

C-F-Bindungsaktivierung in Gegenwart von Metallocenen der Gruppe 3 und 4

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Juliane Krüger
aus Luckenwalde

2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. D. Lentz am Institut für Chemie und Biochemie, Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin von November 2012 bis Juli 2016 angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Lentz

2. Gutachter: Prof. Dr. Hasenstab-Riedel

Disputation am 23.09.2016

Dank

Meinem Betreuer Prof. Dr. Dieter Lentz bin ich in vielerlei Hinsicht zu großem Dank verpflichtet. Ganz besonders danke ich ihm für die herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Unterstützung und Ermutigung in schwierigen Zeiten dieser Arbeit, für die Geduld und Ausdauer beim Interpretieren von NMR-Spektren, sowie bei der Durchführung und dem Lösen von Einkristallstrukturen.

Ein herzlicher Dank geht an Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Christian Ehm, danke ich für die umfangreichen und zahlreichen DFT-Rechnungen. Janine Ackermann sei für die Aufnahmen diverser EPR-Spektren gedankt.

Für seine Unterstützung und Anteilnahme beim Verfassen des Drittmittelförderantrags, welcher diese Forschungsarbeit finanziell und wissenschaftlich begründet hat, bin ich Dr. Moritz Kühnel zu großem Dank verpflichtet.

Den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der grandiosen Arbeitsgruppe Lentz, insbesondere Dr. Stefanie Fritz, Dr. Darina Heinrich und Alma Jaeger, sowie Axel Haupt, Mohammad Zeyat, Dr. Moritz Kühnel, Dr. Thomas Hügler, Dr. Max Roemer, Dr. Blazej Duda, Dr. Bernd Schmidt, Dr. Berit Topolinski und Annika Meyer danke ich für die wunderbare Arbeitsatmosphäre, für die hilfreichen Diskussionen und ihre Unterstützung. Eine unvergessliche Post-Arbeitsatmosphäre schufen Philip Schweighöfer, Dr. Carsten Lüdtker, Dr. Christian Wende, Joachim Völter, Dr. Heike Haller, Dr. Alexander Higelin und Dr. Felix Brosi.

Den Studenten Jakob Leppkes, Benjamin Vignard, Lisa Schneider, Tugrul Kaynak und David Wende danke ich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit.

Den unersetzlichen Damen und Herren im Hintergrund, den Festangestellten des Instituts, Joachim Völter, Karl Bohl, Daniel Doppelstein, Jaqueline Grewe, Jürgen-Peter Bötcher, Andre Heller, Peter Scharmberg, Dirk Busold, Lamis Siris, Manuela Wiglenda, Dirk Hauenstein und Thomas Drews gilt ein großer Dank.

Dem AK Hack, speziell Dr. Stefanie Fritz, Dr. Darina Heinrich, Philip Schweighöfer, Gene Senges, Martin Wozniak, Carsten Lüdtker verdanke ich unfassbar gute Mittagspausen und Feierabende.

Für ihre Hilfe, Motivation, Unterstützung, Geduld und wunderbare Freundschaft möchte ich ganz besonders Dr. Stefanie Fritz, Dr. Darina Heinrich, Dr. Christian Ehm, Dr. Christoph Bentz, Dr. Lea Bogner, Dr. Olaf Wagner, Dr. Felix Brosi, Philip Schweighöfer, Gene Senges, Martin Wozniak, Felicitas Meyer und Julia Höpfner.

Unvergesslich war die Zeit der Kooperation mit Dr. Christian Ehm, welche durch umfangreiche Diskussionen über chemische Reaktionsmechanismen und die feinen Nuancen wissenschaftlicher Formulierungen geprägt war.

Der größte Dank geht an meine Familie und Martin, deren bedingungsloser Unterstützung ich mir immer sicher sein konnte.

1. Einleitung	1
1.1 C-F-Bindungsaktivierung	2
1.2 Titan-katalysierte Hydrodefluorierung	8
1.3 Eigenschaften von Scandocenkomplexen	14
2. Publierte Ergebnisse	18
2.1 „How a thermally unstable metal hydrido complex can yield high catalytic activity even at elevated temperatures“	19
2.2 „Competition of SNAr, SBM and syn hydrometallation in titanium (III) catalyzed HDF of arenes“	21
2.3 „Improving selectivity in catalytic hydrodefluorination by limiting S _N V reactivity“	23
3. Unveröffentlichte Ergebnisse	25
3.1 Titan-katalysierte Hydrodefluorierung	26
3.1.1 Katalytische Hydrodefluorierung von Pentafluorallylbenzol	26
3.1.2 Experimentelle Untersuchungen zum Mechanismus der Hydrodefluorierung	29
3.2 Solvate von Scandiumtrichlorid	32
3.2.1 Studien in Lösung	34
3.2.2 Festkörperstrukturen	37
3.3 Synthese von Scandocenfluorido- und -hydrido-Derivaten	40
3.3.1 Salzmetathese ausgehend von 10 bzw. 11	41
3.3.2 Silylamidroute	43
3.3.3 Salzmetathese ausgehend von 16	47
4. Zusammenfassung	50
5. Experimenteller Teil	53
5.1 Allgemeines	54
5.1.1 Arbeitsmethoden	54
5.1.2 Chemikalien	54
5.1.3 Messtechnik, Strukturbestimmung	55
5.2 Synthesen	55
5.2.1 Katalytische Hydrodefluorierung von 1,1,2,3,3-Pentafluor-2-propenylbenzol (3)	55
5.2.2 Bis(η^5 -(pentamethyl)cyclopentadienyl)[tetrahydroborat(-1)- $\kappa H, \kappa H'$]titan (8)	56
5.2.3 Solvate von Scandiumtrichlorid (10)	56
5.2.4 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)chlorotetrahydrofuranscandium (18)	57

5.2.5 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(bis(trimethylsilyl))amidoscandium (21)	57
5.2.6 Bis(cyclopentadienyl)fluoroscandium (19)	58
5.2.7 Tris(boranat)bis(tetrahydrofuran)scandium (16)	58
5.3 Kristallstrukturen	60
6. Abkürzungen	63
7. Literatur	65

1. Einleitung

1.1 C-F-Bindungsaktivierung

Das Einsatzgebiet wie auch die Nachfrage nach fluorhaltigen Verbindungen wachsen stetig, denn in Bereichen wie Pharmazie, Diagnostik, Agrochemie, Polymerchemie, Optoelektronik und als Hochleistungsmaterialien bieten fluorierte Chemikalien herausragende Eigenschaften. Dies wird im Allgemeinen auf die ebenso einzigartigen Bindungsenergien und -polaritäten fluorierter Substrate zurückgeführt.¹ Mit einer homolytischen Dissoziationsenergie von $500 \pm 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ weist Fluor die stärkste σ -Bindung aller Elemente zu Kohlenstoff auf. Zudem führt die hohe Elektronegativität zu einem deutlich ionischen Bindungscharakter der C-F-Bindung, welcher wiederum die hohe Polarität, die geringe Bindungslänge und die geringe Polarisierbarkeit der Bindung begründet. Fluorsubstituenten sind schwache LEWIS-Basen und Fluorid ist im Gegensatz zu anderen Halogenidanionen eine sehr schlechte Abgangsgruppe. In der Summe resultiert daraus die hohe thermodynamische Stabilität der C-F-Bindung, welche auch oft mit einer kinetischen Inertheit verbunden ist.² Diese Eigenschaften fluorierter Verbindungen bilden einerseits die Grundlage für wichtige technische Anwendungen, z.B. bei Kühlmitteln oder chemisch resistenten Polymeren,³ führen jedoch andererseits zur Akkumulation (von z.B. Fluorchlorkohlenwasserstoffen) in der oberen Atmosphäre und zur Zerstörung der Ozonschicht.⁴

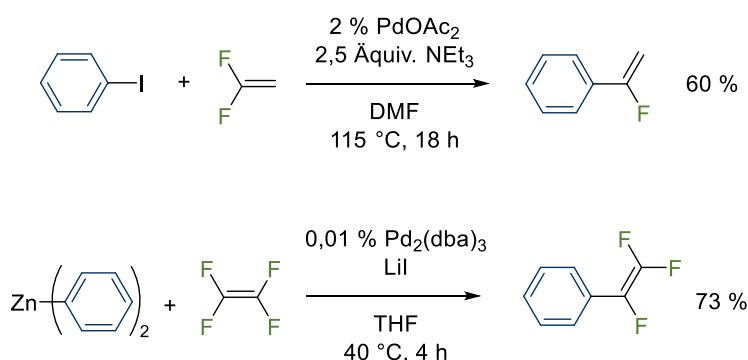
Die beschriebenen Merkmale fluorierter Verbindungen zeigen den wachsenden Bedarf an Methoden gezielter Kohlenstoff-Fluor-Bindungsknüpfung und -spaltung auf.⁵ Zur Einführung von Fluor als Substituent in komplexe organische Moleküle haben sich zahlreiche Strategien (elektrophile, nukleophile und radikalische Fluorierungstechniken) etabliert;⁶ hier stellt vor allem die Selektivität solcher Fluorierungsreaktionen eine zentrale Herausforderung dar. Alternativ können Feinchemikalien mit einem partiellen Fluorierungsmuster auch aus fluorierten Synthesebausteinen aufgebaut werden. Ein vielversprechender Zugang zu solchen Synthone bietet die Derivatisierung leicht verfügbarer perfluorierter Verbindungen durch selektive Spaltung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen kann infolge einer C-F-Bindungsaktivierung ein Fluor-/Element-Austausch über die Ausbildung einer stärkeren Element-Fluor-Bindung, beispielsweise mit Silanen, Boranen, Alanen oder Haupt- und Nebengruppenmetallen erfolgen (Schema 1.1).



Schema 1.1: Beispiele Übergangsmetall-vermittelter C-F-Bindungsaktivierungen (M = Übergangsmetall).

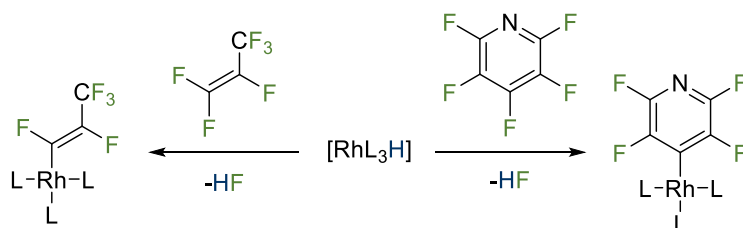
Stöchiometrische Prozesse zur C-F-Bindungsderivatisierung und Hydrodefluorierung (HDF) sind seit langem hinreichend bekannt, wohingegen das Feld der katalytischen C-F-Aktivierung erst in den letzten zwei Dekaden ausführlicher untersucht wurde.⁷

HEITZ und KNEBELKAMP lieferten 1991 das erste Beispiel einer katalytischen C-F-Bindungsfunctionalisierung;⁸ hierbei reagierte Iodbenzol mit Difluorethen in einer HECK-artigen Reaktion zu α -Fluorstyrol (Schema 1.2). Es wird vermutet, dass ausgehend von einer intermediären Pd-Fluoralkylspezies bevorzugt eine β -Fluorid- anstatt einer β -Hydrideliminierung erfolgt.



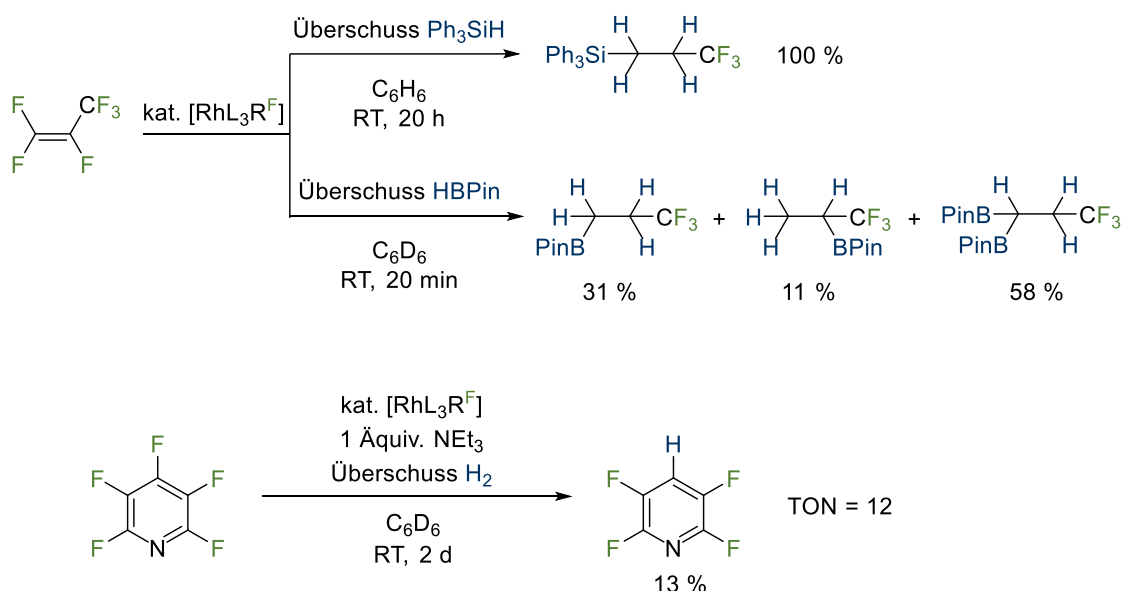
Schema 1.2: Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Iodbenzol mit Difluorethen und NEGISHI-Kreuzkupplung von Tetrafluorethen mit Arylzinkreagenzien (hier Diphenylzink).

Die Gruppe um SAEKI berichtete zum ersten Mal von NEGISHI-Kupplungsreaktionen unter Verwendung von Fluoralkenen und Arylzink-Verbindungen.⁹ Dieser Ansatz wurde von OHASHI weiterentwickelt und stellt eine effiziente Darstellungsmethode für Trifluorstyrol-derivate (Schema 1.2).¹⁰ Im Forschungskreis BRAUN wurde die Aktivierung olefinischer und aromatischer C-F-Bindungen unter Verwendung von Rh(I)-Hydridokomplexen umfassend untersucht. Ausgehend von Tris(triethylphosphan)rhodiumhydrid entsteht durch die Reaktion mit dem jeweiligen fluorierten Substrat unter HF-Abspaltung $\text{Rh}(\text{PEt}_3)_3[\text{Z-CF}=\text{CF-CF}_3]$ bzw. $\text{Rh}(\text{PEt}_3)_3[\text{C}_4\text{NF}_4]$ (Schema 1.3). In Gegenwart von überschüssigem Silan oder Boran katalysiert $\text{Rh}(\text{PEt}_3)_3[\text{Z-CF}=\text{CF-CF}_3]$ die Hydrosilylierung bzw. -borylierung von Perfluorpropen zu den jeweiligen 1,1,1-Trifluorpropananaloga (Schema 1.4).¹¹



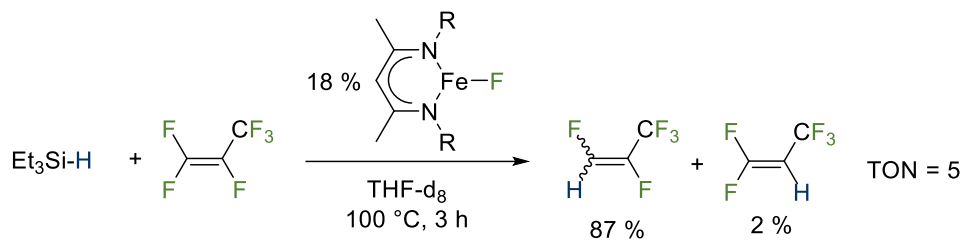
Schema 1.3: Darstellung von Rhodiumkomplexen mit fluorierten Alkenyl- und Arylliganden (L = PEt₃).

Die Transformation verläuft im Wesentlichen über zwei Teilreaktionen ab: der oxidativen Addition des Silans (bzw. Borans) an Rh(I) und der reduktiven Eliminierung des hydrosilylierten (bzw. hydroborylierten) oder hydrodefluorierten Produkts. Unter Verwendung des Rh-Aryl-Komplexes [RhL₃(C₄NF₄)], Triethylamin und Wasserstoff wird Pentafluorpyridin selektiv katalytisch zu 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin hydrodefluoriert.



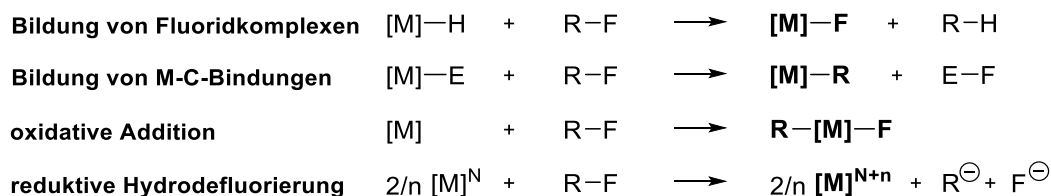
Schema 1.4: Hydrosilylierung und -borylierung von Hexafluorpropen (HBPIn = Pinacolboran), und HDF von Pentafluorpyridin in Gegenwart von Rhodium(I)komplexen (R^F = Z-CF=CF-CF₃ bzw. C₄NF₄; TON = turnover number).

Weitaus kostengünstiger ist der von HOLLAND verwendete β -Diketiminatoeisenfluorido-Komplex, welcher in Kombination mit Triethylsilan die HDF von Hexafluor- und Trifluorpropen katalysiert (Schema 1.5). Nach fünfmaliger Transformation ist der katalytisch aktive Eisenhydrido-Komplex verbraucht.¹² Ähnliche Aktivitäten wurden bei der HDF von Fluorethen in Gegenwart des WILKINSON-Katalysators erzielt.¹³ Abhängig von der Art des Übergangsmetalls wurden verschiedene Reaktionsprofile für eine intermolekulare HDF-Reaktion beobachtet (Schema 1.6).



Schema 1.5: Eisen-katalysierte HDF von Hexafluorpropen.

