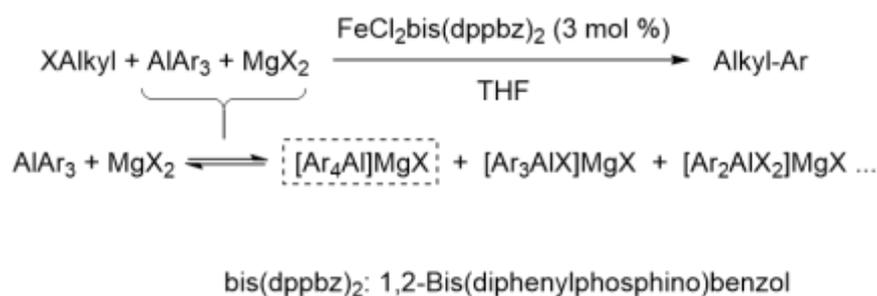
*Schema 23* Synthese der Scandium Sandwichkomplexe **18** und **19**.

Die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des einfach substituierten Komplexes **18** ergaben Multipletts im Bereich 6.68 bis 6.33 ppm die durch ihr Verhältnis von 1:1:2:3 als die aromatischen Protonen des COT Rings identifiziert werden können. Die Methylgruppen treten als Singulett bei  $\delta = 0.14$  ppm in Resonanz. Der unsubstituierte Cp-Ligand erzeugt ein Singulett bei  $\delta = 6.51$  ppm. Im 1,1'-substituierten Komplex **19** erzeugen die Protonen des Cp-Rings Multipletts bei  $\delta = 5.39$  und 5.34 ppm, die des COT-Rings zeigen die erwartete Aufspaltung in einem Bereich von  $\delta = 6.68$  bis 6.39 ppm. Die Trimethylsilylgruppen treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als zwei Singuletts bei  $\delta = 0.16$  und 0.44 ppm in Resonanz, womit die zusätzliche, exocyclische Substitution auf die chemische Verschiebung kaum einen Einfluss nimmt.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen liefern ebenso konsistente Ergebnisse.

Die eingangs erwähnten  $[\text{B}(\text{NMe}_2)_2]$ -substituierten Scandium-Sandwichkomplexe sind in Eintopfsynthesen, unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe der Liganden, in zufriedenstellenden Ausbeuten zugänglich. Im Falle des im Rahmen dieser Arbeit gewählten Substitutionsmusters hat sich hingegen die vorherige Isolierung der COT-Halbsandwichkomplexe als essentiell erwiesen. Werden im ersten Transmetallierungsschritt die Metallhalogenide mit den Cp-Derivaten umgesetzt, findet die Bildung von Poly-Cp-Komplexen wie **10** statt, die über ähnliches Löslichkeitsverhalten verfügen und somit die analysenreine Isolierung der Sandwichkomplexe erschweren.

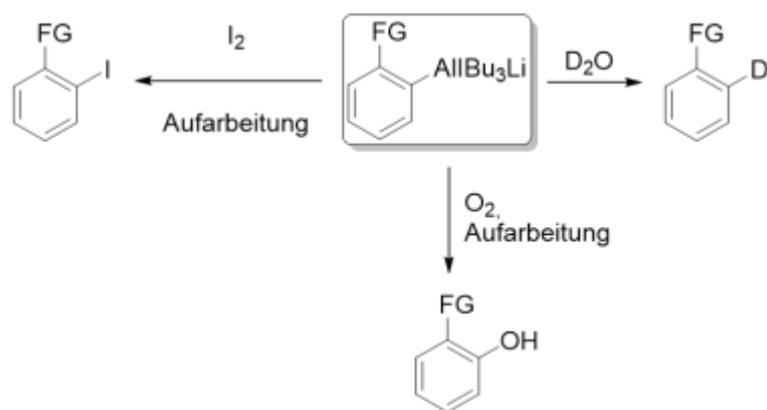
## 1.4 Studien zur selektiven Metallierung

Vorarbeiten in dieser Gruppe zur Deprotonierung des Scandium Arenkomplexes  $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  (**2**) mit etablierten Basengemischen wie *n*- oder *t*BuLi unter Zusatz von TMEDA oder PMDTA führten nicht zum Erfolg. In Kooperation mit der Gruppe um *Mulvey* wurde daher ein alternativer Ansatz erarbeitet, der sich eines anderen Metalls bedient. Aluminiumorganyle neigen zur Übertragung ihrer organischen Reste auf geeignete Substrate. Diese Eigenschaft wird unter anderem in Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen, wie den ZACA (Zirconium-catalysed asymmetric carbo-alumination) Reaktionen intensiv genutzt, bei denen der erste Schritt in der Insertion eines Alkens in eine Al–C-Bindung besteht.<sup>[133]</sup> Lange Zeit waren die einsetzbaren Aluminiumverbindungen auf Alkyle beschränkt, mittlerweile wird allerdings auch über die Kreuzkupplung gemischter Verbindungen  $\text{RAlEt}_2$  oder  $\text{RAl}i\text{Bu}_2$  (R = Ar, Alkyl oder Alkynyl) sowie von Organoaluminaten  $\text{Li}[\text{RAl}i\text{Bu}_3]$  berichtet.<sup>[89, 134, 135]</sup> Bei diesen Reaktionen wird selektiv der ungesättigte Rest R übertragen.<sup>[136]</sup> Anhand des Mechanismus einer Eisen-katalysierten Kreuzkupplung zwischen einem Alkylhalogenid und Triarylalanen konnte die für die Reaktion essentielle Rolle eines intermediär gebildeten Aluminats (--- in *Schema 24*) herausgearbeitet werden.<sup>[137]</sup>



*Schema 24* Aluminat als entscheidende Zwischenstufe bei Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.

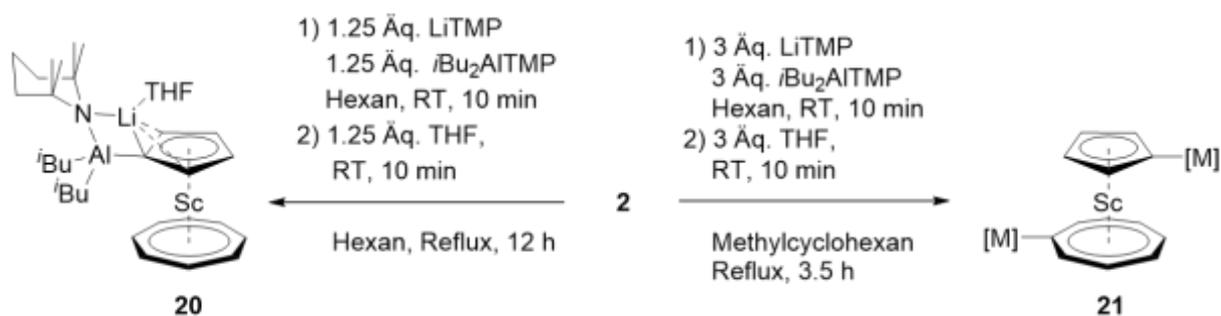
Außerdem werden Aluminate wie  $\text{Li}[i\text{Bu}_3\text{Al}(\text{TMP})]$  gezielt zur selektiven *ortho*-Metallierung aromatischer Systeme eingesetzt.<sup>[138, 139]</sup> Die erhaltenen Aluminiumorganyle können anschließend oxidativ umgesetzt, oder hydrolysiert werden (*Schema 25*).<sup>[89, 140, 141]</sup>



*Schema 25* Oxidative Umsetzungen (links, unten), beziehungsweise Hydrolyse (rechts) eines Aluminatkomplexes. FG = elektronendonierende funktionelle Gruppe, bspw.: OMe, NMe<sub>2</sub>.

Die Reaktion von **2** mit der starken Amidbase LiTMP in Hexan führt laut <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Befunde nach 12 h bei RT zu geringen Mengen des einfach metallierten [Li{Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)}]. Um die Ausbeuten dieser Reaktion zu steigern, wurde eine *trans-metal-trapping* Reaktion mit LiTMP und dem Aluminiumorganyl Al*i*Bu<sub>2</sub>(TMP) angewandt.<sup>[139, 142]</sup> Anders als bei beispielsweise dem magnesiumhaltigen Reagenz Li[MgBu<sub>3</sub>] kommt es in dem gewählten Fall in Lösung nicht zur Bildung eines „at“-Komplexes, sondern das frei vorliegende LiTMP fungiert als Base, während das gebildete Carbanion anschließend vom Aluminiumorganyl abgefangen wird.<sup>[141]</sup>

Durch die Umsetzung mit 1.2 oder 3 Äquivalenten des bimetallichen Systems LiTMP/*i*Bu<sub>2</sub>AlTMP konnte der einfach- (**20**, 72 %) beziehungsweise zweifach-deprotonierte Komplex **21** (66 %) erhalten werden (*Schema 26*). Das formale Carbanion der Produkte bildet mit der *i*Bu<sub>2</sub>Al-Einheit, dem TMP-Anion, sowie einem thf-koordinierten Lithiumion eine viergliedrige Aluminatstruktur.



*Schema 26* Reaktionsführung zur selektiven ein- und zweifach Metallierung von **2** durch eine *trans-metal-trapping* Reaktion.

Die Charakterisierung der Verbindungen wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>7</sup>Li-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse vorgenommen. Durch <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektroskopie konnte außerdem der Erhalt der monomeren Strukturen beider Komplexe in [d<sub>8</sub>]THF-Lösung nachgewiesen werden. Dieser Befund ist insofern besonders interessant, da vergleichbare dilithiierte Sandwichkomplexe wie [Ti(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li)(η<sup>8</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Li)]·pmdta,<sup>[38]</sup> [Ti(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li)(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Li)]·pmdta<sup>[143]</sup> oder das Ferrocenderivat [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li)<sub>2</sub>]·pmdta<sup>[61]</sup> eine dimere Struktur aufweisen. Die postulierten Strukturen wurden durch röntgenkristallographische Untersuchungen bestätigt.

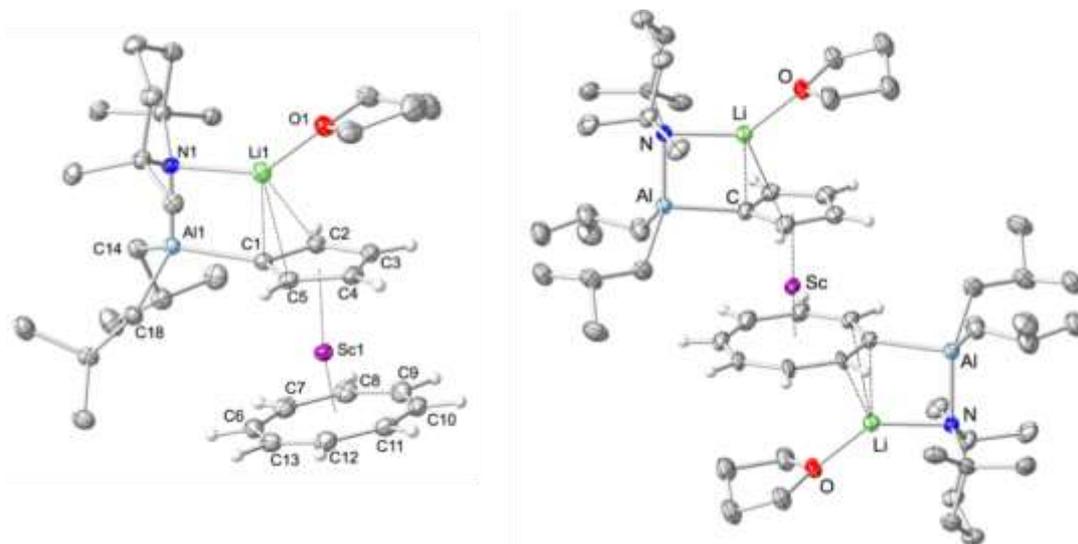
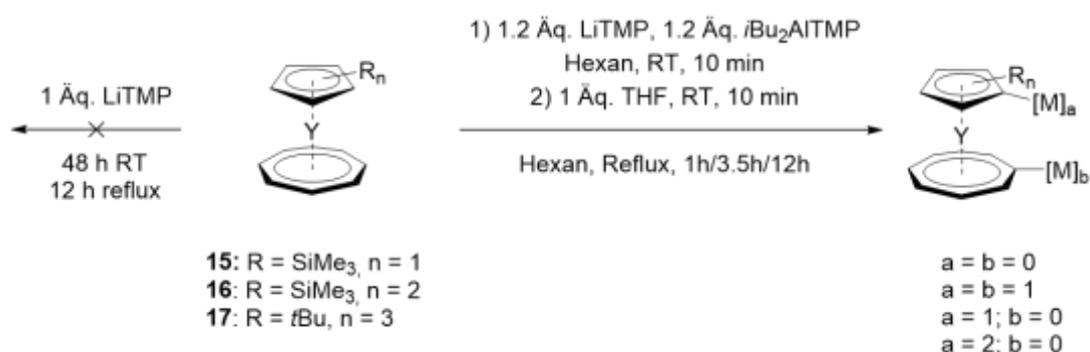


Abbildung 20 Festkörperstrukturen von **20** und **21**, Messungen durchgeführt von Dr. A. Kennedy an der University of Strathclyde. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome, außer an den Cp und COT Liganden, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: **20**: Sc–C7(COT) 2.38, Sc–C(Cp) 2.396(2)–2.437(2), Al(1)–N(1) 1.9838(19), Al(1)–C(1) 2.053(3), Li(1)–O(1) 1.873(5), Li(1)–N(1) 2.021(5), Li(1)–C(1) 2.205(5), Li(1)–C(5) 2.478(5), Li(1)–C(2) 2.646(5), N(1)–Al(1)–C(1) 96.98(9), N(1)–Li(1)–C(1) 91.23(19), Al(1)–N(1)–Li(1) 89.20(15); **21**: Aufgrund mangelhafter Qualität der Daten wird auf eine Diskussion der Bindungsparameter verzichtet.

Im Vergleich zum Ausgangskomplex **2** (Sc–Cent<sub>Cp</sub> 2.13  $\text{\AA}$ , Sc–Cent<sub>COT</sub> 1.50  $\text{\AA}$ ) ist für **20** eine deutliche Aufweitung der Sc–Centroid-Abstände (Sc–Cent<sub>Cp</sub> 2.38  $\text{\AA}$ , Sc–Cent<sub>COT</sub> 2.42  $\text{\AA}$ ) zu bemerken, wobei der Effekt am Cp-Ring durch die Koordination des Metallierungsreagenz deutlich stärker ins Gewicht fällt. Während die Winkel N1–Li1–C1 (91.23(19) $^\circ$ ) und Al1–N1–Li1 (89.20(15) $^\circ$ ) beinahe bei 90 $^\circ$  liegen, zeigt der Winkel N1–Al1–C1 eine etwas größere Aufweitung (96.98(9) $^\circ$ ).

Wie im Vorhergehenden bereits herausgearbeitet, liegt bei geringem sterischem Anspruch der Ligandenhülle in Metallkomplexen teilweise ein koordinierendes Lösungsmittelmolekül vor, häufig THF. Eingehende Untersuchungen des zur Metallierung eingesetzten Reagenzes haben ergeben, dass auch das THF Molekül als Substrat der *trans-metal-trapping* Reaktion dienen

kann.<sup>[138]</sup> Daher eignen sich nur lösungsmittelfreie Komplexe für eine aussagekräftige Studie des Metallierungsverhaltens. Aufgrund der ungenügenden Löslichkeit des lösungsmittelfreien Komplexes  $[Y(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)(\eta^8-C_8H_8)]$  (**15**) in Hexan erfolgt analog zu den Untersuchungen zu **2** zunächst die äquimolare Umsetzung des Sandwich-Komplexes **16** mit LiTMP in Hexan. Nach insgesamt 48 h bei RT, beziehungsweise 12 h bei Reflux konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Komplex **15** und **16** wurden dennoch mit 1.2 Äquivalenten des bimetalischen Reagenz zur Reaktion gebracht und 1 h, 3.5 h und 12 h in Hexan refluxiert (Schema 27). Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile im Hochvakuum konnten hellgelbe Feststoffe in moderaten Ausbeuten erhalten werden, bei denen es sich laut  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen allerdings um Gemische aus den ein- bis mehrfach-deprotonierten Komplexen handelt. Aufgrund der Aufspaltungsmuster und der Detektion von freiem TMPH bei *in-situ*  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird vermutet, dass die Deprotonierung zwar erfolgreich, allerdings unselektiv, verläuft. Durch die Untersuchungen am Scandium-Komplex ist bekannt, dass die Deprotonierung zunächst selektiv am azideren Cp-Liganden erfolgt. Es ist denkbar, dass diese Tendenz aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs in den Komplexen **15** und **16** gehemmt wird. Um eine selektive Deprotonierung des COT-Liganden zu erreichen, wurde daher der sterisch anspruchsvolle Komplex **17** mit dem Metallierungsreagenz umgesetzt. Laut  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen führten auch diese Umsetzungen lediglich zu Gemischen.



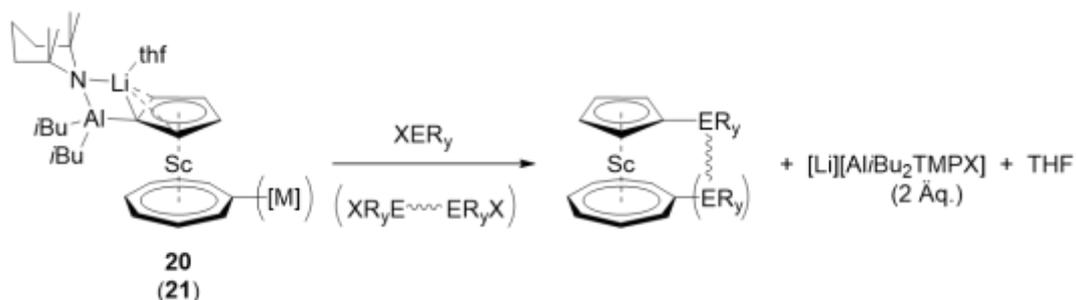
Schema 27 Umsetzungen der Yttriumkomplexe **15–17** mit dem Metallierungsreagenz.

Folglich konnte mit der Steigerung des sterischen Anspruchs durch Inkorporation verschiedener Substituenten am Cp-Liganden nicht die gewünschte Steigerung der Selektivität erreicht werden.



## 1.5 Reaktivität der metallierten Scandium-Arenkomplexe

Die Aluminat-Komplexe **20** und **21** wurden mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt (Tabelle 1), um eine Derivatisierung der Sandwichkomplexe gemäß Schema 28 zu erreichen.

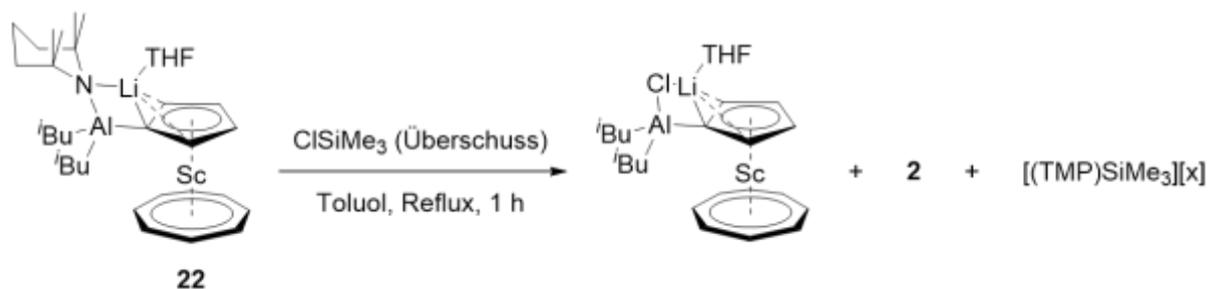


Schema 28 Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Umsetzungen von **20** und **21**.

Tabelle 1 Gewählte Substrate und Reaktionsbedingungen.

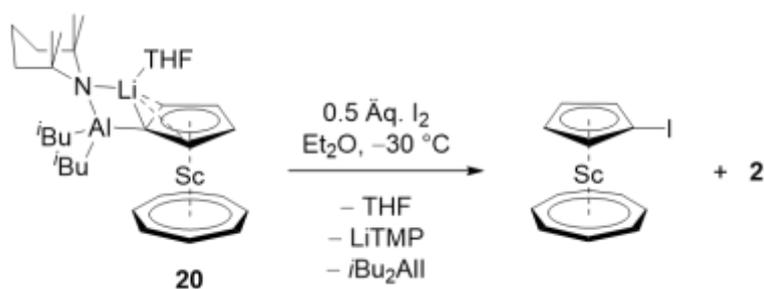
Eintrag	Komplex	Substrat XER <sub>y</sub>	Reaktionsbedingungen
a	20, 21	BCl <sub>3</sub>	Hexan/THF, -78 °C → RT
b	20, 21	BBr <sub>3</sub>	Hexan/THF, -78 °C → RT
c	21	SiCl <sub>4</sub>	THF, -78 °C → RT
d	21	BBr <sub>3</sub> ·lMe	Toluol, RT → 60 °C
e	21	BBr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Hexan, -50 °C → RT → 60 °C
f	20, 21	ClSiMe <sub>3</sub> , 1–10 eq.	THF/Tol, RT → Reflux/Mikrowelle
g	20, 21	ClSiPh <sub>3</sub>	Hexan, -70 °C → RT
h	21	CH <sub>2</sub> (SiMe <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	Toluol, Reflux
i	20, 21	ClSn <i>n</i> Bu <sub>3</sub>	Toluol/Hexan, RT
j	21	Cl <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> <i>t</i> Bu <sub>4</sub>	Toluol/Hexan, RT
k	20, 21	ClPCy <sub>2</sub>	Hexan, -78 °C → RT
l	20	MeOTf	Tol, RT
m	20	ClAuPPh <sub>3</sub>	Benzol, RT
n	20, 21	TMEDA/PMDTA	Tol, RT
o	21	12K4	DCM, RT
p	21	Br <sub>2</sub> /NBS	Et <sub>2</sub> O, -40 °C
q	20, 21	I <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O, -40 °C

Hierbei ist anzumerken, dass insbesondere Reaktionen von langer Dauer (ab 4 h) zur quantitativen Bildung des reprotonierten Sandwich-Komplexes **2** führten, bedingt durch die extreme Hydrolyseempfindlichkeit der metallierten Spezies. Durch Behandlung aller verwendeten Gläsgeräte mit refluxierendem HMDS und anschließendem Trocknen im Hochvakuum gelang es, diese Zersetzung weitgehend einzudämmen, allerdings nicht gänzlich zu unterbinden. Umsetzungen mit sehr reaktiven Substraten führten zur Zersetzung der Sandwich-Komplexe (Eintrag **a–c**, *Tabelle 1*). Umsetzungen mit elektronisch stark abgesättigten Substraten führten nicht zu einer Reaktion (Einträge **d** und **e**, *Tabelle 1*). Werden Halogensilane, -stannane oder -phosphane, Methyltriflat, Methyljodid, oder Gold(I)chlorid (Eintrag **f–m**, *Tabelle 1*) mit den Komplexen zur Reaktion gebracht, fielen nach Aufarbeitung farblose Feststoffe an. Diese weisen allerdings auf Grundlage  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Daten immer noch die  $[\text{Al}i\text{Bu}_2]$  Einheit an den Ringliganden auf. Die Signale der Tetramethylpiperidyl-Einheit erscheinen zu höherem Feld verschoben, weshalb vermutet wird, dass das Amid unter Bildung nicht identifizierbarer Salze auf das eingesetzte Elektrophil übertragen wurde, wobei eine entsprechende Abgangsgruppe seinen Platz in der viergliedrigen  $[\text{LiAl}]$  Einheit einnimmt. Dieser Reaktionsverlauf ist in *Schema 29* exemplarisch an der Reaktion von **20** mit einem Überschuss  $\text{ClSiMe}_3$  nach einstündigem refluxieren in Toluol gezeigt.



*Schema 29* Reaktion der einfach-metallierten Spezies **20** mit Elektrophilen am Beispiel  $\text{ClSiMe}_3$ .

Der Bruch der  $C_{sp^2}$ -Al Bindung scheint somit den kritischen Schritt in diesen Reaktionen darzustellen. Die zusätzliche Verwendung koordinierender Basen (Einträge **n** und **o**, *Tabelle 1*) um die Koordinationssphäre der peripheren Metallionen zu lockern und somit die Reaktivität zu erhöhen, oder eventuell gebildete Nebenprodukte zu stabilisieren, führte nicht zum Erfolg. Um die Reaktivität der Aluminate gegenüber den elementaren Halogenen zu untersuchen, wurden die Sandwichkomplexe bei tiefen Temperaturen mit äquimolaren Mengen Halogenid zur Reaktion gebracht. Dient elementares Brom oder NBS als Halogenidquelle (Eintrag **p**, *Tabelle 1*), ist bei der Zugabe zwar die erwartete Entfärbung zu beobachten, nach Aufarbeitung konnten allerdings nur Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Bei der Umsetzung mit Iod konnten im Falle von **20** (Eintrag **q**, *Tabelle 1*) durch Sublimation im Hochvakuum bei 130 °C reproduzierbar kleine Mengen eines gelben Feststoffs isoliert werden.



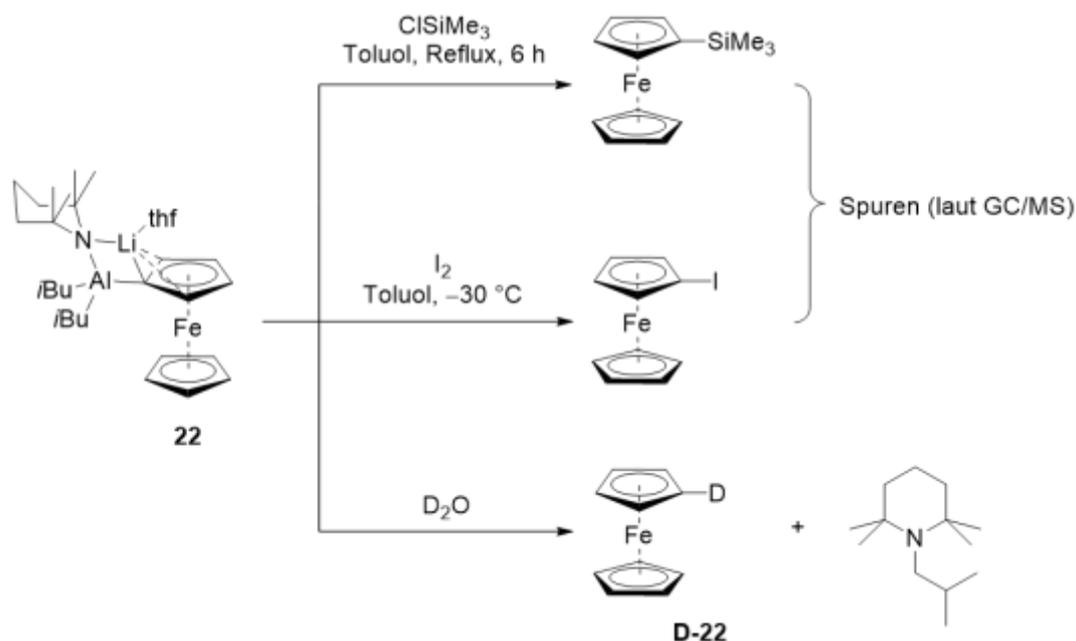
*Schema 30* Oxidative Umsetzung des einfach-metallierten Komplex mit  $I_2$  unter vermuteter Bildung einer iodierten Spezies.

Bei  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden neben den beiden Singulets für **2** ein scharfes Singulett bei  $\delta = 6.34$  ppm, sowie zwei virtuelle Triplets bei  $\delta = 5.22$  und  $4.83$  ppm im Verhältnis 8:2:2 gefunden. Dieses Aufspaltungsmuster und die Abwesenheit weiterer Signale deuten auf die Bildung eines am Cp-Ring iodierten Sandwichkomplexes hin. Aufgrund der extrem geringen Ausbeute der Reaktion auch bei variablen Reaktionsbedingungen und der Tatsache, dass auch durch Sublimation Spuren von **2** nie vollständig abgetrennt werden konnten, erscheint diese Strategie dennoch synthetisch wenig sinnvoll.



## 1.6 Reaktivität des analogen Ferrocen-Systems

Im Vergleich zum hochsymmetrischen Ferrocen führt das heteroleptische Ligandensystem in den Komplexen der Zusammensetzung  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$  zur Aufhebung der Entartung einiger Molekülorbitale und somit zur Veränderung der relativen energetischen Lage der reaktivitätsbestimmenden Molekülorbitale. Um zu überprüfen, ob hierin die Ursache der gehinderten Reaktivität der metallierten Verbindungen liegt, wurde die zu **20** analoge, monometallierte Ferrocenspezies **22** (Schema 31) nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert und entsprechend den in Kapitel IV.II.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt.<sup>[142]</sup> GC/MS-spektrometrische Untersuchungen der Reaktionsmischungen der Umsetzungen mit  $\text{ClSiMe}_3$  zeigen Spuren des gewünschten Produkts. Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen konnten die isolierten Feststoffe allerdings lediglich als Ferrocen identifiziert werden. Die Umsetzung mit elementarem Iod bei tiefen Temperaturen lieferte ähnliche Ergebnisse. GC/MS-Untersuchungen der Reaktionsmischung zeigten zwar Spuren des gewünschten Produkts, eine Isolierung gelang jedoch nicht. Die Umsetzung mit  $\text{ClAuPPh}_3$  führte laut  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht zum literaturbekannten Ferrocenyl-Goldkomplex.<sup>[144]</sup>

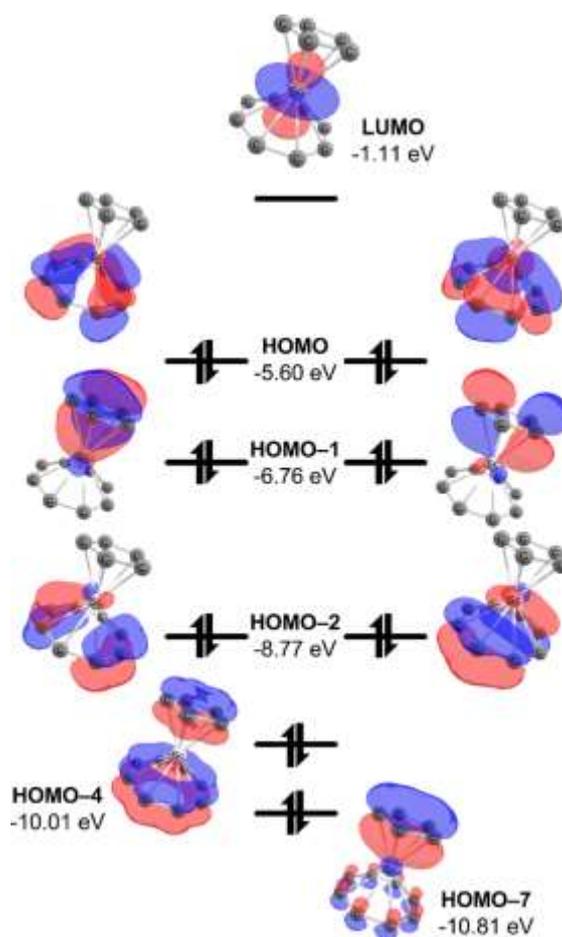


Schema 31 Umsetzungen des metallierten Ferrocen Derivats **22**.

Lösen einer Probe von **22** in entgastem schweren Wasser lieferte laut  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen die quantitative Bildung von 1-deuteriertem **D-22** ( $^2\text{H}$ :  $\delta = 4.68$  ppm) (*Schema 31*).<sup>[63]</sup> Außerdem konnte anhand  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer, sowie von GC/MS-Daten als Nebenprodukt eindeutig 1-Isopropyl-Tetramethylpiperidin identifiziert werden. Das Vorliegen dieses Nebenprodukts attestiert der Aluminatspezies die generelle Fähigkeit zur Alkylübertragung, sofern das passende Zusammenspiel aus Elektrophil und Reaktionsmedium gegeben ist. Die gesammelten Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass die Konstitution der Sandwichliganden keinen Einfluss auf die Reaktivität der metallierten Spezies nimmt. Vielmehr scheint durch die Bildung des bimetallischen Systems zwar die Deprotonierung erreicht, von einem synthetisch-brauchbaren C-Nukleophil kann allerdings nicht gesprochen werden.

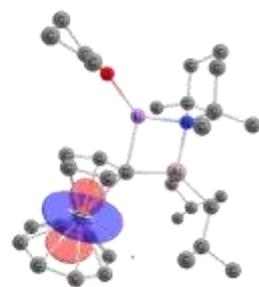
## 1.7 *In silico* Studien

Um zur Ergründung der Ursache der experimentellen Befunde beizutragen, wurden in Kooperation mit *Dr. Felipe Fantuzzi* umfassende *in silico* Untersuchungen angestellt. DFT Rechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus ermöglichten erstmals die detaillierte Betrachtung der elektronischen Struktur des 16 VE Sandwichkomplexes **2** (*Abbildung 21*). Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass sich eine zu Ferrocen identische Aufspaltung ergibt (*siehe Abbildung 2*, Seite 5). Im Falle des 18 VE-Eisen-Komplex bildet das  $d_{z^2}$ -Orbital das HOMO. Hier stellt das leere Metall- $d_{z^2}$  Orbital das LUMO des Komplexes dar, während sich das HOMO aus zwei entarteten Zuständen zusammensetzt, die  $\pi$ -bindenden Sc-COT-Charakter aufweisen. Die ein- beziehungsweise zweifache Deprotonierung mit dem bimetallicen Li/Al System hat auf die Grenzorbitale jeweils ähnliche Auswirkungen (*Abbildung 22*).

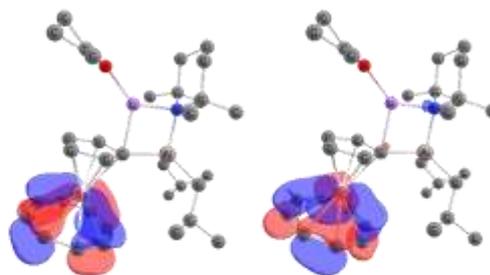


*Abbildung 21* Molekülorbitale von Komplex **2** mit relativen Energien (in eV) auf B3LYP/6-311++G\*\* Niveau.

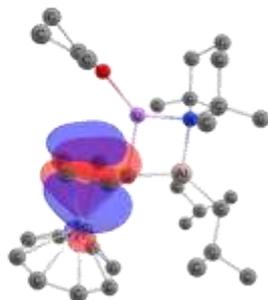
Einfach-Metallierung (**20**)



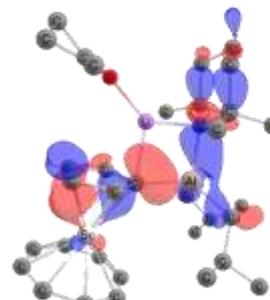
**LUMO** (-1.00 eV)



**HOMO** (-5.40 eV)

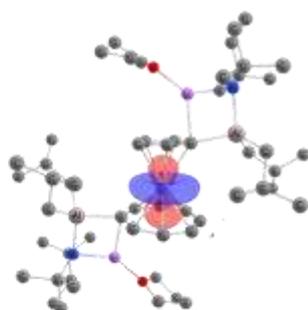


**HOMO-4** (-6.80 eV)

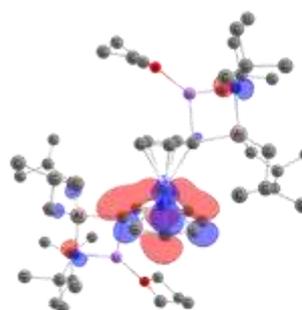


**HOMO-5** (-6.87 eV)

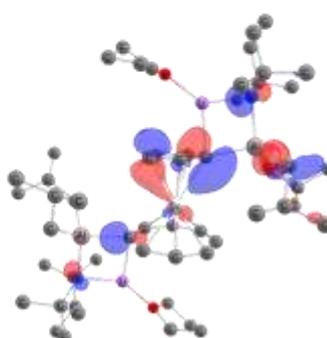
Zweifach-Metallierung (**21**)



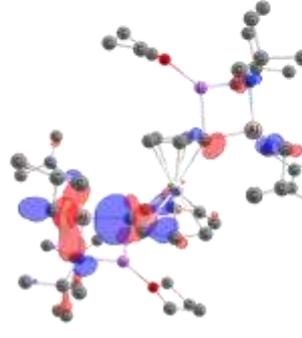
**LUMO** (-0.94 eV)



**HOMO** (-5.42 eV)



**HOMO-5** (-6.32 eV)



**HOMO-6** (-6.51 eV)

Abbildung 22 Relevante Grenzorbitale der metallierten Spezies **20** (oben) und **21** (unten) mit relativen Energien (in eV) auf B3LYP/6-311++G\*\* Niveau.

Das LUMO behält in beiden Fällen die Gestalt des  $dz^2$  Orbitals des Metallatoms. Die HOMOs beider Spezies bilden die Metall–COT  $\pi$ -bindende Wechselwirkung ab. Signifikante Elektronendichte auf dem deprotonierten Cp-Ring (**20**) ist erst im HOMO–4 zu finden, welches die Metall–Cp  $\pi$ -Bindung darstellt. Im HOMO–5 ist die carbanionische Natur noch ausgeprägter, wobei hier auch antibindende Wechselwirkungen im Cp sowie in der Peripherie einen Beitrag leisten. Die Zweifachmetallierung (**21**) liefert ein ähnliches Bild, der Cp-Ligand mit bimetallischer Peripherie bildet hier das HOMO–5, der COT-Ligand das HOMO–6. Das Fehlen von erhöhter Elektronendichte am hypothetischen Carbanion kann als erstes Indiz für die mangelnde Nukleophilie der Komplexe herangezogen werden. Anders als im einfacheren Fall der Metallierung mit Lithium/TMEDA scheint die Delokalisierung des formalen freien Elektronenpaars in diesem System höher und die Reaktivität somit stärker gehemmt.



## 1.8 Reaktivitätsstudien der silylierten Derivate

Um die Silicium–Kohlenstoff-Bindung der Ringliganden in den synthetisierten Komplexen **12**, **15** und **19** zu adressieren, wurden die Komplexe mit Boranen unterschiedlicher Reaktivität umgesetzt. Die gewählten Substrate und Reaktionsbedingungen sind in *Tabelle 2* zusammengefasst.

*Tabelle 2* Umsetzungen der silylierten Sandwichkomplexe von Scandium und Yttrium mit den jeweiligen Substraten nebst gewählten Reaktionsbedingungen.

Eintrag	Komplex	Substrat	Reaktionsbedingungen
<b>a</b>	<b>12, 15</b>	BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , 1 Äq.	Hexan, -90 °C → 60°C
<b>b</b>	<b>12, 15</b>	BCl <sub>3</sub> , 1 Äq.	Hexan, -90 °C → RT
<b>c</b>	<b>12</b>	BBr <sub>3</sub> , 1 Äq.	Hexan, -90 °C → RT
<b>d</b>	<b>12</b>	BI <sub>3</sub> , 1 Äq.	Hexan, RT
<b>e</b>	<b>12</b>	BCl <sub>3</sub> , 1 Äq.	THF, -90 °C → RT
<b>f</b>	<b>12, 15, 19</b>	BCl <sub>3</sub> ·SMe <sub>2</sub> , 1 Äq.	DCM/Hexan, -78 °C → 60 °C
<b>g</b>	<b>12, 15, 19</b>	ClBcat, 2 Äq.	DCM, -78 °C → RT
<b>h</b>	<b>12</b>	Kat. N(SiMe <sub>3</sub> )(Tf) <sub>2</sub> , BBr <sub>3</sub> , 1 Äq.	DCM, -78 °C → RT

Die Analyse der erhaltenen Reaktionsgemische lieferte nach Aufarbeitung ein konsistentes Bild. Bei den Reaktionen der reaktiven Trihalogenborane BX<sub>3</sub> bei variablen Temperaturen (Einträge **a–d**, *Tabelle 2*) war lediglich die sofortige Zersetzung der Sandwichkomplexe zu beobachten. Wird in Lösung das THF Addukt der Trihalogenborane gebildet, findet keine Reaktion statt (Eintrag **e**, *Tabelle 2*). Um für mildere Reaktionsbedingungen zu sorgen, wurden einerseits verschiedene, elektronisch stabilisierte Adduktverbindungen der Trihalogenborane, sowie Halogencatecholboran mit den silylierten Arenen zur Reaktion gebracht. Bei den Reaktionen der SMe<sub>2</sub> Addukte (Einträge **f** und **g**, *Tabelle 2*) sind im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum Signale im Bereich  $\delta = 55$  ppm zu beobachten, die für einen erfolgreichen Silicium-Bor-Austausch sprechen. Zudem konnte im Fall der Umsetzungen mit BCl<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> mittels *in situ* <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie die Bildung von Trimethylsilylchlorid anhand eines scharfen Singulets bei  $\delta = 0.43$  ppm nachgewiesen werden. Allerdings sind im aromatischen Verschiebungsbereich, in dem die Resonanzen der Protonen der Sandwichliganden zu erwarten wären, keine Signale zu detektieren (*Abbildung 23*).

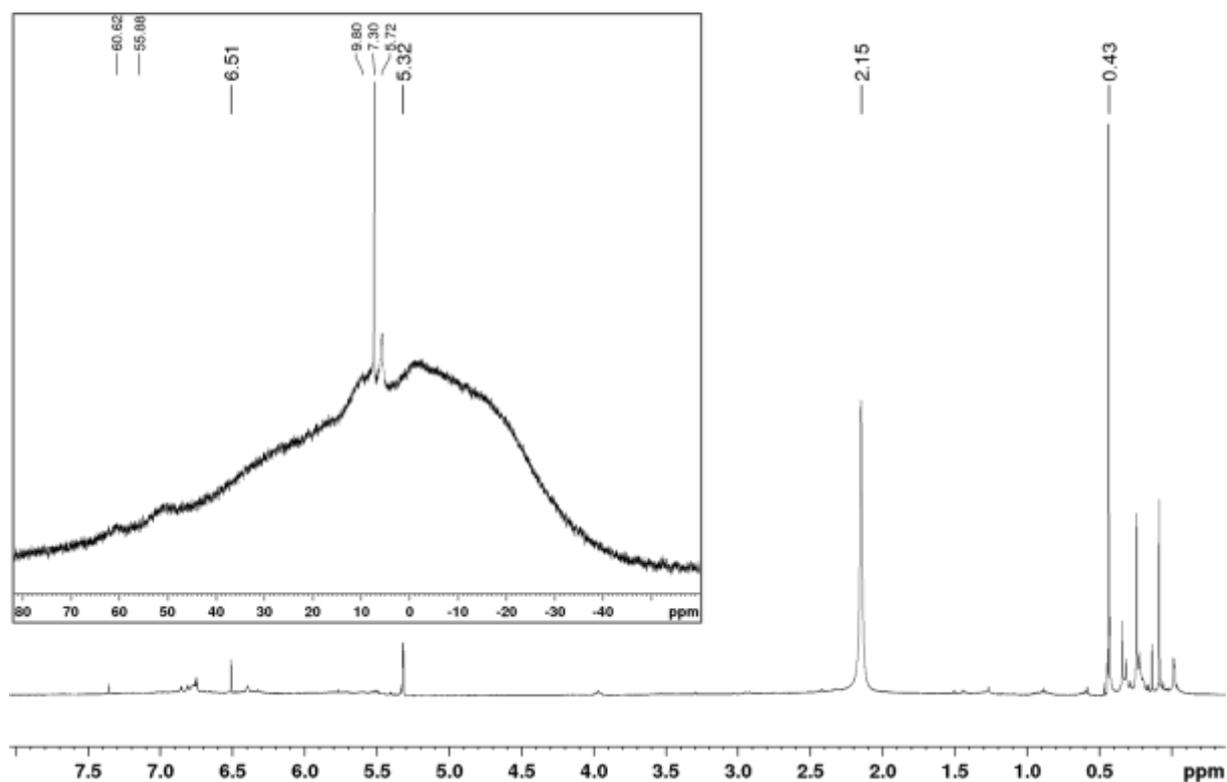
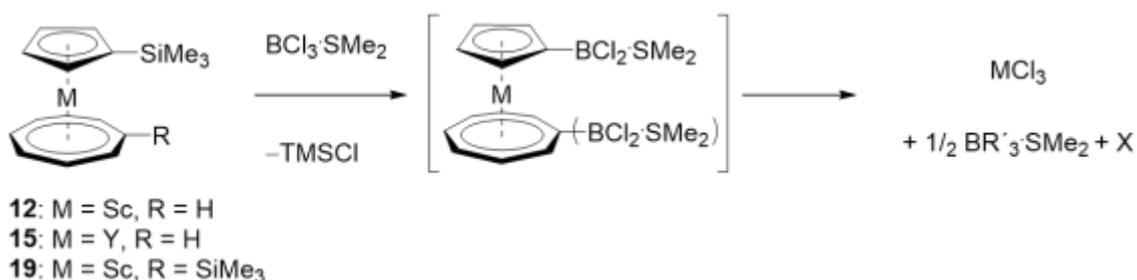


Abbildung 23  $^{11}\text{B}$ - (links oben) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von **15** und  $\text{BCl}_3 \text{SMe}_2$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum werden lediglich farblose bis schwarze Feststoffe erhalten, die ausschließlich in THF schwach löslich sind und nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht die erwarteten Signale zeigen.

Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die gewünschten Halogenboryl-substituierten Komplexe intermediär gebildet werden, sich aber zugunsten der Trihalogen-Metallverbindungen, sowie ungebundener Derivate der Liganden zersetzen (*Schema 32*). Auch das Auftreten von Redoxreaktionen ist nicht auszuschließen, da auch freies COT im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektiert werden kann ( $\delta = 6.48$  ppm).



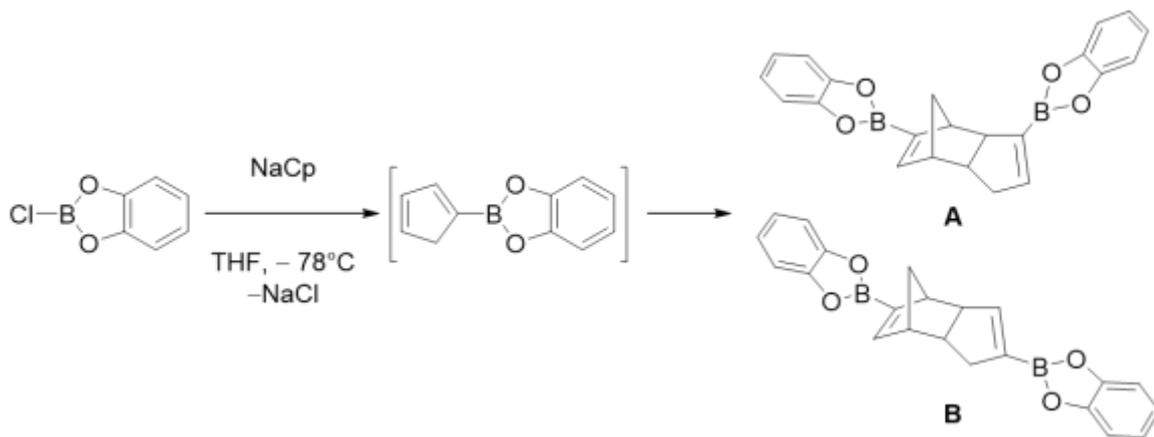
*Schema 32* Vorgeschlagener Reaktionsverlauf und Produkte am Beispiel der Umsetzung der silylierten Arene mit  $\text{BCl}_3\cdot\text{SMe}_2$  Addukt.

Der Versuch eines organokatalysierten Silicium-Bor-Austauschs (Eintrag **h**, *Tabelle 2*) durch Umsetzung mit 20 mol % des Katalysatorsystems  $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Tf}_2$  und anschließender Umsetzung mit einem Äquivalent  $\text{BBr}_3$  bei tiefen Temperaturen führte zur instantanen Bildung einer braunen Suspension. Der erhaltene Feststoff ist in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht mehr löslich.



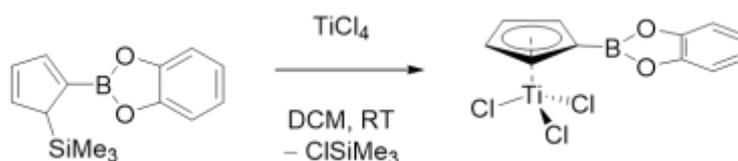
## 1.9 Untersuchungen zu Catecholboryl-substituierten Komplexen

In Analogie zu den  $B(NMe_2)_2$ - und  $SiMe_3$ -Gruppen kann die Verknüpfung zwischen Borylgruppe und Carbocycclus auch gemäß Route B (Schema 3, Seite 21) vor der Metallkoordination durchgeführt werden. In eigenen Arbeiten wurde bereits erfolglos versucht, die Pinakolboryl-substituierten Derivate darzustellen. Im Folgenden wird versucht, die entsprechenden Catecholboryl-substituierten Ligandensysteme darzustellen. Eine äquimolare Umsetzung des Catecholborylchlorids mit NaCp führt nicht zum Ziel, da das Produkt gemäß einer Diels-Alder Reaktion zu den Isomeren A und B dimerisiert (Schema 33).<sup>[145, 146]</sup> Hierbei ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eines der beiden möglichen vinylicchen Konstitutionsisomere gezeigt, das allylische Derivat wird bei Temperaturen über  $-150\text{ °C}$  nicht beobachtet.



Schema 33 Dimerisierung gemäß einer Diels-Alder Reaktion des intermediär gebildeten Catecholboryl-Cyclopentadien.

Durch die zusätzliche Einführung einer  $SiMe_3$ -Gruppe wird diese Dimerisierung verhindert und durch eine Halogensilaneliminierungsreaktion können Komplexe des Catecholboryl-Cp-Liganden zugänglich gemacht werden. Dieser Ansatz wurde von *Lappert* bereits für die Synthese der Mono- und Bis-Cp-Derivate der Gruppe 4 sowie der Lathanide La, Ce und Yb genutzt (Schema 34).<sup>[147]</sup>



*Schema 34* Darstellung eines Catecholboryl-substituierten Halbsandwichkomplex des Titan durch Halogensilaneliminierung nach *Lappert*.

In Anlehnung an die Synthese des silylierten Derivats wurde COT zunächst bromiert, lithiiert und anschließend bei tiefen Temperaturen mit einem Äquivalent Chlor- beziehungsweise Bromcatecholboran versetzt (*Schema 35*). In beiden Fällen wurde nach Aufarbeitung ein gelbes Öl erhalten, das <sup>11</sup>B-NMR-Signale im erwarteten Bereich von  $\delta = 30$  ppm zeigt. Auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind Signale im aromatischen Bereich mit dem für einen substituierten COT-Ring typischen Aufspaltungsmuster zu detektieren, die eine zu den aromatischen Protonen der Catecholgruppe passende Integration aufweisen (**23**, *Schema 35*). Allerdings liegen in annähernd äquimolaren Mengen weitere Reaktionsprodukte mit <sup>11</sup>B-NMR-Signalen bei  $\delta = 20$  und 40 ppm vor, die auch säulenchromatographisch, unter Einsatz von mit Borsäure deaktiviertem Kieselgel, nicht vom gewünschten Produkt getrennt werden konnten. GC/MS-spektrometrische Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich dabei unter anderem um Styrolerivate handelt, die durch Umlagerung des antiaromatischen COT entstehen können.

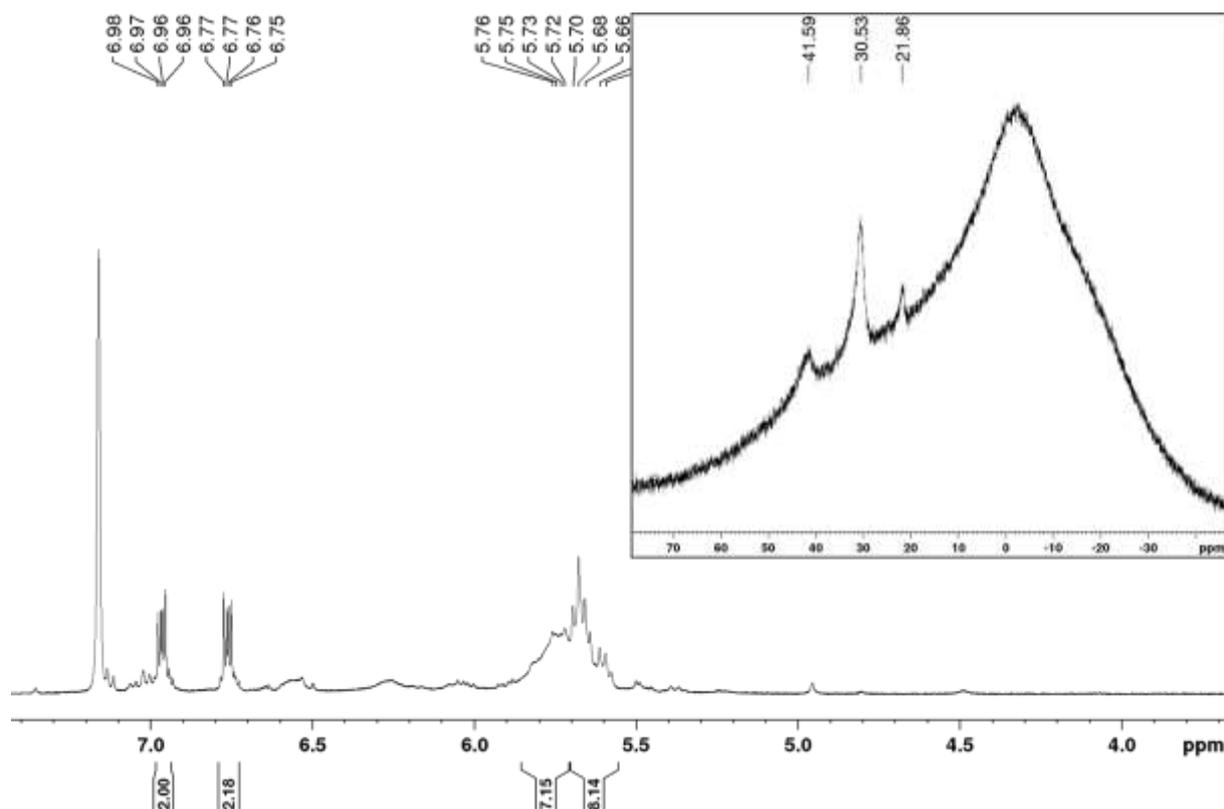
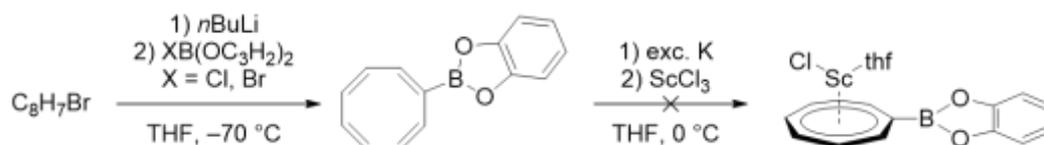


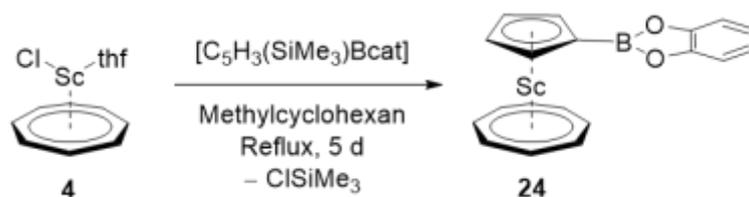
Abbildung 24  $^1\text{H}$ - (unten) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (oben) des erhaltenen gelben Öls bei der Umsetzung von lithiiertem COT mit Chlorcatecholboran.

Ein Versuch der Reduktion des Gemisches mit einem Überschuss Kalium und anschließender Umsetzung mit dem Metallhalogenid führt nicht zu den erwarteten Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, weshalb der Ansatz verworfen wurde (*Schema 35*).



*Schema 35* Synthese des Catecholboryl-COT **23** und versuchte Umsetzung zum Halbsandwichkomplex.

Zur Darstellung des Cp-substituierten Komplexes **24** wurde das 1,2-substituierte Cp-Derivat nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert und mit dem COT-Halbsandwichkomplex **4** für 24 h in Methylcyclohexan refluxiert (*Schema 36*).<sup>[148]</sup> Die Umsetzung zum gewünschten Sandwichkomplex konnte NMR-spektroskopisch und anhand der Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls belegt werden (*Abbildung 25*).



Schema 36 Synthese des Catecholboryl-substituierten Komplexes **24**.

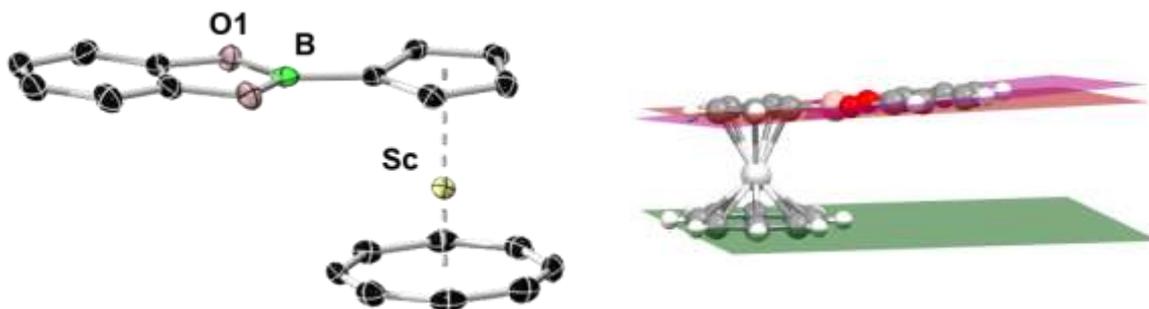
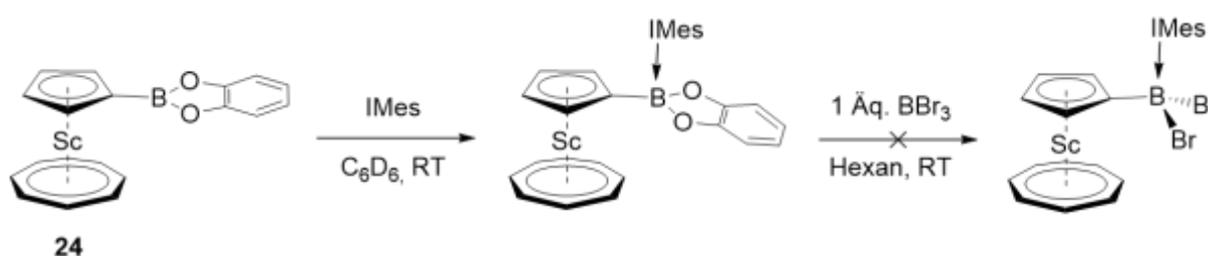


Abbildung 25 Festkörperstruktur von Komplex **24**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sc–C<sub>Cp</sub> 2.4482(7), Sc–C<sub>COT</sub> 2.3657(9), Sc–Cent<sub>Cp</sub> 2.132, Sc–Cent<sub>COT</sub> 1.488; Cent–Sc–Cent 175.3, Torsion<sub>Cp–BCat</sub>: 3.0.

Die Borylgruppe ist im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 21.1$  ppm zu detektieren. Die Protonen des am Metall koordinierten Cp-Rings sind im Vergleich zum Edukt hochfeldverschoben und zeigen die erwartete Aufspaltung zu zwei virtuellen Triplets bei  $\delta = 5.50$  und  $5.41$  ppm, während der achtgliedrige Ring ein Singulett bei  $\delta = 5.35$  ppm erzeugt. Im Festkörper zeigt der Komplex eine parallele Anordnung des Cp- und COT-Rings, außerdem liegt das  $\pi$ -System im Rückgrat des Boronsäureesters mit einem Torsionswinkel von  $3.0^\circ$  in einer Ebene mit dem Cp-Ring. Die Isolierung gelang nur in geringen Ausbeuten, außerdem gelang es nicht, Nebenprodukte mit annähernd identischer Löslichkeit vollständig zu entfernen. Dieser Umstand ist vermutlich den harschen Reaktionsbedingungen sowie der geringen thermischen Stabilität des Borans geschuldet. Eine analoge Umsetzung mit dem Yttrium-Derivat **6** führte laut NMR-spektroskopischer Untersuchungen im Lauf der Reaktion nicht zur Bildung eines Sandwichkomplexes.

Die Gruppen um *Ingleson* und *Braunschweig* nutzten die NHC-Addukte unterschiedlich substituierter Borsäureester kürzlich erfolgreich, um durch Catechol-Halogen-Austauschreaktionen eine Reihe Lewis-Basen stabilisierter Halogenborane darzustellen und auf ihre Reaktivität zu untersuchen.<sup>[149, 150]</sup> Nach der analogen Umsetzung von Verbindung **24** mit einem Überschuss IMes konnte zwar im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein Hochfeldshift der Borresonanz detektiert werden, was für eine erfolgreiche Lewis-Säure-Base Reaktion spricht. Jedoch wurde nach anschließender Umsetzung mit einem Unterschuss BBr<sub>3</sub> ein Produktgemisch erhalten, das die für Sandwichkomplexe typischen <sup>1</sup>H-NMR-Signalsätze im aromatischen Bereich gänzlich vermissen ließ, weshalb der Ansatz verworfen wurde.



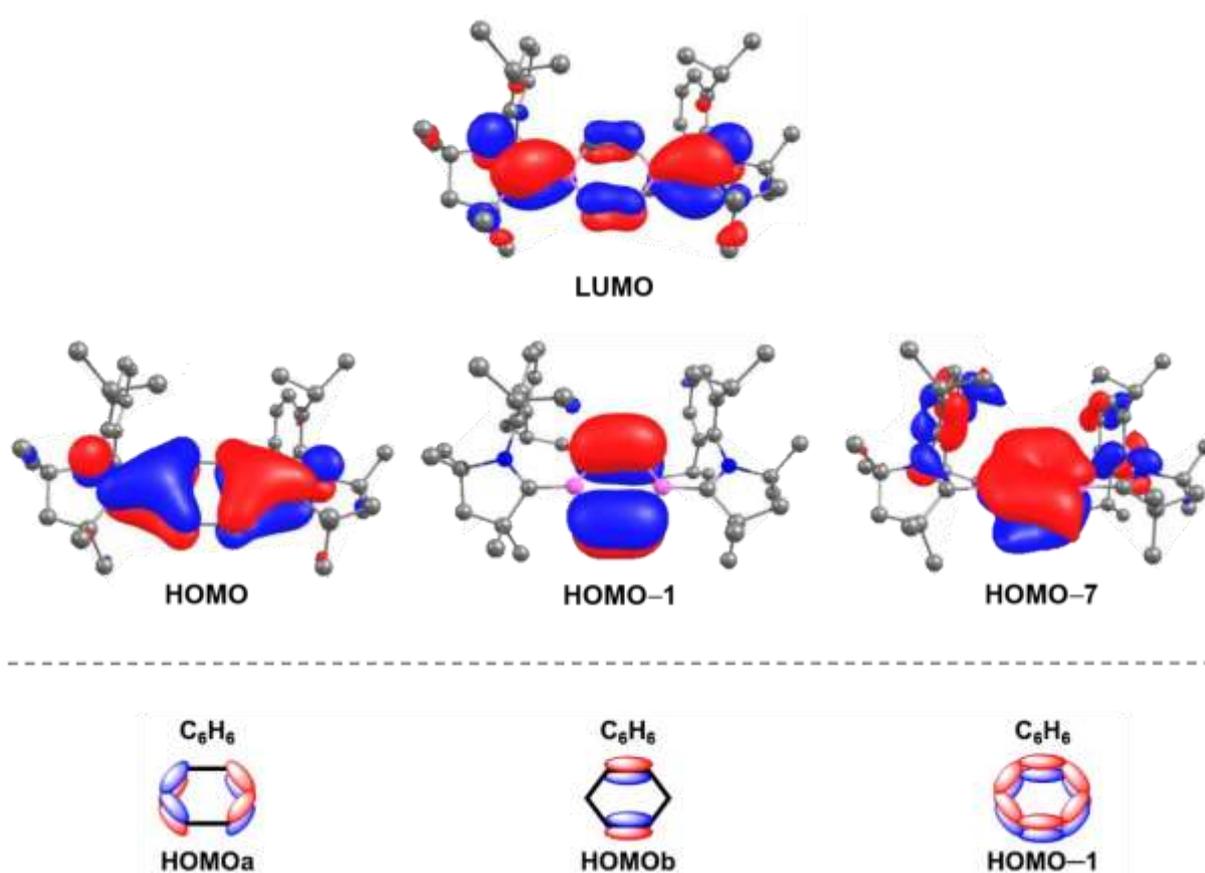
*Schema 37* Adduktbildung am Catecholboryl-substituierten Sandwichkomplex und erfolglose Umsetzung mit BBr<sub>3</sub>.

Vor einigen Jahren konnte durch *Jäkke* gezeigt werden, dass im Falle des Ferrocens Trimethylstannylgruppen einen Zinn-Bor-Austausch durchlaufen können, wenn *ortho*-dirigierende Gruppen am Ferrocen vorhanden sind, wobei chirale Lewis-Säuren erhalten werden.<sup>[151]</sup> Für zukünftige Studien könnte daher die Synthese der stannylierten Derivate und Untersuchungen zum Zinn-Bor-Austausch lohnenswert sein. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass der erfolglose Ausgang der Borylierungsexperimente der hohen Halogenaffinität der Lanthanide geschuldet, und somit vom Ringsubstituenten unabhängig ist. Einen Hinweis dafür liefert beispielsweise die Zersetzung der Lanthanoid-Sandwichkomplexe  $[\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2)_2]^-$  wie *Edelmann* zeigen konnte. Die Umsetzung mit AgI führt unter Verlust eines der cyclischen Liganden zur Bildung von Iodido-Halbsandwichkomplexen.<sup>[152]</sup>



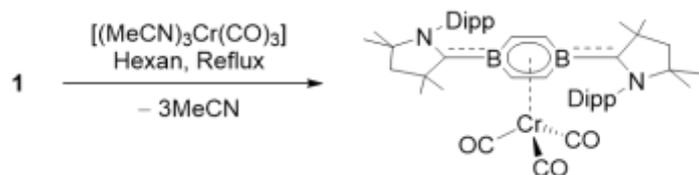
## 2 Eigenschaften des CAAC-stabilisierten 1,4-Diborabenzols **1**

Vorarbeiten von *Dr. Julian Böhnke* in dieser Gruppe legten einige interessante Eigenschaften des Diborabenzols **1** (DBB) offen. Laut quantenchemischer Rechnungen ist die Form und energetische Lage der Grenzorbitale des DBB gut mit dem organischen Analogon Benzol vergleichbar (*Abbildung 26*).<sup>[109, 110]</sup>



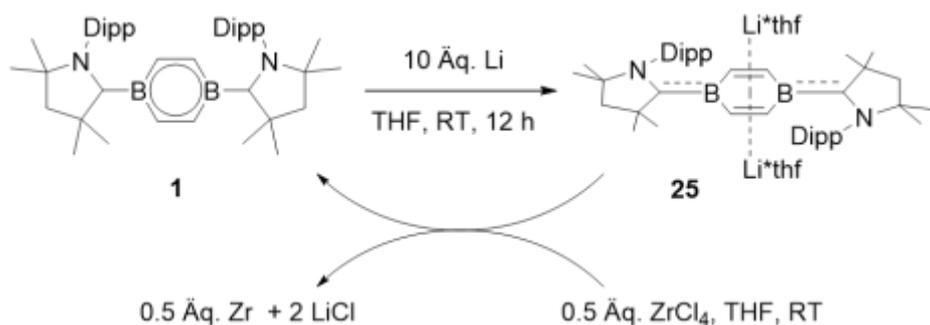
*Abbildung 26* Vergleich der Grenzorbitale von Diborabenzol **1** (oben) und Benzol (unten) auf dem BP86/def2-SVP-Niveau. (Angepasster) Nachdruck erfolgt unter Lizenznummer 4697700193444.

Infolgedessen kann Heterocyclus **1** in Anlehnung an Arbeiten von *Fischer und Öfele* in Ligandenaustauschreaktionen mit Komplexen der Gruppe 6 Metalle [(MeCN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub>] (M = Cr, Mo, W) umgesetzt werden, wodurch die entsprechenden Halbsandwichkomplexe [( $\eta^6$ -DBB)M(CO)<sub>3</sub>] (M = Cr, Mo, W) in guten Ausbeuten als schwarze Feststoffe zugänglich sind (*Schema 38*).



Schema 38 Synthese des Chrom-Halbsandwichkomplexes durch Dr. Julian Böhnke.

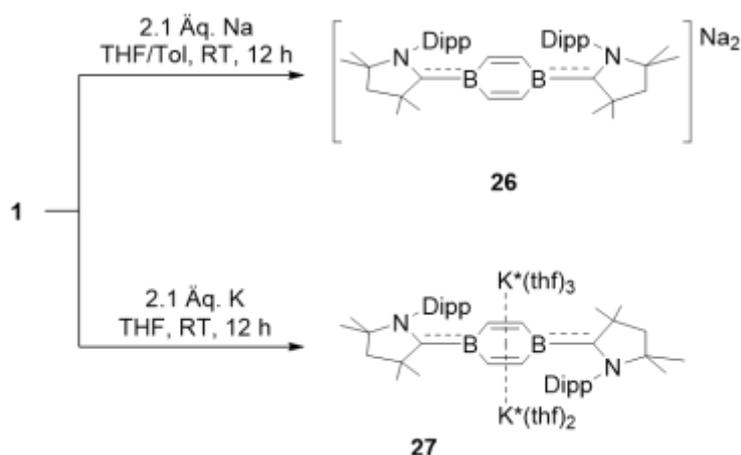
Laut IR-spektroskopischen Untersuchungen liegen die  $A_1$ - und E-Carbonyl-Streckschwingungen des Chromkomplexes um circa  $100\text{ cm}^{-1}$  niedriger als bei der Stammverbindung  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ . Als Ursache hierfür ist die erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum anzuführen, die wiederum auf die stark Elektronen-schiebenden Eigenschaften von **1** zurückgeht. Anders als beim organischen Benzol zeigt das Cyclovoltammogramm von **1** zwei reversible Redoxereignisse bei  $-0.81$  und  $-2.41\text{ V}$  gegenüber dem Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar an. So gelang die Synthese und vollständige Charakterisierung des Dilithiosalzes **25** (Schema 39). In Einklang mit der Besetzung des LUMOs von **1** (Abbildung 26, oben) weist die zweifach reduzierte Spezies ein chinoides Strukturmotiv auf. Diese Delokalisierung der Elektronendichte verdeutlicht die außergewöhnlich starke  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des CAAC-Liganden. Erste Versuche zur Umsetzung von **25** mit Metallhalogeniden wie  $\text{ZrCl}_4$  führten jedoch nicht zur Bildung metallorganischer Komplexe, sondern offenbarten das extreme Reduktionspotential des Dianions.



Schema 39 Reduktion von **1** zum Dianion **25** und dessen Umsetzung mit  $\text{ZrCl}_4$ .

## 2.1 Synthese weiterer reduzierter Derivate von **1**

Aufgrund der elektronischen Eigenschaften von Diborabenzol **1** sind von dessen Übergangmetallkomplexen interessante chemische und physikalische Eigenschaften zu erwarten. Insbesondere die Einbindung des elektronenreichen Liganden in Komplexe der *f*-Block-Metalle würde die Möglichkeit eröffnen, die Natur der Bindung und die resultierenden Auswirkungen auf die magnetischen Zustände der Metallionen zu untersuchen. Die Dilithiospezies **25** hat sich im Hinblick auf Salzeliminierungsreaktionen jedoch als nicht geeignet erwiesen. Allerdings ist aus der metallorganischen Chemie der Cyclopentadienyle bekannt, dass die Wahl des Gegenions für eine erfolgreiche Ligandenübertragungsreaktion, beziehungsweise Salzeliminierung, ausschlaggebend sein kann. Daher werden zunächst die Dianionen der schwereren Alkalimetalle synthetisiert. Zur Synthese wurde **1** mit Natrium beziehungsweise Kalium für 12 h in THF oder Toluol gerührt, wodurch sich jeweils schwarze Suspensionen ergeben. Nach Filtration und Trocknen im Hochvakuum können tiefviolette bis schwarze Feststoffe in sehr guten Ausbeuten (**26**: 77 %, **27**: 71 %) isoliert werden (*Schema 40*).



*Schema 40* Synthese der Di-Natrium- und Di-Kaliumspezies **26** und **27**.

NMR-spektroskopische Untersuchungen gelöster Proben lieferten für **26** ein <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta = 15.7$  ppm, was gut mit der bereits untersuchten Dilithiospezies **25** ( $\delta = 16$  ppm) übereinstimmt, während für **27** keine Resonanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum beobachtet werden konnte. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beider Proben zeigen lediglich stark verbreiterte Signalsätze, was für das Vorliegen offenschaliger Systeme spricht (*Abbildung 27*).

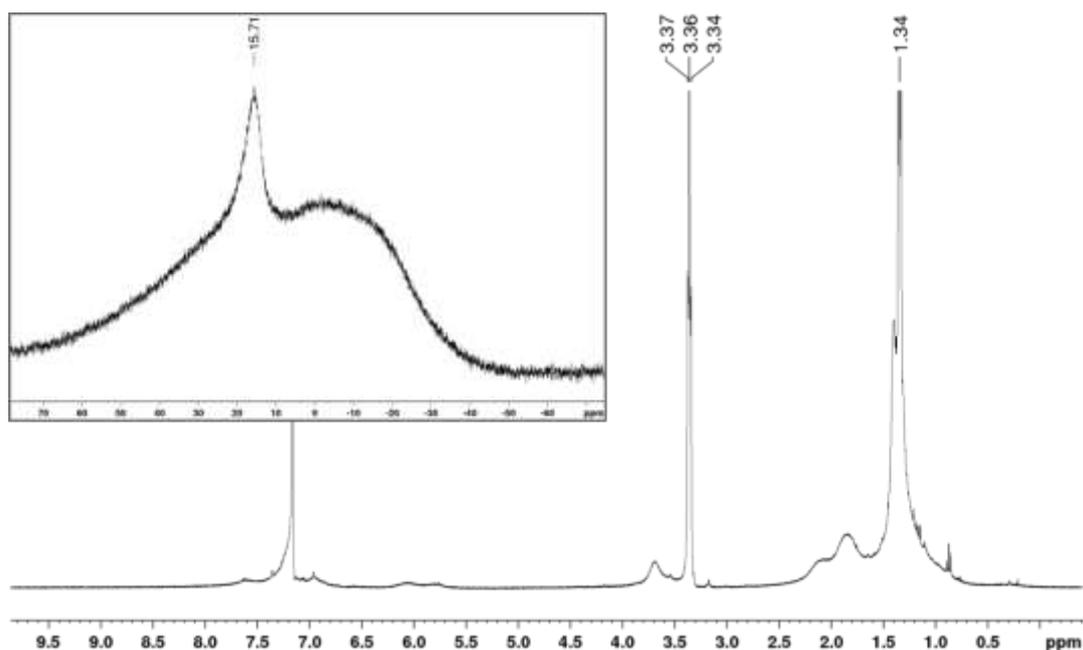


Abbildung 27  $^{11}B$ -NMR- (links oben) und  $^1H$ -NMR-Spektren von **26** in  $C_6D_6$  Lösung.

Durch langsames Einengen gesättigter THF- oder Toluol- (**26**) beziehungsweise gesättigter THF-Lösungen (**27**) bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  können geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die kristallographischen Daten belegen zur Di-Lithiospezies **25** äquivalente Konnektivität (Abbildung 28). Hierbei sei auf die geringe Qualität der von **27** gesammelten Daten hingewiesen.

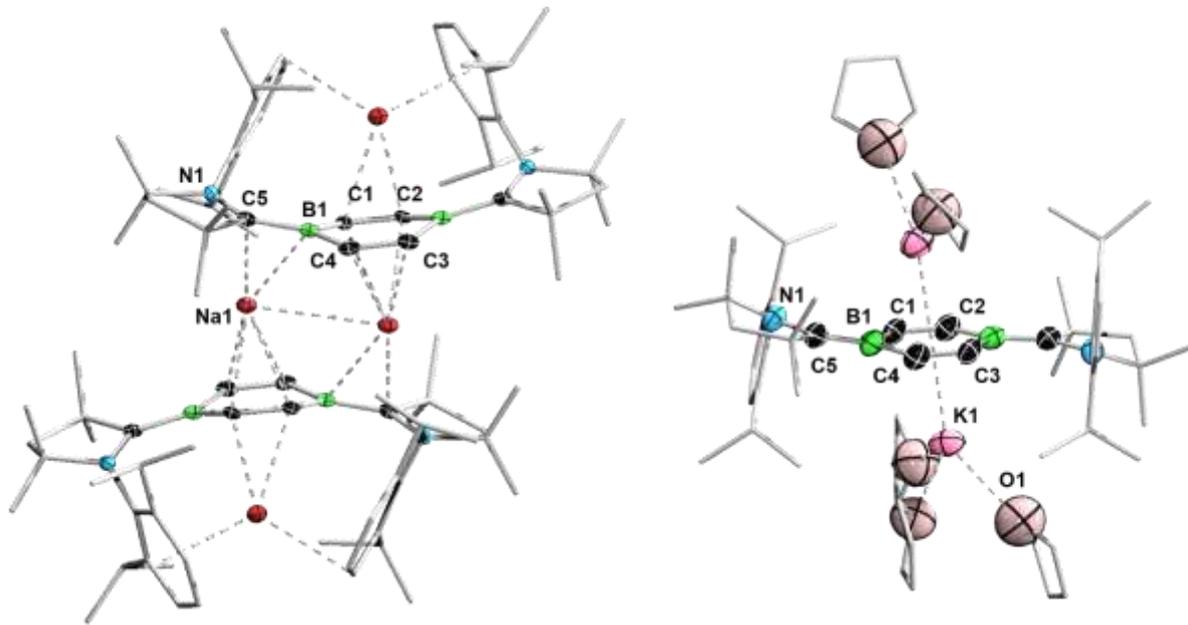
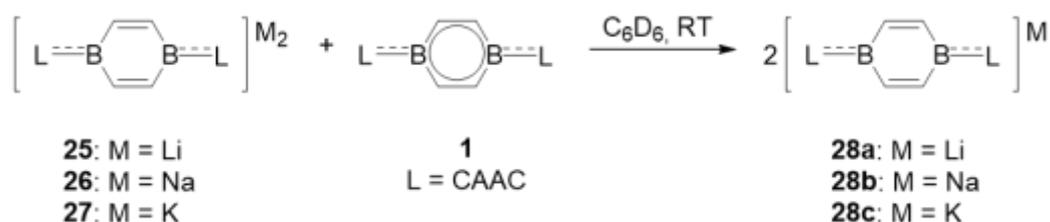


Abbildung 28 Röntgenkristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **26** (links) und **27** (rechts). Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Wasserstoffatome und einige Kohlenstoff-Ellipsoide sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **26**: B1–C1 1.577(4), B1–C5 1.484(3), C1–C2 1.384(3), C1–B1–C5 122.1(3), C1–B1–C4 111.6(5), C4–B1–C5 126.2(2); **27**: B1–C1 1.56(1), B1–C5 1.49(1), C1–C2 1.38(1), C1–B1–C5 122.8(7), C1–B1–C4 112.0(7), C4–B1–C5 125.0(7).

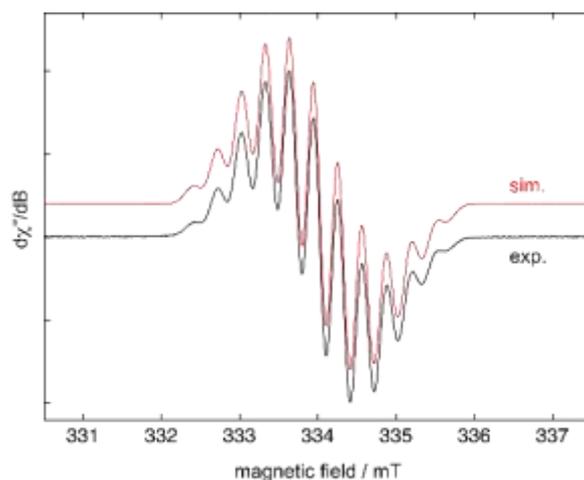
Ungeachtet des gewählten Lösungsmittels kristallisiert die Dinatriumspezies **26** als lösungsmittelfreies,  $C_2$ -symmetrisches Dimer. Das Inversionszentrum ist auf der Mitte der Achse lokalisiert, die aus den zwei innenliegenden Natriumionen Na1 und Na2 aufgespannt wird. Diese sind jeweils  $\eta^6$ -artig von einem Heteroaromaten sowie von der exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindung der anderen DBB-Einheit koordiniert. Das dritte und vierte Natriumatom sitzt auf der jeweils gegenüberliegenden Seite des Diborabenzols, wo es an eine C=C-Doppelbindung des Heterocyclus koordiniert und zusätzlich durch Koordination der aromatischen Systeme der Dipp-Reste der *cis*-ständigen CAAC-Liganden abgesättigt wird. Im Gegensatz dazu liegt die Kaliumpezies **27**, wie auch die Dilithiumverbindung **25**, im Festkörper monomer vor. Die beiden Kaliumionen befinden sich auf gegenüberliegenden Seiten des nahezu planaren Diborabenzols und sind von zwei, beziehungsweise drei Molekülen THF stabilisiert. Die Bor-gebundenen CAAC-Liganden stehen *trans* zueinander. Ein ausführlicher

Vergleich der Bindungslängen erfolgt in *Tabelle 3*, Seite 86. Die ungewöhnlichen Befunde der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Dianionen **26** und **27**, sowie die cyclovoltamographischen Daten der Neutralverbindung **1**, indizieren die Zugänglichkeit einer anionischen Radikalspezies. Zur gezielten Synthese gemäß einer Komproportionierungsreaktion wurden äquimolare Mengen der Dianionen **25**, **26** und **27** mit der Neutralverbindung **1** in THF zur Reaktion gebracht (*Schema 41*). In allen Fällen ergaben sich tiefviolette Lösungen, die in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren keine und in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lediglich verbreiterte Signale zeigen.