Aufgrund ihrer hohen Fluoraffinität wird für frühe Übergangsmetalle häufig die Bildung von Fluoridokomplexen beobachtet (vgl. Schema 1.5). Mit abnehmender Fluoraffinität kann die Bildung einer M-C-Bindung gegenüber der einer M-F-Bindung bevorzugt sein (vgl. Schema 1.3).¹⁴ Der H/F-Austausch über eine oxidative Addition einer R-F-Einheit erfolgt gemeinhin an koordinativ ungesättigten Komplexen später Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen.^{7d,7e} Durch die Verwendung eines geeigneten Reduktionsmittels wie beispielsweise Zink¹⁵ kann nach einem Ein-Elektronenübertrag auf das fluoriierte Substrat (niedrigliegendes LUMO) ein Radikalanion erzeugt werden. Dieses ist instabil gegenüber einer F-Abspaltung und führt zur Bildung eines Radikals welches z.B. durch Wasserstoffübertragung zum HDF-Produkt führt.^{7d,7e}



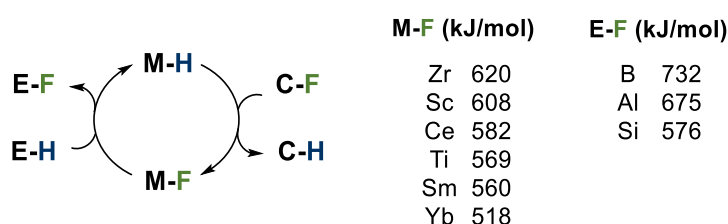
Schema 1.6: Reaktionsprofile für intermolekulare HDF ([M] = Übergangsmetallkomplex-Fragment, E = fluorophiler Ligand).^{7d,e}

Katalytische Systeme mit späten Übergangsmetallen aktivieren in Konkurrenz zur C-F-zumeist C-H-Bindungen^{7b} und weisen neben den hohen Kosten oft nur ein begrenztes Substratspektrum auf. Vergleichbare Beispiele mit frühen Übergangsmetalle sind hingegen verhältnismäßig selten. Obwohl die stöchiometrische Spaltung von aliphatischen, vinyllischen und aromatischen C-F-Bindungen in Gegenwart von Cer-, Zirkonium- und Hafniumhydrido-Komplexen ausgiebig von JONES¹⁶ und ANDERSEN¹⁷ untersucht wurde, sind nur wenige katalytische Prozesse mit Metallkomplexen der Gruppe 4 und der Seltenerdmetalle (SEM) bekannt (Tab. 1.1).

Tabelle 1.1: Beispiele für stöchiometrische und katalytische HDF Reaktionen in Gegenwart von Metallen der Seltenen Erden und der Gruppe 4 (ebthi = 1,2-Ethylen-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl)).

Beispiele zu stöchiometrischen HDF-Reaktionen				
Jahr	Metallhydrid	Substrat		Lit.
1987	Cp* ₂ ScH	Olefine		18
1999	Cp ₂ ZrH ₂	Aromaten		19
2001	Cp* ₂ ZrH ₂	Aromaten,		16a,b,c,e,f,20
2002	Cp* ₂ ZrHF	Olefine,		
	Cp ₂ ZrHCl	Aliphate		
2005	Cp'CeH	Aromaten, Aliphate		17
Beispiele zu katalytischen HDF-Reaktionen				
Jahr	Präkatalysator	Substrat	Hydridquelle	Lit.
2007	<i>rac</i> -(ebthi)ZrF ₂ Cp ₂ ZrF ₂	Aromaten	<i>i</i> -Bu ₂ AlH	21
2010	Cp ₂ TiF ₂	Olefine	Ph ₂ SiH ₂	22
2012	CpCp'TiF ₂			
2012	Cp* ₂ Yb(THF) ₂ Cp* ₂ Sm(THF) ₂	Olefine	SMe ₂ -BH ₃	23
2012	Cp ₂ ZrCl ₂	Aromaten	(β -Diketiminato)AlH ₂	24

Betrachtet man die Stärke (Bindungsdissoziationsenergie = BDE) der Metall- bzw. Element-Fluor-Bindung haben sich solche Systeme zur katalytischen HDF bewährt, bei welchen die Hydridquelle (z.B. Alane, Silane oder Borane) die Metall-Fluor-Bindung zu kompensieren vermag (Schema 1.7 und Tabelle 1.1).



Schema 1.7: Allgemeiner Katalysezyklus der HDF (links). BDE zweiatomiger Moleküle aus Ref.2 (rechts).

Zum Mechanismus der Metallocenhydrid-vermittelten HDF (früher Übergangsmetalle) mit d⁰-Konfiguration gibt es umfangreiche Untersuchungen von EISENSTEIN, JONES und ANDERSEN. Es wird angenommen, dass der F/H-Austausch für Zr-Systeme in Abhängigkeit der Größe des Cp-Liganden über eine nukleophile aromatische Substitution (Cp*₂ZrH₂) oder eine σ -Bindungsmetathese (Cp₂ZrH₂) verläuft (Abbildung 1.1).

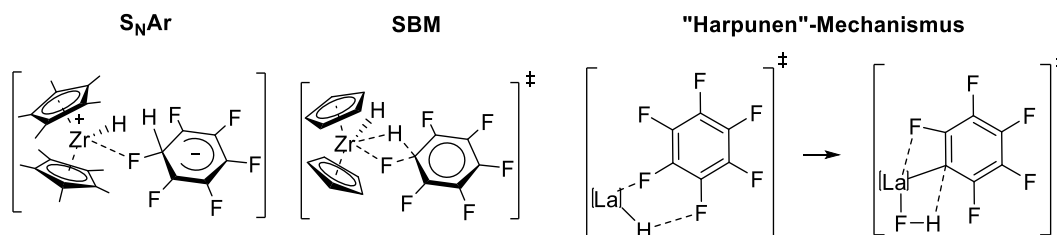
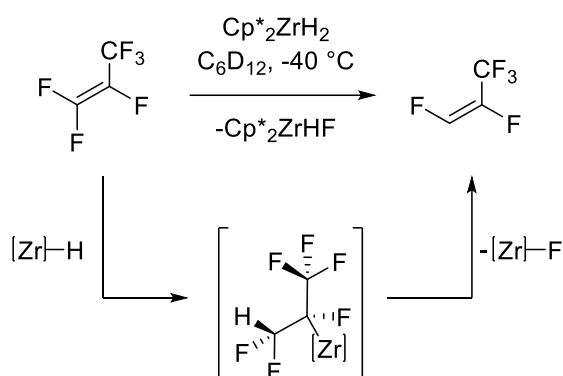


Abbildung 1.1: Verschiedene Intermediate bzw. Übergangszustände der HDF von Fluorarenen in Gegenwart von Cp_2LaH , Cp^*ZrH_2 und Cp_2ZrH_2 ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ = nukleophile aromatische Substitution, SBM = σ -Bindungs-metathese, $[\text{La}] = \text{Cp}_2\text{La}$).

Auch $\text{Cp}'_2\text{CeH}$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_2(\text{t-Bu})_3$) ist zur HDF perfluorierter aromatischer Substrate in der Lage, Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen anhand des Modellsystems Cp_2LaH weisen auf einen mehrstufigen „Harpunen“-Mechanismus hin. Das Substrat koordiniert über das freie Elektronenpaar eines Fluoratoms an das Metall, wobei auch der Fluorsubstituent in *ortho*-Stellung mit dem Hydridliganden wechselwirkt. Im Anschluss erfolgen die Bildung einer Metall-Kohlenstoff- und Fluor-Wasserstoff-Bindung und folglich auch eine Umpolung von $\text{C}^{\delta+}(\text{F})$ zu $\text{C}^{\delta-}(\text{La})$ und von $\text{H}^{\delta-}(\text{La})$ zu $\text{H}^{\delta+}(\text{F})$. Der protische Wasserstoff führt letztendlich zur Spaltung der Metallorganylbindung.

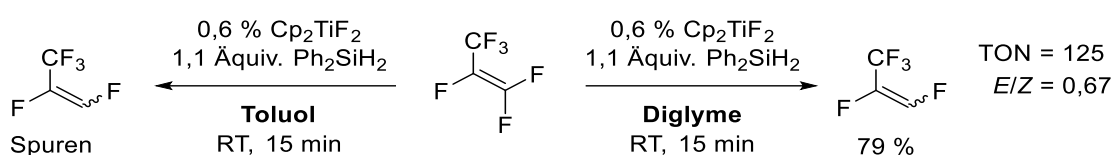
EISENSTEIN und JONES beschreiben, dass die Reaktion von Perfluorpropen und Cp^*ZrH_2 einzig zur Bildung des hydrodefluorierten *E*-Isomers führt. DFT-Rechnungen unter Verwendung der Modelverbindung Cp_2ZrH_2 unterstützen einen Additions-/Eliminierungsmechanismus (A/E). In Übereinstimmung mit JONES berichtet auch CAULTON von einem A/E-Mechanismus für die HDF von Monofluorethen mit Cp_2ZrHCl .



Schema 1.8: HDF von Hexafluorpropen mit Cp^*ZrH_2 (oben) und mittels DFT-Rechnungen bestimmter Insertionsübergangszustand (unten, $[\text{Zr}] = \text{Cp}_2\text{ZrH}$).

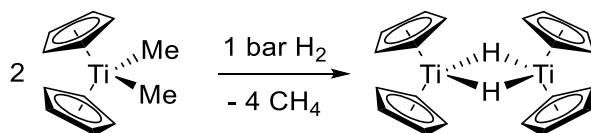
1.2 Titan-katalysierte Hydrodefluorierung

Viele teil- und perfluorierte Alkene können in Gegenwart katalytischer Mengen Titanocendifluorid und stöchiometrischer Mengen Diphenylsilan in ihre hydrodefluorierten Analoga überführt werden.²² Hierbei ist die Verwendung etherbasierter Lösungsmittel wie z.B. THF, Diethylether oder Diglyme unabdingbar. So konnte für die HDF von Perfluorpropen eine TON von bis zu 125 beobachtet werden. Wird die Reaktion hingegen in Toluol bei gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, können nur Spuren der HDF-Produkte erhalten werden (Schema 1.9).



Schema 1.9: Katalytische HDF von Perfluorpropen.²²

Es wird angenommen, dass der F/H-Austausch am Olefin über *in situ* gebildetes Titanocenhydrid (d^1 -System) erfolgt. Die Synthese dieser äußerst reaktiven Verbindung gelang BERCAW und BRINTZINGER bereits 1969 durch die Reduktion von Dimethyltitanocen mit elementarem Wasserstoff (Schema 1.10).²⁵

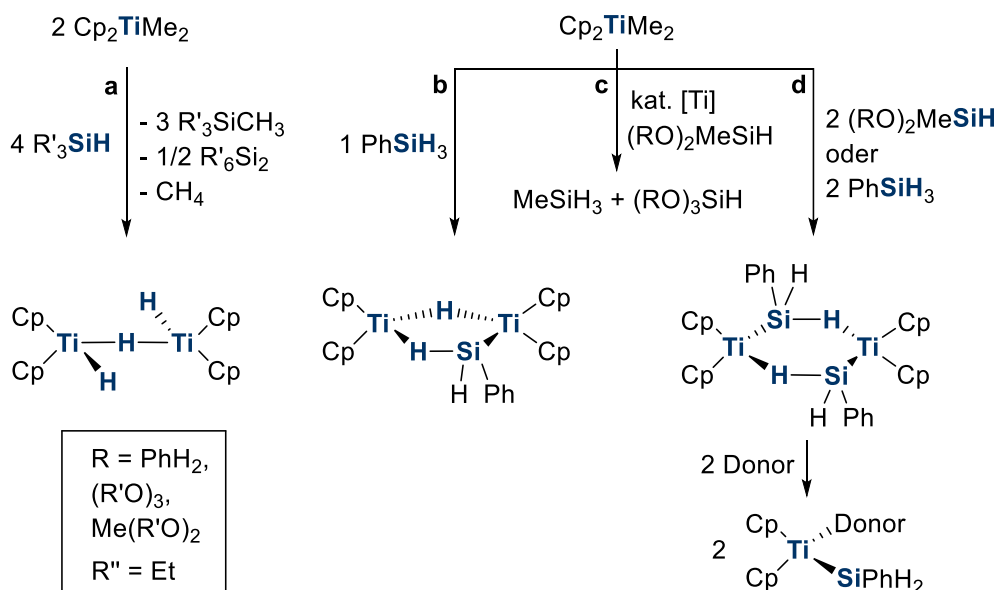


Schema 1.10: Reduktion von Dimethyltitanocen zu Titanocenhydrid.

$(Cp_2TiH)_2$ zersetzt sich in Lösung schon ab $-30^\circ C$ in aromatischen wie auch aliphatischen Lösungsmitteln; so wurde bislang auch noch von keiner Einkristallstruktur berichtet. Die violett-farbige, diamagnetische Verbindung wurde mittels IR-Spektroskopie und u.a. indirekt über die thermischen Zersetzungsprodukte ($Cp_2Ti + H_2$) charakterisiert. In Gegenwart einer LEWIS-Base wie THF oder Triphenylphosphan bilden sich die entsprechenden monomeren paramagnetischen Titanocenhydrid-Addukte, welche mittels EPR-Spektroskopie nachgewiesen wurden.

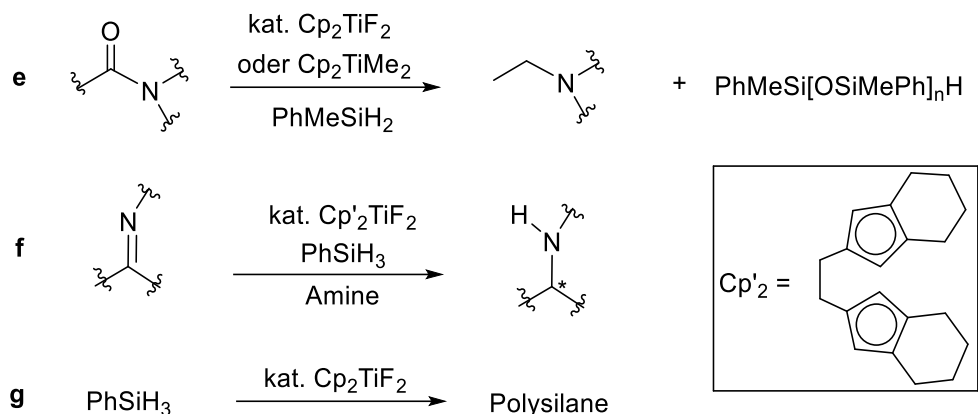
Dimethyltitanocen lässt sich auch mit Silanen unter Bildung eines Disilans und einer gemischt-valenten Titanocenhydrido-Verbindung reduzieren (Schema 1.11, **a**).²⁶ In Studien von HARROD und SAMUEL konnten in Abhängigkeit der Stöchiometrie des eingesetzten Silans zwei weitere Titanocenhydrido-Verbindungen, $Cp_2Ti(\mu-H)(\mu-SiH_2Ph)TiCp_2$ (**b**) und

$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-SiH}_2\text{Ph})]_2$ (**d**), isoliert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Schema 1.11, **b** und **d**).²⁷ In Gegenwart einer LEWIS-Base (THF, PMe_3) reagiert der dimere Silyl-Silyl-Komplex zu einer donorstabilisierten monomeren Spezies (Schema 1.11, **d**).²⁸ Im Gegensatz zu sekundären Silanen bildet sich in Gegenwart von primären Silanen ein Gleichgewicht zwischen $[(\text{Cp}_2\text{Ti-H})_2(\mu\text{-H})]$ (**a**), $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SiH}_2\text{Ph})\text{TiCp}_2$ (**b**) und $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-SiH}_2\text{Ph})]_2$ (**d**) aus.²⁸



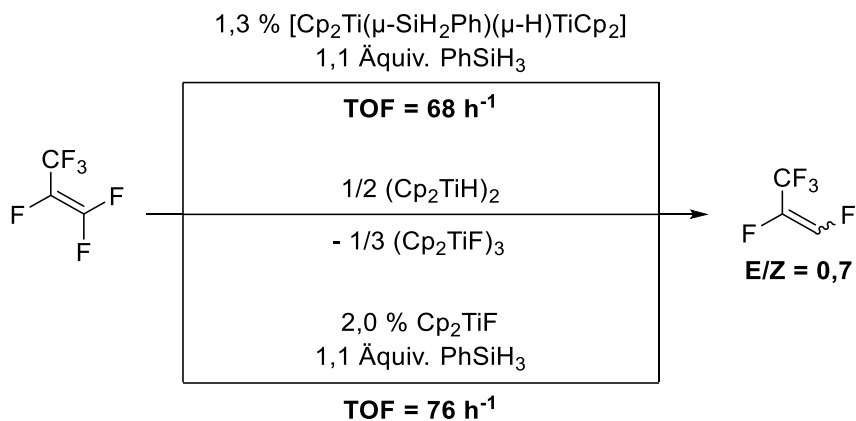
Schema 1.11: Reduktion von Dimethyltitanocen mit Silanen zu monomeren bzw. dimeren Titan-Hydrid- und Titan-Silyl-Spezies (**a** in Hexan, Donor = THF, PEt_3 , PMe_3 , **b** in Diethylether oder Benzol- d_6 , **c** und **d** in Toluol).

In katalytischen Mengen eingesetzt führt die Reaktion von Dimethyltitanocen mit Dialkoxymethylsilan zu einer Disproportionierung in primäres Methyl- und tertiäres Trialkoxysilan (Schema 1.11, **c**).²⁹ Weitere anwendungsorientierte Studien zeigen, dass Dimethyltitanocen und Titanocendifluorid in Gegenwart von Silanen diverse Transformationen funktionalisierter organischer Substrate katalysieren (Schema 1.12, **e-g**).^{30,31,32} Aufgrund der besseren Handhabbarkeit (Sauerstoff und Hydrolyseunempfindlichkeit) wird die Verwendung von Titanocendifluorid bevorzugt. Bei Verwendung eines chiralen Liganden gelingt die enantioselektive Hydrosilylierung von Iminen (Schema 1.12, **f**).³²



Schema 1.12: Durch Titanocendifluorid katalysierte Reaktionen (**e** Reduktion von Acetamiden in Toluol, **f** Hydrosilylierung von Iminen in Pyrrolidin/Methanol, **g** Dehydropolymerisation ohne Lösungsmittel).

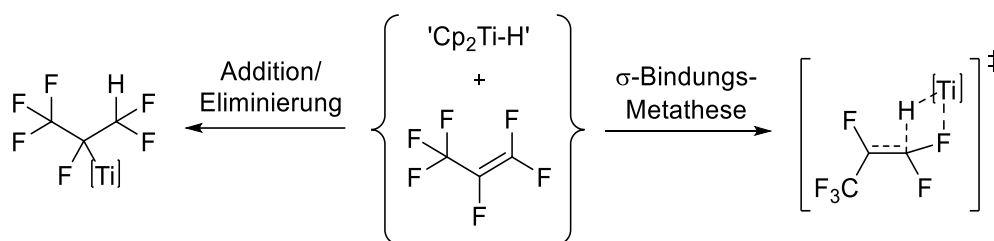
In ausführlichen Untersuchungen zur katalytisch aktiven Spezies der HDF von Hexafluorpropen konnten KUEHNEL *et al.* zeigen, das unabhängig von der eingesetzten Titan(III)spezies das Isomerenverhältnis ($E/Z = 0,7$) nicht beeinflusst wird (Schema 1.13). Titanocen(III)hydrid reagiert in Abwesenheit einer Hydridquelle zu Titanocen(III)fluorid, welches mittels EPR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde. Auch Titanocen(III)fluorid katalysiert den F/H-Austausch in Gegenwart eines Silans.



Schema 1.13: Stöchiometrische und katalytische HDF von Hexafluorpropen mit verschiedenen Titan(III)spezies (TOF = turnover frequency).