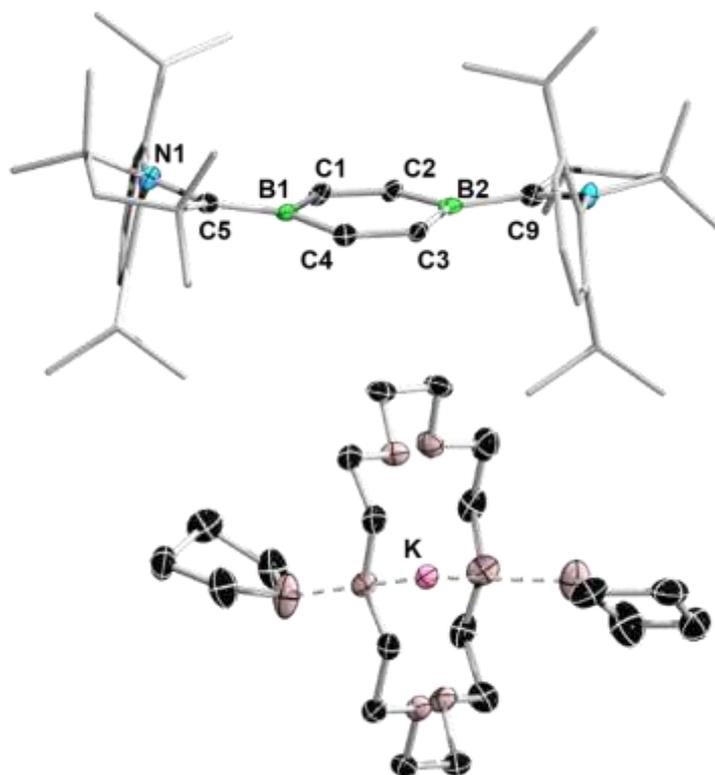
*Schema 41* Komproportionierungen der Dianionen **25–27** mit der Neutralspezies **1** zu den entsprechenden Radikalanionen **28**.

In Zusammenarbeit mit *Dr. Ivo Krummenacher* wurden ESR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung von **27** durchgeführt (*Abbildung 29*), wobei ein breites Signal detektiert werden konnte, das für eine über den Ring delokalisierte Spinverteilung im Radikalanion **28c** spricht.



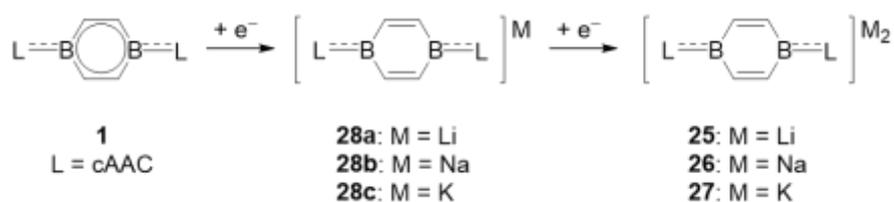
*Abbildung 29* X-Band (9.38 GHz) ESR-Spektrum einer Lösung von **28c** in THF.

Unter Zugabe des Kronenethers 18K6 konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **28c** erhalten werden, die die vermutete Bildung des Radikalanions bestätigen (*Abbildung 30*).



*Abbildung 30* Festkörperstruktur des Radikalanions **28c**. Alle für die Bindungsdiskussion relevanten Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.537(6), B1–C5 1.549(6), C1–C2 1.373(6), C1–B1–C5 120.6(4), C1–B1–C4 113.1(4), C4–B1–C5 126.0(2).

Mit Hilfe der erhaltenen strukturellen Daten können die Auswirkungen der sukzessiven Ein-Elektronen-Reduktionen nachvollzogen und in Kontext gestellt werden (*Schema 42*).


 Schema 42 Schrittweise Reduktion von **1**.

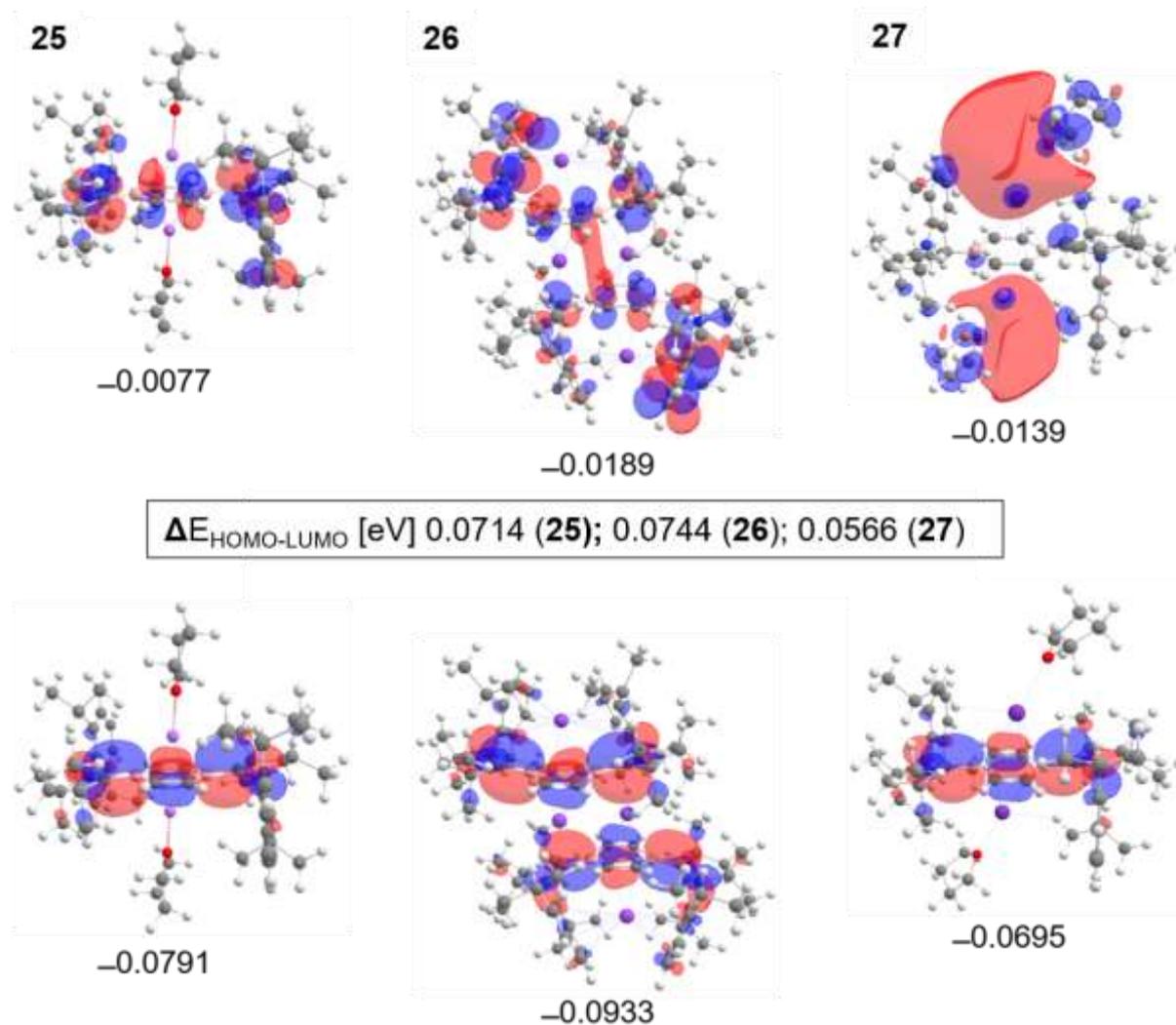
Das LUMO von **1** zeigt bindenden Charakter bezüglich der exocyclischen B–C<sub>CAAC</sub>-Bindungen, sowie der C=C-Doppelbindungen der B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit (vgl.: *Abbildung 26*). Die Population dieses Orbitals sollte die Verkürzung der jeweiligen Bindung bewirken. Die strukturellen Daten bestätigen diesen Trend nur für die B–Carben-Bindungen, die C=C-Bindungen erscheinen in den reduzierten Produkten dagegen sogar verlängert (*Tabelle 3*). Die endocyclischen B–C-Bindungen (B1–C1, B2–C2, *Tabelle 3*) liegen in einer Knotenebene des LUMO von **1**. Durch die Besetzung und damit Erhöhung des antibindenden Charakters erfahren diese Bindungen eine Verlängerung.

 Tabelle 3 Auszug relevanter Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der DBB-Spezies **1**, des Radikals **28c**, sowie der Dianionen **25**, **26** und **27**.

	<b>1</b>	<b>28c</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>
B1–C5 <sub>CAAC</sub> [Å]	1.563(3)	1.549(6)	1.498(3)	1.492(3)	1.49(1)
B2–C9 <sub>CAAC</sub> [Å]	1.554(3)	1.565(6)	1.498(3)	1.484(3)	1.50(1)
C1–C2 [Å]	1.378(3)	1.373(6)	1.390(3)	1.384(3)	1.38(1)
B1–C1 [Å]	1.534(3)	1.537(6)	1.561(3)	1.573(3)	1.56(1)
B2–C2 [Å]	1.540(3)	1.550(6)	1.569(3)	1.577(4)	1.56(1)
M–Cent [Å]	-		1.717	2.326	2.677, 2.754

Im Falle der größeren Alkalimetallionen scheint in Lösung der Zerfall der Dianionen in das Radikalanion begünstigt zu sein, vermutlich aufgrund der geringeren Bindungsstärke, beziehungsweise größeren M–Centroid-Abstände (*Tabelle 3*).

Um einen qualitativen Vergleich der relativen Orbitalenergien der Dianionen **25–27** zu ermöglichen, wurden quantenchemische Rechnungen von *Dr. Felipe Fantuzzi* angestellt (*Abbildung 31*). Die erhaltenen Molekülorbitale stehen in guter Übereinstimmung mit den zuvor berechneten Grenzorbitalen des neutralen DBB **1**.



*Abbildung 31* Grenzorbitale der Alkalimetallsalze [DBBM<sub>2</sub>] (**25**: M = Li, links; **26**: M = Na, Mitte; **27**: M = K, rechts) auf B3LYP/6-31G\*-Niveau. ISO-Wert: 0.03. Relative Orbitalenergien und HOMO-LUMO Energieunterschiede sind in eV angegeben.

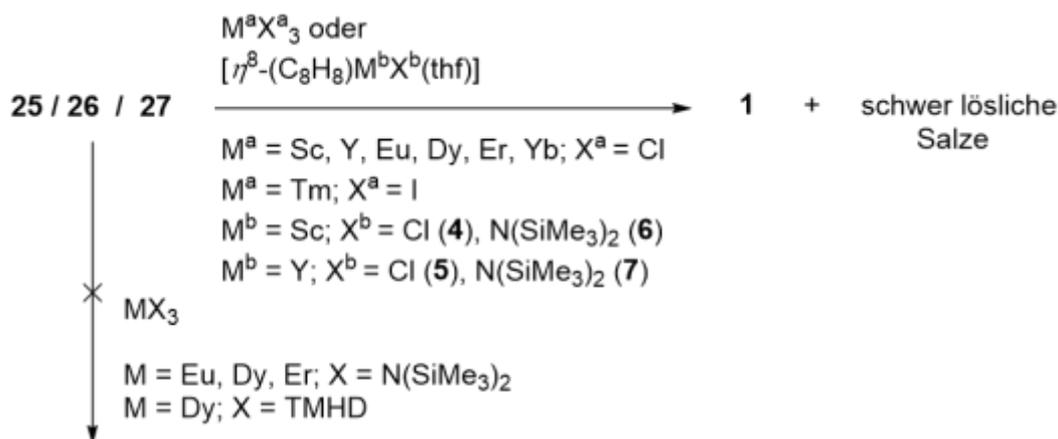
Die zweifache Reduktion führt zur Besetzung des LUMOs von **1**, weshalb die HOMOs von **25–27**  $\pi$ -bindenden Charakter bezüglich der C=C-Doppelbindungen und antibindenden Charakter bezüglich der endocyclischen B–C-Bindungen zeigen.

Das starke  $\pi$ -Akzeptorvermögen der CAAC-Liganden wird durch Delokalisierung der Elektronendichte entlang der B–C<sub>Carben</sub>-Bindung ersichtlich. Weiterhin zeigen die Orbitale antibindende Beiträge der C<sub>Carben</sub>–N-Bindung. Im LUMO der Dinatriumspesies **26** ist eine transversale Delokalisierung der Elektronendichte vom aromatischen System eines Dipp-Restes (Carben1) über die beiden Heteroaromaten in das  $\pi$ -System des *trans*-ständigen Dipp-Rests (Carben2) zu erkennen. Im Gegensatz zu den leichteren Analoga zeigt das LUMO von **27** kaum Beiträge des B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>(CAAC)<sub>2</sub>-Fragments, sondern delokalisierte Bereiche ober- und unterhalb der Ringebene. Die berechneten Energien liefern Bandlücken von 0.0714 (**25**), 0.0744 (**26**) und 0.0566 (**27**) eV. Zudem ergaben die Rechnungen ein *closed-shell*-Singulett als energetischen Grundzustand für alle Systeme, was im Gegensatz zu den experimentellen Befunden steht. Das HOMO der Natriumverbindung (**26**) erfährt vermutlich aufgrund der Dimerisierung und der damit verbundenen Delokalisierung die größte energetische Stabilisierung und sollte daher über das geringste Reduktionspotential verfügen.

## 2.2 Reaktivität der Dianionen

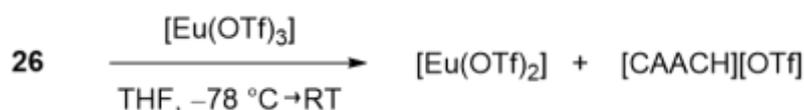
Diborabenzol **1** bringt aufgrund der hohen  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit, sowie dem sterischen Anspruch der CAAC-Liganden vielversprechende Eigenschaften für die Komplexbildung mit Elementen der Lanthanoide mit. Dieses Konzept konnten *Arnold et al.* durch die Synthese von Lanthanocenderivaten mit Phosphor-haltigen Heteroaromaten bereits eindrucksvoll unter Beweis stellen.<sup>[153, 154]</sup> Um Halbsandwich-, Sandwich- oder inverse Komplexe zu synthetisieren, wurden die Dianionen  $[\text{DBB}]M_2$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) in variablen Stöchiometrien mit geeigneten Metallvorstufen umgesetzt. Die im Nachfolgenden beschriebenen Experimente unter Einsatz der Verbindungen  $[\text{TmI}_3]$ ,  $[\text{Gd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ ,  $[\text{Dy}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ ,  $[\text{Er}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ ,  $[\text{Dy}(\text{TMHD})_3]$ , (TMHD = Dipivaloylmethan) wurden unter freundlicher Unterstützung im Labor von *Prof. M. Murugesu, University of Ottawa*, durchgeführt.

Äquimolare Reaktionen mit den trivalenten Lanthanoidchloriden  $[\text{LnCl}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Sc, Y, Ce, Dy, Yb}$ ), sowie  $\text{TmI}_3$  in THF, DCM, Toluol oder DME bei tiefen Temperaturen führten ausnahmslos zur Rückbildung des neutralen DBB **1**. Als weitere Reaktionsprodukte konnten schwerlösliche farblose bis schwarze Feststoffe isoliert werden, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Dianionen als Reduktionsmittel fungieren, wie bereits für **25** beobachtet. Den selben Ausgang nehmen Versuche mit den Halbsandwichkomplexen **4**, **6**, **8** und **9** bei tiefen Temperaturen in Toluol (*Schema 43*, rechts). Insbesondere von Verbindungen der Ionen Dysprosium oder Erbium wären von sandwichartigen Komplexen, aus den in Kapitel II erläuterten Gründen, interessante magnetische Eigenschaften zu erwarten, anhand derer der Einfluss des Diborabenzol-Liganden untersucht werden könnte. Die methodische Variation der Abgangsgruppe am Metallzentrum zeigt, dass die Reaktivität der Vorstufen mit steigender sterischer und elektronischer Abschirmung der Ligandenhülle sinkt. So erfolgt mit den Derivaten  $[\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$  ( $\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Er}$ ) und  $[\text{Dy}(\text{TMHD})_3]$  in THF oder DME auch bei RT keine Reaktion (*Schema 43*, unten).



*Schema 43* Beobachtete Reaktivität der Dianionen **25**, **26** und **27** gegenüber Lanthanoid-Verbindungen.

Bei Umsetzungen des Dianions **26** mit den dreiwertigen Lanthanidtriflaten  $[Ln(OTf)_3]$  ( $Ln = Eu, Dy$ ) bei tiefen Temperaturen wird während des Erwärmens auf RT ein Farbumschlag von tiefviolett nach farblos sowie die Entstehung von  $^{11}B$ -NMR Signalen bei  $\delta = 40, 9$  und  $-3$  ppm beobachtet (*Schema 44*). Nach Aufarbeitung können farblose Feststoffe in sehr guten Ausbeuten isoliert werden, die, aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse von Kristallen aus der Reaktion  $[Eu(OTf)_3]$ -Umsetzung mit **26** als Mischung von  $[Eu(OTf)_2]$  und  $[CAACH][OTf]$  identifiziert werden konnten (*Abbildung 32*). Dieser Befund demonstriert einerseits die Reduktionskraft des Dianions **26** und weist andererseits auf die Zersetzung des Liganden hin. Das Europiumion erreicht hierbei durch Reduktion die  $f^7$ -Besetzung mit maximaler Spinpaarungsenergie.



*Schema 44* Umsetzung von **26** mit dreiwertigen Triflaten der Lanthanide am Beispiel Eu.

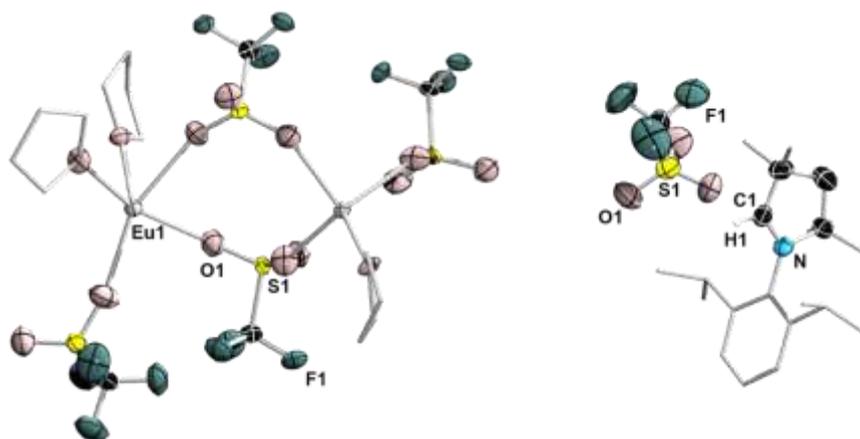
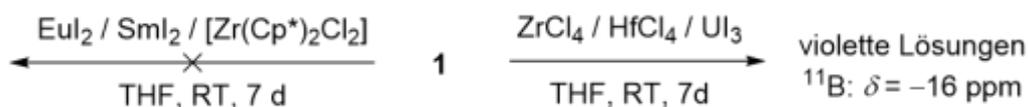


Abbildung 32 Röntgenkristallographisch ermittelte Strukturen der in *Schema 44* gezeigten Reaktionsprodukte. Links:  $[\text{Eu}_2(\text{OTf})_4(\text{thf})_3]$ , rechts:  $[\text{CAACH}][\text{OTf}]$ . Die Abbildungen dienen dem Strukturbeweis, auf Diskussion der Parameter wird verzichtet.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Reduktion von  $[\text{Sm}(\text{OTf})_3]$  sowie  $[\text{Yb}(\text{OTf})_3]$  zu den jeweils zweiwertigen Ionen mit Organo-Grignard-Verbindungen untersucht ist.<sup>[155]</sup>

Die neutrale Spezies **1** reagiert in THF oder DME bei RT auch nach zwei Wochen nicht mit den in *Schema 43*, Seite 90, erwähnten Lanthanoid-Substraten. Um zu überprüfen, ob die reduzierten Metallionen, die während der Reaktion gebildet werden für die beobachtete Reaktivität Verantwortung tragen, wird **1** unter gleichen Bedingungen mit  $\text{EuI}_2$  und  $\text{SmI}_2$  umgesetzt, wobei sich das Diborabenzol als inert erweist (*Schema 45*, links).

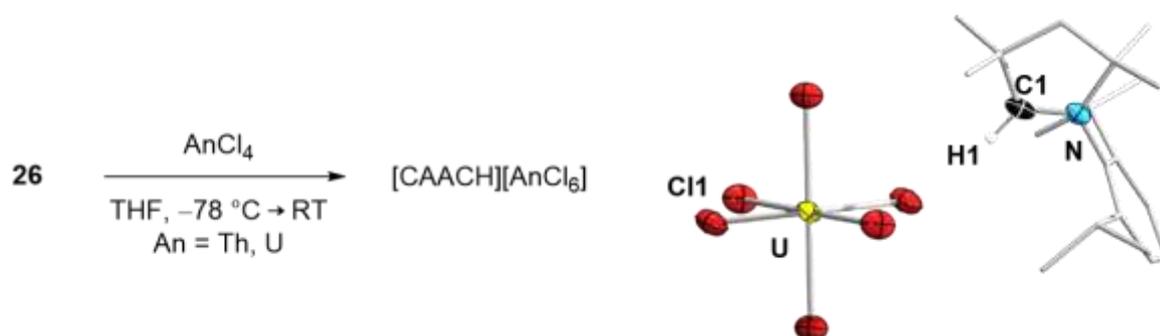


*Schema 45* Kontrollreaktionen zwischen **1** und Lanthanoid(II)-Verbindungen, Halogeniden der Titantriade sowie  $\text{UI}_3$ .

Weiterhin wurde die Reaktivität von **1** gegenüber den starken Lewis-Säuren  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$  und  $\text{UI}_3$  untersucht (*Schema 45*). Werden äquimolare Reaktionsmischungen bei RT gerührt, ist nach sieben Tagen ein Farbumschlag zu tiefviolett zu beobachten und das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt in allen Fällen ein Signal bei  $\delta = -16$  ppm. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum führte zu öligen Rückständen, die nach erneutem Lösen eine partielle Zersetzung des Produkts zeigten. Eine THF Lösung ist bei RT mehrere Wochen, bei  $-30$  °C über Monate unverändert

stabil. Bei Umsetzungen mit katalytischen Mengen der Metallverbindungen, sowie mit äquimolaren Mengen des Zirkonocens  $[\text{ZrCp}^*_2\text{Cl}_2]$  erfolgte laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Daten auch nach mehreren Wochen bei RT keine Reaktion.

In Anlehnung an die Synthese der Actinocene  $[\text{An}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$  wurde versucht, die tetravalenten Chloride von Thorium und Uran mit dem Natriumsalz **26** in einer Metathesereaktion umzusetzen (*Schema 46*). Äquimolare Reaktionen in THF bei tiefen Temperaturen führten nach Aufarbeitung zu farblosen (U) bis gelben (Th) Feststoffen, die jeweils keine Resonanzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum aufwiesen. Röntgenkristallographische Untersuchungen bestätigten in beiden Fällen die Bildung komplexer Salze mit einer reprotonierten CAAC-Einheit als Kation und einer  $[\text{AnCl}_6]$ -Einheit das Anion bildet. Diese Befunde deuten auf Redoxreaktionen hin, im Zuge derer die Zersetzung des Liganden stattfindet.



*Schema 46* Umsetzung des Dianions **26** mit den Actinoidchloriden von Thorium und Uran (links), sowie Struktur des isolierbaren Nebenprodukts im Festkörper (rechts) am Beispiel des Urans. Die Abbildung dient dem Strukturbeweis, auf Diskussion der Parameter wird verzichtet.

## 2.3 Reaktivität des Diborabenzols gegenüber *d*-Block Metallen in niedrigen Oxidationsstufen

Die Bindung zu neutralen  $\pi$ -Liganden erfolgt bei den *d*-Block Metallen auf Grundlage des  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Synergismus (Abbildung 33).

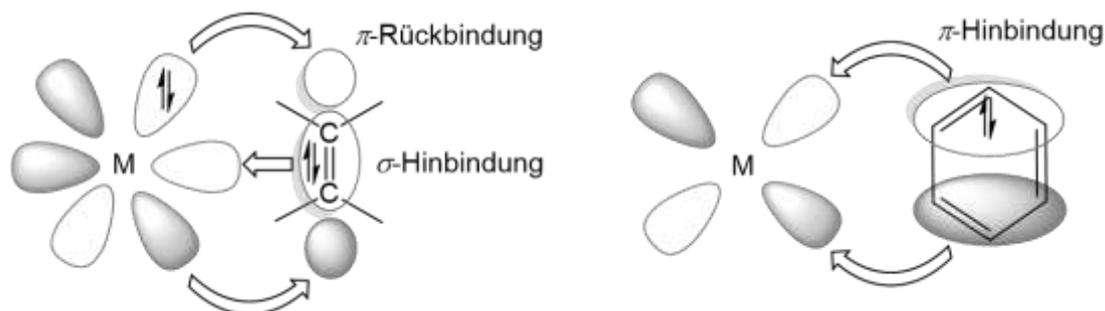
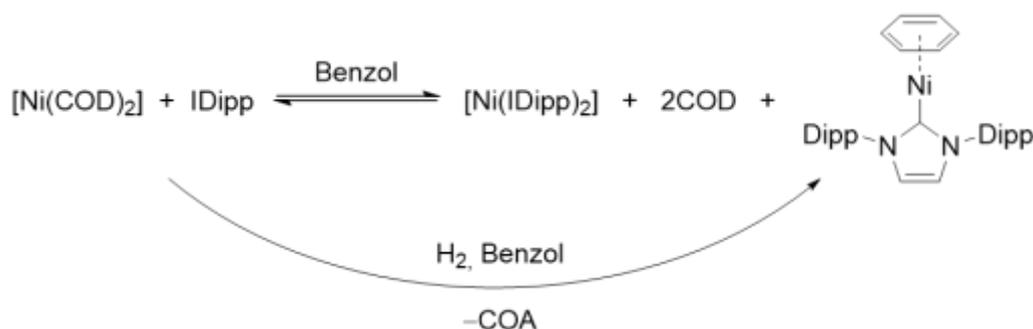


Abbildung 33 Bindungssynergismus in *d*-Block-Metall-Olefinkomplexen (links) und Beispiel einer  $\pi$ -bindenden Wechselwirkung zwischen Benzol und Metall.

Das besetzte, bindende  $\pi$ -Orbital des Olefins geht eine  $\sigma$ -symmetrische Wechselwirkung mit einem leeren *d*-Orbital am Metall ein. Indes bewirkt ein besetztes *d*-Orbital des Metalls die  $\pi$ -Rückbindung in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital des Olefins. Besonders ausgeprägter Rückbindungscharakter kann zur Aktivierung der Bindung bis hin zum Bruch führen. Die Verschiebung der relativen Orbitalenergien im Fall der neutralen Arene erschwert diesen Wechselwirkungsprozess, was in geringerer Stabilität der entsprechenden Komplexe resultiert. Die Bindung in Platin-Aren-Komplexen wird beispielsweise komplett von der  $M \rightarrow L$ -Rückbindung dominiert.<sup>[156]</sup>

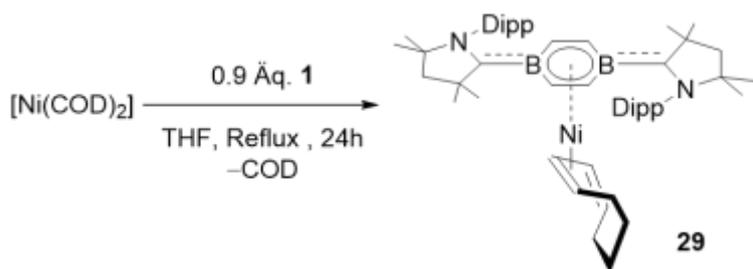
Olefin-Komplexe von  $Ni^0$  finden z. B. in Bereichen der homogenen Katalyse Anwendung. Die Substitution der Olefine gegen Arene wäre aufgrund der labileren Bindung, als auch der geringeren Toxizität im Vergleich zu beispielsweise CO erstrebenswert. Bei dem Versuch,  $Ni^0$ -Komplexe mit neutralen,  $\eta^6$ -koordinierten Arenen zu synthetisieren, konnten *Ogoshi et al.* feststellen, dass die Isolierung des Komplexes  $[Ni(\eta^6\text{-Aren})(NHC)]$  durch ein in Lösung vorherrschendes Gleichgewicht verhindert wird (Schema 47). Um dieses Problem zu umgehen, entwickelte die Gruppe einen eleganten Ausweg. Der Reaktionsmischung wird elementarer Wasserstoff zugesetzt, wodurch der COD Ligand *in situ* zum gesättigten Derivat (COA) hydriert und seiner Fähigkeit zur Koordination eines Übergangsmetalls beraubt wird.

Die dadurch erreichte Verschiebung des Gleichgewichts ermöglicht die Isolierung des Nickel-Arenkomplexes.<sup>[157]</sup>



Schema 47 Selektive Synthese von  $[\text{Ni}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{IDipp})]$  durch *Ogoshi et al.*

Wird  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  mit 0.9 Äquivalenten von Ligand **1** in THF oder Benzol für 12 h refluxiert, so ist ein Farbumschlag der Lösung von blau nach grün zu beobachten und das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei  $\delta = 8.1$  ppm (Schema 48). Die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen kann als Indiz für eine starke Metall  $\rightarrow$  Ligand- $\pi$ -Rückbindung betrachtet werden und wurde in ähnlichem Ausmaß bereits bei den Halbsandwichkomplexen der Gruppe 6 beobachtet ( $[\text{DBBCr}(\text{CO})_3]$   $^{11}\text{B}$ -NMR  $\delta = 6.8$  ppm). Nach Aufarbeitung wurde ein dunkelgrüner, sehr gut löslicher und extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 83 %iger Ausbeute erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen auch nach mehrfacher Extraktion mit Benzol stark verbreiterte Signalsätze, die auf die Gegenwart paramagnetischer Verunreinigungen hindeuten.



Schema 48 Ligandenaustauschreaktion zwischen **1** und  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ .



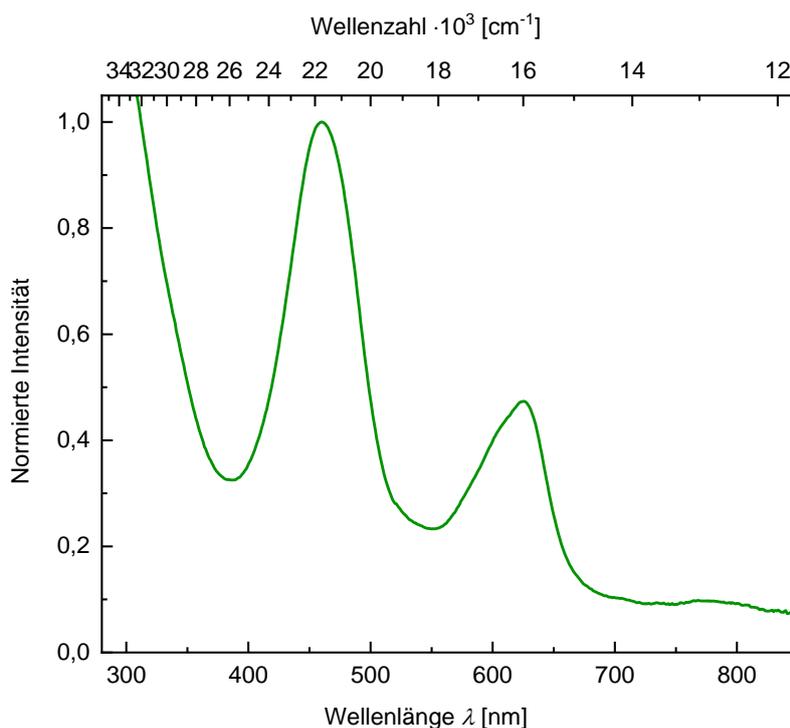
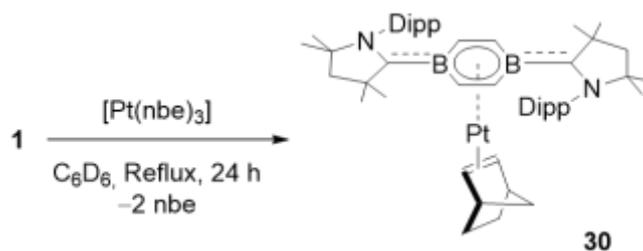


Abbildung 35 UV/Vis-Spektrum von **29** in Benzol.

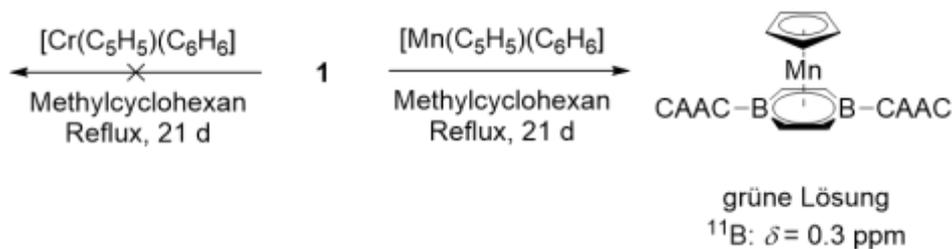
Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den bereits untersuchten Gruppe 6 Halbsandwichkomplexen der Form  $[\text{DBBM}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ :  $\lambda = 424 \text{ nm}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}$ :  $\lambda = 412 \text{ nm}$ ;  $\text{M} = \text{W}$ :  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ). Die Verschiebung der Banden zu kürzeren Wellenlängen beim Gang durch die Triade ist auf die stärkere Metall-Ligand-Wechselwirkung der schwereren Elemente und der dadurch höheren energetischen Stabilisierung des HOMO zurückzuführen.<sup>[158]</sup>

Bei der analogen Umsetzung der Platin(0)-Verbindung  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$  mit einem Äquivalent Diborabenzol **1** wird nach einstündigem Erhitzen auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Farbumschlag von blau nach dunkelgrün beobachtet (*Schema 49*). Durch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte die Freisetzung von 2 Äquivalenten nbe sowie die Bildung eines Äquivalents einer neuen Spezies detektiert werden. Deshalb wird die in *Schema 49* gezeigte Struktur postuliert, was auch durch ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 10.7 \text{ ppm}$  bestätigt wird. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist zudem der Signalsatz des koordinierten Liganden zu identifizieren. Die Ringprotonen erzeugen ein breites Singulett bei  $5.40 \text{ ppm}$  und zeigen damit im Einklang mit dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal eine deutliche Entschirmung im Vergleich zum freien Liganden.



Schema 49 Ligandenaustauschreaktion zwischen **1** und  $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ .

Aufgrund der besseren Elektronen-donierenden Eigenschaften von Diborabenzol **1** könnte es auch möglich sein, Benzolliganden aus bereits bestehender Koordination zu verdrängen. Zu diesem Zweck wurden die gemischten Sandwichkomplexe  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ) mit einem Äquivalent DBB unter Rückfluss umgesetzt (Schema 50). Für den Chromkomplex konnte unter diesen Bedingungen keine Umsetzung beobachtet werden. Im Falle des Mangans war nach 20 Tagen Reflux ein Farbumschlag der Lösung von blau nach grün zu beobachten. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist neben dem Eduktsignal bei  $\delta = 24$  ppm ein breites Signal bei  $\delta = 0.3$  ppm zu detektieren, wobei die Hochfeldverschiebung auf eine erfolgreiche Koordination ans Metall hindeutet.<sup>[158]</sup> Aufgrund identischer Löslichkeiten von Komplex und freiem Liganden gelingt eine analysenreine Isolierung nicht und jegliche Versuche zur Kristallisation blieben erfolglos.



Schema 50 Versuche zur Verdrängung von Benzolliganden durch Diborabenzol **1**.

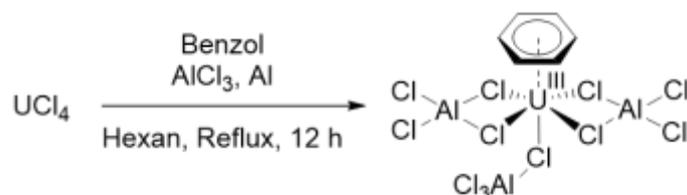


## 2.4 Reaktivität des Diborabenzols gegenüber Actinoiden in hohen Oxidationsstufen

### 2.4.1 Neutrale Liganden in der Actinoidchemie

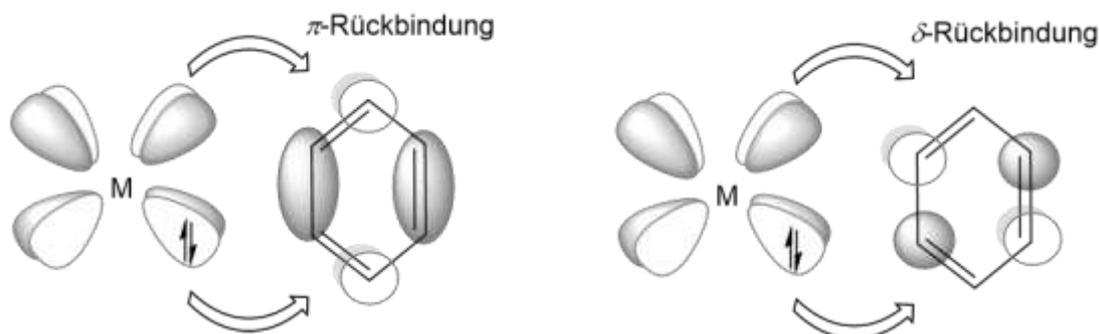
Die nicht-wässrige Chemie der Metalle des *f*-Blocks, der Lanthanoide und Actinoide, liefert Forschern seit über 60 Jahren neue fundamentale Erkenntnisse sowie Anwendungspotential in Bereichen der Katalyse oder Materialwissenschaften. Die Actinoide haben sich hierbei als leichter handhabbar erwiesen, da die *5f*- und *6d*-Orbitale eine vorteilhaftere radiale Ausdehnung zeigen, weshalb sie besser zur Hybridisierung und Ausbildung von Bindungen kovalenter Natur befähigt sind. Eine ebenso interessante wie anspruchsvolle Fragestellung ist die Übertragbarkeit etablierter Konzepte aus der Übergangsmetallchemie auf die *f*-Block-Elemente, ein Vorhaben das aufgrund der vielseitigen und häufig irreversiblen Redoxchemie dieser Elemente erschwert wird. Dennoch konnten mittlerweile beispielsweise die zentralen Elementarschritte der übergangsmetallvermittelten Katalysezyklen, oxidative Addition und reduktive Eliminierung, durch die Reaktion eines sterisch und elektronisch ungesättigten U<sup>III</sup>-Komplexes mit Azobenzol realisiert werden.<sup>[159]</sup> Eine zu den *d*-Elementen ähnliche Fülle an homoleptischen Carbonylkomplexen ist indes nicht zugänglich, da die Koordination kleiner Moleküle wie CO häufig zu Aktivierungsprozessen und Folgeaktivität führt. Dennoch ist die *end-on* Koordination sowohl unter Matrixbedingungen,<sup>[160, 161]</sup> als auch anhand einiger isolierbarer Verbindungen untersucht. *Andersen* erhielt durch Umsetzung des Uranocen-Komplexes [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>U] unter CO-Atmosphäre spektroskopische Hinweise auf die erfolgreiche Adduktbildung zum Komplex [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>UCO] im Sinne einer Gleichgewichtsreaktion.<sup>[162]</sup> Die elektronische und sterische Modifikation des Ligandenfelds erlaubte schließlich die Isolierung und strukturelle Untersuchung der Uran<sup>III</sup>-Systeme [(C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>U(CO)],<sup>[163]</sup> [(C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>U(N<sub>2</sub>)]<sup>[164]</sup> und der inversen Verbindung ([LU–CO–UL], L = Trisaryloxid<sup>[165]</sup>), sowie Th<sup>IV</sup> Derivate ([ThCp\*<sub>3</sub>(CO)][BPh<sub>4</sub>]<sup>[166]</sup>). In allen Fällen weisen die Verbindungen CO-Schwingungsbanden bei geringeren Wellenzahlen als freies CO auf, weshalb die Existenz einer obgleich schwachen  $\pi$ -Rückbindung postuliert wird. Diese Donation erfolgt meist, insbesondere beim Thoriumderivat, aus besetzten Orbitalen der Ligandenhülle.

Auch die Bildung von Komplexen mit neutralen Arenen wird durch die Neigung zur Redox-Empfindlichkeit der Elemente mit teilweise besetzter  $f$ -Schale erschwert, weshalb nur wenige Komplexe bekannt sind. Das erste berichtete Beispiel für Uran<sup>III</sup> konnte *Marconi* durch Reduktion von U<sup>IV</sup> unter *Fischer-Hafner*-Bedingungen realisieren (*Schema 51*).



*Schema 51*    Synthese eines U<sup>III</sup> Komplexes mit neutralem Arenligand durch *Marconi*.

In diesen Komplexen leisten  $\pi$ - und  $\delta$ -Rückbindungen von besetzten Metall- in leere  $\pi^*$ -Orbitale am Liganden große Beiträge, was in vielen Fällen mit einer Reduktion des Liganden einhergeht (*Abbildung 36*).



*Abbildung 36*    Orbitalschema für eine  $M(f) \rightarrow L$  Rückbindung in antibindende Ligandenorbitale am Beispiel des Benzols.

Der in *Abbildung 37* gezeigte inverse Sandwichkomplex von *Liddle* wurde durch Reduktion der Vorstufe  $[\text{ClU}(\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{NAr})_3)(\text{thf})]$  in Toluol synthetisiert und besitzt formal zwei U<sup>V</sup>-Zentren, die über ein Toluol-Tetraanion verbrückt sind. Im speziellen Fall der inversen Komplexe erstreckt sich die  $\delta$ -Rückbindung zwischen den beiden Metallzentren über den Arenliganden.

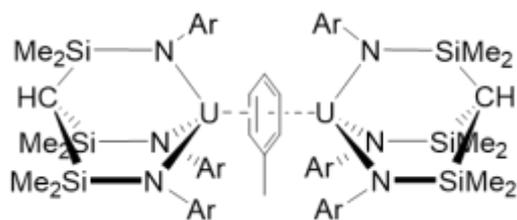


Abbildung 37 Inverser Uran-Sandwichkomplex von Liddle.

Die bekannten Uran-Verbindungen weisen jedoch häufig geringe Stabilität auf und der cyclische Ligand wird von starken  $\sigma$ -Donoren wie THF leicht verdrängt. Da Thorium<sup>IV</sup> nicht über besetzte Donororbitale verfügt, sind noch weniger Verbindungen mit neutralen Arenen bekannt. Cruz berichtet über ein Solvens-getrenntes Ionenpaar, bei der die Koordination eines Benzolfragments an ein Th<sup>IV</sup>-Zentrum erfolgt (Abbildung 38, links).<sup>[167]</sup> Gambarotta erhielt durch Reduktion einer Porphyrinidin-Thorium<sup>IV</sup>-Verbindung mit Natrium-Naphthalenid ein Th<sup>II</sup>-Synthon, welches als zwei-Elektronen Reduktionsmittel fungiert (Abbildung 38, rechts).<sup>[168]</sup>

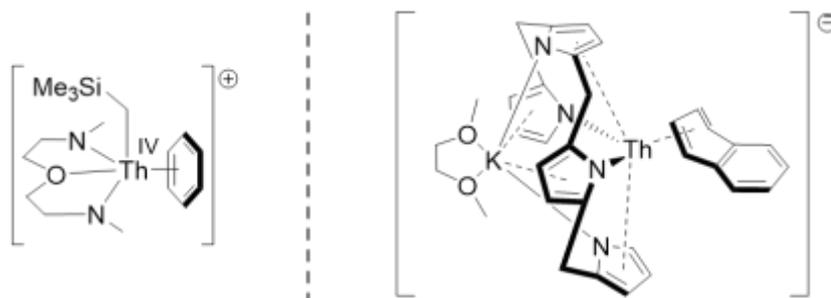
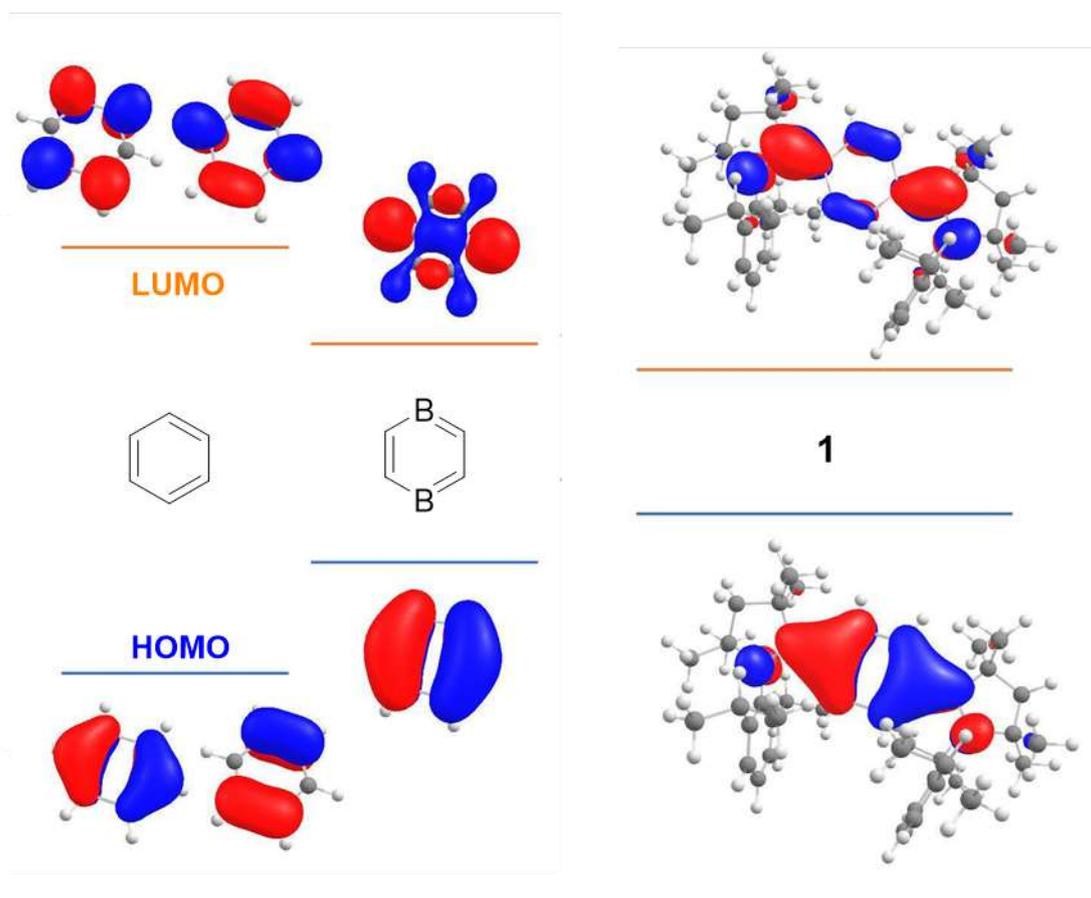


Abbildung 38 Lewis-Formeln der bekannten Thoriumverbindungen, mit Koordination eines neutralen Arens.

## 2.4.2 Vergleich der elektronischen Struktur neutraler Arene

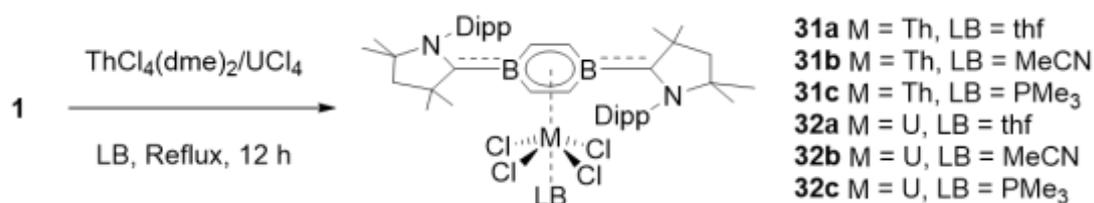
DFT-Berechnungen von *Dr. Péter Hrobárik* auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP Niveau bestätigen den vorteilhaften Einfluss der Inkorporation von Bor-Einheiten in aromatische Systeme in Hinblick auf ihre Koordinationseigenschaften. Beim Gang vom organischen Benzol, über das hypothetische, freie 1,4-Diborabenzol, hin zum Bis-CAAC-stabilisierten Diborabenzol **1** erfolgt eine simultane energetische Destabilisierung des HOMO sowie eine Stabilisierung des LUMO. In der hier gezeigten Reihe sollte **1** folglich über die stärksten  $\pi$ -Donor- und die besten  $\pi/\delta$ -Akzeptoreigenschaften verfügen (*Abbildung 39*).



*Abbildung 39* Relative energetische Lage der Grenzorbitale von Benzol (links), dem hypothetischen 1,4-Diborabenzol (Mitte) sowie DBB **1** (rechts) auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP Niveau.

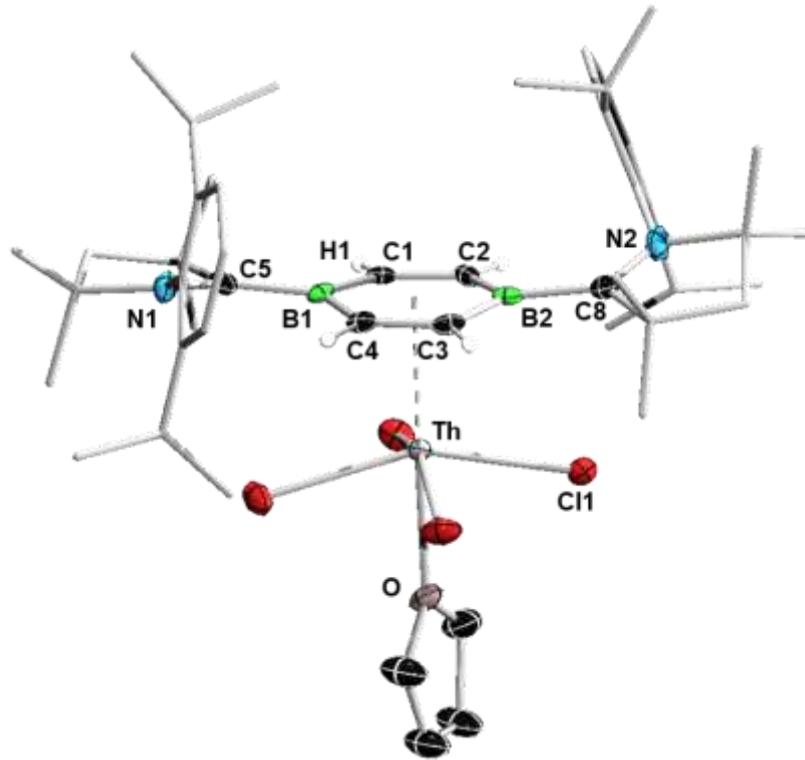
2.4.3 Synthese und Charakterisierung der THF-Derivate **31a** und **32a**

Um die theoretischen Überlegungen im Hinblick auf die Actinoidmetalle experimentell zu verifizieren, wird Diborabenzol **1** mit den elektronenarmen Halogeniden  $\text{ThCl}_4$  und  $\text{UCl}_4$  zur Reaktion gebracht. Nach 12 h refluxieren in THF wird ein Farbumschlag von tiefblau nach rot beobachtet. Nach Aufarbeitung können rote Feststoffe in guten Ausbeuten isoliert werden (**31a**: 56 %; **32a**: 71 %; *Schema 52*). Für die Thoriumverbindung **31a** ist im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 27.5$  ppm zu detektieren, für **32a** eine Resonanz bei  $\delta = -60$  ppm. Die chemische Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals sowie die breiten Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **32a** sind hierbei auf den Paramagnetismus des  $\text{U}^{\text{IV}}$  Ions bei Raumtemperatur zurückzuführen.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Thoriumkomplexes zeigen den im Vergleich zum Startmaterial leicht verschobenen Signalsatz für den Diborabenzolliganden, mit mehreren Multipletts in einem Bereich von  $\delta = 7.30$  bis  $7.77$  ppm für die Di(*iso*)propylringe (Dipp) der CAAC-Liganden, sowie einem breiten Singulett bei  $\delta = 7.18$  ppm für die Ringprotonen des DBB. Die Signale der *iso*Propylgruppen, sowie des aliphatischen Rückgrats des CAAC sind bei  $\delta = 2.98$  und  $2.16$  ppm zu detektieren. Das Spektrum zeigt außerdem die charakteristischen Signale äquimolarer Mengen THF (bezogen auf die Ringprotonen von **1**) bei  $\delta = 4.33$  und  $1.83$  ppm. Die Auswertung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten lässt ebenfalls auf eine Zusammensetzung  $\{\text{DBB}[\text{Th}]\text{-thf}\}$  schließen, wobei das Signal der Ring-Kohlenstoffatome bei  $\delta = 150.6$  ppm im Vergleich zum freien Liganden (**1**:  $\delta = 150.6$  ppm) nicht verschoben ist. Die Tatsache, dass das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal des Diborabenzols im Zuge der Koordination an das Metall eine Verschiebung zu höheren Frequenzen erfährt, liefert einen ersten Hinweis auf fehlende  $\pi$ -Rückbindungsanteile vom Metall. Die Bindung von **1** an die Metalle der Chromtriade in der Oxidationsstufe 0 führt zur Entschirmung der jeweiligen Kerne, sodass der komplexierte Ligand im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum Signale in einem Bereich von 6 bis 7 ppm erzeugt. Außerdem werden sowohl die Ringprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR, als auch die Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei deutlich geringeren Frequenzen detektiert.<sup>[158]</sup> Dieser Trend kann im Falle der Komplexierung an Thorium nicht beobachtet werden.



*Schema 52* Synthese der Actinid-Diborabenzol-Halbsandwichkomplexe **31** und **32**.

Durch Kristallisation aus gesättigten DCM-Lösungen bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  können tiefrote, nadelförmige Kristalle von **31a** und **32a** erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildungen 40 und 41, Tabelle 4). Die Festkörperstrukturen bestätigen das angenommene Strukturmotiv von Halbsandwichkomplexen. Die Metallzentren bilden jeweils die Mitte eines verzerrten Oktaeders, an dessen gedachter Spitze das Diborabenzol lokalisiert ist, während die THF-Einheit in *trans*-Position angeordnet ist. Die An–C<sub>DDB</sub>- sowie die An–B-Bindungen zeigen im Bereich der Standardabweichungen annähernd gleiche Länge. Somit ist das Metallzentrum konzentrisch in Bezug auf das B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Grundgerüst ausgerichtet. Die CAAC-Liganden nehmen eine annähernd coplanare Position zum aromatischen Ring ein, mit Torsionswinkeln in einem Bereich von  $15^{\circ}$  bis  $18^{\circ}$ . Die Dipp-Reste sind *trans* zueinander angeordnet, was im Gegensatz zu den bereits untersuchten Gruppe 6 Halbsandwichkomplexen steht.



*Abbildung 40* Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **31a**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die dargestellten Wasserstoffatome konnten mittels der entsprechenden Restelektronendichte lokalisiert werden, die restlichen Wasserstoffatome sowie Ellipsoide des CAAC sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.517(6), B1–C5 1.584(4), B2–C8 1.699(9), C1–C2 1.401(6), C3–C4 1.408(9), C5–N1 1.335(3), C8–N2 1.170(8), Th–C1 2.940(8), Th–C2 2.951(8), Th–C3 2.931(6), Th–C4 2.944(6), Th–B1 3.045(9), Th–B2 3.062(8), Winkel $\sum_{B1}$  360.

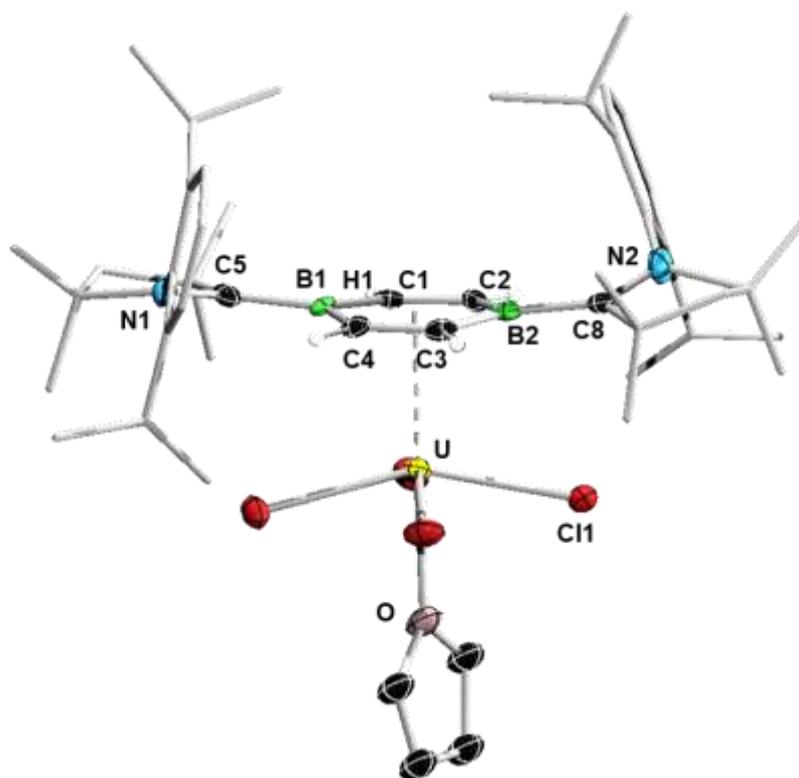


Abbildung 41 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **32a**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die dargestellten Wasserstoffatome konnten mittels der entsprechenden Restelektronendichte lokalisiert werden, die restlichen Wasserstoffatome sowie Ellipsoide des CAAC sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: B1–C1 1.509(6), B1–C5 1.592(6), B2–C8 1.587(6), C1–C2 1.402(6), C3–C4 1.403(6), C5–N1 1.314(6), C8–N2 1.320(5), U–C1 2.947(5), U–C2 2.936(5), U–C3 2.940(4), U–C4 2.930(4), U–B1 3.041(5), U–B2 3.054(5), Winkel  $\Sigma_{B1}$  360.

Die Koordination an das Metallzentrum geht mit einer Verlängerung der exocyclischen B1–C5-Bindung zum CAAC-Liganden einher, was auf die Schwächung der  $\pi$ -Rückbindung schließen lässt (Tabelle 4). Der sich dadurch ergebende Elektronenmangel am Carbenkohlenstoff wird durch den +M-Effekt des flankierenden Stickstoffs ausgeglichen, was sich in der geringfügigen Verkürzung der C5–N1-, beziehungsweise der C8–N2-Bindung niederschlägt. Weiterhin ist die endocyclische B1–C1-Bindung im Vergleich zum freien Liganden leicht verkürzt, während die C=C-Bindungen des aromatischen Systems verlängert sind.

Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit einer Depopulation des HOMO, beziehungsweise HOMO–1 von **1** (*Abbildung 26*, Seite 79), da diese Orbitale stark bindenden Charakter bezüglich der B–Carben-Bindung, beziehungsweise der C=C-Doppelbindungen aufweisen.

*Tabelle 4* Übersicht relevanter Strukturparameter der THF-Komplexe und entsprechende Daten von Diborabenzol **1** zum Vergleich.

	<b>31a</b>	<b>32a</b>	<b>1</b>
B1-C5 <sub>CAAC</sub> [Å]	1.584(4)	1.592(6)	1.563(3)
C5 <sub>CAAC</sub> -N1 [Å]	1.335(3)	1.315(3)	1.318(4)
B1-C1 [Å]	1.517(6)	1.509(6)	1.540(3)
C1-C2 [Å]	1.401(6)	1.402(6)	1.378(3)

#### 2.4.4 Komplexe weiterer Lewis-Basen

Um zu überprüfen, ob anstelle von THF auch schwächere  $\sigma$ -Donoren die Bildung der Halbsandwichkomplexe ermöglichen, wurden analoge Reaktionen mit MeCN und PMe<sub>3</sub> als Lewis-Base durchgeführt (*Schema 52*). Auch in diesen Fällen ist nach einigen Stunden ein Farbumschlag von blau nach rot zu beobachten, wobei Reaktionskontrollen mittels <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie nach 12 h vollständigen Umsatz zeigen. Die MeCN-Produkte **31b** und **32b** werden als rote Feststoffe (**31b**: 47 %; **32b**: 81 %) erhalten und weisen zu den THF-Derivaten **31a** und **32a** ähnliche spektroskopische Eigenschaften auf. Auch von den MeCN-Komplexen konnten durch Kristallisation aus gesättigten DCM-Lösungen bei –30 °C geeignete Einkristalle für strukturelle Untersuchungen im Festkörper gewonnen werden (*Abbildung 42*).

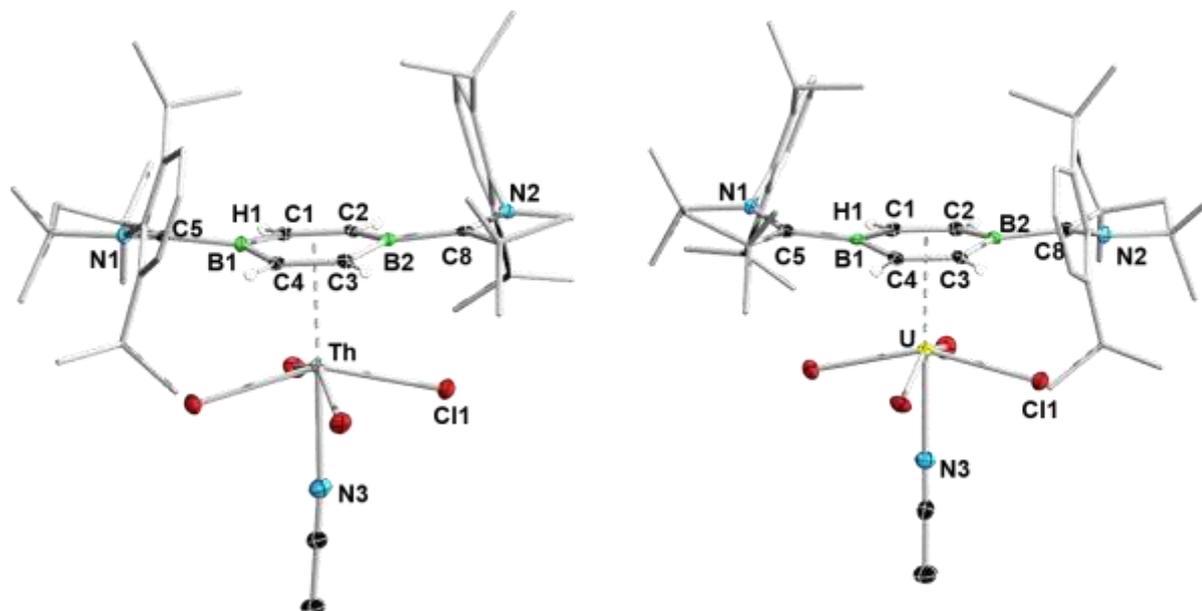


Abbildung 42 Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **31b** (links) und **32b** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die dargestellten Wasserstoffatome konnten mittels der entsprechenden Restelektronendichte lokalisiert werden, die restlichen Wasserstoffatome sowie Ellipsoide des CAAC sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **31b**: B1–C1 1.518(4), B1–C5 1.597(5), B2–C8 1.591(4), C1–C2 1.402(4), C3–C4 1.402(4), C5–N1 1.315(3), C8–N2 1.316(4), Th–C1 2.891(2), Th–C2 2.880(3), Th–C3 2.915(3), Th–C4 2.945(3), Th–B1 3.054(3), Th–B2 3.018(4), Winkel $\sum_{B1}$  359.9; **32b**: B1–C1 1.522(9), B1–C5 1.589(4), B2–C8 1.589(4), C1–C2 1.396(4), C3–C4 1.395(4), C5–N1 1.317(3), C8–N2 1.317(3), U–C1 2.831(3), U–C2 2.840(2), U–C3 2.877(2), U–C4 2.854(3), U–B1 2.961(3), U–B2 2.997(2), Winkel $\sum_{B1}$  360.

Die Komplexe erweisen sich als weitgehend isostrukturell zu den vorher im Detail beschriebenen THF-Komplexen **31a** und **32a**. Während die M–B1- und M–B2-Abstände im Rahmen der Standardabweichung identisch sind, sind die M–C3- und M–C4-Bindung um etwa 3 pm länger als die M–C1- und M–C2-Bindungen, womit eine geringfügige Abweichung von einer idealen  $\eta^6$ -Koordination beobachtet wird. Diese exzentrische Positionierung wurde ebenfalls bei den Komplexen der Chromtriade [DBBM(CO)<sub>3</sub>] beschrieben.

Die Umsetzungen mit  $\text{PMe}_3$  zeigen zunächst auch den erwarteten Verlauf. So können in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren Signale bei  $\delta = 27.7$  ppm (**31c**) und  $\delta = -63.0$  ppm (**32c**, *Schema 52*) detektiert werden. Zudem zeigen die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren neben freiem  $\text{PMe}_3$  Signale bei  $\delta = -30$  ppm (**31c**), bzw.  $\delta = -62$  ppm (**32c**). Dies deutet auf die Bildung entsprechender Halbsandwichkomplexe, welche sich jedoch als labil erweisen und sich sowohl unter Vakuum, als auch in koordinierenden Lösungsmitteln zersetzen. Die Ausbeuten der Uranspezies **32c** sind derart gering, dass eine vollständige Charakterisierung nicht gelingt. Allerdings war es für Thorium möglich, aus der Reaktionslösung einige Kristalle von **31c** zu isolieren. Komplex **31c** ist erst das dritte strukturell untersuchte Beispiel eines Thorium-Monophosphan-Komplexes, neben  $[(\text{BH}_4)_4\text{Th}(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ).<sup>[169]</sup> Die Instabilität der Verbindungen kann mit der allgemeinen Präferenz der Actinoide zur Bindung härterer Liganden begründet werden. In Einklang hiermit können die MeCN- (**31b**, **32b**) sowie die  $\text{PMe}_3$ -Komplexe (**31c**, **32c**) durch Lösen in THF quantitativ in die stabileren Derivate **31a** und **32a** überführt werden. Die Tatsache, dass der Ligandenaustausch die Koordination des Diborabenzols nicht beeinflusst, ist ein weiteres Indiz für dessen ungewöhnlich starke  $\pi$ -Bindung. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die vorgestellten Umsetzungen ebenfalls in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder in DCM unter Zugabe jeweils eines Äquivalents Lewis-Base durchgeführt werden können, obgleich die Ausbeuten der Reaktionen in diesem Fall deutlich geringer ausfallen.

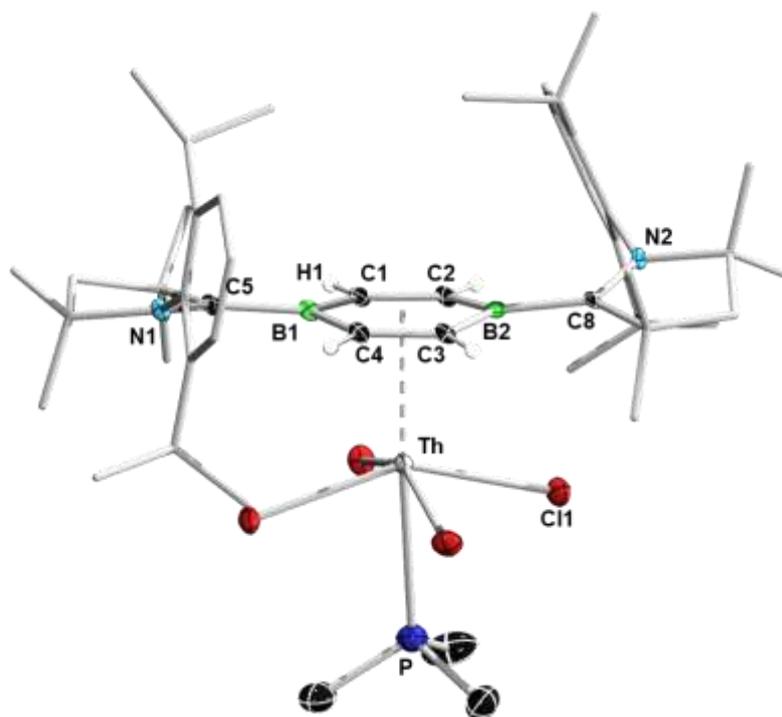
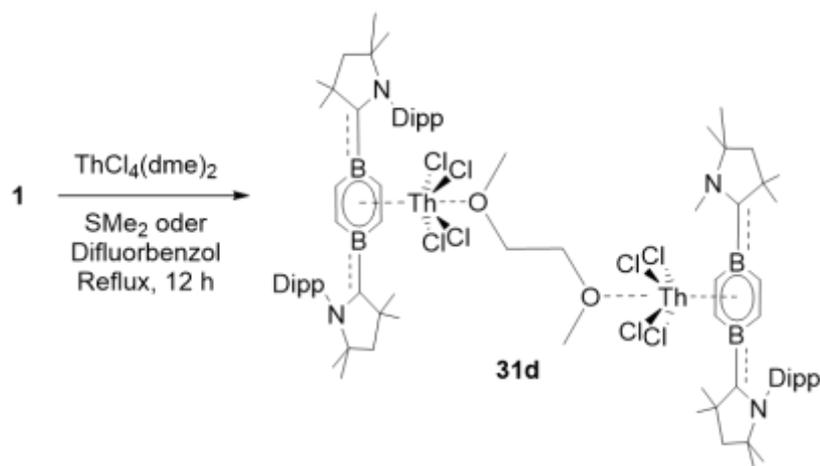


Abbildung 43 Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **31c**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die dargestellten Wasserstoffatome konnten anhand der entsprechenden Restelektronendichte lokalisiert werden, die übrigen Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der CAAC-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.523(7), B1–C5 1.587(8), B2–C8 1.591(6), C1–C2 1.397(6), C3–C4 1.399(6), C5–N1 1.318(4), C8–N2 1.321(6), Th–C1 2.953(5), Th–C2 2.890(4), Th–C3 2.894(3), Th–C4 2.932(4), Th–B1 3.018(6), Th–B2 3.020(5), Winkel  $\Sigma_{B1}$  359.9.

Bei der Reaktion des DME-Addukts von  $\text{ThCl}_4$  mit einem Äquivalent DBB wird sowohl bei Verwendung von Dimethylsulfid, als weiche Lewis-Base, als auch Difluorbenzol als nicht-kordinierendes Lösungsmittel, ein identischer Reaktionsverlauf beobachtet. Nach zwölfstündigem Refluxieren wird eine rote Suspension erhalten. Nach Filtration und Fällung mit Hexan kann ein roter Feststoff in 15 % Ausbeute isoliert werden (**31d**, *Schema 53*).



Schema 53 Synthese von Komplex  $[\kappa\text{-dme}-(\text{DBBThCl}_4)_2]$  (**31d**).

Die Struktur der Verbindung im Festkörper wurde mittels röntgenkristallographischer Untersuchungen bestätigt (Abbildung 44).

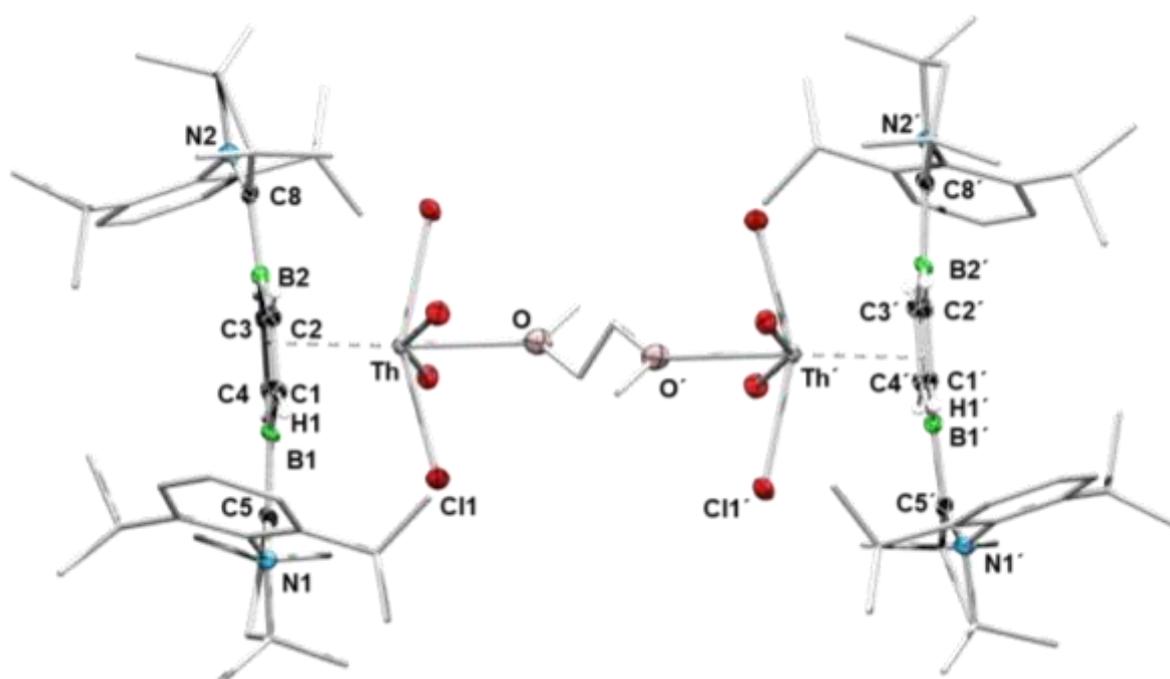
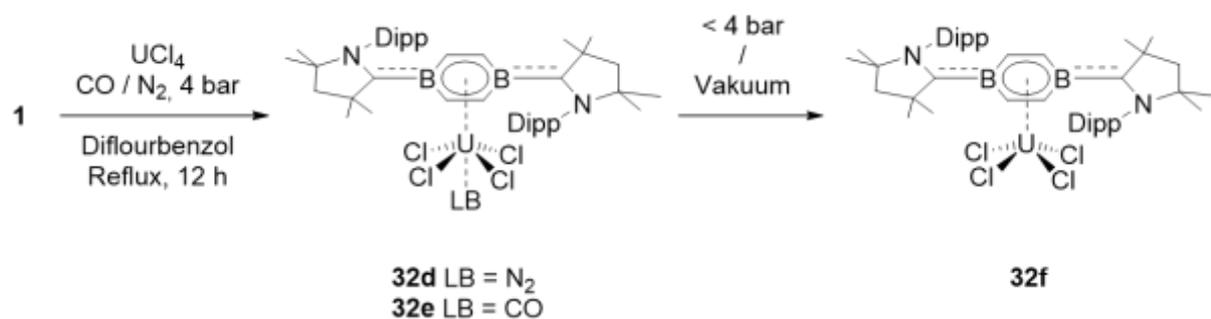


Abbildung 44 Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **31d**. Die dargestellten Wasserstoffatome konnten anhand der entsprechenden Restelektronendichte lokalisiert werden, die übrigen Wasserstoffatome sowie Ellipsoide der CAAC Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Aufgrund der geringen Qualität der Daten wird auf die Diskussion der Bindungsparameter verzichtet.

## Ergebnisse und Diskussion

Werden Suspensionen aus dem adduktfreien  $\text{UCl}_4$  und einem Äquivalent **1** in Difluorbenzol oder  $\text{SMe}_2$  refluxiert, findet auch nach 24 h keine Reaktion statt. Wird die gleiche Reaktion unter 4 bar  $\text{N}_2$ , beziehungsweise  $\text{CO}$  durchgeführt, kann nach 12 h refluxieren ein Farbumschlag zu rot beobachtet werden, begleitet von  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen im erwarteten Bereich ( $\text{N}_2$ :  $\delta = -67$  ppm,  $\text{CO}$ :  $\delta = -67$  ppm). Nach Trocknen im Hochvakuum konnten rote Feststoffe in guten Ausbeuten von 66 % isoliert werden. Aufgrund des Reaktionsverlaufs wird die Bildung der Halbsandwichkomplexe mit  $\text{N}_2$  (**32d**), beziehungsweise  $\text{CO}$  (**32e**) als *trans*-ständiger Base postuliert (Schema 54).



Schema 54 Vermuteter Reaktionsverlauf zwischen  $\text{UCl}_4$  und **1** unter Atmosphäre von  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{CO}$

Ein Vergleich der IR-Spektren von **32a** (Abbildung 45, schwarz) und **32e** (Abbildung 45, pink) im Festkörper lieferte annähernd identische Ergebnisse. Das Spektrum des mutmaßlichen CO-Derivats zeigt keine neue Schwingungsbande starker Intensität, allerdings eine kleine Bande bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 45, mit Pfeil markiert). Die Uran-Carbonyl-Spezies  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{UCO}]$  von Andersen zeigt in Lösung eine IR-Schwingungsbande bei  $1976\text{ cm}^{-1}$ , der Komplex  $[(\text{C}_5\text{HMe}_4)_3\text{UCO}]$  mit dem elektronenreicheren Tetramethyl-Cp Liganden liegt in Lösung bei  $1900\text{ cm}^{-1}$ .

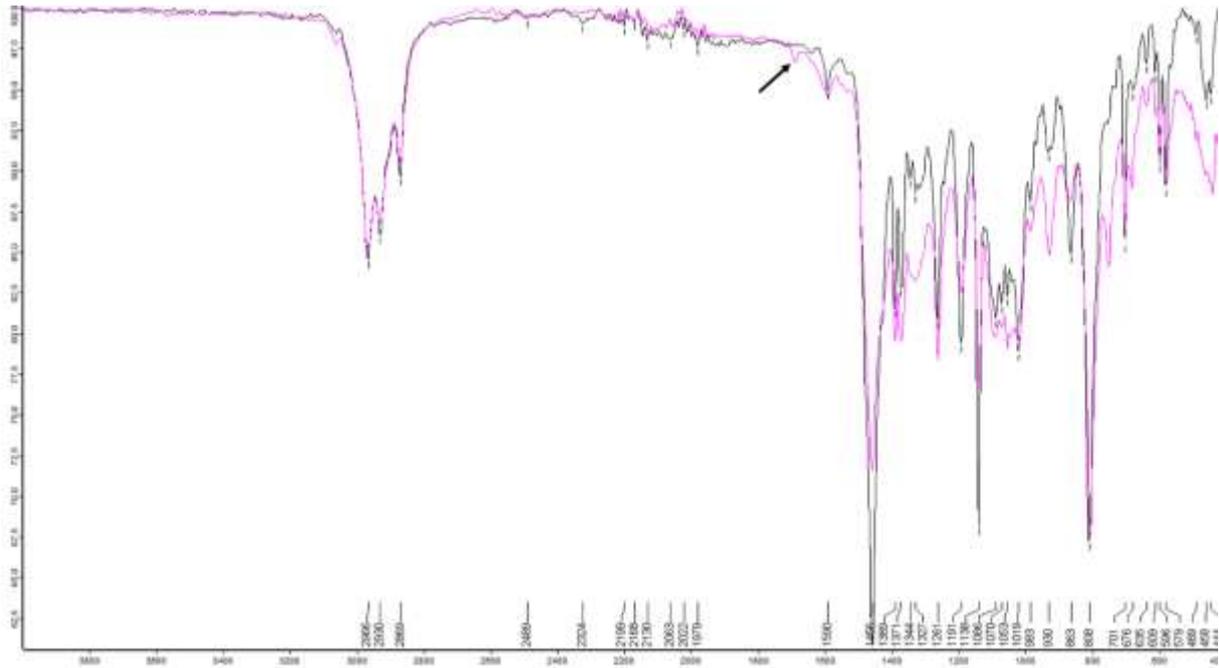


Abbildung 45 IR-Spektren von **32a** (schwarz) und des isolierten roten Feststoffes von **32e** nach Trocknen im Hochvakuum (pink).