Ausgehend von einer *in situ* gebildeten, katalytisch aktiven Titan(III)hydrid-Spezies werden zwei mögliche Reaktionswege in der Literatur diskutiert.^{2,22} Einerseits scheint ein F/H-Austausch über einen konzertierten viergliedrigen Übergangszustand nach Art einer σ -Bindungsmetathese möglich (SBM). Andererseits könnte ebenso ein Additions-/Eliminierungsmechanismus (AE), beginnend mit der Bildung eines Insertionsprodukts,

welches thermodynamisch und kinetisch instabil gegenüber einer β -Fluorid-Eliminierung ist, auftreten (Schema 1.14).



Schema 1.14: Mögliche konkurrierende Reaktionspfade der olefinischen HDF.

In Optimierungsstudien zur HDF von Hexafluorpropen wurde der Einfluss verschiedener Silane und Präkatalysatoren auf die TOF und *E/Z*-Selektivität untersucht. Von den eingesetzten Silanen sind primäre und sekundäre Silane sowie ein Polysilan (PMHS) in der Lage, Titanocendifluorid zu reduzieren (Abb.1.2). Die beste TOF wird mit Diphenylsilan erzielt, wohingegen das Isomerenverhältnis der HDF von Hexafluorpropen nicht durch die Wahl des Silans beeinflusst wird.³³

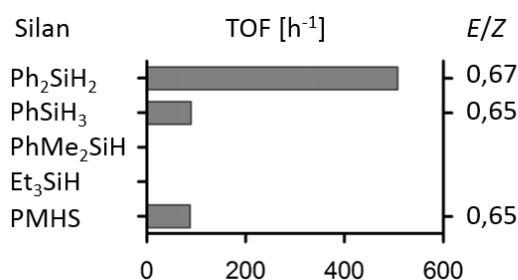


Abbildung 1.2: TOF und *E/Z*-Selektivität der HDF von Hexafluorpropen mit Titanocendifluorid in Abhängigkeit verschiedener Silane.

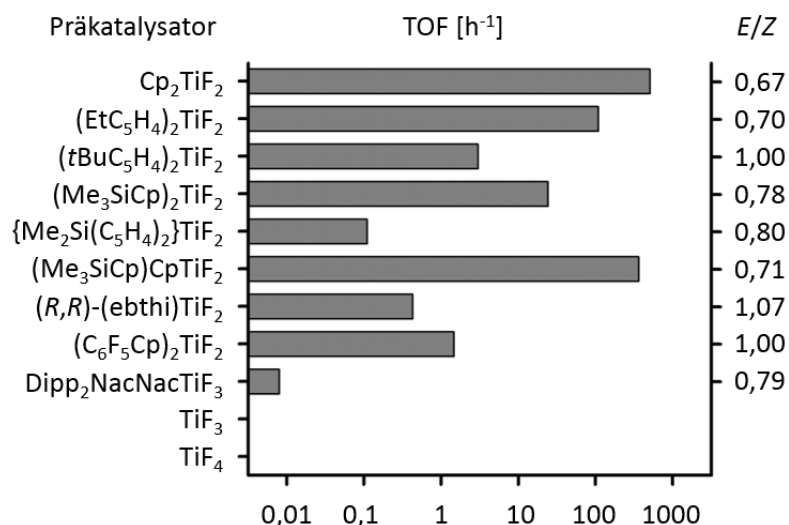
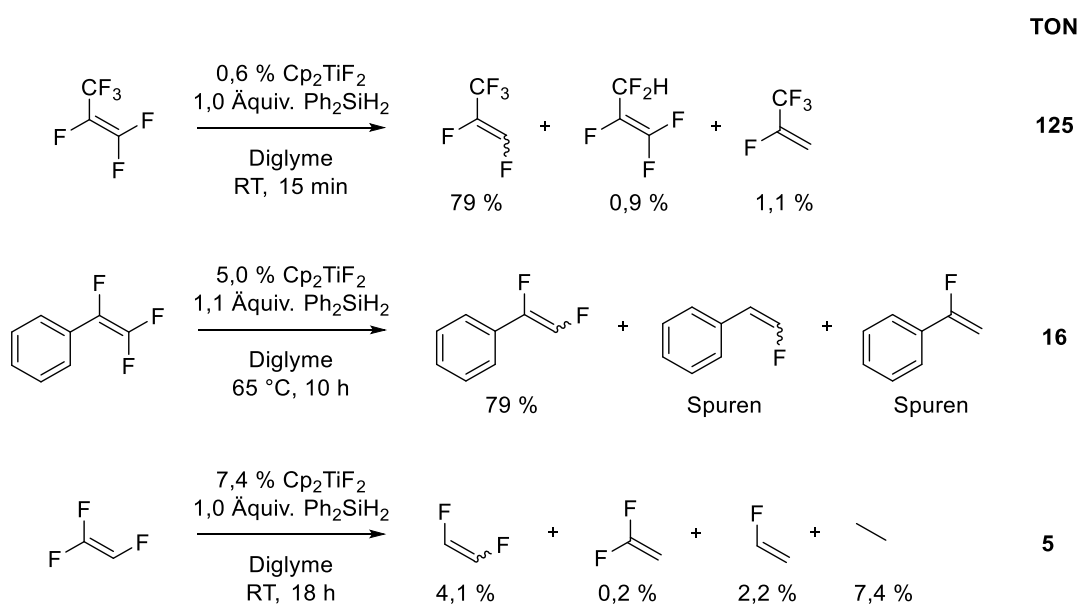


Abbildung 1.3: TOF und *E/Z*-Selektivität der HDF von Hexafluorpropen mit Diphenylsilan in Abhängigkeit verschiedener Präkatalysatoren.

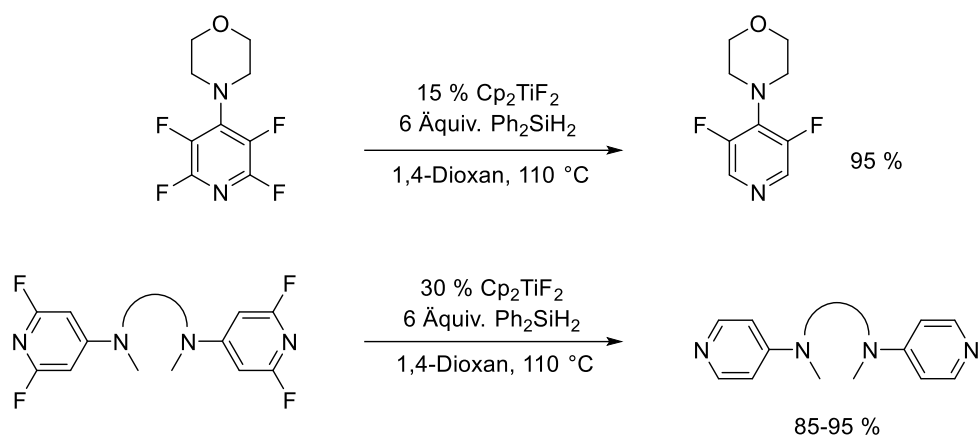
KUEHNEL *et al.* konnten weiterhin zeigen, dass eine Substitution des Cp-Liganden generell zur Abnahme der TOF führt und ebenfalls nur einen sehr geringen Einfluss auf die *E/Z*-Selektivität der HDF von Hexafluorpropen hat (Abb. 1.3).³³ Binäres Titantri- und tetrafluorid zeigen keine katalytische Aktivität.

Der Anwendungsbereich der Ti-katalysierten HDF umfasst bislang olefinische teil- und perfluorierte Substrate mit vinylichschen und allylischen Fluorsubstituenten.³³ Hierbei variiert die katalytische Aktivität (TON) in Abhängigkeit des Substrats stark: ein ca. 80 %iger Umsatz von Hexafluorpropen erfolgt nach 15 Minuten bei Raumtemperatur wohingegen die Reaktion von Trifluorstyrol nach 10 Stunden bei 65 °C einen Umsatz von 79 % liefert. Auch Trifluorethen reagiert nur sehr träge (erhöhte Menge Präkatalysator), aus dem Produktverhältnis geht hervor, dass nach 18 Stunden Reaktionszeit als Hauptprodukt Ethan gebildet wird. Demnach ist die HDF aus einer CFH-Gruppe gegenüber der aus einer CF₂-Gruppe für die HDF von Trifluorpropen bevorzugt (Schema 1.15).



Schema 1.15: Reaktivität verschiedener fluoriertes Olefine.

Das Katalysatorsystem konnte außerdem erfolgreich für die Darstellung zuvor unzugänglicher Aminopyridinderivate eingesetzt werden (Schema 1.16).³⁴ Im Vergleich zur HDF olefinischer Substrate bedarf es für den Austausch der aromatischen Fluorsubstituenten deutlich drastischere Reaktionsbedingungen, dennoch erfolgt die Substitution selektiv in C-2 und C-4 Position der fluorierten Pyridineinheit.



Schema 1.16: Katalytische HDF von verschiedenen fluorierten Aminopyridinderivaten.

1.3 Eigenschaften von Scandocenkomplexen

Die Elemente der Gruppe 3 sowie die 4f-Blockelemente (Lanthanoide) werden zu den Metallen der Seltenen Erden gezählt. Dies wird u.a. damit begründet, dass sie sich in vielen Eigenschaften stark ähneln. Die beständigste und fast ausschließlich vorherrschende Oxidationsstufe ist die dreiwertige. Innerhalb der dritten Gruppe nimmt der Ionenradius mit steigender Atommasse von Scandium nach Lanthan zu, wohingegen er von Lanthan ($4f^05d^06s^0$) nach Lutetium ($4f^{14}5d^06s^0$) abnimmt (Abb. 1.4).

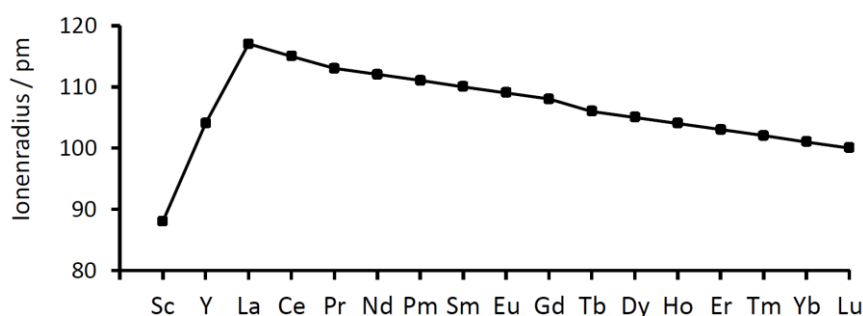


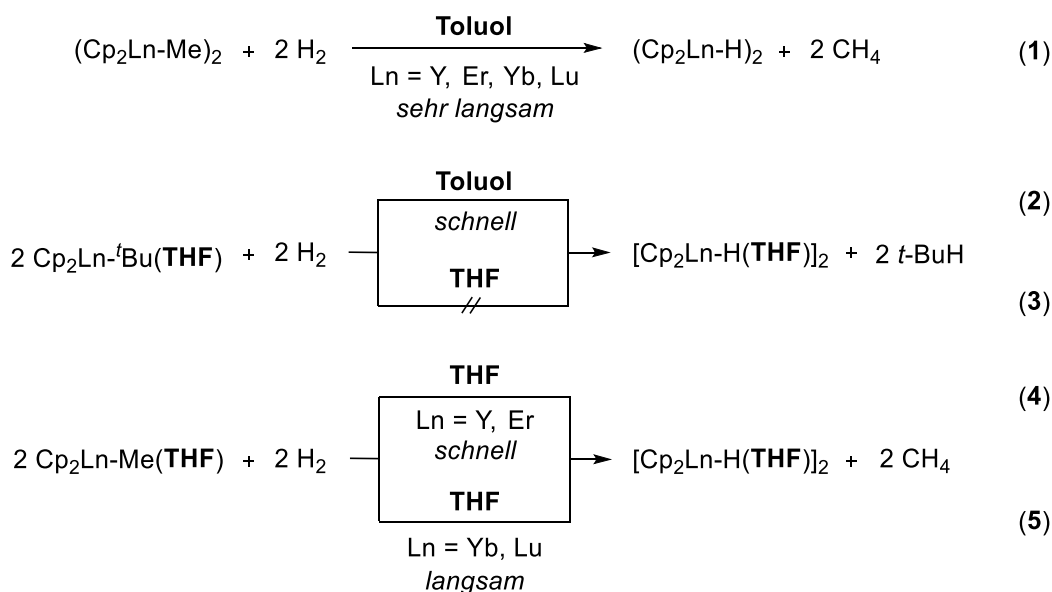
Abbildung 1.4: Ionenradien der Seltenerdmetalle.

Diese aperiodische Eigenschaft, auch Lanthanoidkontraktion genannt, resultiert aus der schlechten Abschirmung der steigenden Kernladung durch die relativ großen und diffusen 4f-Atomorbitale, wodurch die 5s- und 5p-Elektronen stärker angezogen werden und der Ionenradius abnimmt. Der Trend der Lewis-Acidität ist dem des Ionenradius gegenläufig; sie nimmt innerhalb der dritten Gruppe ab und steigt von Lanthan nach Lutetium wieder.³⁵ Das Element Scandium besitzt folglich eine Sonderstellung innerhalb der Gruppe der Seltenerdmetalle; es ist das kleinste Metallion (verglichen mit anderen Haupt- und Übergangsmetallkationen wie Al^{3+} [0,67 Å] und Fe^{3+} [0,69 Å]) bildet Scandium jedoch immer noch relativ große Kationen mit Sc^{3+} [0,89 Å]³⁶ und birgt den stärksten Lewis-sauren Charakter der betrachteten Elemente. Des Weiteren wird dem Element und seinen Verbindungen ein „Aluminium/Lanthanoid/Übergangsmetall“-Hybridcharakter zugeschrieben.³⁷

Die Bindungsverhältnisse zwischen Seltenerdmetall und Ligand unterscheiden sich grundlegend von denen der Übergangsmetalle, da die relativ gut abgeschirmten f-Orbitale kaum eine Möglichkeit zur Wechselwirkung mit den Ligandenorbitalen bieten. Ln^{3+} werden gemeinhin als dreifach geladene Kationen mit geschlossener Edelgasschale beschrieben und eignen sich nicht als Partner einer π -Rückbindung, dadurch ist ein großer Bereich der

klassischen Organoübergangsmetall-Chemie der vom σ -Donor/ π -Akzeptor-Synergismus bestimmt wird ausgeschlossen. Die Ln(Sc)-C-Bindung zum gängigen π -Perimeterliganden Cp ist dominant ionisch und vergleichbar mit denen der Erdalkalimetalle ($r(\text{Mg}^{2+})_{\text{CN}6} = 0,86 \text{ \AA}$ und $r(\text{Ca}^{2+})_{\text{CN}6} = 1,14 \text{ \AA}$), wohingegen die Übergangsmetall-Cp-Bindung eher von kovalenter Natur.³⁶

Trotz der intrinsischen Ähnlichkeiten der Seltenerdmetalle wird die Reaktivität von Seltenerdmetall-Organen von äußerst subtilen Effekten gesteuert. Es gilt gleichzeitig die bei der Synthese von Komplexen mit gewünschten Eigenschaften elektrostatischen Wechselwirkungen zu optimieren und die großen Ionen vor einem nukleophilen Angriff, z.B. von harten LEWIS-Basen wie O-Donoren, abzuschirmen. Abhängig vom Metall, den Liganden und dem Lösungsmittel können Reaktivitätsabschätzungen anhand der sterischen Sättigung der Koordinationssphäre des Metalls am Beispiel der Hydrogenolyse von Lanthanoidocen-Alkylen diskutiert werden (Schema 1.16).³⁷ In Gleichung (1) liegt der Komplex als Dimer vor, das Metallzentrum ist sterisch gesättigt und reaktionsträge. Durch einen sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten oder eine Lewis Base können monomere Lanthanoidocene generiert werden. Hierbei ist die Dissoziation des THF-Liganden Voraussetzung für die Hydrogenolyse (vgl. (2) und (3)). Durch den Wechsel von dem sterisch anspruchsvollen Alkylrest zur Methylgruppe wird die Übersättigung aufgehoben (4) und die Hydrogenolyse erfolgt auch in THF (vgl. (3) und (4)).

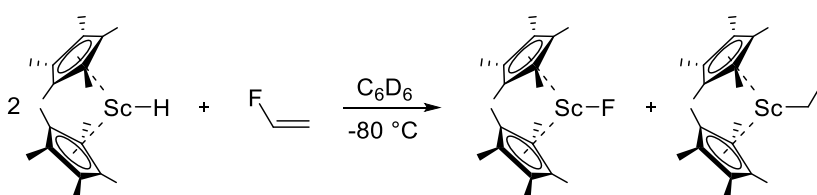


Schema 1.16: Vergleich der Hydrogenolysen von Lanthanoidocen-Alkylen zur Reaktivitätsabschätzung von Seltenerdmetall-Organen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist bei diesem Beispiel von der Größe der Metallionen abhängig, da folglich die Abschirmung bei den kleineren Ionen (Yb^{3+} , Er^{3+}) wiederum erhöht wird (5).

Scandiumorganyle werden gemeinhin auch als „überempfindliche“ Verbindungen beschrieben,³⁸ so wurde von WILKINSON und BIRMINGHAM (1956) sogar an der Existenz bzw. der Möglichkeit der Isolierung von Scandiumaryl- und alkylderivaten gezweifelt.³⁹ Bewährte Synthesemethoden für Übergangsmetall-Organyle sind für ihre analogen Seltenerdmetall-Verbindungen schlecht bis gar nicht geeignet (näheres in Kap. 3.3). Das Einsatzgebiet von Scandocenkomplexen erstreckt sich von der Olefinpolymerisation⁴⁰ bis hin zur enantioselektiven Synthese.⁴¹ BERCAW führte umfangreiche Untersuchungen zur Aktivierung von C-H Bindungen durch Permethylscandocen-Derivaten ($\text{Cp}^*_2\text{Sc-R}$ mit $\text{R} = \text{H}$, Alkenyl, Aryl, Alkynyl).⁴²

Zur Aktivierung von C-F-Bindungen in Gegenwart von Cp_2SEM -Hydriden ist bislang vergleichsweise wenig bekannt (vgl. Tab. 1.1). Ein Großteil der Forschung zu diesem Thema befasst sich mit theoretischen statt mit experimentellen Untersuchungen.^{7b,17,43} In der Literatur findet sich nur ein Beispiel zu einer stöchiometrischen C-F-Bindungsaktivierung von Monofluorethen mittels $\text{Cp}^*_2\text{Sc-H}$ (Schema 1.17).¹⁸ Das Metallocenhydrid reagiert schon bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Olefin zu $\text{Cp}^*_2\text{Sc-F}$ und $\text{Cp}^*_2\text{Sc-Et}$.⁴⁴ Als Mechanismus wird der Weg über ein Insertionsalkyl-Intermediat oder der direkte Weg *via* SBM vorgeschlagen.



Schema 1.17: β -Fluorideliminierung von Fluorethen.

Scandocenhidride sind chemisch und strukturell eng verwandt mit der postulierten katalytisch aktiven Titanspezies (vgl. Kap. 1.2). Sie weisen als dreiwertige Ionen einen ähnlichen effektiven Ionenradius wie auch ähnliche M-F-BDE auf (Abb. 1.5). In der Ti-katalysierten HDF zeichnen sich Silane als geeignete Reduktionsmittel und Hydridquellen aus, sie sind in der Lage den Präkatalysator zu reduzieren und die Ti-F-Bindung der verbrauchten katalytisch aktiven Spezies zu regenerieren. Die Sc-F-Bindung weist jedoch eine höhere BDE auf weshalb sich für die Kompensation dieser Bindung z.B. Alane und

Borane eignen würden (Abb. 1.5). Zur Entwicklung eines katalytischen Zyklus in Analogie zur Ti-katalysierten HDF, gilt es einerseits die stöchiometrische Reaktion von $\text{Cp}'_2\text{Sc-H}$ mit fluorierten Substraten wie auch die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Sc-F}$ mit einer Hydridquelle zu untersuchen.

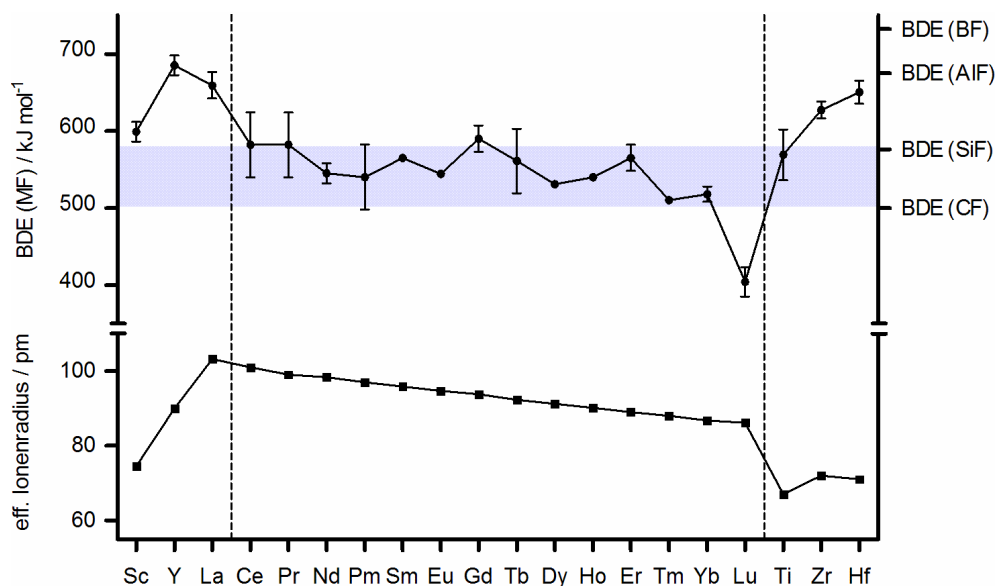


Abbildung 1.5: *Oben:* Vergleich der Element-Fluor-Bindungsdissoziationsenergien (BDE) für Titanmetalle, Seltenerdmetalle und ausgewählte Hauptgruppenelemente;² der hervorgehobene Bereich zeigt die für die HDF interessanten Elemente. *Unten:* Vergleich der Ionenradien der Seltenerdmetalle (Oxidationsstufe +III) mit denen der Titanmetalle (Ti +III; Zr, Hf +IV).

2. Publizierte Ergebnisse

2.1 „How a thermally unstable metal hydrido complex can yield high catalytic activity even at elevated temperatures“

Dr. Christian Ehm, Juliane Krüger, Prof. Dr. Dieter Lentz

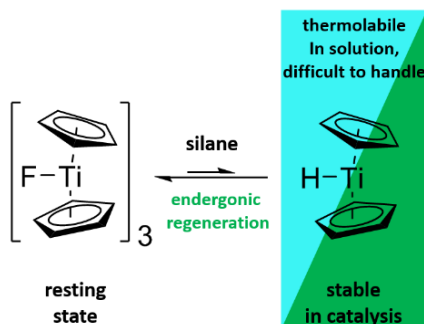


Abbildung 2.1: Graphical abstract.⁴⁵

Die Autorin hat die chemischen Experimente, die spektroskopischen Messungen und die Datenauswertung durchgeführt. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit C. Ehm verfasst.

C. Ehm, J. Krüger, D. Lentz, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 9305-9310.

<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201601641>

2.2 „Competition of S_NAr , SBM and *syn* hydrometallation in titanium (III) catalyzed HDF of arenes “

Juliane Krüger, Jakob Leppkes, Dr. Christian Ehm, Prof. Dr. Dieter Lentz

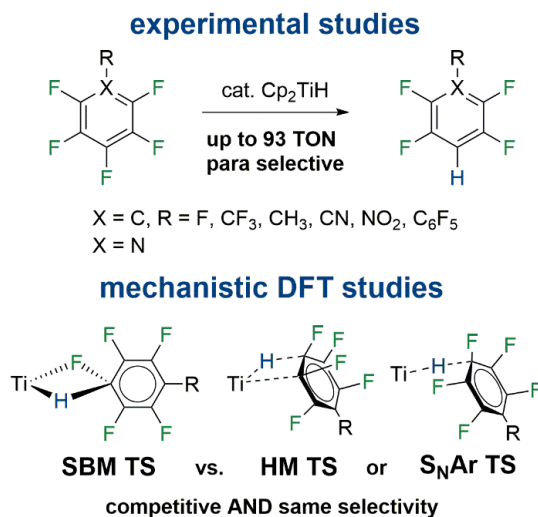


Abbildung 2.2: Graphical abstract.⁴⁶

Die Autorin hat die chemischen Experimente, die spektroskopischen Messungen und die Datenauswertung durchgeführt. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit C. Ehm verfasst.

J. Krüger, J. Leppkes, C. Ehm, D. Lentz, *Chem. Asian J.*, **2016**, DOI: 10.1002/asia.201601036.

<http://dx.doi.org/10.1002/asia.201601036>

2.3 „Improving selectivity in catalytic hydrodefluorination by limiting S_NV reactivity“

Juliane Krüger, Dr. Christian Ehm, Prof. Dr. Dieter Lentz

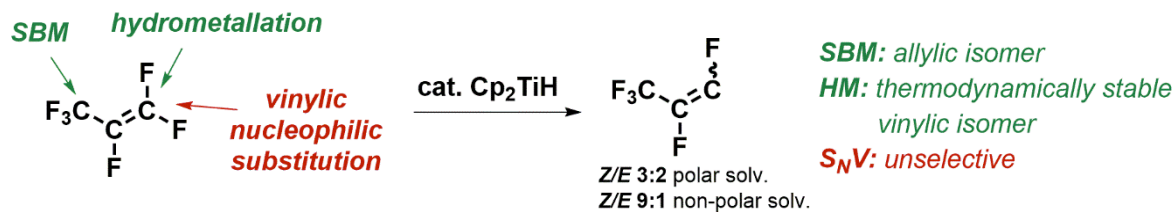


Abbildung 2.3: Graphical abstract.⁴⁸

Die Autorin hat die chemischen Experimente, die spektroskopischen Messungen und die Datenauswertung durchgeführt. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit C. Ehm verfasst.

J. Krüger, C. Ehm, D. Lentz, *Dalton Trans.*, **2016**, DOI: 10.1039/C6DT02961B.

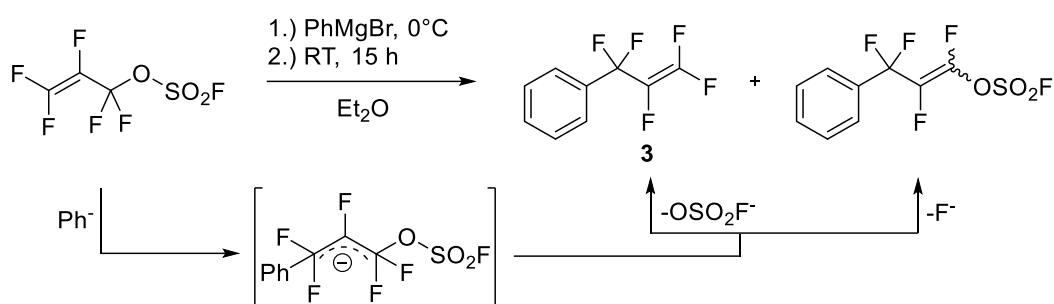
<http://dx.doi.org/10.1039/C6DT02961B>

3. Unveröffentlichte Ergebnisse

3.1 Titan-katalysierte Hydrodefluorierung

3.1.1 Katalytische Hydrodefluorierung von Pentafluorallylbenzol

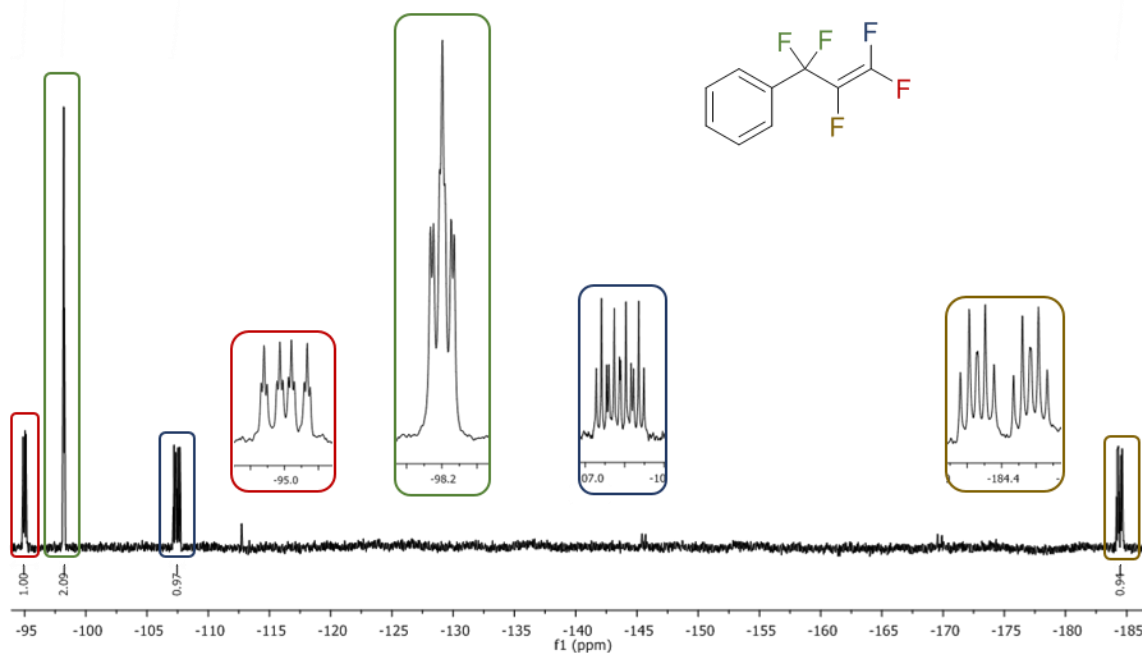
Um die Reaktivität des Katalysatorsystems bestehend aus Titanocendifluorid (**1**) und Diphenylsilan (**2**) gegenüber verschiedenen C-F-Bindungen innerhalb eines Moleküls zu testen, wurde Pentafluorallylbenzol (**3**), als Substrat mit einer vinylichen und allylichen Fluorgruppe gewählt. Die Darstellung von **3** erfolgte in Anlehnung an die von NICHOLSON beschriebene Synthese aus Perfluorallylfluorsulfonat und Phenylmagnesiumbromid (Schema 3.1).⁴⁷



Schema 3.1: Reaktion von Perfluorallylfluorsulfonat mit Phenylmagnesiumbromid.

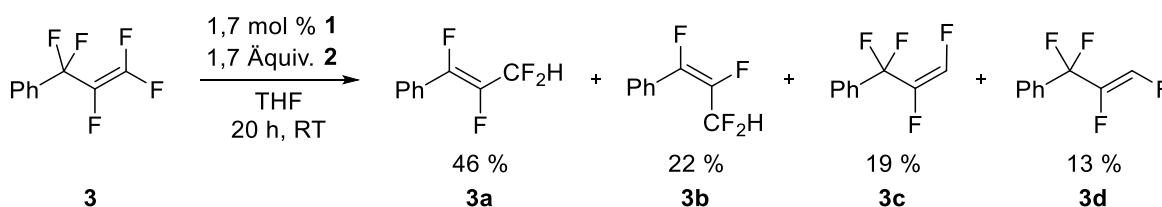
Obwohl F^- eine deutlich schlechtere Abgangsgruppe als OSO_2F^- ist, entstehen neben dem gewünschten Produkt **3** ebenfalls die *E/Z*-Isomere von 1,2,3,3-Tetrafluor-3-phenylprop-1-enylfluorsulfonat. Bei ungesättigten (sp^2) fluorierten Verbindungen wird eine einzigartige Reaktivität beobachtet welche aus der repulsiven Destabilisierung sp^2 -gebundener Fluoratome resultiert („special fluorine effect“). Hierbei, so wird angenommen, versucht das System die Anzahl energetisch ungünstiger $C(sp^2)$ -F-Atomen durch eine intramolekulare Umlagerung (photochemisch oder F^- induziert) zu minimieren.

Die Abtrennung des Nebenprodukts gelang durch mehrmalige fraktionierte Kondensation im Vakuum. In der Literatur finden sich keine spektroskopischen Daten zu **3**, weshalb das ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung näher besprochen wird (Abb. 3.1 und Tab. 3.1). Das Signal der $C(2)$ -F-Gruppe ist wie auch bei Hexafluorpropen (**4**) hochfeldverschoben (-184,8 ppm). Die Größe der geminalen und vicinalen Kopplungskonstante der endständigen vinylichen Fluoratome mit $^2J_{FF} = 70$ Hz und $^3J_{FFtrans} = 138$ Hz sind typisch für die Trifluorvinylgruppe ($R-CF=CF_2$).

Abbildung 3.1: ^{19}F -NMR-Spektrum von **3**.Tabelle 3.1: ^{19}F -NMR-Daten von **3**.

		δ (ppm)	Kopplungskonstanten (Hz)		
(=CFF)	ddt	-95	$^2J_{\text{FF}} = 61$	$^3J_{\text{FF}} = 36$	$^4J_{\text{FF}} = 7$
(-CF ₂)	ddd	-98	$^3J_{\text{FF}} = 26$	$^4J_{\text{FF}} = 19$	$^4J_{\text{FF}} = 7$
(=CFF)	ddt	-107	$^3J_{\text{FF}} = 116$	$^2J_{\text{FF}} = 61$	$^4J_{\text{FF}} = 26$
(-CF=)	ddt	-185	$^3J_{\text{FF}} = 116$	$^3J_{\text{FF}} = 36$	$^3J_{\text{FF}} = 19$

Im Gegensatz zu **4** wird bei der HDF von **3** bevorzugt das allyliche (**3a/b**) und nicht das vinyliche Produkt (**3c/d**) gebildet (vgl. Kap. 1.2, Schema 1.9). Für beide Regioisomere wird ein *E/Z*-Isomerengemisch erhalten, wobei die Bildung des jeweiligen *E*-Isomers bevorzugt erfolgt (*E/Z* = 2:1 für **3a/b** und *E/Z* = 3:2 für **3c/d**; Schema 3.2).

Schema 3.2: Katalytische HDF von **3**.

Die Präferenz zur Bildung des *E*-Isomers (*trans*-Isomer) steht im deutlichen Gegensatz zur HDF von **4**, bei welcher bevorzugt das *Z*-Isomer (*cis*-Isomer) entsteht (*E:Z* = 2:3). In Abb. 3.2 und 3.3 sind die jeweils charakteristischen ^{19}F -NMR-Resonanzen und Kopplungskonstanten der vier neuen Organofluorverbindungen hervorgehoben. Die Resonanzen der CF₂H-

Gruppe der allylischen HDF-Produkte erscheinen bei -121,4 ppm (**3a**) und bei -125,4 ppm (**3b**) mit einer geminalen F/H-Kopplungskonstante von ca. 49-53 Hz. Die *trans*-Isomere **3a** und **3c** weisen große vicinale Kopplungen von $^3J_{\text{FF}} = 134$ Hz (**3a**) und $^3J_{\text{FF}} = 136$ Hz (**3c**) auf. Neben den Signalen für die CF₂-Gruppe bei -99,5 (**3c**) und -101,2 ppm (**3d**) für die vinyllischen HDF-Produkte werden für die endständige CFH-Gruppe jeweils Resonanzen bei -168,8 (**3c**) und -159,8 ppm (**3d**) mit einer charakteristischen geminalen Kopplung von $^2J_{\text{FH}} = 71$ Hz (**3c**) und $^2J_{\text{FH}} = 67$ Hz (**3d**) erhalten.

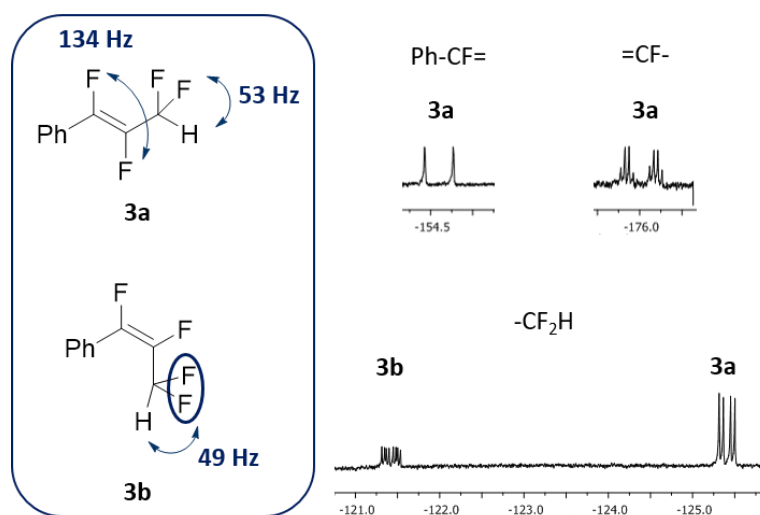


Abbildung 3.2: Charakteristische Resonanzen und Kopplungskonstanten der allylischen HDF-Produkte **3a** und **3b** im ^{19}F -NMR-Spektrum.