In Anbetracht der bereits gesammelten Erkenntnisse ist es denkbar, dass der kooperierende Elektronen-schiebende Einfluss des Diborabenzols die Elektronendichte des Uranatoms so stark erhöht, dass eine ungewöhnlich starke  $\pi$ -Rückbindung in das  $\pi^*$ -Orbital des Carbonylfragments möglich wird, womit die starke Verschiebung zu hohen Wellenzahlen zu erklären wäre. Es ist weiterhin denkbar, dass das N<sub>2</sub>- (**32d**) beziehungsweise CO-Addukt (**32e**) lediglich intermediär gebildet werden, und diese sich relativ rasch unter Vakuum zum Addukt-freien Komplex **32f** zersetzen (*Schema 54*). Ein struktureller Nachweis konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erreicht werden.

## 2.4.5 Strukturelle Einordnung

Die relevanten Parameter der dargestellten Diborabenzol-Actinoid-Komplexe sind in *Tabelle 5* zusammengefasst.

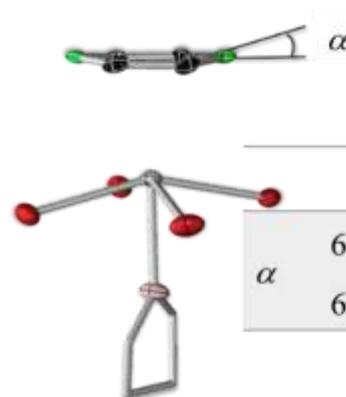
*Tabelle 5* Vergleichende Übersicht relevanter Bindungsparameter der isolierten DBB-Actinoid-Komplexe sowie entsprechende Parameter von Verbindung **1**.

[Å]	<b>31a</b>	<b>31b</b>	<b>31c</b>	<b>32a</b>	<b>32b</b>	<b>1</b>
B1-C5 <sub>CAAC</sub>	1.584(4)	1.590(4)	1.587(8)	1.592(6)	1.590(6)	1.563(3)
C5 <sub>CAAC</sub> -N1	1.335(3)	1.270(8)	1.320(5)	1.315(3)	1.317(3)	1.318(4)
B1-C1	1.517(6)	1.518(4)	1.523(7)	1.509(6)	1.522(9)	1.540(3)
C1-C2	1.401(6)	1.403(4)	1.399(7)	1.402(6)	1.400(6)	1.378(3)
M-cent	2.586	2.556	2.557	2.585	2.490	
M-B <sub>av</sub>	3.049(3)	3.036(4)	3.019(8)	3.048(5)	2.979(3)	
M-C <sub>av</sub>	2.938(5)	2.908(3)	2.918(8)	2.938(5)	2.851(3)	

Es sei an dieser Stelle insbesondere auf die Metall–Centroid-Abstände hingewiesen, die dem beschriebenen Trend folgen, nach dem sich die Stärke der Bindung zum Heteroaromaten indirekt proportional zur Koordinationsstärke der *trans*-ständigen Base verhält. Abstände vergleichbarer Größenordnungen finden sich in der Literatur in Komplexen mit anionischen Liganden, wie beispielsweise in [UCp<sub>4</sub>] (2.55 Å). Die Sandwichkomplexe [M(COT)<sub>2</sub>] zeigen indes Metall–Centroid-Abstände von 2.004 Å (M = Th), bzw. 1.924 Å (M = U). Bekannte Komplexe zwischen Thorium und neutralen Arenen (*Abbildung 38*, Seite 101) weisen Abstände von 2.706–2.950 Å auf. Der Urankomplex [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)U(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] zeigt einen Abstand von 2.92 Å. Somit weist Komplex **31b** den kürzesten Abstand vor, die bislang zwischen einem Thoriumatom und einem neutralen Aren gemessen wurde.

Die genaue Analyse der strukturellen Parameter zeigt auch, dass das aromatische System durch die Koordination an das Metallzentrum eine geringfügige Deformation erfährt, wobei die Boratome von den Actinoidzentren weg aus der B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Ebene hervortreten, was zur Schwächung der B–Carben  $\pi$ -Rückbindung und im Zuge dessen zur Erhöhung der Elektronendichte in der zentralen B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit führt.

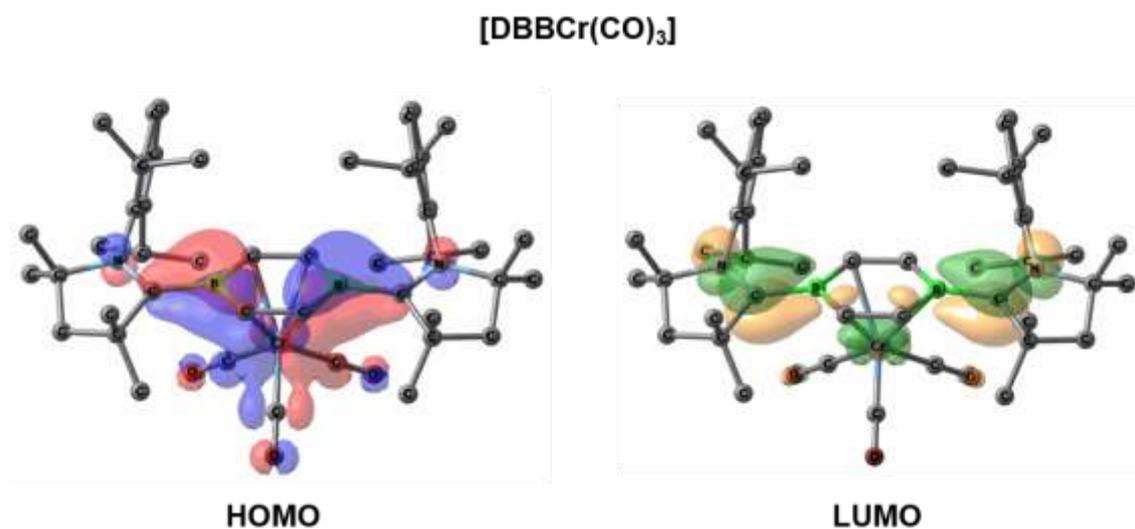
*Tabelle 6* Deformation des Diborabenzols als Resultat der Koordination an die Metallzentren mit zugehörigen Winkeln  $\alpha$  [°]. Abbildung am Beispiel von **31a**.



	<b>31a</b>	<b>31b</b>	<b>31c</b>	<b>32a</b>	<b>32b</b>
$\alpha$	6.206(2)	7.607(1)	5.118(2)	6.114(1)	8.098(2)
	6.604(2)	8.791(1)	6.290(2)	6.343(1)	8.388(1)

Der Neigungswinkel  $\alpha$  zeigt den größten Wert für die Acetonitril-Derivate **31b** und **32b**, die gleichzeitig einen im Vergleich zu den THF-Komplexen verkürzten Metall–Centroid Abstand aufweisen (*Tabelle 6*). Beide Effekte könnten auf das schwächere  $\sigma$ -Donorvermögen der konkurrierenden, *trans*-ständigen Lewis-Base MeCN zurückzuführen sein, die zu einer stärker ausgeprägten DBB→Metall-Wechselwirkung sowie Ringdeformation führt. Die erhaltenen Werte für den  $\text{PMe}_3$  Komplex **31c** folgen diesem Trend allerdings nicht.

Bei den Halbsandwichkomplexen der Chromtriade verhält sich diese Deformation indes genau gegenläufig (*Abbildung 46*). Die exocyclische B1–C5-Bindung tritt über eine Rückbindung mit dem Metall in Wechselwirkung, was in einer Neigung des Fragments zum Metall hin resultiert ( $[\text{DBBCrCO}_3]$ :  $\alpha = 7.6^\circ$ ).<sup>[158]</sup>



*Abbildung 46* Grenzorbitale von Komplex  $[\text{DBBCr}(\text{CO})_3]$  auf meta-GGA M06-L Niveau. Angepasster Nachdruck aus J. Böhnke, H. Braunschweig, J. O. C. Jiménez-Halla, I. Krummenacher, T. E. Stennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 848-853, Copyright (2019) American Chemical Society.

Somit deutet der Vergleich der strukturellen und experimentellen Daten der verschiedenen Diborabenzol-Halbsandwichkomplexe darauf hin, dass im Falle der Actinoide die Ligand–Metall-Bindung ausschließlich von einer  $\pi$ -Hinbindung des Liganden in leere  $f$ -Orbitale passender Symmetrie herrührt, während in Komplexen der Gruppe 6 Metalle in der Oxidationsstufe 0 ein Synergismus aus Hin- und Rückbindung vorliegt (Abbildung 47).

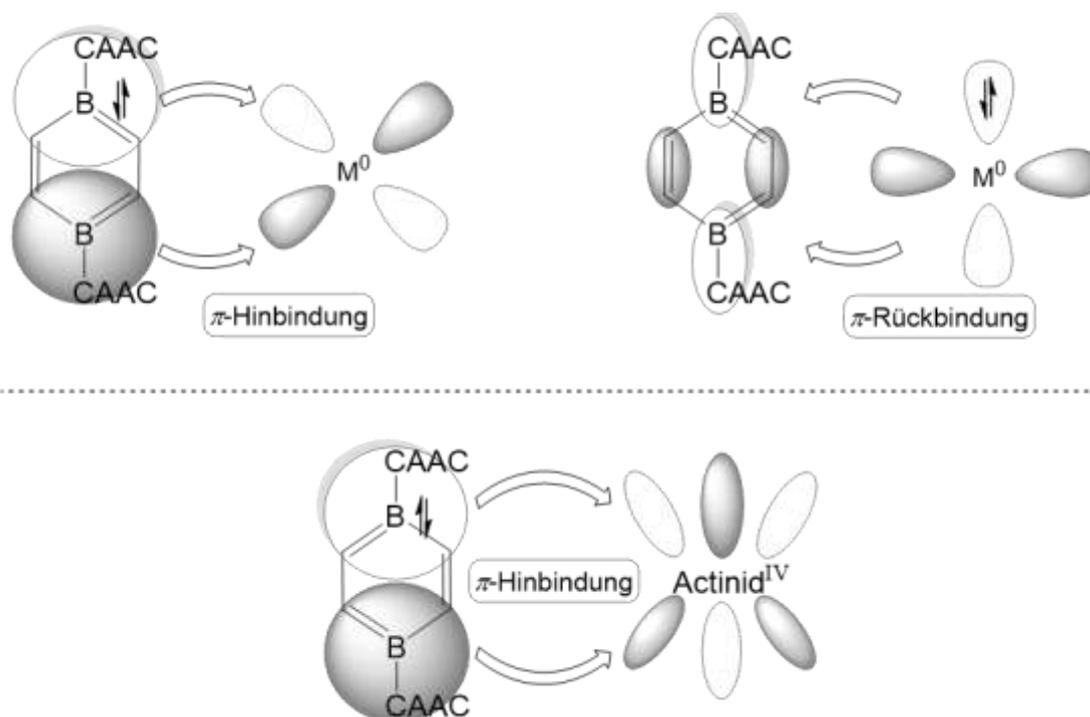


Abbildung 47 Orbitalschema der  $L \rightarrow M(f)$ -Hinbindung in leere  $f$ -Orbitale am Actinoidzentrum am Beispiel des  $f_{xz2}$  Orbitals.

## 2.4.6 Physikochemische Untersuchungen

Alle isolierten DBB-Halbsandwichkomplexen der Actinoide zeigen sowohl im Festkörper, als auch in Lösung eine intensiv rote Färbung. Die Absorptionsspektren der THF-Derivate **31a** und **32a** weisen dementsprechend Maxima im komplementären Bereich bei  $\lambda = 493$  (**31a**), bzw.  $\lambda = 488$  nm (**32a**) auf, die vermutlich den  $\pi - \pi^*$ -Übergängen des Liganden zugeordnet werden können (Abbildung 48). Damit sind die Maxima im Vergleich zum freien Liganden **1** ( $\lambda = 633$  nm) signifikant blauverschoben. Wie bereits bei der Diskussion des Nickel-Komplexes **29** ( $\lambda = 460$  und  $625$  nm) steht dieser Befund in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zu Gruppe 6 Halbsandwichkomplexen ( $\text{DBBCr}(\text{CO})_3$ ;  $\lambda = 424$  nm).

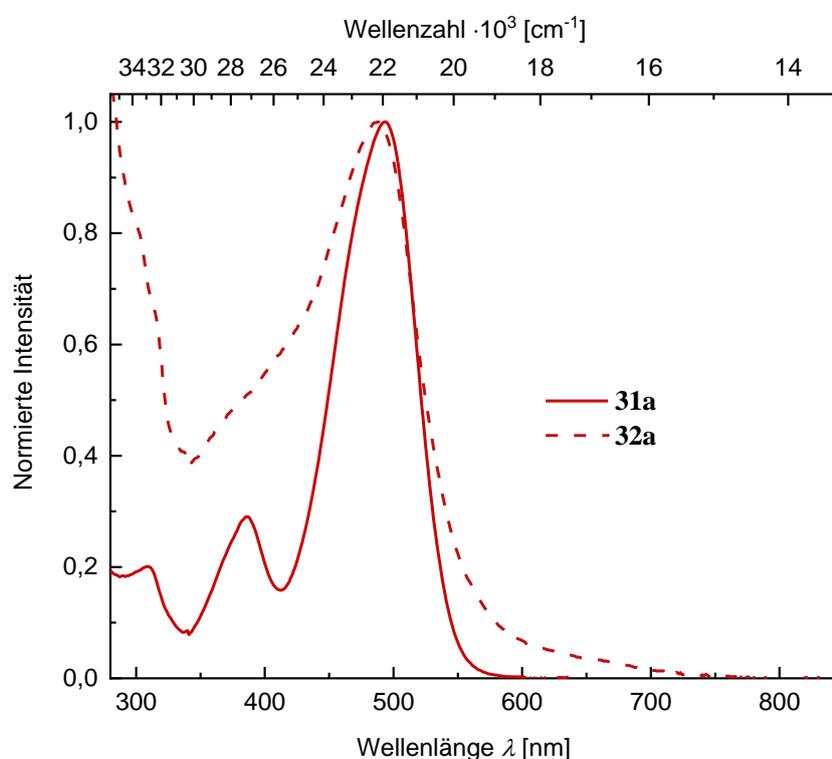
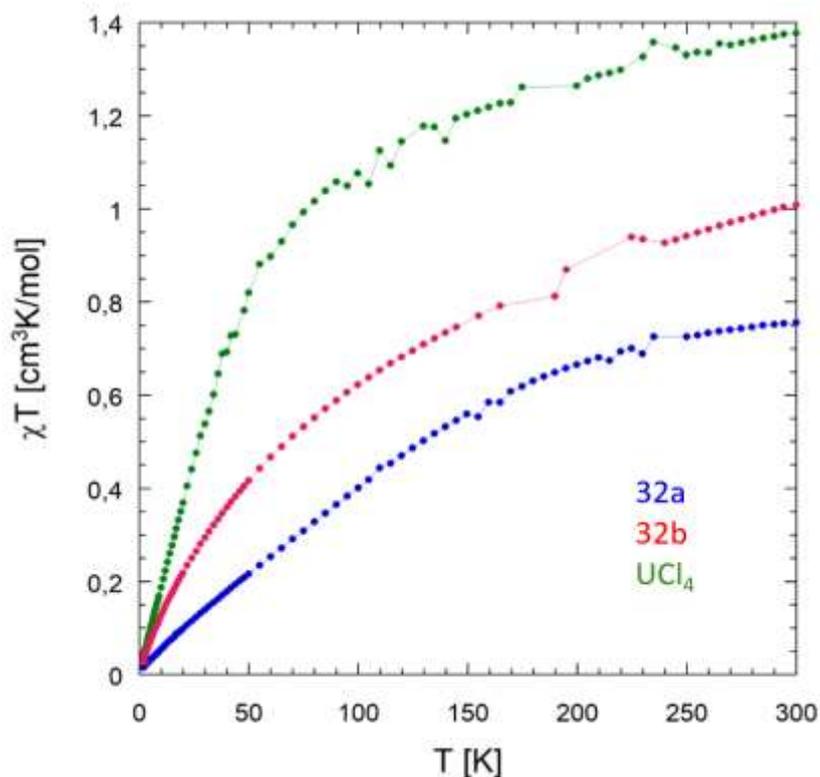


Abbildung 48 Überlagerung der UV/Vis-Spektren von **31a** und **32a** in Benzol.

Die beobachteten Absorptionsenergien lassen somit vermuten, dass die energetische Separierung der Grenzorbitale der  $f$ -Block Metallkomplexe **31a** und **32a** denen der Gruppe 6 Komplexe relativ ähnlich ist. Dies ist insofern ungewöhnlich, da im Falle der Komplexe der Chromtriade von einer starken  $\pi$ -Rückbindung auszugehen ist, während diese Wechselwirkung im Falle der Actinoide in der Oxidationsstufe +IV als vernachlässigbar betrachtet werden kann.

Aufgrund des Diamagnetismus kann die Oxidationsstufe der Thoriumionen in allen Spezies eindeutig als +IV identifiziert werden. Die Oxidationsstufe der Uranverbindung wurde zunächst für **32a** in DCM-Lösung anhand der Evans-NMR-Methode untersucht. Das hierbei bestimmte effektive magnetische Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2.61 \mu_{\text{B}}$  entspricht somit zwei ungepaarten Elektronen, einer Elektronen-Konfiguration  $5f^2d^0$  und der Oxidationsstufe +IV. Um das paramagnetische Verhalten sowie die Stärke der Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand genauer zu untersuchen, wurden in Kooperation mit Prof. M. Murugesu, University of Ottawa, magnetische Suszeptibilitätsmessungen an polykristallinen Proben von  $\text{UCl}_4$ , **32a** und **32b** mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers durchgeführt. *Abbildung 49* zeigt die magnetische Suszeptibilität  $\chi_T$  in Abhängigkeit der Temperatur und *Abbildung 50* gibt die daraus errechneten Werte des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  bei einer Feldstärke  $H = 1000 \text{ Oe}$  als Funktion der Temperatur wieder. Letztere Darstellung liefert einen Wert für die molekulare Magnetisierung und hat sich in der Literatur als praktikabler Vergleichswert etabliert.



*Abbildung 49* Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi_T$  bei einer Feldstärke  $H = 1000 \text{ Oe}$  der Urankomplexe **32a** und **32b** sowie  $\text{UCl}_4$ .

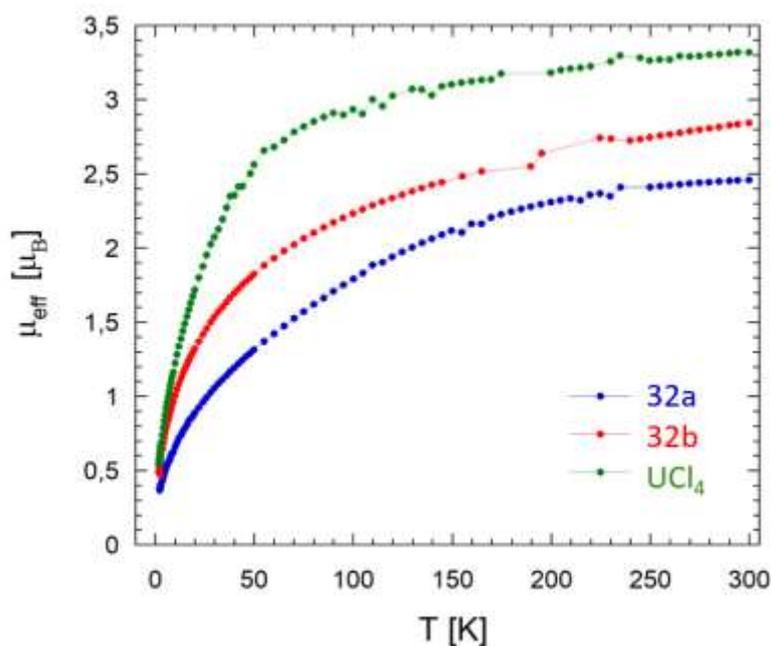


Abbildung 50 Temperaturabhängige SQUID-Magnetisierungsdaten bei einer Feldstärke von  $H = 1000$  Oe der Urankomplexe **32a** und **32b**, sowie  $\text{UCl}_4$  als Funktion des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  [K].

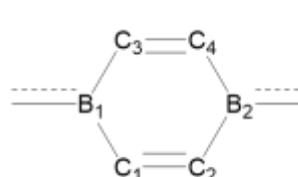
Der Kurvenverlauf für alle drei Proben zeigt sich hierbei konsistent mit einem  $\text{Uran}^{\text{IV}}$  System mit  $5f^2d^0$  Besetzung und dem zugehörigen  $^3\text{H}_4$  Term. Der deutliche Abfall des magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  bei Temperaturen unter 100 K verdeutlicht die Besetzung des Singulett-Grundzustands bei Abwesenheit thermischer Energie ( $T = 1.8$  K;  $\text{UCl}_4$   $0.527 \mu_{\text{B}}$ ; **32a**  $0.371 \mu_{\text{B}}$ ; **32b**  $0.488 \mu_{\text{B}}$ ). Mit steigender Temperatur führt die thermische Population des Zustands  $^3\text{H}_4$ -Zustand zur Erhöhung des magnetischen Moments, wobei für  $\text{UCl}_4$  der höchste, für **32a** der niedrigste Wert für die Magnetisierung erhalten wurde ( $T = 300$  K;  $\text{UCl}_4$   $3.252 \mu_{\text{B}}$ ; **32a**  $2.685 \mu_{\text{B}}$ ; **32b**  $2.840 \mu_{\text{B}}$ ). Dieser Sachverhalt ist auf die starke, kovalente Wechselwirkung zwischen Metallionen und Liganden zurückzuführen, welche den  $5f$ -Charakter des besetzten Orbitals und damit den Beitrag des  $5f$ -Orbitaldrehmoments vermindert. Dieser Effekt ist ebenfalls durch die etwas höhere Magnetisierung von **32b** im Vergleich zur stärker gebundenen THF-Einheit in **32a** ersichtlich. Zusammengefasst zeichnen alle gesammelten experimentellen Daten ein identisches Bild für die Koordinationsverbindungen eines neutralen Heteroaromaten von sowohl  $\text{Th}^{\text{IV}}$  als auch  $\text{U}^{\text{IV}}$ . Während bisher untersuchte Actinoid-Aren-Komplexe durch das klassische Zusammenspiel von  $\sigma/\pi$ -Hin-  $\pi/\delta$ -Rückbindung beschrieben werden, scheint in diesem Fall einzig die  $\pi$ -Donor-Wechselwirkung zwischen elektronenreichem Diborabenzol und Metall ausschlaggebend. Versuche, die Uranzentren der

Komplexe **32a** und **32b** nass-chemisch in die magnetisch interessanteren Oxidationsstufen +III oder +V zu überführen, blieben im Rahmen dieser Arbeit erfolglos.

#### 2.4.7 *In silico* Studien

Um die Bindungssituation in den Verbindungen im Detail zu verstehen, wurden in Kooperation mit Dr. Péter Hrobárik umfassende DFT-Rechnungen zu den synthetisierten Komplexen **31a** und **32a** sowie deren hypothetischen Benzol-Analoga und einigen bekannten, strukturell charakterisierten Actinoid-Aren-Komplexen angefertigt. Für die Metallionen wurden die Elektronenkonfigurationen  $5f^0d^0$ ,  $5f^2d^0$ ,  $5f^3d^0$  für Th<sup>IV</sup>, U<sup>IV</sup>, bzw. U<sup>III</sup> berücksichtigt. Durch Anwendung der *QTAIM* Methode wurden die Integrale der Elektronendichte zwischen zwei betrachteten Atomen berechnet. Die Ergebnisse, die sogenannten Delokalisierungs-Indices (DIs), können als Maß der Kovalenz in einer Bindungen betrachtet werden, wobei ein DI = 0 eine rein ionische Wechselwirkung anzeigt und ein DI = 1 eine Einfachbindung rein kovalenter.<sup>[170]</sup> Die quantenchemischen strukturellen sowie spektroskopischen Daten zeigen hierbei hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Komplexbildung an die Metallzentren führt zu einer Verringerung der Ladungsdichte im Ring und damit zu einer geringeren Elektronendichte an den C=C-Bindungen, wobei beide Effekte mit einer starken Ligand→Metall  $\pi$ -Hinbindung vereinbar sind (*Tabelle 7*).

*Tabelle 7* Ergebnisse der *QTAIM* Analyse zur elektronischen Auswirkung der Komplexbildung von **1** an das Metall. Die Strukturoptimierung wurde auf PBE0 D3(BJ)/def2-TZVP/ECP Niveau vorgenommen.



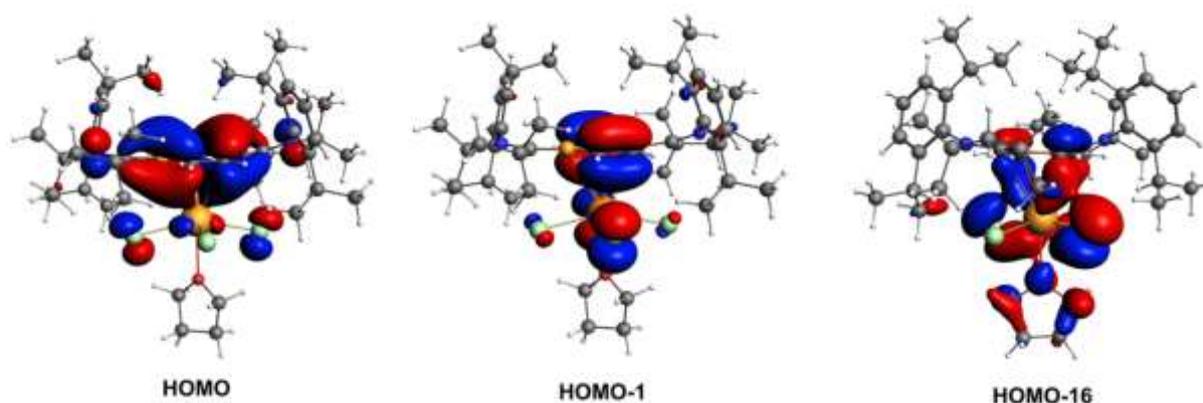
DI	<b>1</b>	<b>31a</b>	<b>32a</b>
Ladungsdichte (Ring)	-0.576	-0.289	-0.260
$e^-$ -Dichte C <sub>1</sub> = C <sub>2</sub>	1.603	1.493	1.482

Zum Vergleich der Stärke der carbo- und heterocyclischen Liganden wurden die Wechselwirkungs-, beziehungsweise Komplexierungsenergien der Verbindungen **31a**,  $[(C_6H_6)ThCl_4(thf)]$ ,  $[(C_5H_5)ThCl_4(thf)]$ ,  $[DBBCr(CO)_3]$  und  $[(C_6H_6)Cr(CO)_3]$  anhand der Energiedifferenzen zwischen den Komplexen und der Summe der Fragmente in gegebener Geometrie berechnet (*Tabelle 8*). Folglich bildet der DBB Ligand stärkere Wechselwirkungen zu den Metallzentren aus, als das neutrale Benzol, eine vergleichbare Bindung zwischen Thorium und Cp Ligand ist hingegen stärker.

*Tabelle 8* Ergebnisse der Bindungsdissoziationsanalysen auf 2c-ZORA-SR/PBE0/def2-TZVP Niveau.

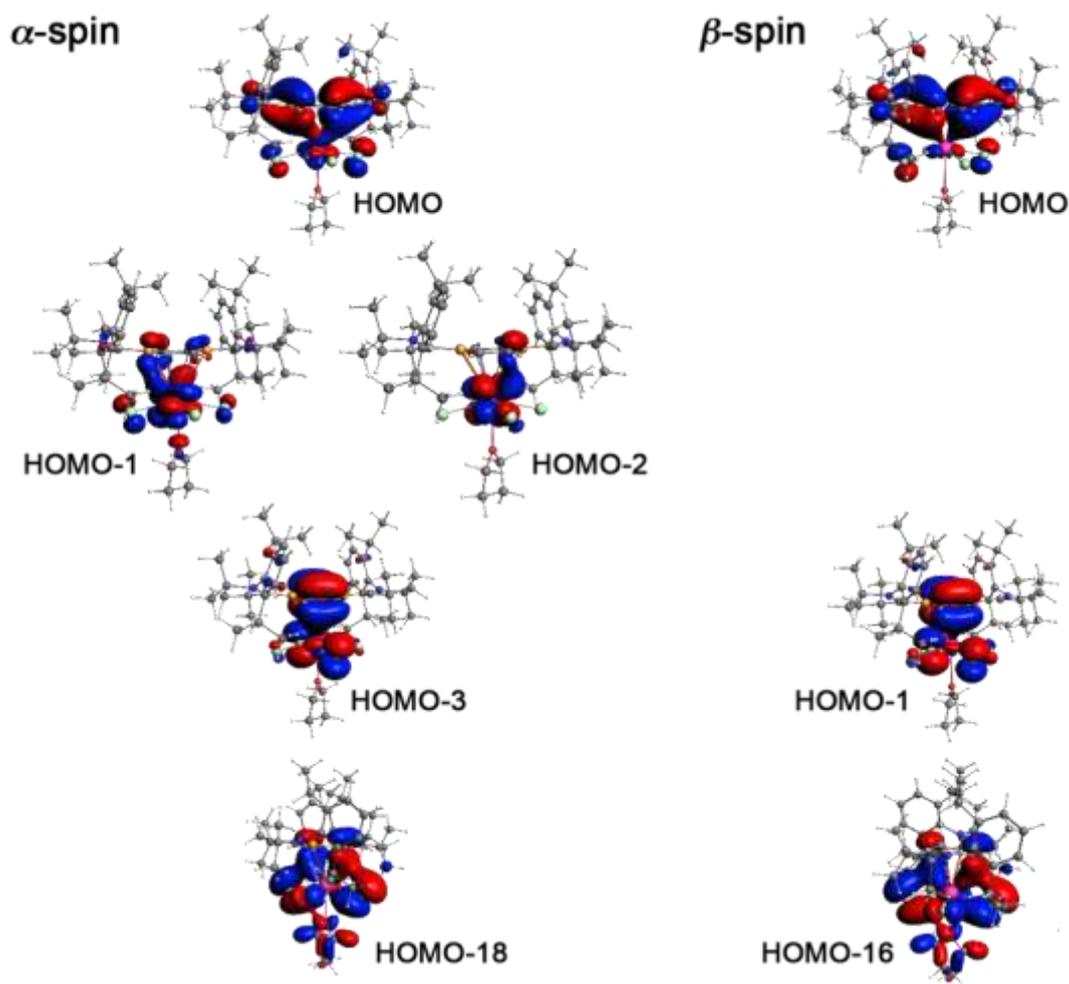
Komplex	BDE [kcal/mol]	Komplex	BDE [kcal/mol]
$[(Cp)ThCl_4(thf)]$	-100.1		
$[(C_6H_6)ThCl_4(thf)]$	-22.6	$[(C_6H_6)Cr(CO)_3]$	-67.4
$[(DBB)ThCl_4(thf)]$	-66.2	$[(DBB)Cr(CO)_3]$	-98.2

Die postulierte Bindungssituation wird durch die Analyse der ermittelten Molekülorbitale gestützt. Das für den Thoriumkomplex **31a** erhaltene HOMO hat demnach eine ähnliche Gestalt wie das entsprechende Ligandenorbital und veranschaulicht die  $L \rightarrow M$   $\pi$ -Bindung des gesamten Ringsystems (*Abbildung 51*). Die Elektronendichte der energetisch niedriger liegenden HOMO-1 und HOMO-16 repräsentiert eine  $\pi$ -bindende Wechselwirkung, die aus den C=C-Doppelbindungen des Rings hervorgeht. Alle drei Orbitale zeigen mit 4 % Th(*d*), 3 % Th(*f*), bzw. 11% Th(*d*) nur geringe Metallbeteiligung.



*Abbildung 51* Zur Bindungsdiskussion relevante Molekülorbitale von **31a** auf PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP/ECP Niveau.

Für den Urankomplex **32a** ergibt sich ein ähnliches Bild. Relevante Molekülorbitale mit  $\alpha$ -Spin sind das HOMO (12 % U(*f*), 2 % U(*d*)), HOMO-3 (9 % U(*f*)) und HOMO-18 (11 % U(*d*)) und mit  $\beta$ -Spin HOMO (3 % U(*d*)), HOMO-1 (3 % U(*f*)) und HOMO-16 (11 % U(*d*)). Die zwei am Metall verbleibenden Elektronen werden mit einem Spin =  $\alpha$  im HOMO-1 (80 % U(*f*), 6 % C<sub>DDB</sub>), sowie HOMO-3 (92 % U(*f*), 4 % C<sub>DDB</sub>) lokalisiert, womit eine Rückbindung vom Metall zum Liganden als vernachlässigbar betrachtet werden kann (*Abbildung 52*).



*Abbildung 52* Relevante Molekülorbitale von **32a** mit  $\alpha$ -Spin (links) und  $\beta$ -Spin (rechts) auf PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP/ECP Niveau.

Weiterhin wurden die direkten Actinoid–Kohlenstoff- sowie Actinoid–Bor-Bindungen quantifiziert und mit literaturbekannten Beispielen verglichen (*Tabelle 9*). Aus den Werten der Delokalisierungsindizes wird ersichtlich, dass in den Diborabenzolkomplexen ein deutlich höheres Maß an Kovalenz vorliegt als in literaturbekannten Komplexen der Form  $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{AnX}_3]$  ( $\text{X} = \text{BH}_4, \text{AlCl}_4$ ), wobei annähernd gleiche Werte der Cyclopentadienyl-Derivate  $[\text{Cp}_4\text{An}]$  erreicht werden. Die Actinoid–Bor-Wechselwirkung scheint hingegen nur einen marginalen Anteil an der Bindung zwischen dem Metall und dem Heteroaromaten zu haben.

*Tabelle 9* Vergleich der Delokalisierungs-Indices (DIs) der Actinid-Element-Bindungen.

DI	31a	32a	$[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{AnX}_3]$	$\text{Cp}_4\text{An}$
An–C-Bindung	0.174	0.200	0.083 An = Th	0.190 An = Th
			0.094 An = U	0.219 An = U
An–B-Bindung	0.050	0.055	-	-

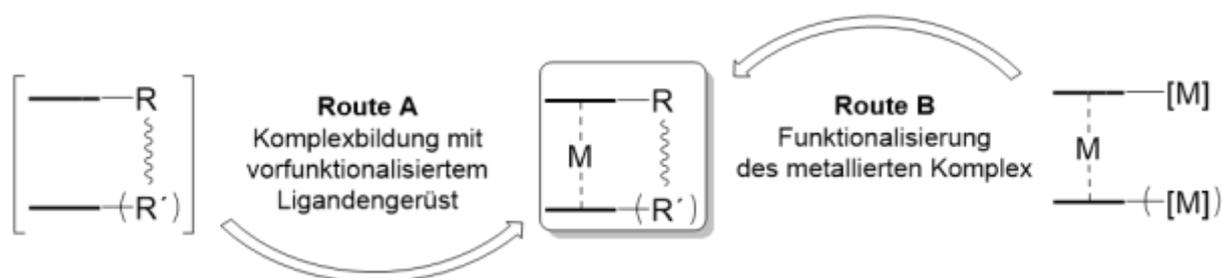
Die Inkorporation zweier B–CAAC-Funktionalitäten in ein Benzolfragment führt zu signifikanten Veränderungen in der elektronischen Struktur des Ringsystems. Infolgedessen ist es möglich, Halbsandwichkomplexe von Metallen zu realisieren, die auf analogem Weg mit Kohlenstoff-basierten Liganden nicht zugänglich sind. Im Falle der Actinoide konnte durch die Koordination eines neutralen  $\pi$ -Donor-Liganden ein für diese Metalle bisher ungekannter Bindungsmodus realisiert werden.

Die Übertragung dieser Reaktivität auf Metalle der Lanthanoide unterschiedlicher Oxidationsstufen war nicht möglich. Diese Tatsache ist möglicherweise auf die Expansion der  $5d/4f$ -Hybridorbitale und die damit verbundene geringere Eignung zur Ausbildung der für die Stabilität der Komplexe essentiellen Ligand→Metall-Bindung zurückzuführen. Dass die Komplexierung des neutralen Diborabenzols selektiv an tetravalenten Actinoiden, allerdings nicht bei den untersuchten  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ - bzw. verschiedensten  $\text{Ln}^{\text{II}}$  und  $\text{Ln}^{\text{III}}$  Spezies auftritt, macht den Liganden zu einem weiteren Beispiel  $f$ -Element-selektiver Liganden und eröffnet die theoretische Eignung für ligandenspezifische Trennverfahren, eine gängige Praxis in der Aufarbeitung und Entsorgung nuklearer Brennstoffe.<sup>[171, 172]</sup>

## IV Zusammenfassung

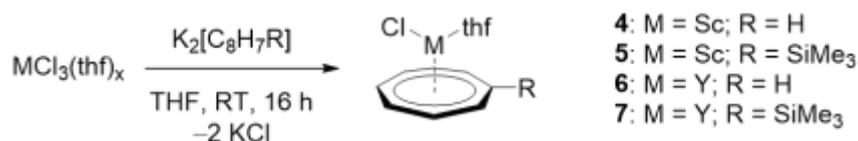
### 1 Heteroleptische Metalloarene der Gruppe 3

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Nebengruppen-Metallkomplexen, die mindestens einen  $\pi$ -koordinierten Liganden tragen. Im ersten Abschnitt werden heteroleptische Systeme der Form  $[M(\eta^5-C_5R_5)(\eta^8-C_8R_8)]$  behandelt, zu deren Synthese die gängige Methodik der Salzeliminierung herangezogen wurde. Reduktionsstabile funktionelle Gruppen können bereits vor der Komplexbildung in die Ligandensysteme integriert werden (Route A, *Abbildung 53*). Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung von Sandwichkomplexen bietet die Metallierung und anschließende Umsetzung mit geeigneten Elektrophilen (Route B, *Abbildung 53*).

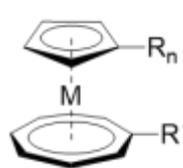


*Abbildung 53* Übersicht der zwei prinzipiellen Möglichkeiten zur Synthese von Sandwichkomplexen mit substituierten Ringliganden.

Gemäß Route A (*Abbildung 53*) wurden zunächst literaturbekannte, unterschiedlich substituierte, fünf- und achtgliedrige Ligandensysteme synthetisiert. Die Cp-Verbindungen wurden durch Deprotonierung in ihre Li-, Na- oder Mg-Derivate überführt. Äquimolare Umsetzungen mit den Metallhalogeniden führten zu unselektiven Metathesereaktionen, die die Isolierung definierter Produkte in nur geringen Ausbeuten ermöglichten. Die COT-Derivate wurden mit elementarem Kalium in die Dianionen überführt und mit den Metallhalogeniden zu den COT-Halbsandwichkomplexen **4**, **5**, **6** und **7** umgesetzt (*Abbildung 54*). Die Verbindungen konnten vollständig charakterisiert und ihre Strukturen im Festkörper verglichen werden.


 Abbildung 54 Synthese der COT-Halbsandwichkomplexe **4–7**.

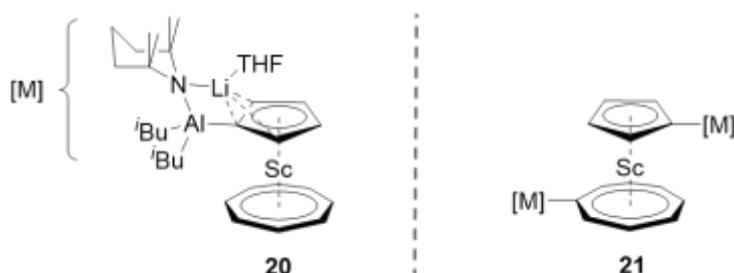
Durch anschließende Umsetzungen der Halbsandwichkomplexe **4**, **5** und **6** mit entsprechenden Cp-Derivaten waren die heteroleptischen Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{R}_8)]$  (**12–18**) zugänglich, die einen, zwei, oder drei Substituenten am Cp-Liganden tragen, sowie der 1,1'-substituierte Komplex **19** (Abbildung 55).



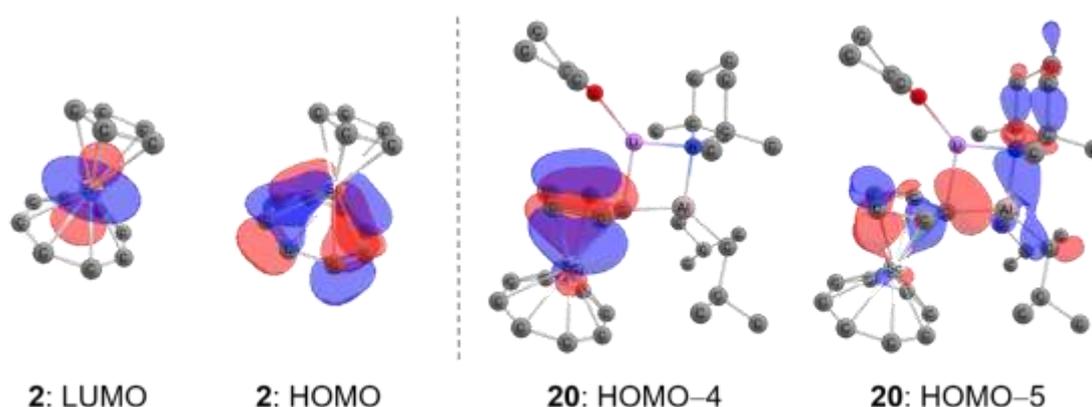
<b>12</b>	M = Sc	R = SiMe <sub>3</sub>	n = 1	R' = H
<b>13</b>	M = Sc	R = SiMe <sub>3</sub>	n = 2	R' = H
<b>14</b>	M = Sc	R = tBu	n = 3	R' = H
<b>15</b>	M = Y	R = SiMe <sub>3</sub>	n = 1	R' = H
<b>16</b>	M = Y	R = SiMe <sub>3</sub>	n = 2	R' = H
<b>17</b>	M = Y	R = tBu	n = 3	R' = H
<b>18</b>	M = Sc	R = H	n = 1	R' = SiMe <sub>3</sub>
<b>19</b>	M = Sc	R = SiMe <sub>3</sub>	n = 1	R' = SiMe <sub>3</sub>

Abbildung 55 Strukturformeln der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, heteroleptischen Sandwichkomplexe.

Für Route B (Abbildung 53) wurde in Kooperation mit *Dr. Antonio Martínez-Martínez* der Arbeitsgruppe *Mulvey* eine *trans-metal-trapping* Strategie zur Metallierung der Scandium-Komplexe erarbeitet, die die selektive Deprotonierung am Cp-Ring (**20**), beziehungsweise in 1,1'-Position (**21**) erlaubt (Abbildung 56).


 Abbildung 56 Strukturformeln der metallierten Komplexe **20** und **21**.

Der Versuch diese Strategie auf den dargestellten Yttriumkomplex **15** zu übertragen, führte zur unkontrollierbaren Mehrfach-Metallierung. Die Erhöhung des sterischen Anspruchs der Cp-Liganden durch Einsatz der Komplexe **16** und **17** führte nicht zu einer Selektivitätssteigerung. Die Scandium-Aluminat-Komplexe **20** und **21** wurden in einer detaillierten Studie auf ihre Reaktivität hin untersucht, wobei eine extreme Stabilität der Al-C<sub>sp2</sub>-Bindung beobachtet wurde. Die selektive Adressierung gelang nur unter äußerst harschen Reaktionsbedingungen, die gleichzeitig zur Zersetzung der eingesetzten Startmaterialien führten. Als Ursache hierfür ist prinzipiell sowohl das Substitutionsmuster des Sandwichkomplexes, als auch die Aluminatspezies selbst denkbar. Daher wurde das zu **20** analoge Ferrocen-System nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert und unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen untersucht. Die erhaltenen Daten zeichnen ein zu den Scandium-Komplexen äquivalentes Bild, weshalb das Substitutionsmuster des Sandwichkomplexes als reaktivitätsbestimmend ausgeschlossen werden kann. Die experimentellen Befunde wurden mittels quantenchemischer Rechnungen von *Dr. Felipe Fantuzzi* zur elektronischen Struktur der Stammverbindung **2**, sowie den metallierten Spezies **20** und **21** rationalisiert. In allen Fällen zeigt das LUMO die Gestalt des *d*<sub>22</sub>-Orbitals, während die HOMOs auf dem Metall-COT-Fragment liegen (*Abbildung 57*, links).

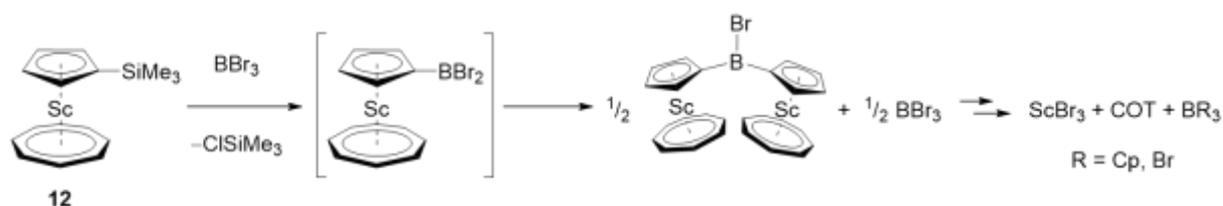


*Abbildung 57* Grenzorbitale der Stammverbindung **2** (links), sowie niedriger-liegende Orbitale der einfach-metallierten Spezies **20** (rechts) auf B3LYP/6-311++G\*\* Niveau.

Signifikante Elektronendichte, die für nukleophile Reaktivität des deprotonierten C-Atoms der metallierten Spezies essentiell wäre, ist erst in den niedriger liegenden Orbitalen HOMO-4 und HOMO-5 (**20**), bzw. HOMO-5 und HOMO-6 (**21**) zu erkennen (*Abbildung 57*, rechts). Folglich scheint nach dem vorgestellten Ansatz die Deprotonierung zwar erreicht, die erhoffte

Diversität an Folgechemie bleibt allerdings aus. Anders als im einfacheren Fall der Metallierung mit Lithium/tmeda scheint die Delokalisierung der Elektronendichte in diesem System höher und die Reaktivität damit stark gehemmt.

Ausgehend von Sandwichkomplexen der Gruppe 3, die an den Ringliganden Dihalogenborylgruppen tragen, wären in Anlehnung an im Arbeitskreis etablierte Synthesestrategien B–B-Mehrfachbindungssysteme oder Bor-Heterocyclen wie Borole zugänglich. Die Ferrocen-Derivate dieser Systeme werden im Arbeitskreis untersucht und zeigen interessante Reaktivitäten, wobei das Eisenatom die Borzentren durch Elektronenschiebende Wechselwirkungen stabilisiert. Von den Komplexen der Gruppe 3 wäre eine solche Wechselwirkung nicht zu erwarten und damit ist mit einer gesteigerten Reaktivität der borhaltigen Fragmente zu rechnen. Daher wurden die synthetisierten Trimethylsilyl-substituierten Komplexe **12**, **15** und **19** auf ihre Reaktivität bezüglich eines Silicium-Bor-Austauschs untersucht. Hierbei zeigten sich die Komplexe entweder zu reaktionsträge, oder das Metallzentrum reagierte selbst mit dem eingesetzten Substrat, unter Abspaltung der carbocyclischen Liganden (*Schema 55*). In der Summe liegt die Vermutung nahe, dass die Halogenboryl-Einheit in der Peripherie der Gruppe 3 Metalle nicht persistent ist, sondern sich zugunsten der Metallhalogenide zersetzt.



*Schema 55* Versuch der Durchführung eines Silicium-Bor-Austauschs am Beispiel der Umsetzung von **12** mit BCl<sub>3</sub>.

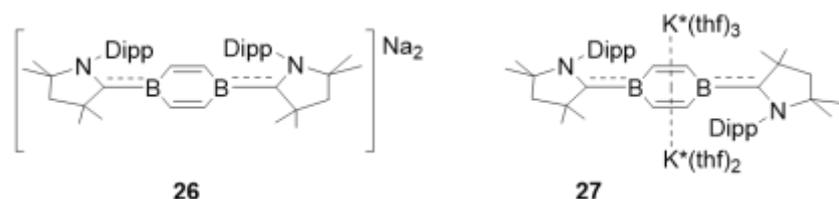
Der Versuch, Cp- und COT-Derivate der reduktionsstabilen Catecholborylgruppe darzustellen, war nicht erfolgreich. Der alternative Ansatz einer Chlorsilaneliminierung zwischen dem Scandium-Halbsandwichkomplex **4** und dem Catecholboryl-Trimethylsilyl-substituierten Cp-Liganden erlaubte hingegen die Darstellung von Komplex **24** (Schema 56). Die Konnektivität wurde anhand einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt. In weiterführenden Reaktivitätsstudien konnte zwar ein NHC-Addukt gebildet werden, eine anschließende Umsetzung zum gewünschten Dihalogenboryl-substituierten Sandwichkomplex war allerdings nicht erfolgreich.



Schema 56 Synthese von Komplex **24**.

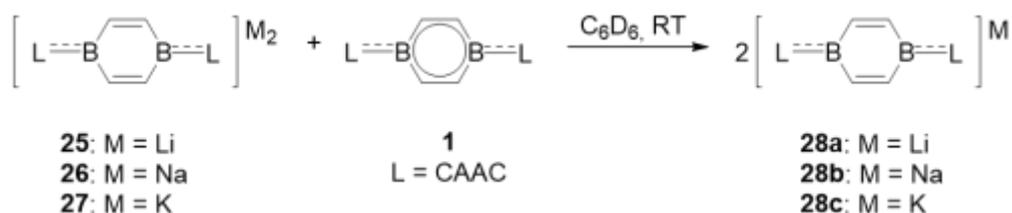
## 2 Eigenschaften des CAAC-stabilisierten 1,4-Diborabenzols **1**

Der zweite Teilbereich dieser Arbeit behandelt weiterführende Studien bezüglich der Redox- und Koordinationseigenschaften des Diborabenzols **1**. *Dr. Julian Böhnke* konnte bereits zeigen, dass durch Ligand-Austauschreaktionen Halbsandwichkomplexe der Chromtriade gebildet werden können. Weiterhin wurde durch Reduktion von **1** mit einem Überschuss Lithium das stabile Dianion **25** synthetisiert, welches allerdings nicht in einer Salzeliminierungsreaktion mit  $ZrCl_4$  zum Halbsandwichkomplex reagiert, sondern als starkes Reduktionsmittel fungiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die höheren Homologen der Alkalimetalle durch Reaktion mit elementarem Natrium (**26**) und Kalium (**27**) dargestellt (*Abbildung 58*). Quantenchemische Rechnungen von *Dr. Felipe Fantuzzi* ermöglichten den Vergleich der elektronischen Struktur der Derivate und lieferten außerdem einen Hinweis auf die bessere Eignung des Dinatriumsalzes für Umsetzungen gemäß einer Metathesereaktion.



*Abbildung 58* Strukturformeln der zweifach-reduzierten Verbindungen **26** und **27**.

Komproportionierungsreaktionen zwischen **25**, **26**, bzw. **27** und einem Äquivalent **1** lieferten die entsprechenden Radikalanionen **28a–c**, die ESR-spektroskopisch charakterisiert wurden. Die Durchführung der Reaktion von **1** und **27** in Gegenwart eines Äquivalents des Kronenethers 18-K-6 ermöglichte die Produktion geeigneter Einkristalle zur Untersuchung der Struktur von **28c** im Festkörper.



*Schema 57* Synthese der Radikalanionen **28a–c**.

Die Dianionen **25–27** wurden mit geeigneten Metallvorstufen zur Reaktion gebracht, um Halbsandwich-, Sandwich-, oder inverse Sandwichkomplexe zu bilden. Die gesammelten Daten deuten darauf hin, dass durch die Änderung des Gegenions nicht der gewünschte Effekt erzielt werden konnte, sondern die vorherrschende Reaktivität der Dianionen reduktionsbasiert bleibt. Somit kann die komplexbildende Reaktivität der carbocyclischen Anionen  $^{[89]-}$  oder  $[\text{COT}]^{2-}$  nicht auf die  $8\pi$ -Dianionen des Diborabenzols übertragen werden.

Reaktivitätsstudien der Neutralverbindung ermöglichten den unerwartet trivialen Zugang zu Komplexverbindungen der Nickel Triade und der Actinoide, die auf diese Weise mit Kohlenstoff-basierten Liganden nicht zugänglich sind. Diborabenzol **1** verdrängt schwach-gebundene Liganden wie COD oder nbe in Liganden-Austauschreaktionen unter Bildung von 18 VE Komplexen (Abbildung 59). Die Verbindungen **29** und **30** können zu den bereits bekannten Halbsandwichkomplexen der Gruppe 6 mit Metallen in der Oxidationsstufe 0 eingereiht werden. Der Vergleich experimenteller Parameter führt zu der Annahme, dass in beiden Fällen ein synergistischer Bindungsmodus vorliegt.

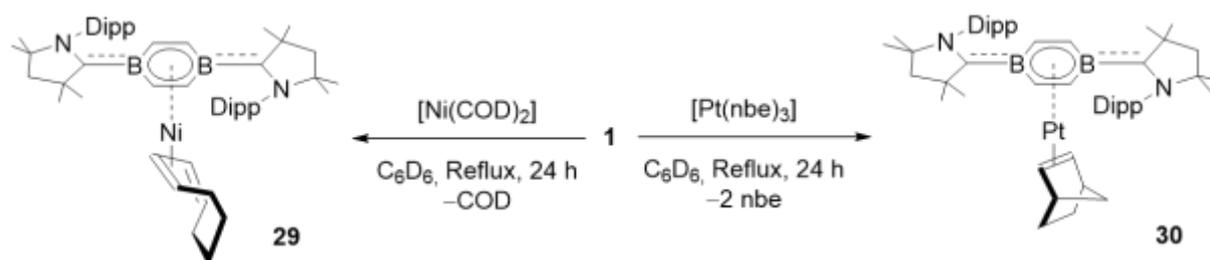
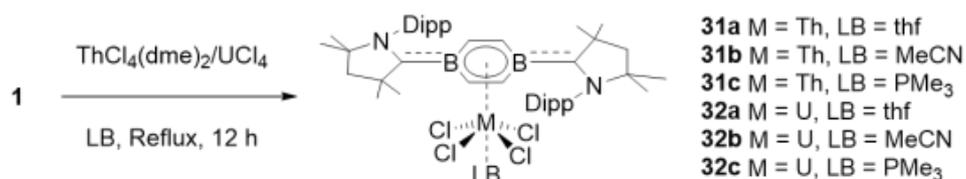


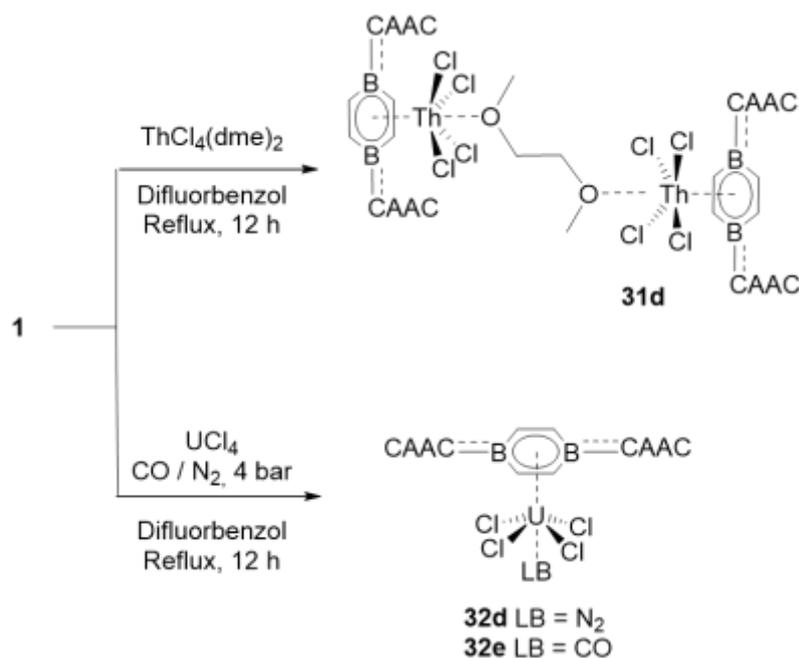
Abbildung 59 Synthese der Halbsandwichkomplexen von **1** mit Gruppe 10 Metallen.

Äquimolare Reaktionen zwischen Diborabenzol **1**, den Actinoid(IV)-Chloriden  $\text{ThCl}_4(\text{dme})_2$ , beziehungsweise  $\text{UCl}_4$  und einer koordinierenden Lewis-Base erlaubten die Synthese und vollständige Charakterisierung einer Reihe von Halbsandwichkomplexen (Schema 58).



Schema 58 Synthese der Actinoid-Halbsandwichkomplexe **31** und **32**.

Die Reaktion des dme-Addukts von  $\text{ThCl}_4$  mit einem Äquivalent **1** in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel führte zur Bildung des dme-verbrückten zweikernigen Komplexes **31d** (Schema 59, oben). Im Falle des Urans konnten durch die Reaktionen in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln unter 4 bar  $\text{CO}$ , beziehungsweise  $\text{N}_2$ , erste Hinweise auf die erfolgreiche Synthese metastabiler DBB-Uran-Komplexe (**32d**, **e**) mit *trans*-ständigem  $\text{CO}$ - beziehungsweise  $\text{N}_2$ -Liganden gesammelt werden (Schema 59, unten). Die Koordination dieser kleinen Moleküle an Elemente der Actinoide ist nicht trivial und wird in diesem Fall vermutlich durch die starken Elektronen-schiebenden Eigenschaften von **1** ermöglicht.

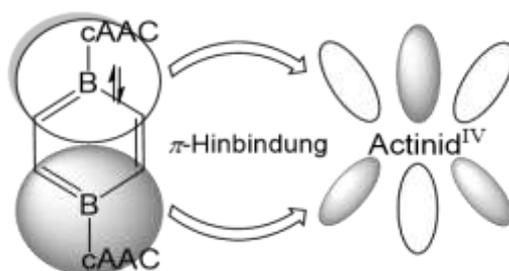


Schema 59 Synthese des dinuklearen Thorium-Komplexes **31d** und der Uran-Komplexe **32d** und **32e**.

Ein Vergleich der erhaltenen Festkörperstrukturen der synthetisierten DBB-Actinoid-Halbsandwichkomplexe eröffnete eine strukturelle Besonderheit. Das aromatische System erfährt durch die Koordination an die Metallzentren eine Deformation, wobei die Boratome aus der  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Ebene vom Metall weg zeigen. Das Ausmaß dieser Auslenkung variiert mit der *trans*-ständigen Base. In den bereits bekannten Komplexen der Chromtriade ist eine gegenläufige Deformation der  $\text{B}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindung hin zum Metall zu beobachten, was auf die unterschiedliche Bindungssituation hinweist.

Die Oxidationsstufe des Thoriumatoms ist aufgrund des Diamagnetismus der Verbindungen als +IV zu beschreiben. Die Urankomplexe **32a** und **32b** wurden anhand der Evans-NMR-Methode, sowie in Kooperation mit *Prof. M. Murugesu, University of Ottawa*, mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers untersucht und mit dem Startmaterial  $\text{UCl}_4$  verglichen. Die Ergebnisse lassen auf die Oxidationsstufe +IV der Uranzentren in den Komplexen **32a** und **32b** schließen, womit Redoxprozesse im Zuge der Komplexbildung von DBB ausgeschlossen werden können.

Die Summe der gesammelten Daten deutet darauf hin, dass im Gegensatz zu den Komplexen der Übergangsmetalle mit teilweise besetzter  $d$ -Schale keine Rückbindung vom Metall zum Liganden erfolgt, sondern eine reine  $L \rightarrow M$ - $\pi$ -Hinbindung vorliegt (*Abbildung 60*).



*Abbildung 60* Molekülorbitalschema einer Diborabenzol-Actinid- $\pi$ -Hinbindung.

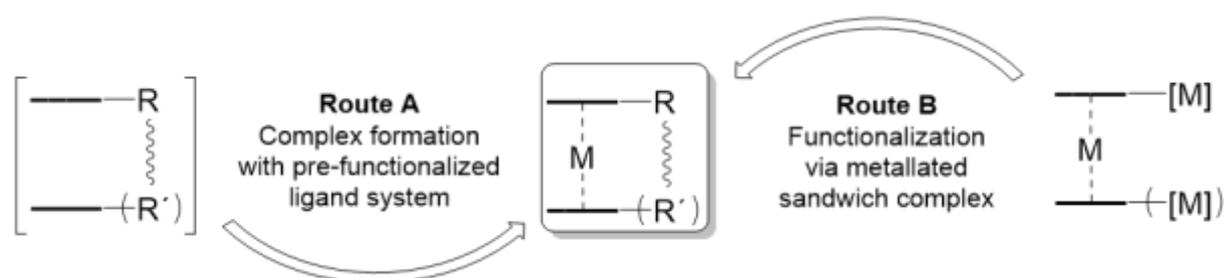
Diese Vermutung wird durch quantenchemische Untersuchungen gestützt, die in Zusammenarbeit mit *Dr. Péter Hrobárik* angestellt wurden. So zeigen die Grenzorbitale der Komplexverbindungen vorwiegend Ligandencharakter. Folglich konnte durch die Koordination eines neutralen  $\pi$ -Donor-Liganden ein für die Metalle der Actinoidgruppe bisher ungekannter Bindungsmodus realisiert werden.



## V Summary

### 1 Heteroleptic arenes of group 3

The present work deals with the synthesis, characterization and reactivity studies of subgroup metal complexes bearing at least one sandwich-type carbo- or heterocyclic ligand. The first chapter covers studies on heteroleptic systems of the general constitution  $[M(\eta^5-C_5R_5)(\eta^8-C_8R_8)]$ , which were synthesized employing the well-established salt-metathesis strategy. Directed functionalization of the compounds to further tune their properties was of crucial interest and can be achieved via two general strategies. Substitution of the ligand systems prior to complex formation requires the respective groups to be stable under the necessary reducing conditions (Route A, *Figure 1*). Another prominent approach is the deprotonative metalation and subsequent reaction with suitable nucleophiles (Route B, *Figure 1*).



*Figure 1* Different synthetic routes to functionalized sandwich complexes.

In conformity with Route A differently substituted five- and eight-membered ligand precursors were synthesized following literature known procedures. The Cp derivatives were deprotonated to form the Li, Na or Mg salts. In equimolar reactions with the trivalent chlorides of the group 3 metals scandium and yttrium, unselective metathesis reactions occurred, hampering the isolation of pure compounds in sufficient yields. The COT derivatives were reduced to their dianions with elemental potassium and subsequently treated with the metal halides, yielding the four cyclooctatetraenyl-halvesandwich complexes **4-7** in very good yields. The compounds were fully characterized and their structures were examined in the solid state.



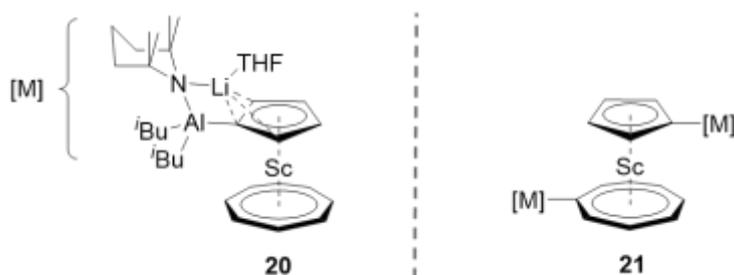
*Scheme 1* Synthesis of the half-sandwich COT complexes **4–7**.

By reactions of the half-sandwich complexes **4–6** with respective Cp derivatives, a series of heteroleptic sandwich complexes **12–18** were accessible bearing one, two or three substituents on the Cp ligand, alongside the 1,1'-substituted complex **19**. For the considered systems it was found that a one-pot synthesis leads to significantly lower overall yields of the sandwich complexes.

<b>12</b>	M = Sc	R = SiMe <sub>3</sub>	n = 1	R' = H
<b>13</b>	M = Sc	R = SiMe <sub>3</sub>	n = 2	R' = H
<b>14</b>	M = Sc	R = <i>t</i> Bu	n = 3	R' = H
<b>15</b>	M = Y	R = SiMe <sub>3</sub>	n = 1	R' = H
<b>16</b>	M = Y	R = SiMe <sub>3</sub>	n = 2	R' = H
<b>17</b>	M = Y	R = <i>t</i> Bu	n = 3	R' = H
<b>18</b>	M = Sc	R = H	n = 1	R' = SiMe <sub>3</sub>
<b>19</b>	M = Sc	R = SiMe <sub>3</sub>	n = 1	R' = SiMe <sub>3</sub>

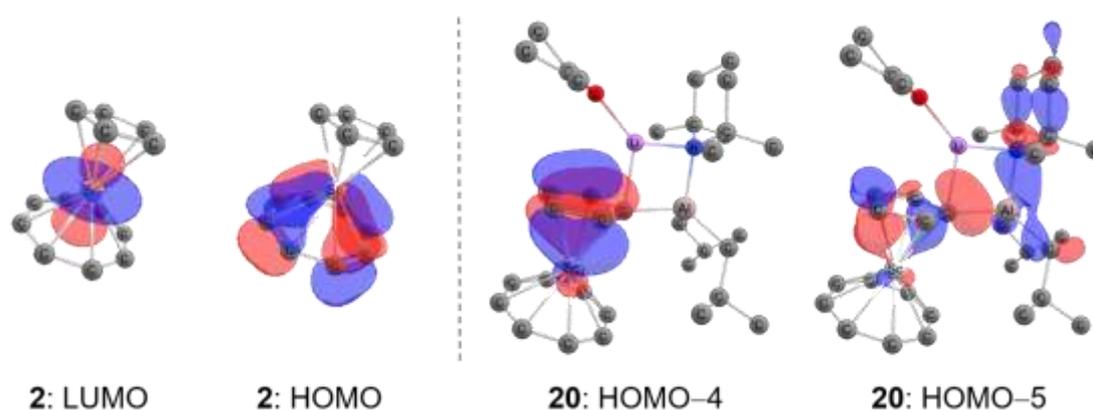
*Figure 2* Synthesized heteroleptic sandwich complexes.

In cooperation with *Dr. Antonio Martinez-Martinez* of the *Mulvey group*, a *trans-metal-trapping* reaction protocol was conducted to extend the versatile Route B to sandwich compounds of group 3 metals. The parent complex [Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)] (**2**) was selectively metalated on either the Cp ring (**20**) or at the 1,1' positions (**21**) (*Figure 3*).



*Figure 3* Structure of the metalated derivatives of **2**.

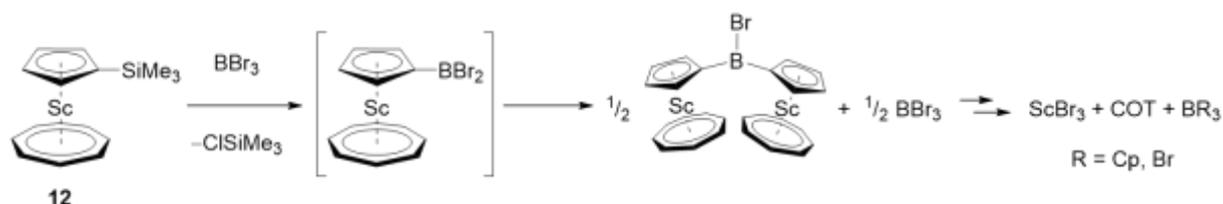
Attempts to apply this strategy to Yttrium complex **15** lead to uncontrollable polymetalations. The increase of steric bulk on the Cp ligands by using complexes **16** and **17** did not enhance selectivity. In-depth reactivity studies of the scandium-aluminate species **20** and **21** were carried out, revealing the high stability of the Al-C<sub>sp2</sub> bond. Selective scission thereof could only be achieved under very harsh conditions that simultaneously lead to the decomposition of the metal-arene bonds of the starting material. The recalcitrance of this compound towards deprotonation may be due to the heteroleptic constitution of the sandwich complexes and/or the bimetallic aluminate species. Therefore, the literature-known ferrocene analogue was synthesized and studied under analogous conditions. All obtained data indicate similar reaction pathways to those observed for the scandium complexes **20** and **21**, excluding the ligand field as reactivity determining factor. *Dr. Felipe Fantuzzi* performed DFT calculations on both the parent scandium complex **2** and its metallated congeners **20** and **21** in order to rationalize their electronic structure (*Figure 4*). In all cases the LUMO remains in the shape of the metal *d*<sub>22</sub> orbital, while the HOMOs are essentially formed by the metal-COT fragment. Significant electron density on the supposedly metallated carbon atom can only be found in the lower-lying orbitals HOMO-4 and HOMO-5 (**20**), HOMO-5 and HOMO-6 respectively (**21**). Thus, although the deprotonation of the complexes was successfully achieved, the desired synthetic diversity could not be obtained using this approach. Other than in the case of the deprotonative metalation using organolithium reagents and stabilizing Lewis bases, in this case the delocalization of the electron density seems to be higher, therefore lowering the nucleophilicity of the systems.



*Figure 4* Frontier molecular orbitals of **2** and low-lying orbitals of **20**, showing distinct electron density on the Cp ring.

## Summary

Another key issue was the incorporation of  $BX_2$  groups ( $X = \text{halide}$ ) into the sandwich ligands. This would allow for the synthesis of B–B multiple bond systems or boron-containing heterocycles, both substituted with the respective sandwich complex. Analogous ferrocene systems are being studied in this research group and have revealed interesting reactivities. In this case the iron atom acts as an electron-donor towards the empty  $p_z$  orbital of the boron atom. Such an interaction would not be possible with group 3 metals in high oxidation states, thus increasing the reactivity of the boron containing fragments. To this end, the reactivity of the synthesized TMS-substituted complexes **12**, **15** and **19** in silicon-boron exchange reactions was studied. All collected data imply that the studied substrates are either too unreactive, or the exchange occurs but is immediately followed by cleavage of the metal-arene bonds and the proposed formation of the scandium or yttrium halides (*Scheme 2*).



*Scheme 2* Proposed reaction pathway of the attempted silicon-boron exchange reactions as exemplified by the reaction of **12** with  $BBr_3$ .

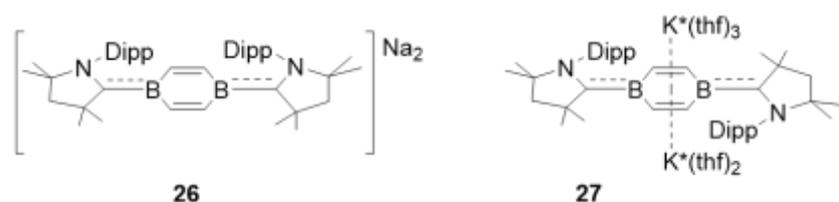
The catecholboryl group has proven to be stable towards the reducing conditions necessary to construct complexes via *Route A*. Efforts to synthesize the respective ligand systems were not successful. Finally, an alternative approach consisting of a halosilane elimination between the half-sandwich scandium complex **4** and the literature-known catecholboryl-trimethylsilyl-Cp ligand allowed for the isolation of complex **24** and the proposed connectivity was confirmed by X-ray analysis (*Scheme 3*). The complex readily formed an NHC adduct, but subsequent conversion into the adduct of a halogenboryl substituted sandwich complex failed, as the collected data again indicates the intermediate formation of the desired products which then undergo rapid decomposition in favor of the metal halide.



*Scheme 3* Synthesis of the catecholboryl-substituted scandium complex **24**.

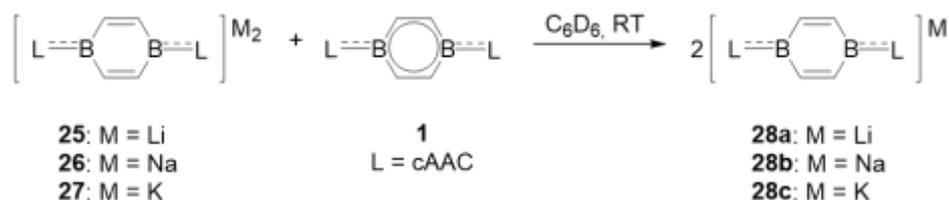
## 2 Properties of the CAAC-stabilized Diborabenzene **1**

The second chapter of this work discusses further studies on the redox and coordination properties of neutral 1,4-diborabenzene **1** (DBB). Prior to this work *Dr. Julian Böhnke* was able to form half-sandwich complexes of group 6 metals and **1** via ligand exchange reactions. Upon reduction with lithium, the stable dianion **25** was synthesized which upon treatment with  $ZrCl_4$  reacts as a strong reducing agent instead of undergoing salt elimination. In the course of this work the heavier homologues **26** and **27** were synthesized by reaction of DBB with excess of the respective metal (*Figure 5*). The electronic structures were compared by means of DFT-calculations by *Dr. Felipe Fantuzzi*, revealing the slightly improved applicability of the sodium derivative **26** regarding metathesis reactions.



*Figure 5* Synthesized dianions **26** and **27**.

Comproportionation reactions of one equivalent of **1** and **25**, **26** or **27**, respectively, yielded the radical anions **28a–c** which were characterized via EPR spectroscopy (*Scheme 4*). The addition of crown ether 18-crown-6 to reaction mixtures of **28c** allowed for the isolation of suitable single crystals and the structural consequences of the different stages of reduction were examined.



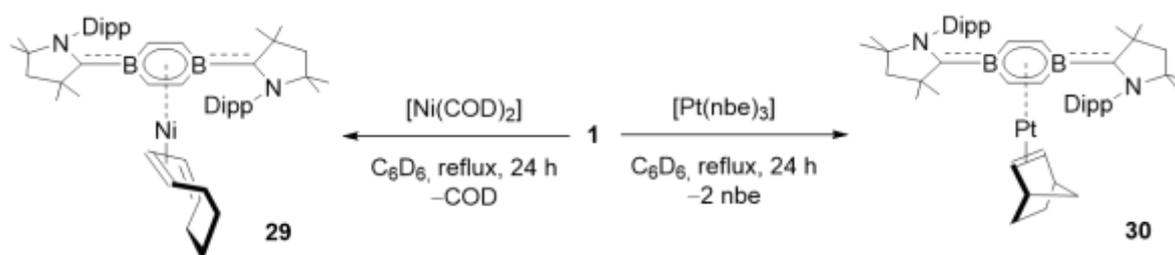
*Scheme 4* Comproportionation reactions to form the radical anions **28a–c**.

The reduced species **25–27** were reacted with variable stoichiometries of suitable metal precursors in order to form half-sandwich, sandwich or inverse-sandwich complexes. All obtained data suggest that the variation of the counterion did not induce the desired effect, but

## Summary

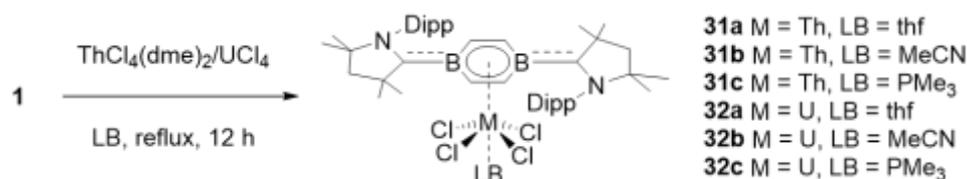
the predominant reactivity pattern of the dianions remains that of reduction. Thus the rich complex-forming abilities of anionic carbocyclic ligands like  $^{189}\text{I}^-$  or  $[\text{COT}]^{2-}$  could not be transferred to the  $8\pi$ -dianions of DBB.

Reactivity studies of the neutral compound **1** afforded half-sandwich compounds of the nickel group as well as the actinide elements thorium and uranium, which are not accessible for the analogous carbocyclic ligands. DBB replaces weakly bound ligands like COD or nbe, forming 18 VE complexes (*Scheme 5*). Complexes **29** and **30** add to the family of neutral half-sandwich complexes of transition metals in low oxidation states. Comparison of experimental data suggests a synergistic bonding mode for both the group 6 and group 10 systems.



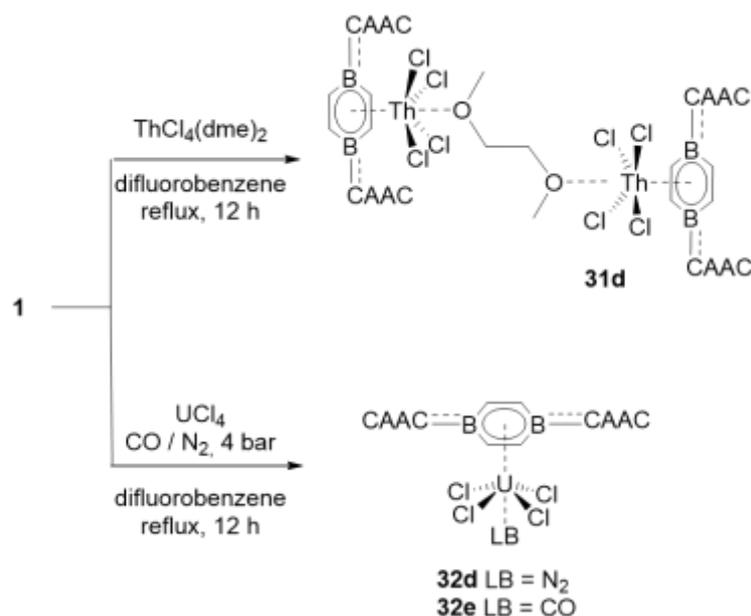
*Scheme 5* Synthesis of group 10 half-sandwich complexes of DBB.

The reactions of diborabenzene **1** with the actinide chlorides  $\text{ThCl}_4(\text{dme})_2$  or  $\text{UCl}_4$  in the presence of a coordinating base yielded a series of surprisingly stable complexes **31a–c** and **32a–c**, which were fully characterized (*Scheme 6*).



*Scheme 6* Synthesis of DBB-actinide sandwich complexes with different lewis bases.

Performing this reaction in the absence of a coordinating base causes  $\text{ThCl}_4(\text{dme})_2$  to form the dinuclear species **31d**, which is bridged by one dme moiety (*Scheme 7*). While  $\text{UCl}_4$  shows no reaction under these conditions, the addition of 60 psi of CO or  $\text{N}_2$  to the reaction mixtures results in the formation of metastable uranium-DBB complexes with CO or  $\text{N}_2$  ligands *trans* to the DBB (*Scheme 7*). The coordination of these small molecules to elements of the *f*-block is not trivial and in this case is possibly facilitated by the strong electron donating abilities of **1**.

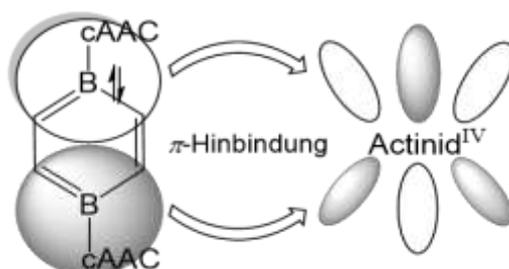


*Scheme 7* Synthesis of the derivatives **31d** and **32d** and **e**.

Comparison of the obtained crystallographic data revealed a structural curiosity. Upon complexation, the aromatic system undergoes a deformation in which the boron atoms are bent out of the  $\text{B}_2\text{C}_4$  plane away from the actinide ions, while the extent of the bending varies with the competing Lewis base situated in the *trans* position. In the group 6 complexes the opposite trend was observed, indicating a different bonding situation.

The oxidation state of the thorium center was assigned to +IV due to the diamagnetic behaviour of the substances. The uranium compounds **32a** and **32b** were studied by way of the Evans NMR method as well as using a SQUID magnetometer in cooperation with *Prof. Muralee Murugesu, University of Ottawa*, and the results were compared to the starting material  $\text{UCl}_4$ . These studies also indicated the presence of a +IV oxidation state, thus ruling out redox processes in the course of complex formation. Furthermore, the decrease of effective magnetization upon complexation of the DBB was attributed to the strong covalent DBB–M interactions causing the quenching of orbital momentum.

Taking all of the collected data together, the nature of the bonding situation in the actinide complexes appears to differ from those of metals with partially-filled  $d$ -shells in terms of backbonding from the metal. Thus it became evident that the actinide–DBB bond stems strictly from  $\pi$ -donating interactions from the ligand to the metal (*Figure 6*).



*Figure 6* Orbital scheme of a DBB  $\rightarrow$  M  $\pi$ -backbonding interaction.

This assumption is underlined by quantum-chemical calculations by *Dr. Péter Hrobárik*, which revealed the complete absence of metal contributions in the high-lying molecular orbitals of complexes **31a** and **32a**. Consequently, the combination of a very strong  $\pi$ -donating ligand and actinide precursors in a high oxidation state thus led to the realization of a hitherto-unknown bonding mode for the actinide elements.

## VI Experimenteller Teil

### 1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden sämtliche Arbeiten, soweit nicht anders angegeben, unter Argonatmosphäre (Reinheitsstufe 5.0) unter Verwendung der gängigen Schlenktechniken oder in einer Glovebox der Firmen *MBraun* oder *Inert* durchgeführt. Aufgrund erhöhter Toxizität der Actinoidverbindungen wurden Versuche dieser Element-Verbindungen wenn möglich in der Glovebox durchgeführt und kontaminierte Gebrauchsmittel gesondert gesammelt und entsorgt. Kontaminierte Glasgeräte wurden vor der laborüblichen Reinigung mit wässriger HCl gespült. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, destilliert, entgast und unter Argon Atmosphäre über getrocknetem Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet und destilliert (Diethylether und THF über Na/Benzophenon bzw. Kalium/Benzophenon, Benzol und Toluol über Natrium, Pentan und Hexan über NaK2.8 Legierung). Alle getrockneten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb unter Argonatmosphäre gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und unter vermindertem Druck entgast.