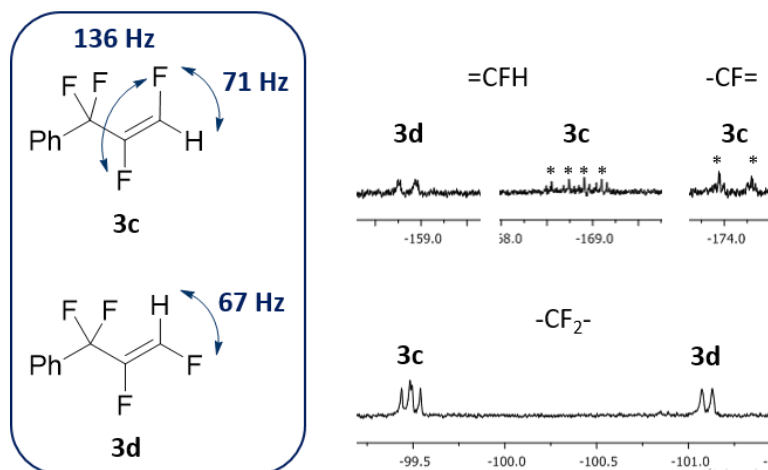


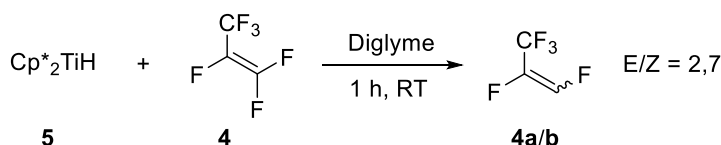
Abbildung 3.3: Charakteristische Resonanzen und Kopplungskonstanten der vinyllischen HDF-Produkte **3c** und **3d** im ^{19}F -NMR-Spektrum.

Da die eigens synthetisierte Verbindung **3** Verunreinigungen enthält können die TON nicht bestimmt werden, dennoch lassen sich qualitative Aussagen über die Regioselektivität der katalytischen HDF von **3** machen.

3.1.2 Experimentelle Untersuchungen zum Mechanismus der Hydrodefluorierung

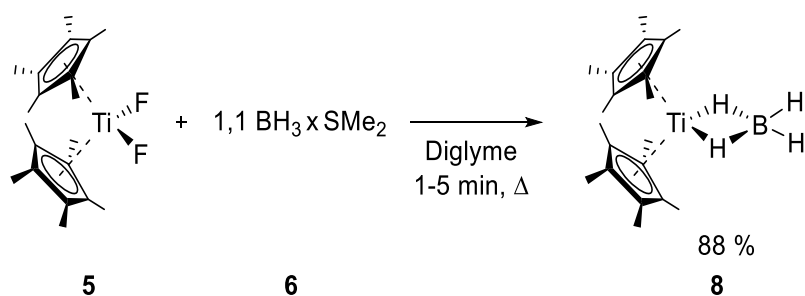
Um einen experimentellen Nachweis zum Mechanismus der Hydrodefluorierung zu erhalten wurde versucht, aus einer Reaktionslösung, bestehend aus Titanocendifluorid (**1**), Diphenylsilan (**2**) und Hexafluorpropen (**4**) in Diglyme eine potentielle Zwischenstufe wie etwa ein Hydrometallierungs-Produkt zu isolieren. Hierbei konnten lediglich Kristalle von 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan, welches bei der Reduktion von **1** entsteht, isoliert werden. Cp₂Ti(III)-Alkyl-Verbindungen mit Ethyl- und Isopropylgruppen zersetzen sich unter β-H-Eliminierung.⁴⁹ Permethylierte Titanocenderivate hingegen sind thermisch stabiler aufgrund der besseren π-Donoreigenschaft, der Zunahme des kovalenten Bindungsanteils und der sterischen Abschirmung des LEWIS-aciden Metalls durch den Cp*-Liganden.³⁶ Verdeutlicht wird dieser Effekt u.a. durch die thermische Stabilität von Cp*₂Ti-H (**5**); dieser Komplex ist unter inerten Bedingungen bei Raumtemperatur stabil,⁵⁰ wohingegen sich Cp₂Ti-H ab Temperaturen von -70°C zersetzt.²⁵

Der Versuch zur Isolierung eines Insertionsprodukts über eine stöchiometrische Umsetzung des Titanhydridokomplexes **5** mit **4** in THF und Diglyme bei -78 °C gelingt nicht. Die stöchiometrische Umsetzung bei Raumtemperatur führt zur Bildung von *E*-/*Z*-Pentafluorpropen (**4a/b**) in einem Isomerenverhältnis von 2,7 zu 1 (Schema 3.4).



Schema 3.4: Stöchiometrische HDF von **4** mit **5**.

Alternativ wurde versucht Cp*₂TiF₂ (**6**) zu reduzieren um *in situ* eine Titanhydridspezies zu generieren. Da **6** nicht wie **1** mit **2** reagiert (vgl. Kap. 1.2), wurden stärkere hydridische Reduktionsmittel getestet. Neben Silanen sind u.a. Borane geeignete Hydridquellen für HDF-Reaktionen.²³ Die Aktivierung des Präkatalysators kann anhand des Farbumschlags der Reaktionslösung verfolgt werden; nach kurzem Erhitzen der Reaktionslösung aus **6** und Dimethylsulfidboran (**7**) in Diglyme verfärbt sich das Gemisch von tief gelb nach dunkelgrün. Aus einem äquimolaren Ansatz (**6** und **7**) können bei -78 °C dunkelgrüne Einkristalle isoliert werden (Schema 3.4 und Abb. 3.5), demnach wird bei der Reaktion ein μ(H₂)-Boranatokomplex **8** gebildet.



Schema 3.4: Reduktion von **5** zu **8**.

8 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($\beta = 97,05^\circ$) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülgeometrie von **8** ist der des analogen Cp_2TiBH_4 (**9**) sehr ähnlich (Tab. 3.2); Titan und Bor zeigen eine quasi tetraedrische Koordinationsgeometrie und sind über zwei Wasserstoffatome verbrückt (Abb. 2.12).

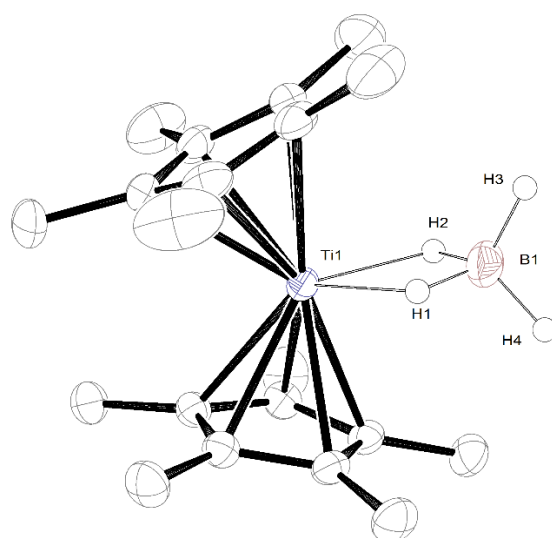


Abbildung 3.5: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8**.⁵¹

Die größeren Bindungsabstände im Vergleich von **9** zu **8**, sind wahrscheinlich dem größeren sterischen Anspruch der Cp^* -Liganden geschuldet.

Tabelle 3.2: Vergleich einiger Bindungsparameter von **8** mit **9**.⁵²

	Ti-Cp [Å]	Ti-H1/Ti-H2 [Å]	Ti-B [Å]	Cp-Ti-Cp [°]
8	2,07	1,84(2)/ 1,90(1)	2,405(2)	142,9
9	2,03	1,75(8)	2,37(1)	136,7

Wie es bereits für verschiedene terminale Metallocenboranat-Komplexe bekannt ist, erfolgt in Lösung ein intramolekularer Austausch der verbrückenden und terminalen Hydride. Demnach wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur nur die Resonanz für

die Cp*-Liganden beobachtet, und erst ab -40 °C können auch die zwei Signale für die verbrückenden und terminalen Hydride erfasst werden (Abb. 3.6).

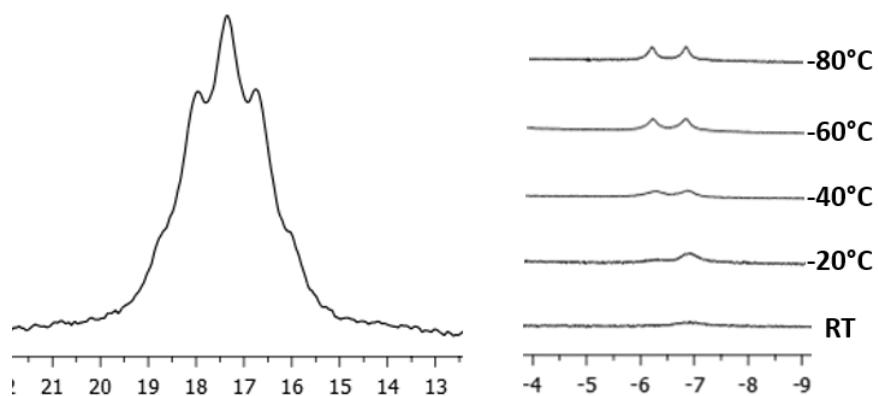


Abbildung 3.6: ^{11}B -NMR-Resonanz von **8** bei Raumtemperatur (links); Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **8** bei verschiedenen Temperaturen in THF- d_8 (rechts).

Der Titanocenboranat-Komplex **8** reagiert auch bei Reaktionszeiten von mehreren Tagen und Temperaturen von 100 °C nicht mit **4**.

3.2 Solvate von Scandiumtrichlorid

Die Wechselwirkung von harten LEWIS-aciden Seltenerdmetall(III)-Zentren mit neutralen Elektronendonator-Molekülen ist ein allgegenwärtiges Merkmal der Chemie von Organolanthanoid-Komplexen. Durch die Bildung von Addukten erfolgt generell eine Stabilisierung der sterisch ungesättigten Elektronenmangel-Verbindungen; zusätzlich wird durch die Koordination von Elektronendonoren die Reaktivität der Sc-R-Bindung verringert, da die M-C-Bindung depolarisiert wird.⁵⁷ Auch als Startmaterial zur Synthese von Seltenerdmetall-Komplexen werden zumeist die jeweiligen THF-Addukte ($\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$) verwendet. Trotz der geringen graduellen Änderung der Seltenerdmetall-Ionenradien existieren bislang sechs verschiedene Festkörperstruktur-Typen von $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$ wobei die Koordinationszahl des Metalls von sechs bis acht variiert (Abb. 3.7).

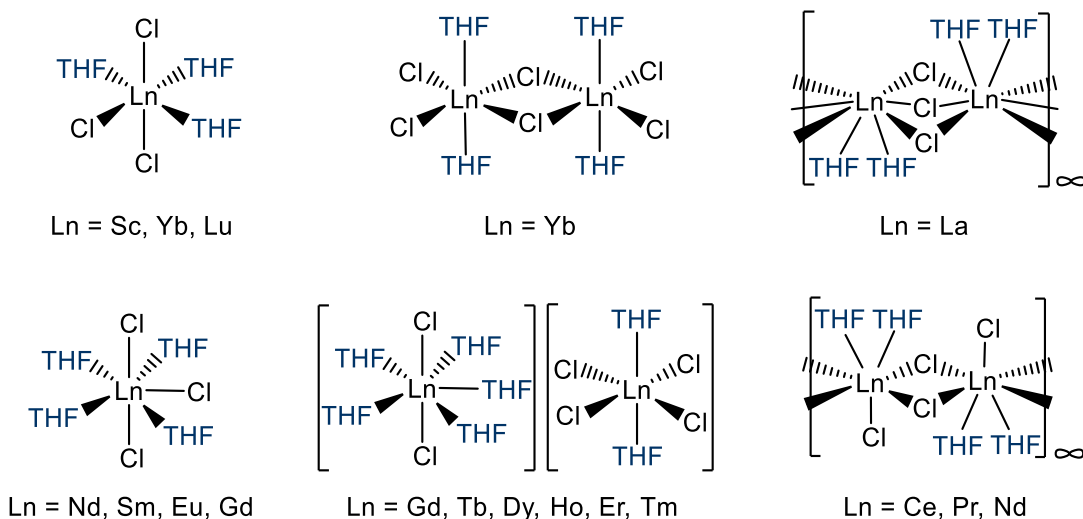


Abbildung 3.7: Bekannte Festkörperstruktur-Typen von THF-Addukten der Seltenerdmetall-Chloride.

Neben monomeren und dimeren Verbindungen gibt es auch Strukturen aus polymeren Ketten sowie Ionenpaaren.⁵³ Die Elementchloride von Sc,⁵⁴ Yb⁵⁵ und Lu⁵⁶ bilden mit drei THF-Molekülen Oktaeder in einer meridionalen Anordnung der Liganden. Für LnCl_3 -Pyridin-Addukte wurden bislang nur drei Strukturtypen beschrieben, monomere (Y, Eu, La, Er, Yb), dimere (La) und ionische Strukturen.⁵³ Addukte mit einzähnigen weicheren LEWIS-Basen wie S- oder P-Donoren sind nicht bekannt. Pyridin und Acetonitril mit starkem Donorcharakter können die für Cyclopentadienyl- und Alkoxykomplexe der Seltenerdmetalle typischen dimeren Strukturen zu monomeren Cp-Komplexen aufbrechen.⁵⁸

Den umfassenden Untersuchungen zum Koordinationsverhalten und den Solvatstrukturen von ScCl_3 (**10**) im Festkörper stehen nur einige wenige Experimente in Lösung gegenüber.

Das Verhalten von **10** in Lösung kann gut untersucht werden, da neben ^1H - auch ^{45}Sc -NMR-Spektroskopie betrieben werden kann (100 % natürliche Häufigkeit). Das große Quadrupolmoment ($q = -0,22 \times 10^{-28} \text{ m}^2$)⁵⁹ führt zwar zur Verbreiterung der Signale jedoch können über die Linien- bzw. Halbwertsbreite ($\nu_{1/2}$ in Hz) auch Informationen zu Kation-Anion Wechselwirkungen und folglich auch zur Symmetrie der Koordinationssphäre des Kations erhalten werden.⁵⁹ Durch die ionischen Interaktionen in Lösung, unabhängig, ob es sich um komplexierende Wechselwirkungen, Ionenpaare oder einfache Kollisionen handelt, erfolgt eine Erhöhung des elektrischen Feldgradienten am Kation, welcher für das symmetrische $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Kation annähernd Null beträgt. Dieser Effekt auf die Linienbreite der Signale im ^{45}Sc -NMR-Spektrum wird sich u.a. zunutze gemacht, um Komplexierungseigenschaften diverser Anionen zu verifizieren.⁶⁰

10 liegt in Wasser im Idealfall als vollständig dissoziiertes und von sechs Wassermolekülen oktaedrisch koordiniertes Kation vor. In polaren aprotischen Lösungsmitteln wie THF oder Diethylether ist **10** deutlich schlechter löslich; eine vollständige Dissoziation kann ausgeschlossen werden. Die Festkörperstrukturen zeigen, dass es sich um einfache Donor-/Akzeptorwechselwirkungen bzw. Lewis-Säure-/Base-Addukte handelt (Abb. 3.7).

3.2.1 Studien in Lösung

Im ^{45}Sc -NMR-Spektrum einer gesättigten THF- d_8 -Lösung von **10** treten bei Raumtemperatur interessanterweise zwei Resonanzen bei 206 und 219 ppm auf (Abb. 3.8, a); wird die Messung der Probe bei 0 °C durchgeführt kann nur das Signal bei 218 ppm beobachtet werden (Abb. 3.8, b).

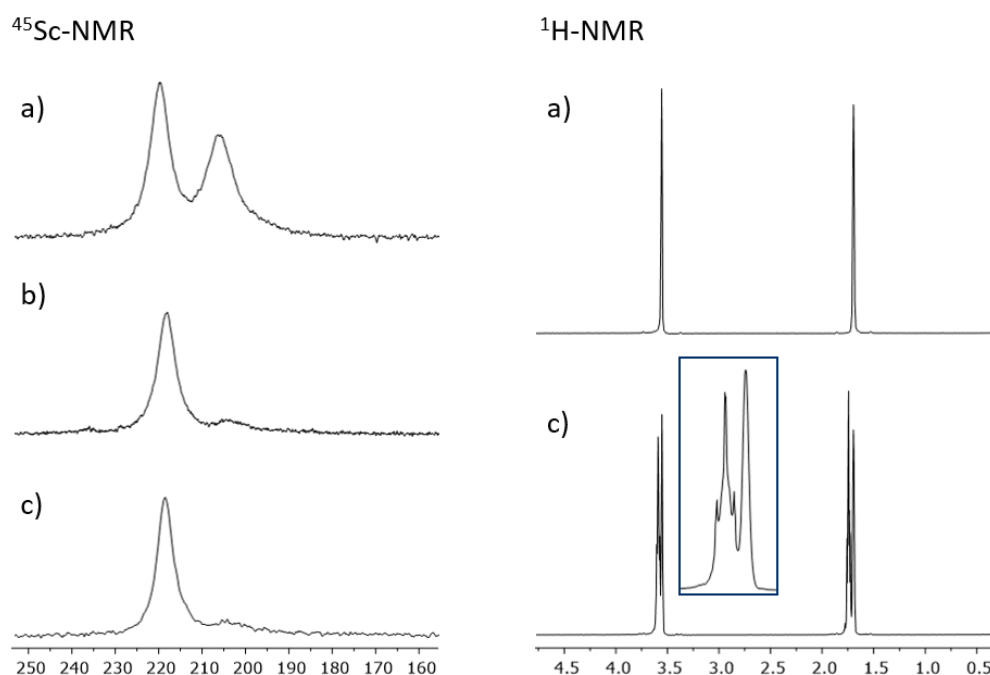


Abbildung 3.8: ^{45}Sc - und ^1H -NMR-Spektrum von **10** a) bei Raumtemperatur, b) bei -60 °C und c) von **11** bei Raumtemperatur jeweils in THF- d_8 .