## 2 Analytische Methoden

Alle NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auf NMR-Spektrometern der Firma Bruker durchgeführt. Die NMR-Proben wurden dabei auf Avance 300 ( $^1\text{H}$ : 300.2 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 96.3 MHz), Avance 400 ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 128.4 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 376.5 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 162.0 MHz) oder Avance I 500 ( $^1\text{H}$ : 500.1 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 160.5 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.8 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 202.5 MHz) charakterisiert. Die chemische Verschiebung  $\delta$  der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind bezüglich Tetramethylsilan *via* Restprotonen im Lösungsmittel ( $^1\text{H}$ ) oder dem Solvens selbst ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) kalibriert.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - bzw.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden über die externen Standards  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  bzw.  $\text{Cl}_3\text{CF}$  kalibriert. Die Zuordnung der Signale erfolgte zusätzlich durch 2D-NMR-Experimente ( $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HMBC,  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY).

Die **Röntgenkristallographischen Daten** wurden entweder mit einem Bruker Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines Bruker D8-QUEST Diffraktometers mit CCD 148 Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (ShelXT) gelöst, mit dem ShelX-Software-Paket verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen, sofern sie nicht anhand entsprechender Restelektronendichte lokalisiert werden konnten. Die in Journalen veröffentlichten kristallographischen Daten wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der POV-Ray-Software erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kapitel VII.2 entnommen werden. Die Messung sowie Auswertung der erhaltenen Datensätze wurde eigenständig, durch gelegentliche überaus freundliche Unterstützung durch Dr. Krzysztof Radacki durchgeführt.

Die **Verbrennungsanalysen** (C, H, N, S) wurden mit einem *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar-Analysensysteme GmbH* gemessen.

Die Bestimmungen einer **hochauflösenden Masse** wurden an einem HRMS-Gerät „*Exactive Plus*“ mit Orbitrap-Detektor von *Thermo-Scientific* durchgeführt. Als Ionenquelle fungierte eine LIFDI 700 Einheit der Firma *Linden CMS*.

**UV/Vis-Messungen** wurden unter Argonatmosphäre (Glovebox) in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO-V660* Spektrometer aufgenommen.

**Cyclovoltammetrische Messungen** wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurde ein Standard-Dreielektroden Aufbau genutzt, welcher eine Platin-Arbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine *Vycor*-Membran getrennt wird, verwendet. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar benutzt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ( $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , 0.1 M) eingesetzt. Die Cyclovoltammogramme wurden qualitativ aufgenommen, d. h. eine genaue Einwaage der gemessenen Substanz erfolgte hierbei nicht.

**ESR-spektroskopische Untersuchungen** (X-Band (9.38 GHz)) wurden an einem *ELEXSYS E580 CW/FT* Spektrometer der Firma *Bruker* durchgeführt.

Die **Bestimmung des magnetischen Moments** erfolgte mittels der *Evans* NMR-Methode. Hierzu wurde eine definierte Menge der paramagnetischen Substanz in einer definierten Menge deuteriertem Lösungsmittel in einem *J. Young* Rohr vollständig gelöst. Zur Referenzierung wurde der Probe eine abgeschmolzene Kapillare mit dem entsprechenden Lösungsmittel zugegeben und es wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gemessen. Die magnetische Suszeptibilität ergibt sich aus der Frequenzdifferenz zwischen Restprotonensignal des Lösungsmittels und dem Referenzsignal, sowie aus der Konzentration der untersuchten Substanzlösung nach folgenden Gleichungen:<sup>[173]</sup>

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{\chi_{molar} \cdot 3 \cdot k \cdot T}{\mu_B^2 \cdot \mu_0 \cdot N_A}} \quad ; \quad \chi_{molar} = \frac{3 \cdot \Delta\nu}{10^3 \cdot \nu_0 \cdot c}$$

$\mu_{eff}$  = effektives magnetisches Moment [ $\mu_B$ ]

$\chi_{molar}$  = molare Suszeptibilität

$\Delta\nu$  = Verschiebungsdifferenz von Lösungsmittel zu paramagnetisch verschobenem Signal [Hz]

$\nu_0$  = Messfrequenz [Hz]

**Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität** erfolgten in Kooperation mit Prof. Dr. M. Murugesu am *Department of Chemistry and Biomolecular Sciences, University of Ottawa, Ottawa, Canada* auf einem *Quantum-Design MPMS-XL7* SQUID Magnetometer. Gleichstrom-Suszeptibilitätsmessungen wurden in einem Temperaturbereich von 1.9 bis 300 K und bei einer Feldstärke von 7 T durchgeführt. Die Messungen wurden an 20 mg  $\text{UCl}_4$ , 21 mg (**32a**) und 20 mg (**32b**) polykristalliner Proben, die in Polyethylen eingebracht wurden, durchgeführt. Die Anwesenheit ferromagnetischer Verunreinigungen wurde in allen Proben durch Messung der Änderung der Magnetisierung in Abhängigkeit der Feldstärke bei 100 K ausgeschlossen.



### 3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben oder waren bereits im Arbeitskreis vorhanden und wurden, sofern nicht anders vermerkt, in gegebener Qualität eingesetzt:

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, BMesCl<sub>2</sub>, NaCp, ScCl<sub>3</sub>, YCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>, UCl<sub>4</sub>, ThCl<sub>4</sub>·dme<sub>2</sub>, CeCl<sub>3</sub>, EuI<sub>2</sub>, YbI<sub>2</sub>, UI<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, YbCl<sub>3</sub>, DyCl<sub>3</sub>, ErCl<sub>3</sub>, TmI<sub>2</sub>, TmI<sub>3</sub>, Gd(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Dy(TMHD)<sub>3</sub>, Eu(OTf)<sub>3</sub>, IMes, CAACH, BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>.

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekanntem oder in der Arbeitsgruppe etablierten Vorschriften synthetisiert:

Li-Sand, K-Sand, [Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)] (**2**), K<sub>2</sub>[C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sup>[174]</sup> (**3**), [Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Cl(thf)]<sup>[116]</sup> (**4**), Cl/BrB(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>[175]</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SiMe<sub>3</sub><sup>[176]</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br<sup>[177]</sup>, K<sub>2</sub>[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>[174]</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub><sup>[177]</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub><sup>[178]</sup>, Li[C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sup>[179]</sup>, Na/NaCl, K/KI, Mg(I), Mg[C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Mg[C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(*t*Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, IMe, CAAC, B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>CAAC<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>B<sub>2</sub>CAAC<sub>2</sub> (**1**).



## 4 Synthesen und Charakterisierungen

DBB (**1**) wurde nach der im Arbeitskreis etablierten Methode synthetisiert. Das Rohprodukt (3 g) wurde bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit drei Portionen von je 5 mL kaltem Pentan versetzt und die überstehende Lösung abgenommen. Der Rückstand wurde in 15 mL Benzol aufgenommen und lyophilisiert, womit die Ausbeute auf 75% eines feinpulvrigen, tiefblauen Feststoffs gesteigert werden konnte. Trocknen der Waschlösung im Hochvakuum liefert die Substanz mit 5 % einer unbekanntenen Verunreinigung.

### 5 $[\text{Sc}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{thf})]$

Eine Suspension von  $\text{ScCl}_3$  (800 mg, 5.28 mmol) in THF (30 mL) wird bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  portionsweise mit einer frisch bereiteten Lösung von  $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_3]$  (1.34 g, 5.28 mmol) in THF (15 mL) versetzt. Nach 12 h Rühren bei RT wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol (25 mL) extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der erhaltene Feststoff mit Hexan (3x3 mL) gewaschen und das Produkt wird in Form eines gelben Feststoffs (890 mg, 2.70 mmol, 51 %) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.37$  (s, 9 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.85 (s, 4 H,  $\text{CH}_{2\text{thf}}$ ), 3.68 (s, 4 H,  $\text{CH}_{2\text{thf}}$ ), 6.55 – 6.64 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{COT}}$ ), 6.68 – 6.73 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{COT}}$ ), 6.78 (d, 2 H,  $\text{CH}_{\text{COT}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.4$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 25.7 ( $\text{CH}_{2\text{thf}}$ ), 69.3 ( $\text{CH}_{2\text{thf}}$ ), 97.4 ( $\text{CH}_{\text{COT}}$ ), 98.2 ( $\text{CH}_{\text{COT}}$ ), 98.7 ( $\text{C}_{\text{qu}}$ ), 99.4 ( $\text{CH}_{\text{COT}}$ ), 101.7 ( $\text{CH}_{\text{COT}}$ ).

**El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ClOScSi}$ : C 54.79 H 7.36; gef.: C 54.43 H 7.49.

### 6 [Y( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Cl(thf)]

Eine Suspension von YCl<sub>3</sub> (2.00 g, 10.2 mmol) in THF (200 mL) wird 4 Tage refluxiert, bis eine farblose Lösung entsteht, die dann bei RT mit einer frisch bereiteten Lösung von K<sub>2</sub>[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>] (1.86 g, 10.2 mmol) in THF (15 mL) versetzt wird. Nach 48 h Rühren bei RT wird über 2 cm Cellite filtriert, auf 80 mL eingeeengt und mit 20 mL Pentan versetzt. Nach Filtration und Waschen mit 2 x 10 mL Pentan wird das Produkt in Form eines farblosen Pulvers (1.58 g, 6.93 mmol, 68 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, d<sup>8</sup>-THF):  $\delta$  = 1.77 (m,  $J$  = 6.60 Hz, 8 H, CH<sub>2thf</sub>), 3.62 (m,  $J$  = 6.60 Hz, 8 H, CH<sub>2thf</sub>), 6.37 (s, 8 H, CH<sub>COT</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, d<sup>8</sup>-THF):  $\delta$  = 26.1 (CH<sub>2thf</sub>), 68.0 (CH<sub>2thf</sub>), 94.0 ( $J$  = 2.44 Hz).

### 7 [Y( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub>)Cl(thf)]

YCl<sub>3</sub> (100 mg, 512  $\mu$ mol) wird 4 Tage in THF (30 mL) refluxiert und anschließend tropfenweise mit einer frisch bereiteten Lösung von K<sub>2</sub>[C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub>] (130 mg, 512  $\mu$ mol) in THF (15 mL) versetzt. Nach 12 h Rühren bei RT wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol (10 mL) extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Feststoff mit Hexan (3x3 mL) gewaschen und das Produkt in Form eines gelben Feststoffs (97.6 mg, 261  $\mu$ mol, 51 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.53 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 4 H, CH<sub>2thf</sub>), 3.48 (s, 4 H, CH<sub>2thf</sub>), 6.48 – 6.64 (m, 5 H, CH<sub>COT</sub>), 6.73 – 6.76 (m, 2 H, CH<sub>COT</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.6 (SiCH<sub>3</sub>), 25.3 (CH<sub>2thf</sub>), 69.6 (CH<sub>2thf</sub>), 94.8 (d,  $J$  = 2.55 Hz, CH<sub>COT</sub>), 96.0 (d,  $J$  = 2.48 Hz, CH<sub>COT</sub>), 97.0 (d,  $J$  = 2.57 Hz, C<sub>qu.</sub>), 98.5 (d,  $J$  = 2.96 Hz, CH<sub>COT</sub>), 101.0 (d,  $J$  = 2.63 Hz, CH<sub>COT</sub>).

**El. Anal.** (%) ber. für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>ClOSiY: C 48.33 H 6.49; gef.: C 47.91 H 6.48.

**8** [Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(thf)]

Eine Lösung von [Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Cl(thf)] (**4**) (100 mg, 304  $\mu$ mol) in THF (4 mL) wird mit K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (61.0 mg, 304  $\mu$ mol) versetzt und 4 h bei RT gerührt. Die farblose Suspension wird über Celite filtriert und mit 3 x 2 mL THF extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der hellgelbe Rückstand mit 3 x 2 mL Pentan gewaschen und das Produkt wird in Form eines fahl gelben Feststoffs (65 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.03 (s, 18 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.13 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>thf), 3.24 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>thf), 6.69 (s, 8 H, CH<sub>COT</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.5 (SiCH<sub>3</sub>), 25.3 (CH<sub>2</sub>thf), 70.5 (CH<sub>2</sub>thf), 97.2 (CH<sub>COT</sub>), 98.2 (CH<sub>COT</sub>), 98.7 (C<sub>qu.</sub>), 99.4 (CH<sub>COT</sub>), 101.7 (CH<sub>COT</sub>).

Die weitere Charakterisierung mittels hochauflösender Massenspektrometrie war auch unter Einsatz verschiedener Ionisierungsmethoden nicht möglich.

**9** [Y( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(thf)]

Eine Lösung von [Y( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Cl(thf)] (**6**) (100 mg, 333  $\mu$ mol) in THF (4 mL) wird mit K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (66.4 mg, 333  $\mu$ mol) versetzt und 4 h bei RT gerührt. Die gelbe Suspension wird filtriert und der Rückstand mit 3 x 2 mL THF extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der hellgelbe Rückstand mit 3 x 1 mL Pentan gewaschen und das Produkt wird in Form eines fahl gelben Feststoffs erhalten. Um die Nebenprodukte Y(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> sowie COT zu entfernen, ist gründliches Waschen mit Hexan (8 mL) erforderlich, weswegen die Ausbeuten analysenreiner Proben von **9** bei lediglich 16 % (22.7 mg, 53.3  $\mu$ mol) liegen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.49 (s, 18 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.01 (s br, 4 H, CH<sub>2</sub>thf), 3.12 (s br, 4 H, CH<sub>2</sub>thf), 6.18 (s, 8 H, CH<sub>COT</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.1 (SiCH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>thf), 70.3 (CH<sub>2</sub>thf), 91.8 (CH<sub>COT</sub>).

Die weitere Charakterisierung mittels hochauflösender Massenspektrometrie war auch unter Einsatz verschiedener Ionisierungsmethoden nicht möglich.

### 10 [Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]

Eine Suspension von ScCl<sub>3</sub> (1.26 g, 8.32 mmol) in THF (10 mL) wird bei -78 °C mit Li[C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>] (2.40 g, 16.65 mmol) in THF (30 mL) versetzt und 36 h gerührt. Die Lösung wird mit Hexan (15 mL) versetzt und ausgefallene Salze werden abfiltriert. Die zurückbleibende Lösung wird eingeeengt und nach Lagerung bei -30 °C wird das Produkt als farblose Kristalle (0.72 g, 2.02 mmol, 24 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0.25 (s, 18 H, SiCH<sub>3</sub>), 6.34 (t,  $J$  = 2.4 Hz, 4 H, CH<sub>Cp</sub>), 6.89 (t,  $J$  = 2.4 Hz, 4 H, CH<sub>Cp</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0.2 (SiCH<sub>3</sub>), 117.7 (CH<sub>Cp</sub>), 123.7 (CH<sub>Cp</sub>), 124.0 (C<sub>qu</sub>).

### 12 [Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

[Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Cl(thf)] (400 mg, 1.56 mmol) (**4**) wird in 10 mL THF suspendiert, bei RT portionsweise mit einer Lösung von Li[C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>] in THF (3 mL) versetzt und die Reaktionsmischung wird 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird Hexan zugegeben und ausgefallene Salze über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3x3 mL) gewaschen. Das Produkt wird als hellbrauner Feststoff (390 mg, 1.36 mmol, 87 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0.31 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 5.41 (t,  $^3J$  = 2.5 Hz, 2 H, CH<sub>Cp</sub>), 5.50 (t,  $J$  = 2.5 Hz, 2 H, CH<sub>Cp</sub>), 6.51 (s, CH<sub>COT</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -0.01 (SiCH<sub>3</sub>), 93.9 (CH<sub>COT</sub>), 108.0 (CH<sub>Cp</sub>), 111.0 (CH<sub>Cp</sub>), 132.4 (C<sub>Cp</sub>(SiCH<sub>3</sub>)).

**HRMS (LIFDI)**  $m/z$  ber.: 286.0966; gef: 286.0962.

**13** [Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

[Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Cl(thf)] (**4**) (150 mg, 456  $\mu$ mol) und [Mg(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (101 mg, 228  $\mu$ mol) werden in 4 mL Hexan suspendiert und 12 h bei RT gerührt. Die rötliche Suspension wird über eine Filterkanüle filtriert und flüchtige Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird bei -30 °C mit Ether (2 mL) gewaschen und nach Trocknen im Hochvakuum wird **13** als farbloser Feststoff (70 mg, 195  $\mu$ mol, 43 %) erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.16 (s, 18 H, SiCH<sub>3</sub>), 5.53 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2 H, CH<sub>Cp</sub>), 5.58 (dd, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1 H, CH<sub>Cp</sub>), 6.38 (s, CH<sub>COT</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.2 (SiCH<sub>3</sub>), 93.8 (CH<sub>COT</sub>), 113.1 (CH<sub>Cp</sub>), 117.2 (CH<sub>Cp</sub>), 121.5 (C<sub>Cp</sub>(SiCH<sub>3</sub>)).

**HRMS (LIFDI)** *m/z* ber.: 358.5605; gef.: 358.5601.

**14** [Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

[Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Cl(thf)] (**4**) (50 mg, 152  $\mu$ mol) und [Mg(C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (37.3 mg, 76  $\mu$ mol) werden in 4 mL THF gelöst und nach 12 h Rühren bei RT wird die hellgelbe Suspension über eine Filterkanüle filtriert und flüchtige Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Benzol (6 mL) extrahiert und nach Trocknen im Hochvakuum wird **14** als farbloser Feststoff (40 mg, 195  $\mu$ mol, 68 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.16 (s, 18 H, CCH<sub>3</sub>), 0.42 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 5.53 (d, 2 H, CH<sub>Cp</sub>, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.00 (CH<sub>3</sub>), 93.7 (CH<sub>COT</sub>), 113.7 (s, CH<sub>Cp</sub>), 117.7 (C<sub>qu</sub>), 121.0 (C<sub>qu</sub>), 121.4 (C<sub>qu</sub>).

**HRMS (LIFDI)** *m/z* ber.: 384.5331; gef.: 384.5328.

### 15 [ $Y(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)(\eta^8-C_8H_8)$ ]

[ $Y(\eta^8-C_8H_8)Cl(thf)$ ] (**6**) (80 mg, 266  $\mu$ mol) und  $Li[C_5H_4SiMe_3]$  (68.3 mg, 266  $\mu$ mol) werden in 10 mL THF gelöst und 4 d bei RT gerührt. Nach Filtration und Entfernen flüchtiger Bestandteile im Hochvakuum, wird der Rückstand mit Benzol (6 mL) extrahiert. Nach Trocknen wird [ $Y(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)(\eta^8-C_8H_8)thf$ ] als oranger Feststoff erhalten (52 mg, 129  $\mu$ mol, 46 %). Durch 10-minütiges Erwärmen unter Hochvakuum wird Addukt-freies [ $Y(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)(\eta^8-C_8H_8)$ ] als beiger Feststoff (30.0 mg, 90.8  $\mu$ mol, 32 %) erhalten. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von **15** erfolgt die vollständige Charakterisierung an **15**·(thf).

**15**·(thf):  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $d^8$ -THF):  $\delta$  = 0.11 (s, 9 H,  $CCH_3$ ), 1.77 (m, 4H,  $CH_{2thf}$ ), 3.62 (m, 4H,  $CH_{2thf}$ ), 5.68 (s, 8 H,  $CH_{COT}$ ), 5.85 (m, 2 H,  $CH_{Cp}$ ), 5.92 (m, 2 H,  $CH_{Cp}$ ).

**15**·(thf):  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $d^8$ -THF):  $\delta$  = 0.53 ( $SiCH_3$ ), 25.5 ( $CH_{2thf}$ ), 67.4 ( $CH_{2thf}$ ), 93.1 (d,  $^2J_{Y-C}$  2.0 Hz,  $CH_{COT}$ ), 105.6 ( $CH_{Cp}$ ), 110.5 ( $CH_{Cp}$ ), der quartäre Kohlenstoff kann nicht detektiert werden.

**15**:  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.11 (s, 9 H,  $CCH_3$ ), 5.55 (d,  $J$  = 0.58 Hz, 4 H,  $CH_{Cp}$ ), 6.40 (s, 8 H,  $CH_{COT}$ ).

Die weitere Charakterisierung mittels hochauflösender Massenspektrometrie war auch unter Einsatz verschiedener Ionisierungsmethoden nicht möglich, es konnten lediglich Signale der freien Liganden beobachtet werden.

**16** [ $\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8))$ ]

[ $\text{Y}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Cl}(\text{thf})$ ] (**6**) (80 mg, 281  $\mu\text{mol}$ ) und [ $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ] (69.0 mg, 138  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 mL THF gelöst und nach 16 h Rühren bei RT werden flüchtige Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan (10 mL) extrahiert und **16** wird als farbloser Feststoff (70 mg, 195  $\mu\text{mol}$ , 43 %) erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.17$  (s, 18 H,  $\text{SiCH}_3$ ),

5.87 (dt, 1 H,  $^4J_{\text{H-H}} = 0.52$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.06$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ),

5.94 (dd, 2 H,  $^4J_{\text{H-H}} = 0.46$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.46$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 6.41 (s, 8 H,  $\text{CH}_{\text{COT}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.11$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 93.0 ( $^2J_{\text{Y-C}} = 3.36$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COT}}$ ),

117.7 ( $^2J_{\text{Y-C}} = 1.36$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 121.5 ( $^2J_{\text{Y-C}} = 1.21$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ )

Die weitere Charakterisierung mittels hochauflösender Massenspektrometrie war auch unter Einsatz verschiedener Ionisierungsmethoden nicht möglich, es konnten lediglich Signale der freien Liganden beobachtet werden.

### 17 [ $Y(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)$ ]

[ $Y(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Cl}(\text{thf})$ ] (**6**) (80 mg, 281  $\mu\text{mol}$ ) und [ $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3)_2$ ] (69.0 mg, 138  $\mu\text{mol}$ ) werden in 20 mL THF gelöst und nach 4 d Rühren bei RT werden flüchtige Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan (6 mL) extrahiert und nach Trocknen im Hochvakuum wird **17** als farbloser, leicht glänzender, Feststoff (83.1 mg, 193  $\mu\text{mol}$ , 69 %) erhalten. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse können durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.15$  (s, 9 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.26 (s, 18 H,  $\text{CCH}_3$ ), 5.55 (d, 2 H,  $J = 0.58$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 6.40 (s, 8 H,  $\text{CH}_{\text{COT}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 32.3$  ( $\text{CCH}_3$ ), 34.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 93.9 ( $^2J_{\text{Y-C}} = 3.14$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COT}}$ ), 106.2 ( $^2J_{\text{Y-C}} = 1.64$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 133.6 ( $^2J_{\text{Y-C}} = 1.64$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ )

Die weitere Charakterisierung mittels hochauflösender Massenspektrometrie war auch unter Einsatz verschiedener Ionisierungsmethoden nicht möglich, es konnten lediglich Signale der freien Liganden beobachtet werden.

### 18 [ $\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_3)$ ]

[ $\text{Sc}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Cl}(\text{thf})$ ] (**4**) (400 mg, 1.55 mmol) wird in 10 mL THF suspendiert, bei RT portionsweise mit einer Lösung von  $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3]$  (224 mg, 1.55 mmol) in THF (3 mL) versetzt und die Reaktionsmischung wird 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird Hexan zugegeben und ausgefallene Salze über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3x3 mL) gewaschen. Das Produkt wird als hellbrauner Feststoff (390 mg, 1.35 mmol, 87 %) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.42$  (s, 9 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 5.16 (s, 5 H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 6.34 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{COT}}$ ), 6.51 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{COT}}$ ), 6.66 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{COT}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0.01$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 93.9 ( $\text{CH}_{\text{COT}}$ ), 108.0 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 111.0 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 132.4 ( $\text{C}_{\text{Cp}}(\text{SiCH}_3)$ ).

**HRMS (LIFDI)**  $m/z$  ber.: 286.0966; gef.: 286.0962.

19 [Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub>)]

Eine Lösung von [Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub>)Cl(thf)] (**5**) (100 mg, 300  $\mu$ mol) in THF (5 mL) wird bei 0 °C mit einer Lösung von Li[C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>] (43.3 mg, 300  $\mu$ mol) in THF (2 mL) versetzt. Nach 12 h Rühren bei RT wird Hexan zugegeben (10 mL) und ausgefallene Salze durch Filtration über Celite abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit 2 x 1 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt als beiger Feststoff (70.0 mg, 0.20 mmol, 67 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.15 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.44 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 5.34 (dd, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.2, 2 H, CH<sub>Cp</sub>), 5.39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.5 Hz, 2 H, CH<sub>Cp</sub>), 6.38 (m, 3 H, CH<sub>COT</sub>), 6.50 (m, 2 H, CH<sub>COT</sub>), 6.65 (s, 1 H, CH<sub>COT</sub>), 6.69 (s, 1 H, CH<sub>COT</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.2 (SiCH<sub>3</sub>), 0.8 (SiCH<sub>3</sub>), 94.2 (CH<sub>COT</sub>), 94.4 (CH<sub>COT</sub>), 96.1 (CH<sub>COT</sub>), 97.7 (CH<sub>COT</sub>), 101.9 (C<sub>qu.</sub>) 107.7 (CH<sub>Cp</sub>), 110.6 (CH<sub>Cp</sub>), 117.2 (C<sub>qu.</sub>).

**HRMS (ASAP, 250 °C)** *m/z* ber.: 358.1361; gef.: 358.1355.

### Versuchte Umsetzungen der metallierten Komplexe 20 und 21

**Durchführung:** Die metallierten Scandiumkomplexe wurden mit den in *Tabelle 10* aufgeführten Substraten nach den ebenfalls aufgeführten Bedingungen umgesetzt. Hierbei wurden die Komplexe **20**, beziehungsweise **21** in dem entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt und bei der angegebenen Temperatur mit einer Lösung des Substrats versetzt.

**Aufarbeitung:** Nach Ablauf der Reaktionsdauer wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Die erhaltenen Rückstände wurden mit wenig Pentan gewaschen und sowohl die Rückstände, als auch die Waschlösungen wurden nach Trocknen unter vermindertem Druck <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht.

*Tabelle 10* Versuchte Umsetzungen der metallierten Verbindungen **20** und **21**.

Substrat	Komplex	Reaktionsbedingungen	
BCl <sub>3</sub>	<b>20, 21</b>	Hexan/THF, -78 °C	Zersetzung
BBr <sub>3</sub>	<b>20, 21</b>	Hexan/THF, -78 °C	Zersetzung
SiCl <sub>4</sub>	<b>21</b>	THF, -78 °C	Zersetzung
BBr <sub>3</sub> ·1Me	<b>21</b>	Toluol, Reflux	Keine Reaktion
BBr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<b>21</b>	Hexan, Reflux	Keine Reaktion
ClSiMe <sub>3</sub> , 1–10 Äq.	<b>20, 21</b>	THF/Toluol, Mikrowelle	
ClSiPh <sub>3</sub>	<b>20, 21</b>	Hexan, -78 °C	
CH <sub>2</sub> (SiMe <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	<b>21</b>	Toluol, Reflux	
ClSn( <i>n</i> Bu) <sub>3</sub>	<b>20, 21</b>	Toluol/Hexan, RT	
Cl <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> ( <i>t</i> Bu <sub>4</sub> )	<b>21</b>	Toluol/Hexan, RT	
ClPCy <sub>2</sub>	<b>20, 21</b>	Hexan, -78 °C	
MeOTf	<b>20</b>	Toluol, RT	
ClAuPPh <sub>3</sub>	<b>20</b>	Benzol, RT	
TMEDA/PMDTA	<b>20, 21</b>	Toluol, RT	
12K4	<b>21</b>	DCM, RT	
Br <sub>2</sub> /NBS	<b>21</b>	Et <sub>2</sub> O, -40 °C	Zersetzung

Umsetzungen von **20** mit I<sub>2</sub>

Komplex **20** (100 mg, 174  $\mu$ mol) wurde in 4 mL Et<sub>2</sub>O suspendiert und bei -30 °C tropfenweise mit einer Lösung von I<sub>2</sub> (22.0 mg, 87  $\mu$ mol) in 2 mL Et<sub>2</sub>O versetzt. Hierbei wurde der nächste Tropfen erst zugegeben, wenn die Lösung sich vollständig entfärbt hatte. Nach der Zugabe wurde die mittlerweile gelbe Suspension weitere 30 min bei tiefer Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde filtriert, der erhaltene orange Feststoff mit Ether (2 x 2 mL) gewaschen und anschließend bei 1·10<sup>-3</sup> mbar und 90 °C Ölbadtemperatur sublimiert, wobei ein gelber Feststoff erhalten wurde. Anhand <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte ein Gemisch aus Produkt und der unsubstituierte Komplex **2** in einem Verhältnis von circa 1:1 festgestellt werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.34 (s, 8 H, CH<sub>COT</sub>), 5.22 (t,  $J$  = 2.81 Hz, 2 H, CH<sub>Cp</sub>), 4.83 (t,  $J$  = 2.81 Hz, 2 H, CH<sub>Cp</sub>).

**23** C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>B(OC<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Eine Lösung von C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br (0.30 g, 0.21 mL, 1.64 mmol) in 10 mL THF wird bei -70 °C tropfenweise mit *n*BuLi (1.03 mL, 1.28 mmol) versetzt. Nach Rühren für 1 h wird bei -70 °C portionsweise ClB(OC<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.25 g, 1.64 mmol) zugegeben. Das Lösungsmittel wird bei 10<sup>-3</sup> mbar entfernt und das zurückbleibende Öl mit Hexan versetzt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert, das Hexan und aliphatische Nebenprodukte im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Trocknen im Hochvakuum wird **23** als gelbes Öl (70.0 mg, 0.32 mmol, 25 %) erhalten, wobei Verunreinigungen nicht vollständig aus dem Produkt entfernt werden konnten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.72 – 5.83 (m, 7 H, CH<sub>COT</sub>), 6.76 (dd,  $J_{H-H}$  = 3.3, 2.5 Hz, 2 H, CH<sub>cat</sub>), 6.97 (dd,  $J_{H-H}$  = 3.4, 2.4 Hz, 2 H, CH<sub>cat</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 31.

### 24 [Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Bcat)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

[Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Cl(thf)] (**4**, 150 mg, 456  $\mu$ mol) und C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SiMe<sub>3</sub> (117 mg, 456  $\mu$ mol) werden in 15 mL Toluol für 36 h refluxiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (5 mL) extrahiert und im Hochvakuum getrocknet. Nach Waschen mit Hexan (10 mL) und erneutem Trocknen wird **24** als gelbes Pulver (42.1 mg, 82  $\mu$ mol, 18 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 5.39 (s br, 2 H, CH<sub>Cp</sub>), 5.48 (s br, 2 H, CH<sub>Cp</sub>), 6.50 (s, 8 H, CH<sub>COT</sub>), 6.81 (dd,  $J_{H-H}$  = 4.1, 2.6 Hz, 2 H, CH<sub>cat</sub>), 7.09 (dd,  $J_{H-H}$  = 4.1, 2.6 Hz, 2 H, CH<sub>cat</sub>).

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 35.

[DBBM<sub>2</sub>] **26**: M = Na; **27**: M = K

Allgemeine Versuchsdurchführung: Diborabenzol (**1**) (**26**: 1 g, 1.55 mmol; **27**: 225 mg, 349  $\mu$ mol) wird mit 3 Äquivalenten des Metalls (**26**: 107 mg Na, 4.65 mmol; **27**: K/KI: 820 mg 5 gew% Mischung, 105 mmol K) in THF (**26**: oder Toluol) 12 h gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand vorsichtig mit -40 °C kaltem Pentan (6 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum werden **26** (810 mg, 77 %) und **27** (860 mg, 71 %) als tiefschwarze, glänzende Feststoffe erhalten.

**26**: **<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 15.7.

Die Verbindungen **26** und **27** zeigen paramagnetisches Verhalten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

**26**: **El. Anal.** (%) ber. für: C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>: C 76.30 H 9.90 N 4.04, gef.: C 76.91 H 9.71 N 4.01.

**27**: **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>K<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C 72.91 H 9.46 N 3.86, gef.: C 72.66 H 9.36 N 3.43.

## [DBBM] 28 Radikal-Kationen von 1:

Die jeweilige Dimetall-Spezies (**28c**: 67.0 mg, 92.6  $\mu\text{mol}$ ) wird mit äquimolaren Mengen **1** (**28c**: 60 mg, 92.6  $\mu\text{mol}$ ) in THF (2 mL) zur Reaktion gebracht und 30 min gerührt. **28c**: Durch Zugabe eines Äquivalents des Kronenethers 18-K-6 (24.6 mg, 185  $\mu\text{mol}$ ) und Lagerung der tiefschwarzen Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird **28·18-K-6** in Form großer, tiefroter Kristalle erhalten (193 mg, 92 %).

## Versuchte Umsetzungen der Dianionen 25, 26 und 27:

**Durchführung:** Die Dianionen wurden mit den in *Tabelle 11* aufgeführten Substraten umgesetzt. Substrat wurde vorgelegt und bei RT mit einer Lösung von DBB versetzt. Für die Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurden beide Reagenzien vorgelegt und das Lösungsmittel bei  $-192\text{ }^\circ\text{C}$  aufkondensiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und über 4 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die Rückbildung der Neutralspezies **1** als einzige borhaltige Spezies wurde anhand  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsmischungen festgestellt.

**Aufarbeitung:** Nach Ablauf der Reaktionsdauer wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Die Rückstände wurden bei RT mit Hexan gewaschen. Sowohl die Waschlösungen als auch die Rückstände wurden  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei als einzige borhaltige Spezies DBB detektiert werden konnte.

*Tabelle 11* Versuchte Umsetzungen von DBB **1** und der Dianionen **25**, **26** und **27**.

Substrat	DBB-Derivat	Reaktionsbedingungen	Produkt
ScCl <sub>3</sub>	<b>1</b>	THF, Reflux / DCM, Reflux	Keine Reaktion
CeCl <sub>3</sub>	<b>1</b>	THF, Reflux / DCM, Reflux	Keine Reaktion
YbCl <sub>3</sub>	<b>1</b>	THF, Reflux / DCM, Reflux	Keine Reaktion
EuI <sub>2</sub>	<b>1</b>	THF, RT	Keine Reaktion
EuI <sub>2</sub>	<b>1</b>	DME, RT	Keine Reaktion
YbI <sub>2</sub>	<b>1</b>	DME, RT	Keine Reaktion
UI <sub>3</sub>	<b>1</b>	THF, RT	
ScCl <sub>3</sub>	<b>25 / 26 / 27</b>	THF, Reflux / DCM, Reflux	<b>1</b>
CeCl <sub>3</sub>	<b>25 / 26 / 27</b>	THF, Reflux / DCM, Reflux	<b>1</b>
YbCl <sub>3</sub>	<b>25 / 26 / 27</b>	THF, Reflux / DCM, Reflux	<b>1</b>
DyCl <sub>3</sub>	<b>25 / 26 / 27</b>	DME, RT	<b>1</b>

ErCl <sub>3</sub>	25 / 26 / 27	DME, -78 °C	1
4 / 5 / 6 / 7	25 / 26 / 27	THF, -78 °C	1
TmI <sub>2</sub>	1	DME, RT	Keine Reaktion
TmI <sub>3</sub>	26 / 27	THF, RT	1
Gd(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	26 / 27	THF, RT	Keine Reaktion
Dy(TMHD) <sub>3</sub>	26 / 27	Benzol / THF	Keine Reaktion
Eu(OTf) <sub>3</sub>	0.5 / 1 Äq. 26	DME / THF RT	
Eu(OTf) <sub>3</sub>	1	THF, RT	Keine Reaktion
Eu(OTf) <sub>3</sub>	26	THF, RT	

### 29 [(DBB)Ni(COD)]

Diborabenzol (**1**) (200 mg, 310  $\mu$ mol) und [Ni(COD)<sub>2</sub>] (85.3 mg, 310  $\mu$ mol) werden in Methylcyclohexan (5 mL) gelöst und 16 h refluxiert. Die grüne Reaktionsmischung wird auf 2 mL eingengt und in der Glovebox 3 mal über eine Spritze mit *Whatman*<sup>TM</sup>-Filter filtriert. Nach Lyophilisieren für 6 h wird ein dunkelgrüner Feststoff erhalten, der bei -78 °C mit kaltem Pentan (2 mL) gewaschen wird. (155 mg, 192  $\mu$ mol, 62 %). Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Et<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur erhalten.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.4.

HRMS (LIFDI) *m/z* ber.: 811.5777; gef.: 811.5767.

El. Anal. (%) ber. für C<sub>52</sub>H<sub>80</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni: C 77.35 H 9.24 N 3.47; gef.: C 74.60 H 9.29 N 3.22.

### 30 [(DBB)Pt(nbe)]

Diborabenzol (**1**) (20.6 mg, 31.8  $\mu$ mol) und [Pt(nbe)<sub>3</sub>] (60 mg, 63.6  $\mu$ mol) werden in Benzol (1 mL) gelöst und 4 h erhitzt, während alle 15 Minuten geringes dynamisches Vakuum angelegt wird. Anschließend wird die grüne Reaktionsmischung lyophilisiert (4 h) und mit Pentan (2 mL) extrahiert.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 10.3.

## 31a [(DBB)Th(thf)]

Diborabenzol (**1**) (64.0 mg, 99.3  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{ThCl}_4(\text{dme})_2]$  (50.0 mg, 90.0  $\mu\text{mol}$ ) werden in THF (4 mL) suspendiert und 16 h refluxiert. Die violette Reaktionsmischung wird auf 2 mL eingeeengt und über 2 cm Cellite filtriert. Der Rückstand wird mit 3 x 10 mL Pentan gewaschen und mit Benzol (10 mL) extrahiert. Nach Gefriertrocknung im Hochvakuum wird Komplex **31** als roter Feststoff erhalten (109 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 56 %). Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten DCM-Lösung, oder durch Umkristallisation aus THF erhalten.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 27.5$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.94$  (d, 12 H,  $\text{C}_{\text{Dipp}}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.42$  Hz), 1.23 (d, 12 H,  $\text{C}_{\text{Dipp}}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.63$  Hz), 1.44 (s, 12 H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.83 (m, 4 H,  $\text{O}_{\text{thf}}\text{C}(\text{CH}_2)$ ), 1.92 (s, 12 H,  $\text{C}_{\text{CAAC}}\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.16 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.98 (m, 4 H,  $\text{C}_{\text{Dipp}}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.33 (m, 4 H,  $\text{O}_{\text{thf}}(\text{CH}_2)$ ), 7.18 (m, 4 H,  $\text{B}_2(\text{CH})_4$ ), 7.30 (d, 4 H, *m*- $\text{C}_{\text{Dipp}}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.74$  Hz), 7.48 (t, 2 H, *p*- $\text{C}_{\text{Dipp}}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.74$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 25.5$  ( $\text{C}_{\text{Dipp}}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 25.7 ( $\text{O}_{\text{thf}}\text{C}(\text{CH}_2)$ ), 27.5 ( $\text{C}_{\text{Dipp}}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 29.3 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.7 ( $\text{C}_{\text{Dipp}}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 32.6 ( $\text{C}_{\text{Carben}}\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.1 ( $\text{C}_{\text{CAAC}}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.4 [ $\text{CH}_2$ ], 74.0 [ $\text{O}_{\text{thf}}(\text{CH}_2)$ ], 78.5 [ $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ], 126.3 [*m*- $\text{C}_{\text{Dipp}}$ ], 130.2 [*p*- $\text{C}_{\text{Dipp}}$ ], 136.1 [*i*- $\text{C}_{\text{Dipp}}$ ], 146.1 [*o*- $\text{C}_{\text{Dipp}}$ ], 150.6 [ $\text{B}_2(\text{CH})_4$ ].

**El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{ON}_2\text{Th}\cdot 2\text{thf}$ : C 54.47 H 7.35 N 2.27; gef.: C 54.50 H 7.40 N 2.57.