Durch eine kontinuierliche Extraktion von **10** mit THF wird das besser lösliche $\text{ScCl}_3(\text{THF})_3$ (**11**) erhalten, welches im ^{45}Sc -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 218 ppm aufweist (Abb. 3.8, c). Im entsprechenden ^1H -NMR-Spektrum treten zusätzlich zu den Signalen des deuterierten Lösungsmittels die ins Hochfeld verschobenen Resonanzen der koordinierten THF-Moleküle auf (Abb. 3.8, c). Durch die Nähe zum Scandiumatom ist im Vergleich zum freien Lösungsmittel keine Aufspaltung zu beobachten. In THF bildet **10** *mer*- und *fac*-Koordinationspolyeder, wohingegen **11** in Lösung und im Festkörper ausschließlich in *meridionaler* Form vorliegt (vgl. Kap. 3.2.2, Abb. 3.11).⁵⁴ Bei tiefen Temperaturen (0 °C) und durch Extraktion von **10** mit THF entsteht demnach das thermodynamisch stabilere *mer*-Isomer ($\delta_{\text{Sc}} = 218$ ppm). Diglyme als tridentater O-Donor zwingt **10** auch in Lösung ausschließlich in ein *meridionales* Koordinationspolyeder, sodass im ^{45}Sc -NMR-Spektrum nur ein Signal ($\delta_{\text{Sc}} = 243$ ppm) zu beobachten ist. Wenn Pyridin als aromatischer N-Donor verwendet wird, kann, wie auch bei Einsatz von THF, die Bildung des *mer*- ($\delta_{\text{Sc}} = 253$ ppm)

und des *fac*- ($\delta_{\text{Sc}} = 250$ ppm) $\text{ScCl}_3 \times 3\text{py}$ -Isomers beobachtet werden (Abb. 3.9, a). Durch eine kontinuierliche Extraktion von **10** mit Pyridin kann *mer*- $\text{ScCl}_3(\text{py})_3$ (**12**) synthetisiert werden ($\delta_{\text{Sc}} = 253$ ppm). Die ^1H -NMR-Resonanz der *ortho*-Wasserstoffatome ist leicht ins Tieffeld und die der *meta*- und *para*- Wasserstoffatome sind leicht ins Hochfeld verschoben im Vergleich zu nicht koordiniertem Pyridin (Abb. 3.9, b).⁶¹

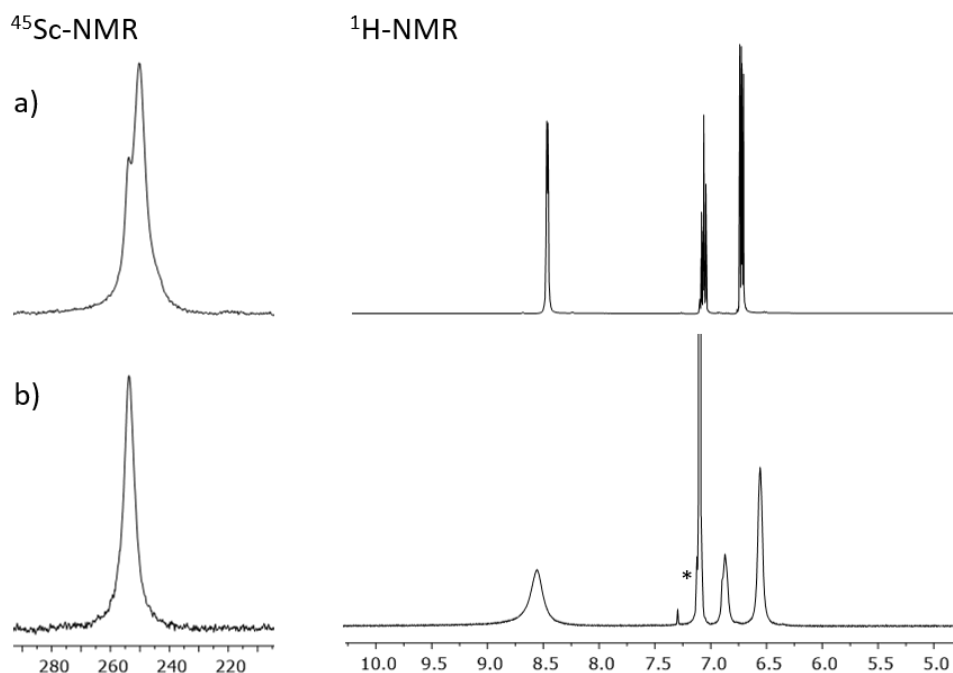
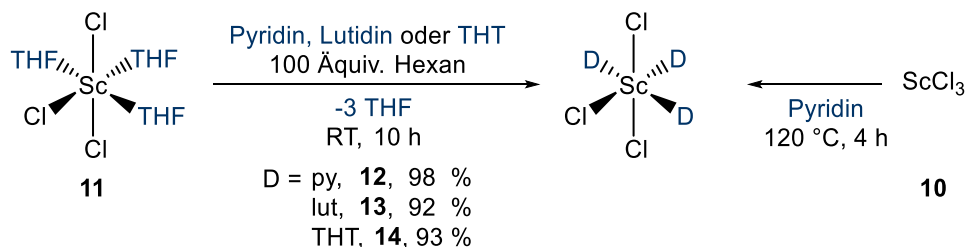


Abbildung 3.9: ^{45}Sc - und ^1H -NMR-Spektrum a) von **10** in Pyridin und b) von **12** in Benzol- d_6^* bei Raumtemperatur.

Wird **11** in einem anderen Donorlösungsmittel wie Pyridin (py), Lutidin (lut) oder Tetrahydrothiophen (THT) umgesetzt, kann THF durch die jeweilige Base ausgetauscht werden und man erhält $\text{ScCl}_3(\text{py})_3$ (**12**), $\text{ScCl}_3(\text{lut})_3$ (**13**) und $\text{ScCl}_3(\text{THT})_3$ (**14**) (Schema 3.5).



Schema 3.5: Darstellung von **12**, **13** und **14** ausgehend von **11** und Darstellung von **12** ausgehend von **10** (D = Donor).

Neben den chemischen Verschiebungen im ^{45}Sc -NMR-Spektrum unterscheiden sich die Scandiumchloridaddukte (**11-14**) auch in den Halbwertsbreiten ($\nu_{1/2}$) der Resonanzen (Tab. 3.3). Der planare N-Heteroaromat Pyridin f\u00fchrt mit $\nu_{1/2} = 390$ Hz zu der geringsten

Halbwertsbreite, gefolgt von THF mit $\nu_{1/2} = 436$ Hz. Die N-Donorfunktion bei Lutidin ist durch die beiden *ortho*-ständigen Methylgruppen stark abgeschirmt; so kann im ^{45}Sc -NMR-Spektrum von **10** in Lutidin auch nach längerer Messung keine Resonanz beobachtet werden. Ausgehend von **11** gelingt es, das Lutidin-Addukt **13** darzustellen ($\delta_{\text{Sc}} = 255$ ppm). Die Halbwertsbreite des ^{45}Sc -NMR-Signals ist in etwa doppelt so groß wie vom entsprechenden Pyridin-Analogon **12** (Tab. 3.3).

Tabelle 3.3: Vergleich der verschiedenen ScCl_3 -Solvate.

Edukt	Donor	^{45}Sc -NMR (ppm)			Produkt
		<i>fac</i>	<i>mer</i>	$\nu_{1/2}$ (Hz)	
10	THF	206	219	$750^f, 540^m$	$\text{ScCl}_3 \times 3\text{THF}$
11	THF	-	219	436	11
10	Diglyme	-	243	1400	$\text{ScCl}_3 \times \text{Diglyme}$
10	Pyridin	250	253	-	$\text{ScCl}_3 \times 3\text{py}$
11	Pyridin	-	253	390	12
10	Lutidin	-	-	-	$\text{ScCl}_3 \times 3\text{lut}$
11	Lutidin	-	255	650	13
10	THT	230	301	-	$\text{ScCl}_3 \times 3\text{THT}$
11	THT	-	338	4000	14

Neben der sterisch abgeschirmten LEWIS-Base Lutidin wurde mit THT eine schwache, sehr weiche Base getestet. Das größere Schwefelatom ist leichter zu polarisieren, besitzt aber auch eine geringere Elektronegativität ($\text{EN} = 2,58$), welche eher im Bereich der EN von Kohlenstoff (2,55) als der von Sauerstoff (3,44) liegt.⁶²

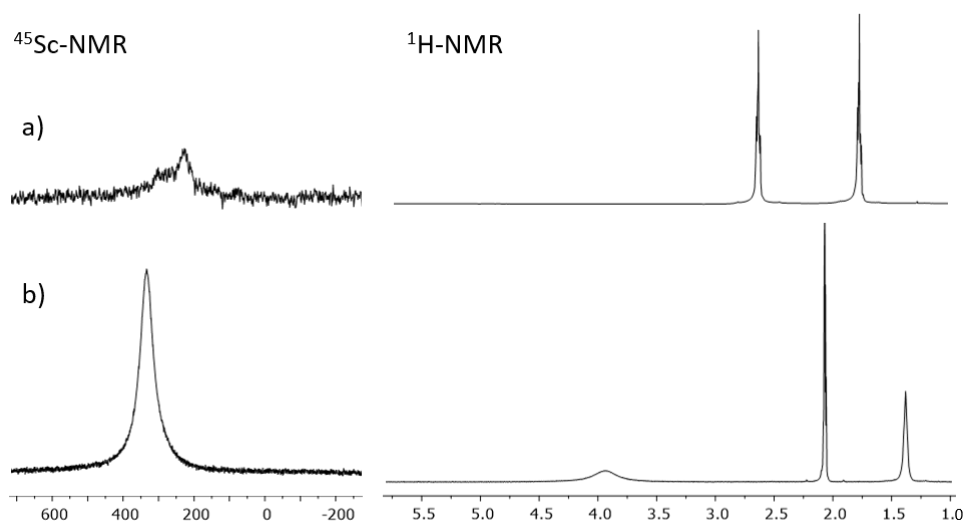


Abbildung 3.10: ^{45}Sc - und ^1H -NMR-Spektrum a) von **10** in THT und b) von **14** in Toluol- d_8 .

10 löst sich sehr schlecht in THT, sodass im ^{45}Sc -NMR-Spektrum nur ein sehr breites schwaches Signal beobachtet wird (Abb. 3.10, a). Das isolierte THT-Addukt **14** weist mit

$\nu_{1/2} = 4000$ Hz die größte Halbwertsbreite auf; auch der Einfluss auf die chemische Verschiebung der Protonen ist durch die Koordination des Schwefels zum Scandium bei **14** am stärksten (Abb. 3.10, b).

3.2.2 Festkörperstrukturen

Aus einer Lösung von **10** in THF konnten bei -20 °C farblose Einkristalle erhalten werden. Die Festkörperstruktur wurde anschließend mittels Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt. **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($\beta = 93,184(2)^\circ$) mit den Gitterkonstanten $a = 8,159(3)$, $b = 12,451(5)$ und $c = 16,693(6)$ Å (Abb. 3.11). Bereits 1974 berichtet ATWOOD von blass pinken Einkristallen der Zusammensetzung $\text{ScCl}_3(\text{THF})_3$; sie lösten die Struktur ebenfalls in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 8,890(4)$, $b = 12,842(6)$, $c = 15,485(6)$ Å und einem monoklinen Winkel von $92,24(5)^\circ$.⁵⁴ In Abbildung 3.9 sind die Einheitszellen der Festkörperstruktur von **11** und **12** mit Blick entlang der (100)-Achse gezeigt. Letzteres kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $C222_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 8,982(3)$, $b = 16,585(3)$, $c = 14,485(4)$ Å.

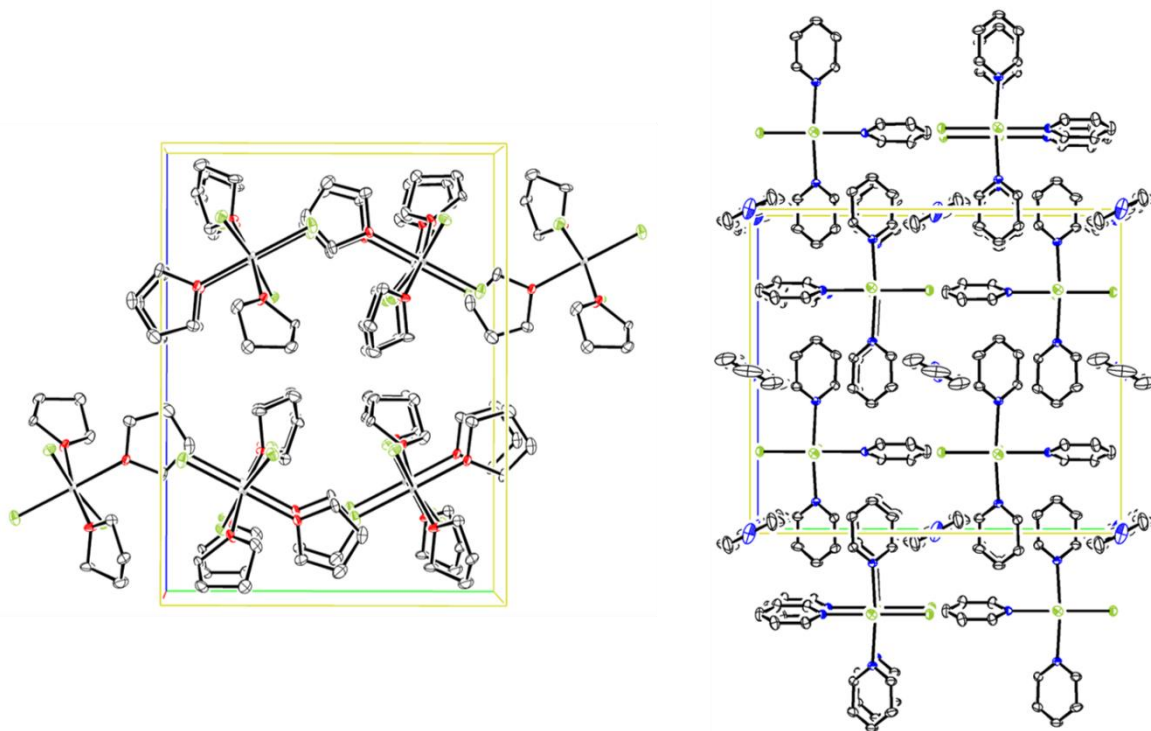


Abbildung 3.11: Elementarzelle von **11** und **12**, Blickrichtung (100), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.⁵¹

Die Moleküle (**11**) stapeln sich entlang der kristallografischen a-Achse zu Strängen, welche aus der asymmetrischen Einheit durch die zu (010) parallele zweizählige Schraubenachse, das Inversionszentrum und die c-Gleitspiegelebene erzeugt werden. Die Kristallstruktur des ScCl_3 -Addukts höherer Symmetrie (**12**) wird aus der asymmetrischen Einheit ($\frac{1}{2}$ **12** und $\frac{1}{2}$ Pyridin) über die zweizähligen Drehachsen (entlang a und b) und die zweizählige Schraubenachse (entlang c) aufgespannt. Des Weiteren formen sich orthogonal zur c-Achse Molekülschichten und entlang der a-Achse Molekülstränge aus $\text{ScCl}_3(\text{py})_3$ -Einheiten. Das Zentralatom der Solvate **11** und **12** ist oktaedrisch koordiniert wobei sich die Donoren (THF, Pyridin) meridional anordnen (Abb. 3.12).

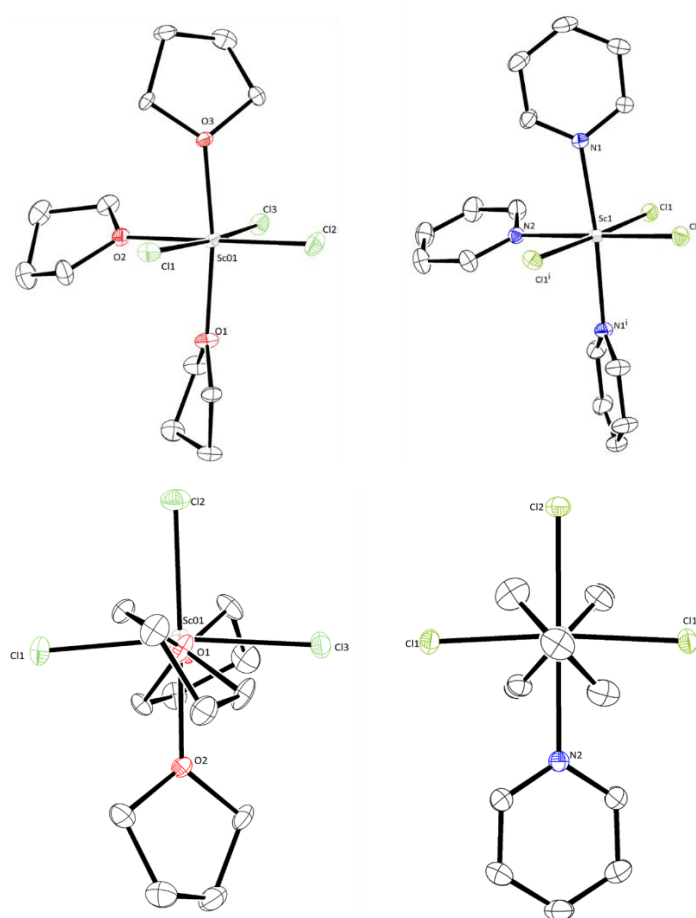


Abbildung 3.12: Molekülstruktur von **11** und **12**, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.⁵¹

Die intramolekularen Sc-Cl- und Sc-O bzw. Sc-N-Bindungsabstände variieren leicht, wobei die kürzeste Sc-Cl- und die längste Sc-O- bzw. Sc-N-Bindung auf der O(N)-Sc-Cl-Achse liegen. Die einzelnen Bindungsparameter der Molekülstrukturen von **11** und **12** sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Die Sc-O(N)- und Sc-Cl-Bindungsabstände in **12** sind kürzer als in **11**; ausgenommen ist die Sc-Cl-Bindung mit gegenüberliegendem Heteroatom.

Tabelle 3.4: Vergleich der intermolekularen Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **11** und **12**.

	Sc-Cl			Sc-D		
11	2,4410(8)	2,4350(8)	2,4086(9)	2,1629(19)	2,2139(19)	2,1306(19)
12	2,4328(4)	2,4328(4)	2,4139(6)	2,2957(13)	2,3633(17)	2,2957(13)
	Cl-Sc-Cl		Cl-Sc-D		D-Sc-D	
11	172,18(3)	92,92(3)- 94,45(3)	178,74(6)	85,85(5)- 96,97(6)	169,88(8)	83,47(7)- 86,58(7)
12	174,69(3)	92,655(12)	180,0	88,91(5)- 97,345(12)	173,84(7)	86,92(3)

3.3 Synthese von Scandocenfluorido- und -hydrido-Derivaten

Organolanthanoide und *pseudo*-Organolanthanoide hydrolysieren bereitwillig in Gegenwart geringster Mengen Sauerstoff und/oder Wasser und bilden hydroxo- und oxozentrierte Ligandencluster. Dieses sogenannte „Dilemma der Organolanthanoid-Chemie“ ist durch die Ln-OH-Einheit im Ursprung des Schemas in Abbildung 3.13 markiert. In Korrelation zum steigenden pKa-Wert (in Wasser) steigt auch die Tendenz zur Bindungshydrolyse (organische Liganden) bzw. zur Solvatation oder Komplexierung (bezogen auf das HSAB-Konzept für die anorganischen Liganden).

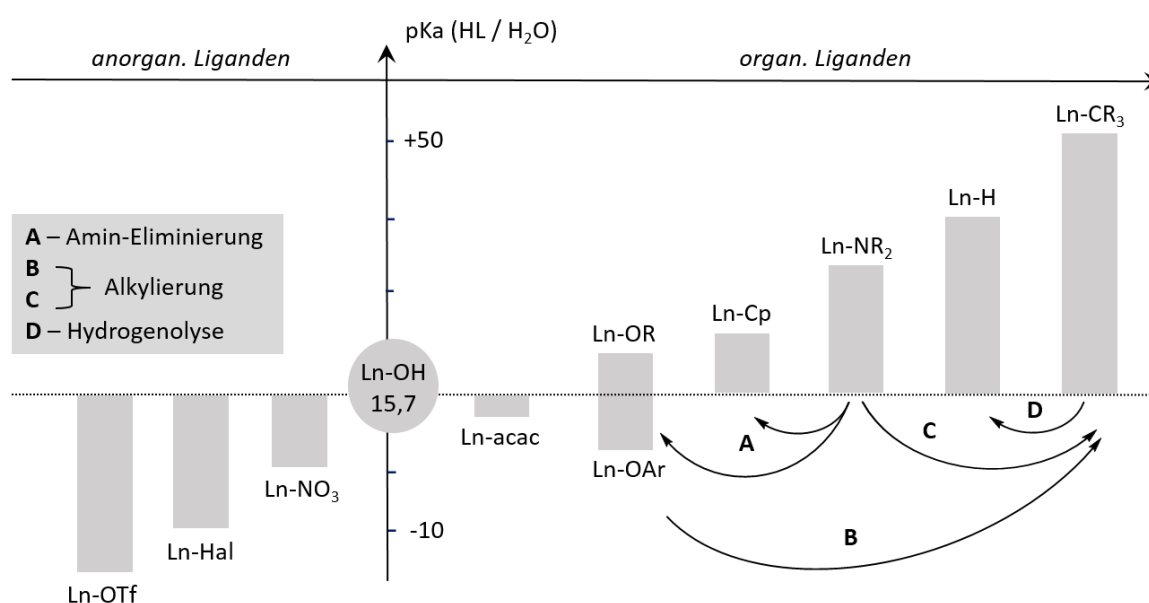
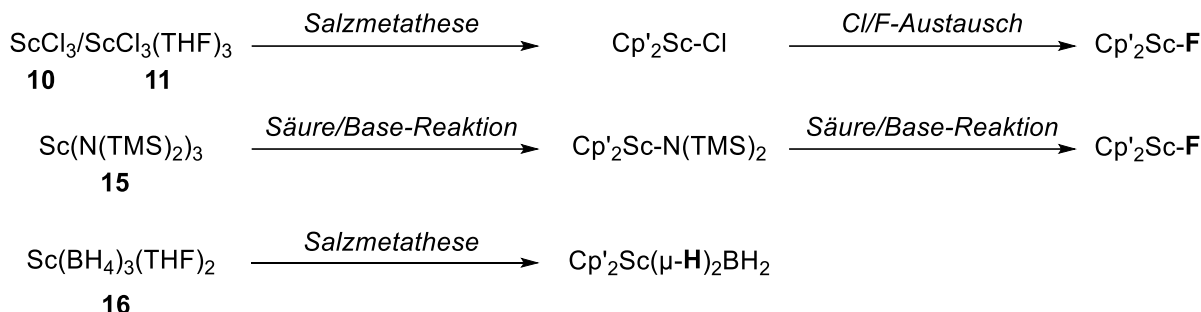


Abbildung 3.13: Synthesestrategien (A-D) für Organoseltenerdmetall-Verbindungen (OTf = OSO₂CF₃, Hal = Halogen, acac = Acetylacetonat) aus Lit.⁵⁷

Ausschlaggebend für eine erfolgreiche Darstellung von Scandocenderivaten ist eine hohe Reinheit der Edukte. Kommerziell erhältliches ScCl₃ muss vor der Verwendung getrocknet werden; hierfür eignet sich Trimethylsilylchlorid (TMSCl), da die entstehenden Siloxane wie auch TMSCl selbst niedrige Siedepunkte haben. Das Trocknen der Seltenerdmetallchloride als Feststoff im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur führt zur Bildung von Oxychloriden und HCl.⁶³ Weitere in hoher Reinheit erhältliche Edukte sind Sc(N(TMS)₂)₃ (**15**) und Sc(BH₄)₃(THF)₂ (**16**); sie lassen sich quantitativ ausgehend von **10** oder **11** darstellen und durch Sublimation im Hochvakuum isolieren. Zusätzlich bietet die Boranatgruppe die Möglichkeit eine stabile Scandocenhydrido-Derivate herzustellen. Von der Existenz der zu Cp₂Ti-H analogen Scandiumverbindung wurde bisher nicht berichtet und Cp*₂Sc-H ist unter

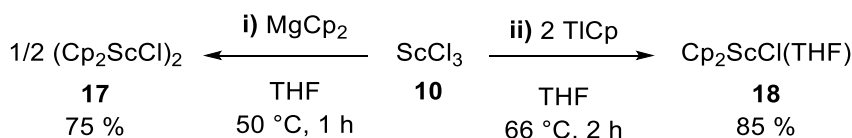
einer Wasserstoffatmosphäre (> 2 bar) nur zeitlich begrenzt stabil. Zur Darstellung von Scandocenfluorido- und hydrido-Derivaten werden verschiedene Synthesestrategien ausgehend von **10** (bzw. **11**), **15** und **16** verfolgt (Schema 3.6).



Schema 3.6: Synthesestrategien zur Darstellung von Cp'₂Sc-F und Cp'₂Sc-H Derivaten (Cp' = Cp, Cp*, TMS = Trimethylsilyl).

3.3.1 Salzmetathese ausgehend von **10** bzw. **11**

Scandocenchlorid (**17**) wurde erstmals von WAILES und COUTTS im Jahr 1970 ausgehend von Magnesocen und **10** in THF hergestellt. Aus ebulliometrischen Messungen schlussfolgerten sie, dass **17** eine dimere Molekülstruktur besitzt (Schema 3.7 i).⁶⁴



Schema 3.7: Darstellungsmethoden für **17** und **18**.

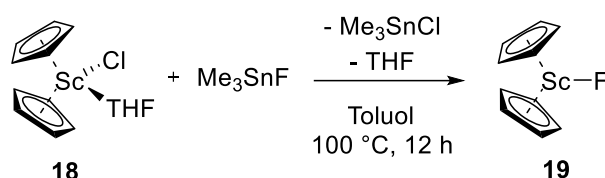
Sie beschrieben, dass **17** in Form gelb-grüner Kristalle sublimiert und konnten die Verbindung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse nachweisen (Tab. 3.5). Aus der Umsetzung von **10** mit Thalliumcyclopentadienid in THF gelang MANZER die Darstellung des monomeren THF-Addukts **18** in Form weißer Kristalle. **18** wurde wiederum über ¹H-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse nachgewiesen (Schema 3.7 ii und Tab. 3.5).⁶⁵

Tabelle 3.5: NMR-spektroskopische Literaturdaten von **17** und **18** im Vergleich zu eigens synthetisiertem **18** in ppm.

	17 in THF ⁶⁴	18 in Benzol-d ₆ ⁶⁵	„Cp ₂ ScCl“ in Benzol-d ₆ ⁶⁶	18 in THF-d ₈
¹ H (ppm)	6,16	6,25 Cp; 3,25 OCH ₂	-	6,11 Cp; 3,58 OCH ₂
⁴⁵ Sc (ppm)	-	-	-9,5 (ν _{1/2} = 85 Hz)	4,4 (ν _{1/2} = 108 Hz)

Die Synthese von **18** wird analog zu Methode i) durchgeführt und es können 68 % eines farblosen amorphen Feststoffs durch Sublimation im Hochvakuum (bei 1×10^{-3} mbar) erhalten werden. Zur Charakterisierung werden ^1H - und ^{45}Sc -NMR-Spektren in THF- d_8 aufgenommen (Tab. 3.5). Der Literaturwert für die ^{45}Sc -NMR-Resonanz bezieht sich nach MCGLINCHY auf „ Cp_2ScCl “; da weder die Darstellungsmethode noch ^1H -NMR-Daten angegeben werden, bleibt unklar, ob sich der Wert auf die basenfreie Verbindung **17** oder das Addukt **18** bezieht.⁶⁶ Aufgrund der spektroskopischen Reinheit des Produkts wird von einer erfolgreichen Darstellung von **18** ausgegangen.

Für die Synthese von Scandocenfluorid (**19**) wurde **18** stöchiometrisch mit Trimethylzinnfluorid (Me_3SnF) umgesetzt; letzteres ist ein bewährtes Reagenz für Cl/F-Austauschreaktionen von Metallocenchloriden (Ti und Zr in den Oxidationsstufen +III und +IV).⁶⁷

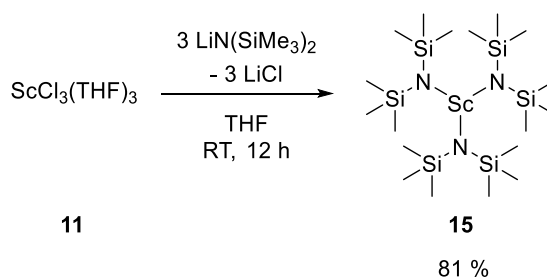


Schema 3.8: Darstellung von **19** durch einen Cl/F-Austausch.

Für das orangene Rohprodukt wird sowohl im ^1H - und ^{45}Sc -NMR-Spektrum (Toluol- d_8) jeweils nur ein Signal bei $\delta_{\text{H}} = 6,14$ ppm (Cp) und bei $\delta_{\text{Sc}} = 16,6$ ppm ($\nu_{1/2} = 190$ Hz) beobachtet. Eine ^{19}F -NMR-Resonanz konnte jedoch nicht beobachtet werden. BOTTOMLEY beschreibt, dass ausgehend von Scandiumtrifluorid und Magnesocen ein Gemisch aus hellgelben Tris(cyclopentadienyl)scandium (9 %) und orangenem **19** (14 %, δ_{H} (Toluol- d_8) = 6,16 ppm) entsteht.⁶⁸ Aus der Festkörperstruktur im Kristall geht hervor, dass **19** wie auch die analoge Titanverbindung ein μ -Fluorido-verbrücktes Trimer bildet. BOTTOMLEY vermutet, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen trimerer/monomerer und/oder anderen oligomeren Spezies besteht, weshalb erst bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ ein scharfes Singulett ($\delta_{\text{F}} = -66,76$ ppm) im ^{19}F -NMR-Spektrum zu beobachten sei. Im Gegensatz zu diesem Ergebnis wird im ^{19}F -NMR-Spektrum von der nach Schema 3.8 dargestellten Verbindung auch bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ kein Signal beobachtet.

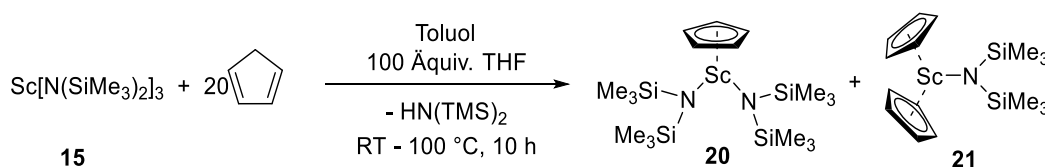
3.3.2 Silylamidroute

Die Silylamidroute ist ein etablierter Syntheseweg zur Darstellung diverser Gruppe 3 Metall-Katalysatoren.^{53,69} Viele Seltenerdmetall-Tris[bis(trimethylsilyl)amide] sind kommerziell erhältlich (Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Yb und Lu). Andernfalls lassen sie sich aus dem entsprechenden Metallchlorid und Lithiumbis(trimethylsilyl)amid herstellen. Ausgehend von $\text{Sc}(\text{N}(\text{TMS})_2)_3$ (**15**) kann der anschließende Ligandenaustausch mit Substraten erhöhter BRÖNSTEDT-Acidität, wie z.B. Alkoholen, Cyclopentadienen, Phosphanen und Thiolen erfolgen (vgl. Abb. 3.11). Die Silylamidroute birgt zusätzlich folgende Vorteile: Die Verwendung nicht koordinierender Lösungsmittel aufgrund der besseren Löslichkeit der Metallamide (basenfreie Produkte), meist milde Reaktionsbedingungen, Vermeidung von Halogenkontaminierung sowie die einfache Abtrennung des entstehenden Amins (Sdp. $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2 = 125\text{ °C}$) im Vakuum. Für die erfolgreiche Darstellung von **15** wird frisch sublimiertes Lithiumbis(trimethylsilyl)amid und getrocknetes, aus der Extraktion mit THF erhaltenes **11** benötigt, da die Reaktion mit kommerziellen, nicht gereinigten Chemikalien zu einer sehr geringen Ausbeute des Silylamids **15** und zur Bildung von oligomeren Oxochloridotrimethylsilyl-Derivaten führt.⁷⁰



Schema 3.9: Darstellung von **15** durch eine Salzmethathesereaktion von **11** mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Die Synthese von **15** wurde nach der von LIVINGHOUSE beschriebenen Methode durchgeführt (Schema 3.9).⁷¹ Das reine Produkt kann durch Kristallisation aus Toluol (73 %) oder durch Sublimation (bei 120 °C und 6×10^{-6} mbar, 81 %; Lit.: 88 %)⁷¹ erhalten werden. Für **15** werden folgende chemische Verschiebungen beobachtet: δ_{H} (Toluol- d_8) = 0,32 ppm (TMS) (Lit.: δ_{H} (Benzol- d_6) = 0,33 ppm⁷²) und $\delta_{\text{Sc}} = 414$ ppm ($\nu_{1/2} > 10000$ Hz) (Abb. 3.14, a).



Schema 3.10: Umsetzung von **15** mit Cyclopentadien.

Wird **15** mit Cyclopentadien ($pK_a = 16,0$) im Verhältnis 1:20 umgesetzt, bildet sich Bis(trimethylsilyl)amin ($pK_a = 25,8$) sowie eine Mischung aus Mono- (**20**) und Bis(cyclopentadienyl)scandium-Silylamid (**21**) im Verhältnis 1:1 (Schema 3.10).

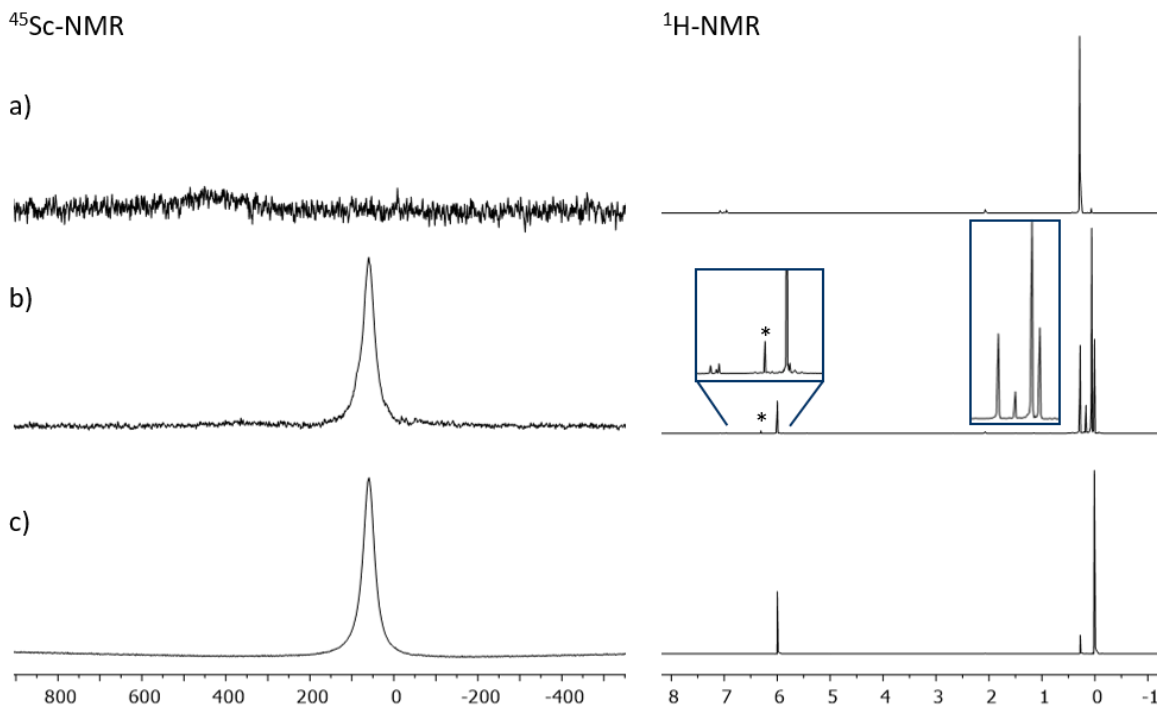
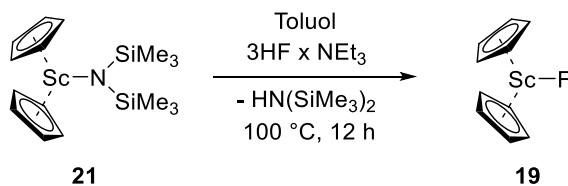


Abbildung 3.14: ^{45}Sc - und ^1H -NMR-Spektren a) von **15**, b) vom Rohprodukt und c) von **21**; jeweils in Toluol- d_8 aufgenommen (* Resonanz des Cp-Liganden von **20**).

Im Rohprodukt sind neben **20** ($\delta_{\text{H}} = 0,06$ (TMS) und 6,31 (Cp) ppm) und **21** ($\delta_{\text{H}} = 0,17$ (TMS) und 6,00 (Cp) ppm) noch **15** ($\delta_{\text{H}} = 0,32$ (TMS) ppm) und Bis(trimethylsilyl)amin ($\delta_{\text{H}} = 0,01$ (TMS) ppm) enthalten (Abbildung 3.14, b). Im entsprechenden ^{45}Sc -NMR-Spektrum erscheint ein intensives Signal bei 60 ppm (**21**) und ein sehr schwaches und breites Signal bei 350 ppm (**20**). Durch Sublimation im Hochvakuum ($1,1 \times 10^{-3}$ mbar) kann das reine Produkt **21** (41 %) isoliert werden (Abbildung 3.14, c).

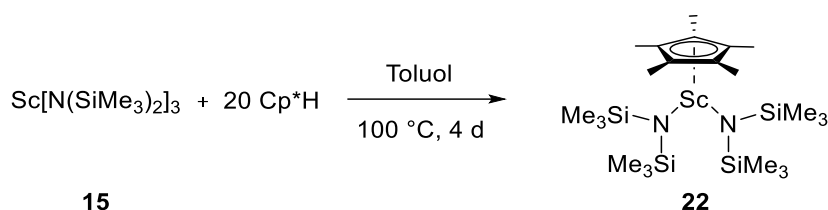
Zur Darstellung des Scandocenfluorido-Komplexes (**19**) wurde das Amid **21** mit $3\text{HF} \times \text{NEt}_3$ in Toluol umgesetzt (Schema 3.11). Wie auch in der Reaktion von **18** mit TMSnF beobachtet färbt sich das Reaktionsgemisch mit fortschreitender Reaktionszeit orange (Schema 3.8). Die NMR-spektroskopische Untersuchung des isolierten orangenen Feststoffs liefert vergleichbare chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{45}Sc -NMR-Spektrum bzw. keine Resonanz im ^{19}F -NMR-Spektrum (vgl. Kap. 3.3.1).



Schema 3.11: Darstellung von **19** mittels Säure-Base Reaktion.

Permethylierte Scandocenderivate hingegen sind stabiler als ihre analogen Cp-Komplexe, aufgrund der besseren π -Donoreigenschaft, der Zunahme des kovalenten Bindungsanteils und der sterischen Abschirmung des Lewis-aciden Metalls durch den Cp*-Liganden.³⁶

Der Silylamid-Cp*-Austausch erfolgt trotz großem Überschuss und harschen Reaktionsbedingungen nur einmal (Schema 3.12).