### 31b [(DBB)Th(MeCN)]

Diborabenzol (**1**) (64.0 mg, 99.3  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{ThCl}_4(\text{dme})_2]$  (50.0 mg, 90.0  $\mu\text{mol}$ ) werden in MeCN (4 mL) suspendiert und 16 h refluxiert. Die violette Reaktionsmischung wird auf 2 mL eingengt und über 2 cm Celite filtriert. Der Rückstand wird mit 3x10 mL Pentan gewaschen und mit Benzol (10 mL) extrahiert. Nach Gefriertrocknung im Hochvakuum wird Komplex **31b** als roter Feststoff erhalten (46.3 mg, 42.5  $\mu\text{mol}$ , 47 %). Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Eindampfen einer gesättigten dcm-Lösung, oder durch Umkristallisation aus MeCN erhalten.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 27.8$  ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.85$  (d, 12 H,  $\text{CH}_{3\text{Dipp}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.44$  Hz), 1.15 (d, 12 H,  $\text{CH}_{3\text{Dipp}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.44$  Hz), 1.36 (s, 12 H,  $\text{CH}_{3\text{CAAC}}$ ), 1.85 (s, 12 H,  $\text{CH}_{3\text{CAAC}}$ ), 1.98 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.10 (s, 3 H,  $\text{NCCH}_3$ ), 2.88 (sept, 4 H,  $\text{C}_{\text{Dipp}}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.44$  Hz), 7.22 (virt d, 4 H,  $m\text{-C}_{\text{Dipp}}\text{H}$ ), 7.40 (virt t, 2 H,  $o\text{-C}_{\text{Dipp}}\text{H}$ ), 7.78 (4 H,  $\text{B}_2(\text{CH})_4$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.63$  ( $\text{NCCH}_3$ ), 25.4 ( $\text{C}_{\text{Carben}}\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.5 ( $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 29.7 ( $\text{C}_{\text{Dipp}}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 32.5 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 78.7 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 126.3 ( $m\text{-C}_{\text{Dipp}}$ ), 130.2 ( $p\text{-C}_{\text{Dipp}}$ ), 136.0 ( $i\text{-C}_{\text{Dipp}}$ ), 146.3 ( $o\text{-C}_{\text{Dipp}}$ ), 151.2 ( $\text{B}_2(\text{CH})_4$ ).

**El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_3\text{Th}$ : C 53.4 H 6.07 N 3.89; gef.: C 53.61 H 6.13 N 3.90.

**31c [(DBB)Th(PMe<sub>3</sub>)]**

Eine Lösung von Diborabenzol (**1**) (64.0 mg, 99.3  $\mu\text{mol}$ ) und [ThCl<sub>4</sub>(dme)<sub>2</sub>] (50.0 mg, 90.0  $\mu\text{mol}$ ) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (0.4 mL) wird mit 0.25 mL (78.1  $\mu\text{mol}$ ) einer Maßlösung von PMe<sub>3</sub> in Hexan ( $c = 320 \mu\text{mol/L}$ ) versetzt und 60 h refluxiert. Durch langsames Abkühlen der Reaktionsmischung im Ölbad können wenige, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, rote Kristalle von **31c** erhalten werden. Die Verbindung ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich in koordinierenden, organischen Lösungsmitteln und im Hochvakuum. Das Signal der Methylprotonen der PMe<sub>3</sub> liegt vermutlich unter den Hexan-Signalen und kann nicht mit eindeutigem Integral detektiert werden.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 27.7$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.02$  (s, 12 H, CH<sub>3CAAC</sub>),

1.11 (d, 12 H, CH<sub>3Dipp</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.75 Hz), 1.44 (d, 12H, CH<sub>3Dipp</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.16 Hz),

1.57 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (s, 12 H, CH<sub>3CAAC</sub>), 3.13 (s, 4 H, C<sub>Dipp</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),

7.07 (s, 2 H, CH<sub>Dipp</sub>), 7.09 (s, 3 H, CH<sub>Dipp</sub>), 7.14 (s, 2 H, CH<sub>Dipp</sub>), 7.69 (s, 4 H, B<sub>2</sub>(CH)<sub>4</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -30$ .

**31d [ $\kappa$ -dme((DBB)Th)<sub>2</sub>]**

Eine Suspension von Diborabenzol (**1**) (64.0 mg, 99.3  $\mu\text{mol}$ ) und [ThCl<sub>4</sub>(dme)<sub>2</sub>] (50.0 mg, 90.0  $\mu\text{mol}$ ) in Difluorbenzol (5 mL) oder SMe<sub>2</sub> (5 mL) wird 16 h refluxiert. Die violette Reaktionsmischung wird über 2 cm Celite filtriert. Nach Einengen auf 1 mL kann durch Zugabe von Hexan (5 mL) ein roter Feststoff ausgefällt werden. Nach Trocknen im Hochvakuum wird **31d** als roter Feststoff isoliert (20.0 mg, 9.5  $\mu\text{mol}$ , 10 %). Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Abdampfen einer gesättigten dcm-Lösung erhalten.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 27.8$ .

### 32a [(DBB)U(thf)]

Diborabenzol (**1**) (373 mg, 580  $\mu\text{mol}$ , 1.1 eq) und  $\text{UCl}_4$  (200 mg, 527  $\mu\text{mol}$ ) werden in 10 mL THF gelöst und 16 Stunden refluxiert. Die tiefrote Reaktionsmischung wird im Ölbad langsam auf RT gebracht, worauf **32a** in Form roter Kristalle anfällt. Durch Zugabe von Pentan (10 mL) zur Mutterlauge und Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht wird **32a** zusätzlich in Form eines dunkelroten Pulvers erhalten (410 mg, 374  $\mu\text{mol}$ , insgesamt 71 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch langsames Einengen einer gesättigten DCM-Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gewonnen werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -46$ .

Die Verbindung ist paramagnetisch.

**El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{ON}_2\text{U}$ : C 52.58 H 6.80 N 2.55 ;  
gef.: C 51.97 H 6.74 N 2.52.

### 32b [(DBB)UMeCN]

Diborabenzol (**1**) (190 mg, 290  $\mu\text{mol}$ , 1.1 eq) und  $\text{UCl}_4$  (100 mg, 263  $\mu\text{mol}$ ) werden in 5 mL MeCN gelöst und 16 Stunden refluxiert. Die tiefrote Reaktionsmischung wird im Ölbad langsam auf RT gebracht und **32b** kann in Form roter Kristalle erhalten werden, die nach Waschen mit Pentan (1 mL) im Hochvakuum getrocknet werden (226 mg, 213  $\mu\text{mol}$ , 81 %). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch langsames Einengen einer gesättigten DCM-Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gewonnen werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -70.0$ .

Die Verbindung ist paramagnetisch.

**El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_3\text{U}\cdot\text{MeCN}$ : C 53.31 H 6.08 N 4.97 % ;  
gef.: C 53.31 H 6.53 N 4.78 .

**32d** [DBBUN<sub>2</sub>], **32e** [DBBUCO], **32f** [DBBU]

DBB (**1**) (29.0 mg, 45.0  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) und  $\text{UCl}_4$  (25.0 mg, 45.0  $\mu\text{mol}$ ) werden in einem Hochdruck-geeigneten *J.Young Röhrrchen* vorgelegt und mit 0.5 mL Difluorbenzol versetzt. Die Atmosphäre wird gegen 4 bar  $\text{N}_2$  **32d**, beziehungsweise CO (**32e**) getauscht und die Mischung wird 12 h auf 80 °C erhitzt. Die roten Suspensionen werden filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei vermutlich der basenfreien Komplex **32f** gebildet wird. Der Rückstand wird in Benzol (1 mL) aufgenommen und nach lyophilisieren wird ein roter Feststoff (30.4 mg, 29.7  $\mu\text{mol}$ , 66 % **32f**) erhalten.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) **32d**  $\delta = -68.7$ ; **32e**  $\delta = -68.0$ .



## VII Anhang

## 1 Verbindungsverzeichnis

- |    |   |    |   |
|----|---|----|---|
| 1  | DBB   | 11 | $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}]$                             |
| 2  | $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$           | 12 | $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$              |
| 3  | $\text{K}_2[\text{C}_8\text{H}_7(\text{SiMe}_3)]$                                 | 13 | $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$          |
| 4  | $[\text{Sc}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Cl}(\text{thf})]$                   | 14 | $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{CMe}_3)_3)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$           |
| 5  | $[\text{Sc}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7(\text{SiMe}_3))\text{Cl}(\text{thf})]$    | 15 | $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$               |
| 6  | $[\text{Y}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Cl}(\text{thf})]$                    | 16 | $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$           |
| 7  | $[\text{Y}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7(\text{SiMe}_3))\text{Cl}(\text{thf})]$     | 17 | $[\text{Y}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{CMe}_3)_3)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$            |
| 8  | $[\text{Sc}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{thf})]$ | 18 | $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_3)]$              |
| 9  | $[\text{Y}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{thf})]$  | 19 | $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7\text{SiMe}_3)]$ |
| 10 | $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$                |    |   |

- 20  $[\text{thf}\cdot\text{Li}(\mu\text{-TMP})\text{Al}(\text{iBu})_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Sc}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\}]$
- 21  $[\{\text{thf}\cdot\text{Li}(\mu\text{-TMP})\text{Al}(\text{iBu})_2\}_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Sc}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)\}]$
- 22  $[\text{thf}\cdot\text{Li}(\mu\text{-TMP})\text{Al}(\text{iBu})_2\{\mu\text{-}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Fe}(\eta^8\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$
- |   |   |
|---|---|
| 23 $\text{C}_8\text{H}_7(\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_2)_2)$  | 31b $[(\text{DBB})\text{Th}(\text{MeCN})]$                  |
| 24 $\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_2)_2))(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$        | 31c $[(\text{DBB})\text{Th}(\text{PMe}_3)]$                 |
| 25 $\text{DBBLi}_2, \text{Li}_2[\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2]$                                    | 31d $[\kappa\text{-}(\text{dme})((\text{DBB})\text{Th})_2]$ |
| 26 $\text{DBBNa}_2, \text{Na}_2[\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2]$                                    | 32a $[(\text{DBB})\text{U}(\text{thf})]$                    |
| 27 $\text{DBBK}_2, \text{K}_2[\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2]$                                      | 32b $[(\text{DBB})\text{U}(\text{MeCN})]$                   |
| 28 $\text{DBBM}, \text{M}[\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2];$<br>28a: M = Li; 28b: M = Na; 28c: M = K | 32c $[(\text{DBB})\text{U}(\text{PMe}_3)]$                  |
| 29 $\text{DBBNi}, [(\text{DBB})\text{Ni}(\text{1,3-COD})]$  | 32d $[(\text{DBB})\text{U}(\text{N}_2)]$                    |
| 30 $\text{DBBPt}, [(\text{DBB})\text{Pt}(\text{nbe})]$  | 32e $[(\text{DBB})\text{U}(\text{CO})]$                     |
| 31a $[(\text{DBB})\text{Th}(\text{thf})]$   | 32f $[(\text{DBB})\text{U}]$                                |

## 2 Daten zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	4	5	6
CCDC-Nummer	-	1565844	
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ClO <sub>2</sub> ScSi	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>
M [g/mol]	513.31	328.84	601.21
Temperatur [K]	160(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	9.395(10)	8.7675(5)	9.3573(5)
<i>b</i> [Å]	10.762(6)	14.0413(9)	11.0526(5)
<i>c</i> [Å]	12.432(10)	13.5529(8)	12.4844(7)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	111.51(2)	104.243(4)	110.869(2)
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1169.5(17)	1617.17(17)	1206.46(11)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.458	1.351	1.655
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.827	0.685	5.026
<i>F</i> (000)	536	696	608
Beugungsbereich	2.585 bis 26.019°	2.123 bis 26.867°	2.329 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	16228	19821	12144
Unabhängige Reflexe	2301	3463	2377
Minimale / maximale Transmission	0.6852 / 0.7454	0.3440 / 0.7454	0.4108 / 0.5397
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	2301 / 140 / 0	3463 / 172 / 0	2377 / 136 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	0.764	1.032	1.062
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0285, wR <sup>2</sup> = 0.0745	R <sub>1</sub> = 0.0358, wR <sup>2</sup> = 0.0812	R <sub>1</sub> = 0.0189, wR <sup>2</sup> = 0.0427
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0344, wR <sup>2</sup> = 0.0800	R <sub>1</sub> = 0.0512, wR <sup>2</sup> = 0.0886	R <sub>1</sub> = 0.0221, wR <sup>2</sup> = 0.0439
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.413 / -0.302	0.347 / -0.497	0.296 / -0.280

Verbindung	7	10	11
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>81</sub> Cl <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> Y <sub>2</sub>
M [g/mol]	745.58	709.91	1071.88
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	9.0016(5)	8.6924(7)	10.6623(5)
<i>b</i> [Å]	14.4941(8)	9.5291(8)	14.3995(8)
<i>c</i> [Å]	13.3869(7)	12.1576(9)	19.8667(10)
$\alpha$ [°]	90	70.922(4)	90
$\beta$ [°]	106.87(2)	77.076(5)	104.532(2)
$\gamma$ [°]	90	88.844(5)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1671.44(16)	926.07(13)	2952.6(3)
<i>Z</i>	2	1	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.481	1.273	1.206
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.711	0.660	2.234
<i>F</i> (000)	768	376	1126
Beugungsbereich	2.122 bis 26.019	2.265 bis 26.021°	2.428 bis 26.103°
Gemessene Reflexe	15460	8765	62720
Unabhängige Reflexe	6843	3633	5850
Minimale / maximale Transmission	0.5672 / 0.7454	0.6796 / 0.7453	0.6000/0.6555
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	3290 / 175 / 0	3633 / 187 / 0	5850 / 306 / 96
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.038	1.112	1.032
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0231, wR <sup>2</sup> = 0.0535	R <sub>1</sub> = 0.0262, wR <sup>2</sup> = 0.0693	R <sub>1</sub> = 0.0434, wR <sup>2</sup> = 0.1074
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0284, wR <sup>2</sup> = 0.0554	R <sub>1</sub> = 0.0307, wR <sup>2</sup> = 0.0725	R <sub>1</sub> = 0.0530, wR <sup>2</sup> = 0.1138
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.393 / -0.273	0.287 / -0.398	1.994 / -1.118

Verbindung	13	15	17
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> Si <sub>2</sub> Y	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> Y
M [g/mol]	709.91	402.51	426.45
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	8.6924(7)	15.2724(9)	10.1241(3)
<i>b</i> [Å]	9.5291(8)	10.7247(6)	21.6844(7)
<i>c</i> [Å]	12.1576(9)	12.6234(7)	10.1822(3)
$\alpha$ [°]	70.922(4)	90	90
$\beta$ [°]	77.076(5)	93.464(2)	99.1890(10)
$\gamma$ [°]	88.844(5)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	926.07(13)	2063.8(2)	2206.66(12)
Z	1	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.273	1.295	1.284
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.660	2.938	2.648
<i>F</i> (000)	376	840	904
Beugungsbereich	2.265 bis 26.021°	2.322 bis 26.022°	2.233 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	8765	35521	31457
Unabhängige Reflexe	3633	4064	4349
Minimale / maximale Transmission	0.6796 / 0.7453	0.6614 / 0.7454	0.6327 / 0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	3633 / 187 / 0	4064 / 205 / 0	4349 / 244 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.112	1.043	1.063
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0262, wR <sup>2</sup> = 0.0693	R <sub>1</sub> = 0.0240, wR <sup>2</sup> = 0.0490	R <sub>1</sub> = 0.0193, wR <sup>2</sup> = 0.0465
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0307, wR <sup>2</sup> = 0.0725	R <sub>1</sub> = 0.0323, wR <sup>2</sup> = 0.0519	R <sub>1</sub> = 0.0229, wR <sup>2</sup> = 0.0477
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.287 / -0.398	0.321 / -0.245	0.343 / -0.222

Verbindung	21	26	28
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> BO <sub>2</sub> Sc	C <sub>102</sub> H <sub>148</sub> B <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>4</sub>	C <sub>140</sub> H <sub>236</sub> B <sub>4</sub> K <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>19</sub>
M [g/mol]	332.09	1565.44	2400.75
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P2_1/c$	$P \bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
$a$ [Å]	6.6887(9)	14.7628(9)	14.473(8)
$b$ [Å]	14.6743(18)	10.6467(6)	16.035(9)
$c$ [Å]	16.816(2)	29.5427(19)	17.226(9)
$\alpha$ [°]	69.230(3)	90	100.546(18)
$\beta$ [°]	82.645(4)	102.662(2)	97.377(18)
$\gamma$ [°]	86.734(4)	90	115.749(16)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1530.4(3)	4530.5(5)	3441(3)
Z	4	2	1
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.441	1.148	1.158
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.486	0.081	0.133
$F(000)$	688	1704	1314
Beugungsbereich	1.304 bis 26.019°	1.413 bis 26.894°	1.237 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	28725	82817	40128
Unabhängige Reflexe	6012	9767	13545
Minimale / maximale Transmission	0.5865 / 0.7454	0.7059 / 0.7454	0.6146 / 0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	6012 / 415 / 0	9767 / 584 / 222	13545 / 791 / 90
GOF von $F^2$	1.072	1.034	1.030
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0554, wR <sup>2</sup> = 0.1300	R <sub>1</sub> = 0.0595, wR <sup>2</sup> = 0.1349	R <sub>1</sub> = 0.0831, wR <sup>2</sup> = 0.1968
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0737, wR <sup>2</sup> = 0.1440	R <sub>1</sub> = 0.0893, wR <sup>2</sup> = 0.1484	R <sub>1</sub> = 0.1623, wR <sup>2</sup> = 0.2353
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.795 / -0.728	0.749 / -0.436	1.739 / -1.763

Verbindung	31a	31b	31c
CCDC-Nummer	1940753	1940751	1940752
Empirische Formel	C <sub>60</sub> H <sub>86</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> OTh	C <sub>50</sub> H <sub>75</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>5</sub> Th	C <sub>56</sub> H <sub>84</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> PTh
M [g/mol]	1246.32	1141.61	1211.68
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	25.0547(11)	10.3321(9)	23.4398(9)
<i>b</i> [Å]	10.6023(5)	15.8242(14)	11.6969(5)
<i>c</i> [Å]	23.0031(11)	18.2791(16)	23.6865(10)
$\alpha$ [°]	90	67.153(3)	90
$\beta$ [°]	107.421(2)	78.842(3)	116.3240(10)
$\gamma$ [°]	90	80.653(3)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5830.2(5)	2689.4(4)	5820.8(4)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.420	1.410	1.383
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.781	3.008	2.809
<i>F</i> (000)	2542	1156	2468
Beugungsbereich	1.704 bis 26.021°	1.221 bis 26.022°	1.724 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	61588	42594	56468
Unabhängige Reflexe	11470	10597	11468
Minimale / maximale Transmission	0.6053 / 0.7453	0.5830 / 0.7454	0.6147 / 0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	11470 / 710 / 487	10597 / 578 / 24	11468 / 584 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.046	1.034	1.005
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0370, wR <sup>2</sup> = 0.0774	R <sub>1</sub> = 0.0230, wR <sup>2</sup> = 0.0544	R <sub>1</sub> = 0.0335, wR <sup>2</sup> = 0.0639
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0559, wR <sup>2</sup> = 0.0837	R <sub>1</sub> = 0.0268, wR <sup>2</sup> = 0.0558	R <sub>1</sub> = 0.0604, wR <sup>2</sup> = 0.0726
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.051 / -0.789	1.098 / -0.861	1.348 / -0.709

Verbindung	32a	32b
CCDC-Nummer	1940755	1940754
Empirische Formel	C <sub>60</sub> H <sub>86</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> OU	C <sub>46</sub> H <sub>69</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>3</sub> U
M [g/mol]	1252.75	1065.49
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle		
<i>a</i> [Å]	25.0547(11)	10.3481(17)
<i>b</i> [Å]	10.6023(5)	15.835(3)
<i>c</i> [Å]	23.0031(11)	18.246(3)
$\alpha$ [°]	90	66.374(6)
$\beta$ [°]	107.421(2)	78.138(6)
$\gamma$ [°]	90	79.066(6)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5830.2(5)	2661.5(8)
Z	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.427	1.330
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.008	3.281
<i>F</i> (000)	2552	1072
Beugungsbereich	1.704 bis 26.021°	1.484 bis 26.154°
Gemessene Reflexe	61666	74641
Unabhängige Reflexe	11477	10608
Minimale / maximale Transmission	0.6053 / 0.7453	0.6628 / 0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	11477 / 707 / 336	10608 / 525 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.008	0.999
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0378, wR <sup>2</sup> = 0.0811	R <sub>1</sub> = 0.0198, wR <sup>2</sup> = 0.0454
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0569, wR <sup>2</sup> = 0.0885	R <sub>1</sub> = 0.0234, wR <sup>2</sup> = 0.0467
Maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.069 / -0.790	1.188 / -0.435

## VIII Literaturverzeichnis

- [1] H. Braunschweig, A. Damme, K. Dück, I. Krummenacher, V. Paprocki, K. Radacki, J. Ramler, C. Schiller, C. Schneider, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 2403-2409.
- [2] A. J. Martínez-Martínez, A. R. Kennedy, V. Paprocki, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, C. T. O'Hara, H. Braunschweig, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9677-9680.
- [3] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [4] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- [5] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [6] E. Ruch, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 676.
- [7] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459.
- [8] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377-379.
- [9] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature* **1953**, *171*, 121-122.
- [10] S. Pasynekiewicz, A. Pietrzykowski, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 199-206.
- [11] J. E. Sheats, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3245-3249.
- [12] T. Jurca, T. Dellermann, N. E. Stubbs, D. A. Resendiz-Lara, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3360-3366.
- [13] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205-1222.
- [14] H. O. Van Oven, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 373-376.
- [15] R. D. Rogers, R. V. Bynum, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5238-5239.
- [16] E. O. H. Fischer, Y., *Z. Naturforsch.* **1962**, *17*, 275.
- [17] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1291-1300.
- [18] E. K. J. E. Huheey, R. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Vol. 5., vollst. überarb. Auflage*, Ralf Steudel, Berlin, **2014**.
- [19] R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 785-790.
- [20] T. H. Coffield, V. Sandel, R. D. Closson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5826-5826.
- [21] R. G. Amiet, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1059-1060.
- [22] D. L. Weaver, R. M. Tuggle, *Inorganic Chemistry* **1971**, *10*, 1504-1510.
- [23] P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4971.
- [24] M. Herberhold, T. Hofmann, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 175-183.
- [25] E. Keulen, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 490-492.
- [26] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10 b*, 665-668.
- [27] M. Tsutsui, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1367-1369.
- [28] F. T. Edelman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2466-2488.

- [29] J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 42-44.
- [30] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6210.
- [31] L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1956**, 2, 246-253.
- [32] A. Streitwieser, Jr., U. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7364.
- [33] D. Seyferth, *Organometallics* **2004**, 23, 3562-3583.
- [34] F. Mares, K. Hodgson, A. Streitwieser, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, C68-C70.
- [35] M. Xémard, S. Zimmer, M. Cordier, V. Goudy, L. Ricard, C. Clavaguéra, G. Nocton, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 14433-14439.
- [36] A. Kerridge, *RSC Advances* **2014**, 4, 12078-12086.
- [37] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2008-2014.
- [38] H. Braunschweig, M. Fuss, T. Kupfer, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5780-5783.
- [39] P. A. Kroon, R. B. Helmholtz, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, 451-454.
- [40] A. Westerhof, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, 319-322.
- [41] J. D. Jamerson, A. P. Masino, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, C33-C36.
- [42] D. K. Dück, Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Würzburg), **2015**.
- [43] H. Schumann, R. D. Koehn, F. W. Reier, A. Dietrich, J. Pickardt, *Organometallics* **1989**, 8, 1388-1392.
- [44] S.-D. Jiang, B.-W. Wang, H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4730-4733.
- [45] S. T. Liddle, J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6655-6669.
- [46] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, 410, 789-793.
- [47] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 278-309.
- [48] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268-297.
- [49] T. Lis, *Acta Crystallographica Section B* **1980**, 36, 2042-2046.
- [50] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141-143.
- [51] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804-1816.
- [52] A.-L. Barra, F. Bianchi, A. Caneschi, A. Cornia, D. Gatteschi, L. Gorini, L. Gregoli, M. Maffini, F. Parenti, R. Sessoli, L. Sorace, A. M. Talarico, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 4145-4152.
- [53] M. Mannini, F. Pineider, P. Saintavrit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nature Materials* **2009**, 8, 194.
- [54] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2078-2085.
- [55] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2078-2085.
- [56] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature* **2017**, 548, 439.

- [57] C. Gould, K. R. McClain, J. Yu, T. J. Groshens, F. Furche, B. G. Harvey, J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society* **2019**.
- [58] K. Randall McClain, C. A. Gould, K. Chakarawet, S. J. Teat, T. J. Groshens, J. R. Long, B. G. Harvey, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8492-8503.
- [59] C. A. Gould, K. R. McClain, J. M. Yu, T. J. Groshens, F. Furche, B. G. Harvey, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12967-12973.
- [60] K. R. Meihaus, J. R. Long, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2517-2528.
- [61] M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M. D. Rausch, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6382-6388.
- [62] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. J. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 2196-2201.
- [63] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 79-81.
- [64] L. B. Kool, M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, *8*, 1785-1790.
- [65] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655-1658.
- [66] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 455-465.
- [67] W. Erb, J.-P. Hurvois, T. Roisnel, V. Dorcet, *Organometallics* **2018**, *37*, 3780-3790.
- [68] W. Erb, F. Mongin, *Twofold Ferrocene C-H Lithiations For One-Step Difunctionalizations, Vol. 51*, **2018**.
- [69] Q. Shelby, N. Kataoka, G. Mann, J. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10718-10719.
- [70] K. L. Rinehart, Jr., A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4111-4112.
- [71] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27-C28.
- [72] R. A. Musgrave, A. D. Russell, I. Manners, *Organometallics* **2013**, *32*, 5654-5667.
- [73] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246-6248.
- [74] I. Manners, *Science* **2001**, *294*, 1664-1666.
- [75] H. Braunschweig, A. Damme, S. Demeshko, K. Dück, T. Kramer, I. Krummenacher, F. Meyer, K. Radacki, S. Stellwag-Konertz, G. R. Whittell, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1492-1500.
- [76] R. A. Musgrave, A. D. Russell, D. W. Hayward, G. R. Whittell, P. G. Lawrence, P. J. Gates, J. C. Green, I. Manners, *Nature Chemistry* **2017**, *9*, 743.
- [77] A. Streitwieser, M. T. Barros, H. K. Wang, T. R. Boussie, *Organometallics* **1993**, *12*, 5023-5024.
- [78] H. Braunschweig, M. A. Celik, K. Dueck, F. Hupp, I. Krummenacher, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 9339-9342.
- [79] T. Sakuragi, S. Myake, S. Inasawa, H. Yasuda, Showa Denko Kk, Japan . **1996**, p. 6 pp.
- [80] M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76-82.
- [81] C. R. Hauser, J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 906-908.
- [82] A. R. Petrov, K. Jess, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2013**, *32*, 5946-5954.

- [83] M. Malischewski, K. Seppelt, J. Sutter, F. W. Heinemann, B. Dittrich, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13372-13376.
- [84] W. Ruf, M. Fueller, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C45-C47.
- [85] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977-1980.
- [86] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951-1954.
- [87] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schäfer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 889-892.
- [88] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schäfer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 907-911.
- [89] H. Naka, M. Uchiyama, Y. Matsumoto, A. E. H. Wheatley, M. McPartlin, J. V. Morey, Y. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1921-1930.
- [90] B. Chaudret, F. A. Jalon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 711-713.
- [91] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Henkelmann, C. Kliche, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 295-296.
- [92] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896-900.
- [93] G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 805-806.
- [94] A. J. Ashe, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1804-1805.
- [95] R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1644-1654.
- [96] D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1315-1318.
- [97] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, G. De Robillard, A. Languérand, L. Maron, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2014**, *33*, 3596-3606.
- [98] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2875-2878.
- [99] M. A. Putzer, J. S. Rogers, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8112-8113.
- [100] Y.-S. Meng, C.-H. Wang, Y.-Q. Zhang, X.-B. Leng, B.-W. Wang, Y.-F. Chen, S. Gao, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 828-835.
- [101] P. Cui, Y. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 2-13.
- [102] B. B. Macha, J. Boudreau, L. Maron, T. Maris, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2012**, *31*, 6428-6437.
- [103] A. Mushtaq, W. Bi, M.-A. Légaré, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2014**, *33*, 3173-3181.
- [104] P. Cui, Y. Chen, G. Li, W. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9944-9947.
- [105] S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6329-6330.
- [106] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 327-334.
- [107] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 183-188.

- [108] G. E. Herberich, B. Hessner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115-3127.
- [109] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11441-11445.
- [110] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. M. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271-11275.
- [111] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [112] T. Brückner, M. Arrowsmith, M. Heß, K. Hammond, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6700-6703.
- [113] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3362-3375.
- [114] P. Valerie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Würzburg), **2016**.
- [115] V. Lorenz, P. Liebing, J. Rausch, S. Blaurock, C. G. Hrib, L. Hilfert, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *857*, 38-44.
- [116] Z. Zhou, J. Greenough, Z. Wei, M. A. Petrukhina, *Acta. Cryst.* **2017**, *73*, 420-423.
- [117] K. H. Den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, *5*, 1726-1733.
- [118] N. C. Burton, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1462-1464.
- [119] T. K. Panda, A. G. Trambitas, T. Bannenberg, C. G. Hrib, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 5462-5472.
- [120] G. W. Rabe, M. Zhang-Presse, F. A. Riederer, C. D. Incarvito, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Acta Crystallographica Section E* **2004**, *60*, m1442-m1443.
- [121] P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 277-283.
- [122] T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2005**, *24*, 2197-2202.
- [123] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 171-175.
- [124] J. Xia, *Chinese Journal of Structural Chemistry* **1992**, *11*.
- [125] M. Visseaux, F. Nief, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 139-144.
- [126] D. H. Woen, G. P. Chen, J. W. Ziller, T. J. Boyle, F. Furche, W. J. Evans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2050-2053.
- [127] F. T. Edelmann, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 517-528.
- [128] V. Lorenz, P. Liebing, A. Bathelier, F. Engelhardt, L. Maron, L. Hilfert, S. Busse, F. T. Edelmann, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10280-10283.
- [129] C. Apostolidis, O. Walter, J. Vogt, P. Liebing, L. Maron, F. T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5066-5070.
- [130] C. Apostolidis, O. Walter, J. Vogt, P. Liebing, L. Maron, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5148-5152.
- [131] H. Schumann, J. Sun, A. Dietrich, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1990**, *121*, 747-753.

- [132] W. J. Evans, B. M. Schmiede, S. E. Lorenz, K. A. Miller, T. M. Champagne, J. W. Ziller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8555-8563.
- [133] D. Y. Kondakov, E.-i. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10771-10772.
- [134] K. Groll, T. D. Blümke, A. Unsinn, D. Haas, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11319-11323.
- [135] T. Klatt, K. Groll, P. Knochel, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 6953-6955.
- [136] S. Baba, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6729-6731.
- [137] S. Kawamura, K. Ishizuka, H. Takaya, M. Nakamura, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6054-6056.
- [138] A. J. Martinez-Martinez, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, *Science* **2014**, *346*, 834-837.
- [139] D. R. Armstrong, E. Crosbie, E. Hevia, R. E. Mulvey, D. L. Ramsay, S. D. Robertson, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3031-3045.
- [140] M. Uchiyama, H. Naka, Y. Matsumoto, T. Ohwada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10526-10527.
- [141] R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3802-3824.
- [142] W. Clegg, E. Crosbie, S. H. Dale-Black, E. Hevia, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. L. Ramsay, S. D. Robertson, *Organometallics* **2015**, *34*, 2580-2589.
- [143] S. K. Mohapatra, S. Bueschel, C. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17014-17023.
- [144] N. Meyer, H. Schucht, C. W. Lehmann, B. Weibert, R. F. Winter, F. Mohr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 521-526.
- [145] H. D. Johnson, T. W. Hartford, C. W. Spangler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 242.
- [146] G. E. Herberich, A. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 58-67.
- [147] M. C. Cassani, M. J. Davies, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1595-1604.
- [148] A. G. Avent, M. J. Davies, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1358-1366.
- [149] A. Hermann, J. Cid, J. D. Mattock, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, A. Vargas, M. J. Ingleson, H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10248-10252.
- [150] A. Hermann, J. Cid, J. D. Mattock, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, A. Vargas, M. J. Ingleson, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10091-10095.
- [151] J. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Organometallics* **2013**, *32*, 5843-5851.
- [152] V. Lorenz, P. Liebing, M. Böhme, A. Buchholz, W. Plass, N. Geue, L. Hilfert, S. Busse, F. Engelhardt, C. G. Hrib, F. T. Edelmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4840-4849.
- [153] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7630-7631.
- [154] P. L. Arnold, F. Geoffrey N. Cloke, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1998**, 797-798.
- [155] T. Hanamoto, Y. Sugimoto, A. Sugino, J. Inanaga, *Synlett* **1994**, *1994*, 377-378.

- [156] P. A. Chaloner, S. E. Davies, P. B. Hitchcock, *Polyhedron* **1997**, *16*, 765-776.
- [157] Y. Hoshimoto, Y. Hayashi, H. Suzuki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Organometallics* **2014**, *33*, 1276-1282.
- [158] J. Böhnke, H. Braunschweig, J. O. C. Jiménez-Halla, I. Krummenacher, T. E. Stennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 848-853.
- [159] B. M. Gardner, C. E. Kefalidis, E. Lu, D. Patel, E. J. L. McInnes, F. Tuna, A. J. Wooles, L. Maron, S. T. Liddle, *Nature Communications* **2017**, *8*, 1898.
- [160] J. L. Slater, R. K. Sheline, K. C. Lin, W. W. Jr., *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5129-5130.
- [161] A. M. Ricks, L. Gagliardi, M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15905-15907.
- [162] J. G. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 335-336.
- [163] J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649-2650.
- [164] W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14264-14265.
- [165] I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11242-11243.
- [166] R. R. Langeslay, G. P. Chen, C. J. Windorff, A. K. Chan, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3387-3398.
- [167] C. A. Cruz, D. J. H. Emslie, C. M. Robertson, L. E. Harrington, H. A. Jenkins, J. F. Britten, *Organometallics* **2009**, *28*, 1891-1899.
- [168] I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 814-818.
- [169] A. C. Dunbar, J. E. Gozum, G. S. Girolami, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2804-2808.
- [170] D. E. Smiles, G. Wu, P. Hrobárik, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 814-825.
- [171] Z. Kolarik, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4208-4252.
- [172] H. H. Dam, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 367-377.
- [173] D. F. Evans, *J. Chem. Soc. Res.* **1959**, 2003-2005.
- [174] G. R. Sienel, A. W. Spiegl, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 67-73.
- [175] K. Oh, John Wiley & Sons, Ltd., **2007**, p. No pp. given.
- [176] A. G. Avent, M. J. Davies, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2003**, *629*, 1358-1366.
- [177] L. Echegoyen, R. Maldonado, J. Nieves, A. Alegria, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7692-7695.
- [178] D. Ranganathan, C. B. Rao, S. Ranganathan, A. K. Mehrotra, R. Iyengar, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1185-1189.
- [179] P. Koepf-Maier, W. Kahl, N. Klouras, G. Hermann, H. Koepf, *Eur. J. Med. Chem. - Chim. Ther.* **1981**, *16*, 275-281.

# Danksagungen

Das Fertigstellen dieser Arbeit wäre ohne die Unterstützung und Hilfe nachfolgender Personen nicht möglich gewesen.

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig bedanken, dafür, dass du mir erlaubt hast, meine Bachelor-, Master- und schließlich auch die Doktorarbeit in deinem Arbeitskreis durchzuführen. Danke auch, dass ich auf so manche Tagung fahren und einen Forschungsaufenthalt in Kanada verbringen durfte. Ich habe in den letzten Jahren so viel gelernt und bin froh, dass ich alles in so wunderbarer Erinnerung behalten darf.

Danke an alle Mitarbeiter des AK Braunschweig und Lichtenberg, dafür, dass meistens doch alles irgendwie läuft. Danke an die festangestellte Belegschaft, die den Laden am Laufen hält, wenn alle anderen nicht zurechnungsfähig sind. Danke Birgit, für die Hilfe bei der Organisation von Verträgen, Formularen, Fortbildungsreisen und was noch alles, nichts davon hätte ich ohne dich richtig ausfüllen können. Danke Kai Hammond, für dein Handwerk und das Youtube-Training. Danke Dr. Krzysztof Radacki, für alles was mit dem SAMMELN von Daten zur Kristallstrukturanalyse zu tun hat, für deine Geduld mit unserem grenzenlosen Unwissen über alles mit einem Kabel dran, und nicht zuletzt für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Danke auch an Marcel Müller für alle möglichen (Un-)Genießbarkeiten. Ein großer Dank gilt außerdem den großartigen Gehirnen von Dr. Ivo Krummenacher, Dr. Thomas Kupfer und Dr. Rainer Drehwurst, für das Schreiben, Korrigieren und Editieren von Postern, Vorträgen, Papern und (Teilen) dieser Arbeit. Danke Ivo, für die ESR- und CV-Messungen. Vielen Dank ebenfalls an Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer und Laura Wolz für das Managen der NMR-Abteilung, Sabine Timmroth und Liselotte Michels für die CHN-Analysen und Christoph Mahler für die HRMS-Messungen.

Ich danke auch meinen überaus talentierten Studenten Jacqueline Ramler, Martin Luff und Robert Witte für die Mitarbeit.

Danke Toto, dass ich jetzt am Schluss im office nicht mehr so allein war und für deine hervorragende Rotheit.

Saale, vielen Dank für das ganze gute Essen und jetzt noch viel Erfolg für den Endspurt mit Saalfrankenstein's Monster. Ich werd dann dein Kochbuch kaufen!

Domi, Juli und Anna, vielen Dank für das gewissenhafte korrigieren dieser Arbeit und Juli, der ganze AK ist dir für immer dankbar für deine cheatsheets.

Liebe Annika, Eileen, Jens, Michel und Benji, ich bin wahnsinnig dankbar, euch alle im ersten Semester des Studiums kennen gelernt zu haben.

Anna, Juli, Katha und Tatjana, danke für die schönen Jahre. Ich bin ja mal gespannt, ab wann dann das erste Babyphon bei unserem alljährlichen Würzburg-Treffen auf dem Tisch liegt. Vielen Dank außerdem an den besten Guten Stammtisch für die vielen schönen Abende.

Alors, Felix! Unglaubliche 10 Jahre ist diese Mathe Übung jetzt her. Danke für all die Unterhaltung während die Wäsche lief, die Skat-Runden, *Lerngruppen*, die Zeit im Labor 210 (dem besten Labor der *golden mile*) und dass du bis heute tapfer durchgehalten hast.

Liebe Christina, Didi, Dino, Anna und SvenG, danke für die Liebe.

Am allermeisten möchte ich meiner buckligen Verwandtschaft danken. Ihr habt mir während dieser ganzen Zeit auf so viele unterschiedliche Arten beigestanden und ohne euch hätte ich das nie geschafft. Danke Mama, für zuverlässiges Wadln viere richten, deine Geduld mit mir und dass du mich immer wieder rettest. Danke Papa und Ulrike für das liebevolle Nest und all die Unterstützung. Papa, du bist mein größter Held und ich werde für immer voller Stolz Sätze mit „Mein Papa hat gesagt“ anfangen. Danke den besten Brüdern die man sich wünschen kann, Janos, Max und Basti, und außerdem Michael, Regine, Omi, Nonna und Großvater.

Zu guter Letzt: Danke für Alles, mein lieber Domi.

DBB

1

Sc58 [Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

2

K<sub>2</sub>[C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub>]

3

ScCOT [Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Cl(thf)]

4

ScCOTA [Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub>)Cl(thf)]

5

YCOT

6

YCOTA

7

ScCOTNA2

8

YCOTNA2

9

[Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]

10

[Y( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]

11

[Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

12

[Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

13

[Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

14

[Y( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

15

[Y( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

16

[Y( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

17

[Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub>)]

18

[Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub>)]

19

[thf·Li( $\mu$ -TMP)Al(*i*Bu)<sub>2</sub>{ $\mu$ -{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)}}}]

20

[{thf·Li( $\mu$ -TMP)Al(*i*Bu)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>{ $\mu$ -{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>}Sc( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)}}}]

21

FcMONOMet

22

COTBcat

23

[Sc( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Bcat)( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

24

**DBBLi2**  
25  
**DBBNa2**  
26  
**DBBK2**  
27  
**DBBK**  
28  
**DBBNi**  
29  
**DBBPt**  
30  
**DBB-Th-thf**  
31  
DBB-Th-MeCN  
31b  
**DBB-Th-PMe3**  
31c  
**DBB-Th-DME Dimer**  
31d  
**DBB-U-thf**  
32  
DBB-U-MeCN  
32b  
**DBB-U-PMe3**  
32c