Schema 3.12: Darstellung von **22** mittels Säure-Base-Reaktion von **15** und Cp*H.

Im ^{45}Sc -NMR-Spektrum wird eine sehr breite Resonanz bei $\delta_{\text{Sc}} = 240$ ppm beobachtet (Abb. 3.15). Die entsprechenden ^1H -NMR-Resonanzen δ_{H} (Toluol- d_8) = 0,21 (TMS) und 1,91 (Cp*) ppm stimmen mit den Literaturdaten δ_{H} (Benzol- d_6) = 0,27⁴⁰ und 1,99 ppm⁴⁰ überein.

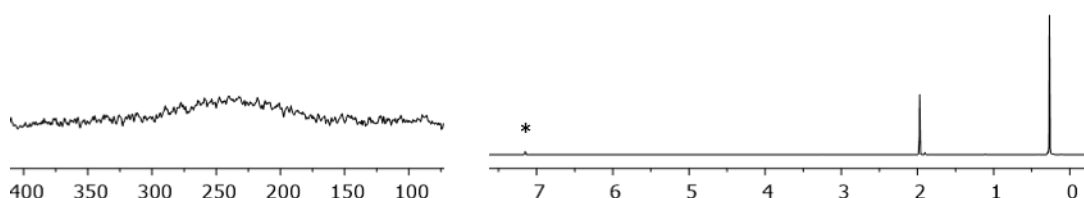


Abbildung 3.15: ^{45}Sc - (links) und ^1H -NMR-Spektrum (rechts) von **22** in Toluol- d_8 .*

Die Reaktionen von **15** mit CpH und Cp*H verdeutlichen die sterische Problematik des Bis(trimethylsilyl)liganden. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen lässt sich der Cp-Ligand zweifach der Cp*-Ligand jedoch nur einfach auf Scandium übertragen. Neben den sterisch anspruchsvollen Methylgruppen weist Cp*H einen geringeren pKa-Wert als CpH auf (26,1 vs. 16,0).⁷³ Der Komplex **22** könnte durch eine weitere Amid-Cp-Substitution in einen gemischten Scandocenkomplex (Cp*CpSc-N(TMS)₂) überführt werden. Alternativ, haben sich Seltenerdmetall-Tris(bis(dimethylsilyl)amide) als sterisch weniger fordernde

Seltenerdmetallamid-Vorläufer zur Darstellung von großen *ansa*-Lanthanoidocen-Verbindungen bewährt (Abb. 3.16).⁴¹

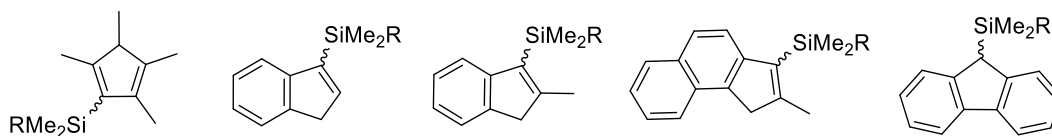
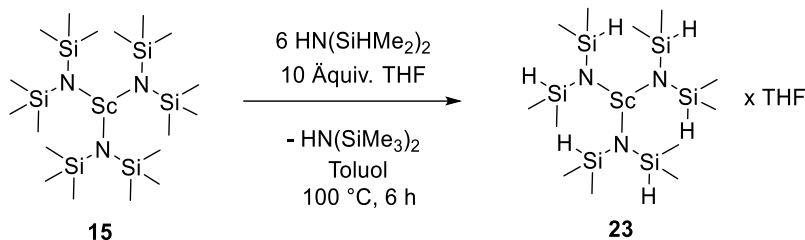


Abb. 3.16: Erfolgreich genutzte Liganden bei der Synthese von *ansa*-Lanthanoidocenen. Der Rest entspricht dem jeweiligen gezeichneten organischen Fragment.



Schema 3.13: Austausch des Bis(trimethylsilylamid)substituenten durch einen Bis(dimethylsilyl)amidligand.

Nach der von LIVINGHOUSE entwickelten Synthesemethode für die Darstellung von Seltenerdmetall-Tetramethyldisilaziden konnte für Tris(bis(dimethylsilyl)amid)scandium (**23**) eine Ausbeute von 83 % (Lit.: NMR-Ausbeute 97 %)⁷¹ erhalten werden.

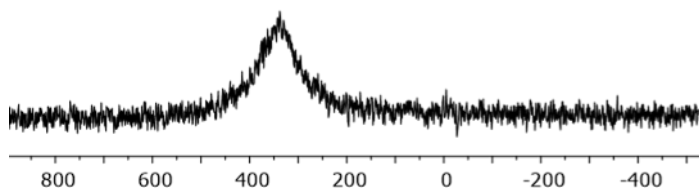


Abbildung 3.17: ⁴⁵Sc-NMR-Spektrum von **23** in Toluol-d₈.

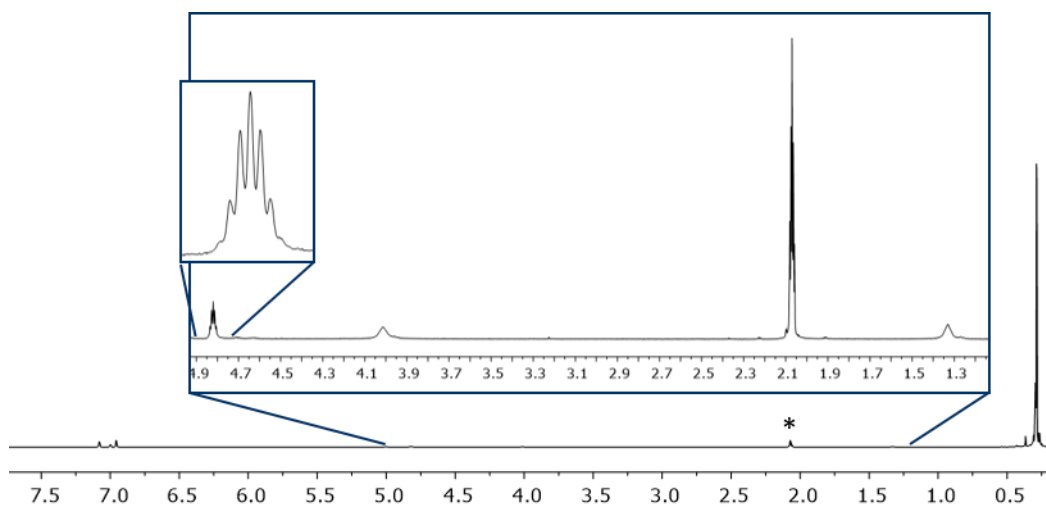
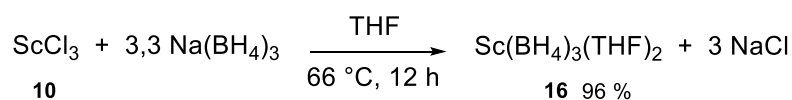


Abbildung 3.18: ¹H-NMR-Spektrum von **23** in Toluol-d₈*.

Im Vergleich zu **15** weist die ^{45}Sc -NMR-Resonanz ($\delta_{\text{Sc}} = 338$ ppm) von **23** mit $\nu_{1/2} = 9000$ Hz eine geringere Halbwertsbreite auf (Abbildung 3.17). Dies ist der durch die Me-H-Substitution leicht reduzierten Ligandensphäre geschuldet. Neben den Resonanzen des koordinierten THF-Moleküls δ_{H} (Toluol- d_8) = 1,31 und 4,10 ppm (δ_{H} (Benzol- d_6) = 1,24 und 3,93 ppm)⁷¹ bietet die Si-H-Einheit mit δ_{H} (Toluol- d_8) = 4,85 ppm (Septett) und $^3J_{\text{HH}} = 2,9$ Hz (δ_{H} (Benzol- d_6) = 4,99 ppm)⁷¹ ein günstiges spektroskopisches Analysewerkzeug für folgende Substitutionsreaktionen (Abbildung 3.18).

3.3.3 Salzmetathese ausgehend von **16**

Seltenerdmetall-Trisborhydride wurden erfolgreich für die Synthese von Organoseltenerdmetall-Verbindungen genutzt.^{44,74} Sie lassen sich einfach und in hoher Reinheit darstellen. Aus der Umsetzung von **10** mit einem leichten Überschuss Natriumborhydrid in Tetrahydrofuran kann **16** erhalten und durch Sublimation im Hochvakuum (bei 100 °C, 1×10^{-3} mbar) isoliert werden (Schema 3.14).



Schema 3.14: Synthese von **16** durch Umsetzung von **10** mit $\text{Na}(\text{BH}_4)_3$.

Die Synthese von **16** wurde mehrmals in verschiedener Ausführlichkeit in der Literatur erwähnt; zur Charakterisierung wurden Raman-Spektroskopie, Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie durchgeführt.^{66,75} In Abbildung 3.19 sind die ^{45}Sc -, ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren von **16** gezeigt und die entsprechenden chemischen Verschiebungen sind im Vergleich zu den Literaturwerten in Tabelle 3.6 angegeben.

Tabelle 3.6: Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **16** mit Literaturdaten in ppm.

	„ $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ “ in Benzol- d_6 ^{75b}	„ $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ “ in Benzol- d_6 ⁶⁶	16 in Toluol- d_8
^1H (ppm)	0,5	-	0,30-1,74 (BH_4), 1,19 und 3,77 (THF)
^{45}Sc (ppm)	113,3	113,25 ($\nu_{1/2} = 80$ Hz)	143 ($\nu_{1/2} = 94$ Hz)
^{11}B (ppm)	-18,7	-	-19,8

Externer Standard: gesättigte D_2O -Lösung von ScCl_3 (Ref. [68b]), gesättigte H_2O -Lösung von ScCl_3 (**16**).

Die chemische Verschiebung der ^{45}Sc -Resonanz weicht von den Literaturdaten ab. Einerseits geht aus der Literatur nicht eindeutig hervor, ob das THF-Addukt oder die basenfreie Verbindung gemessen wurde, und des Weiteren wird in Ref. 68b als externer Standard ScCl_3 als gesättigte Lösung in D_2O verwendet.

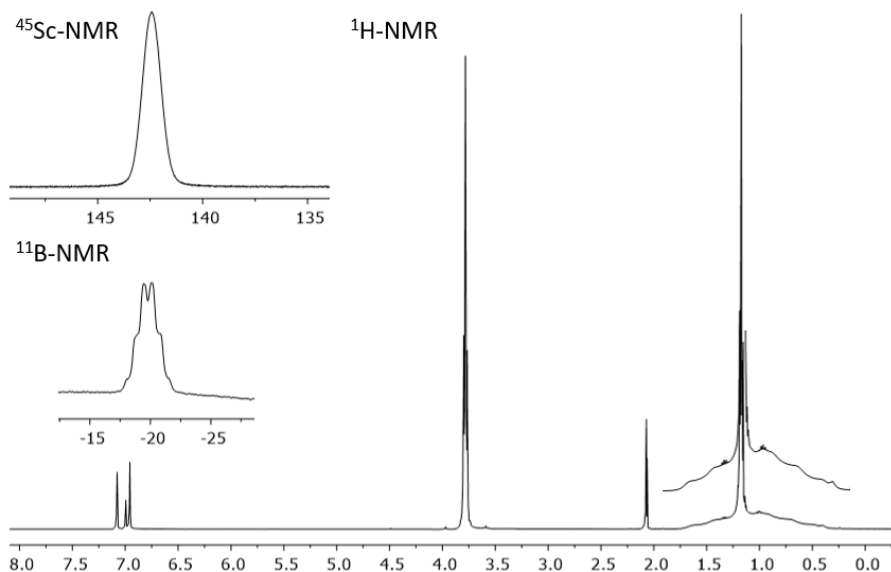
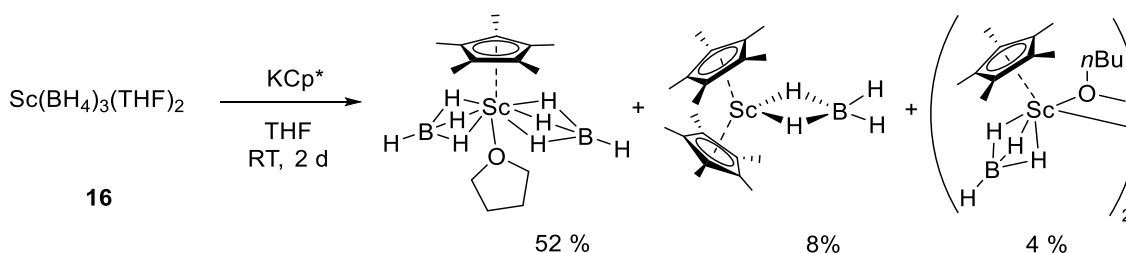
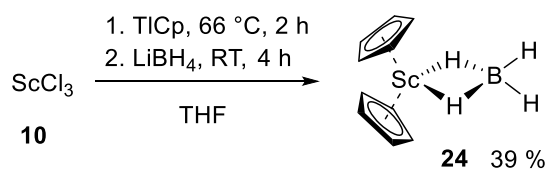


Abbildung 3.19: ^{45}Sc -, ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren von **16** in Toluol- d_8 .

Wie Bonnet et al. zeigten lassen sich aus der Umsetzung von **16** mit KCp^* ein wie auch zwei Cp^* -Liganden übertragen (Schema 3.15).⁴⁴ Alternativ konnte McGLINCHEY Cp_2ScBH_4 (**24**) in einer Eintopfsynthese ausgehend von **10** mit Cyclopentadienidthallium und Lithiumborhydrid synthetisiert (Schema 3.16 und Tab. 3.7).^{75b}

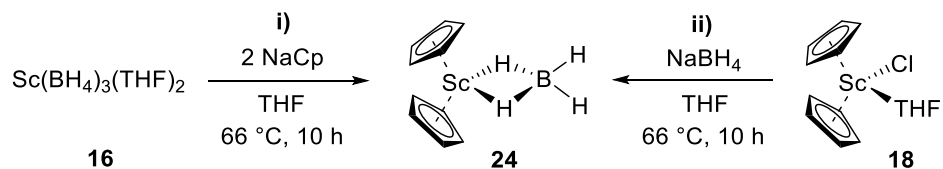


Schema 3.15: Umsetzung von **16** mit KCp^* führt zur Bildung von drei verschiedenen Scandocenderivaten.



Schema 3.16: Eintopfsynthese nach McGLINCHEY.

In Analogie zu diesen beiden Literaturbeispielen (Schema 3.15 und 3.16) wurden die Metathesereaktionen **i**) und **ii**) unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt (Schema 3.17). Aus den ^{45}Sc -NMR-Spektren und Tabelle 3.7 geht hervor, dass die Reaktionspfade hauptsächlich zur Bildung einer unbekannt Scandiumverbindung (mit **i**): $\delta_{\text{Sc}} = -22$ und **ii**): $\delta_{\text{Sc}} -20$ ppm) und in geringen Mengen zu **24** führen (**i**): $\delta_{\text{Sc}} = 65$ und **ii**): $\delta_{\text{Sc}} = 70$ ppm) (Abb. 3.20 und Tab. 3.7).



Schema 3.17: Versuch der Darstellung von **24**.

Eventuell sind die tieffeldverschobenen Resonanzen Bis(boranato)monocyclopentadienid-Scandium zuzuordnen. Alternativ könnten Boranat- oder *n*-Butyloxid-verbrückte Scandocenderivate gebildet worden sein wie dies bereits für das Cp*-Analoga berichtet wurde (Schema 3.15).

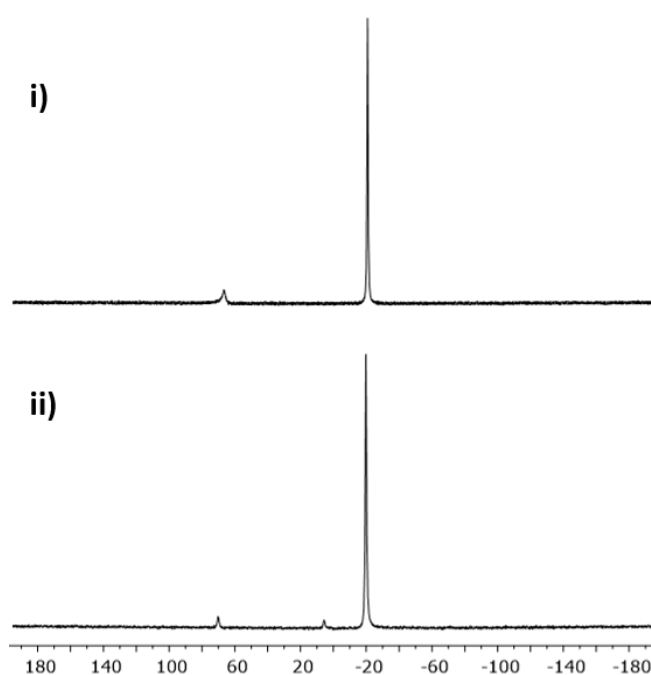


Abbildung 3.20: ^{45}Sc -NMR-Spektren vom festen Reaktionsrückstand der Umsetzung nach **i)** und **ii)**.

Tabelle 3.7: Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten vom Reaktionsprodukt **i)** und **ii)** mit den Literaturdaten von **24** (in ppm).

	24 in Benzol- $\text{d}_6^{75\text{b}}$	i) in THF- d_8	ii) in THF- d_8
^1H (ppm)	0,65 (BH ₄), 6,4 (Cp)	0,25, 6,00	
^{45}Sc (ppm)	67,5	-22, 65 (24)	-20, 4 (18), 70 (24)
^{11}B (ppm)	-17,7	-18,0 (24)	

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Katalysatorsystem Titanocen(IV)difluorid/Diphenylsilan unter den Schwerpunkten Katalysatorregeneration, Substratspektrum und Regioselektivität in der katalytischen Hydrodefluorierung (HDF) von Organofluorverbindungen untersucht. Die Regeneration der katalytisch aktiven Spezies, speziell die Reaktion von Titanocen(III)fluorid mit Diphenylsilan zu Titanocen(III)hydrid, ist endergonisch und in Abhängigkeit der Barriere der HDF auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies konnte im Rahmen einer Kooperation mittels sich ergänzender experimenteller und theoretischer Experimente gezeigt werden. Bei experimentellen Untersuchungen zum Mechanismus konnte erstmals $\text{Cp}^*_2\text{TiBH}_4$ hergestellt und am Einkristall untersucht werden. Eine Vielzahl funktionalisierter und nicht-funktionalisierter Perfluorarene wurden als Substrate getestet. Substrate mit Donorfunktionen reagieren nur stöchiometrisch, da sie stabile LEWIS-Säure/-Base-Addukte bilden. Studien zur intramolekularen Regioselektivität mit Perfluorallylbenzol zeigen, dass die olefinische HDF gegenüber der aromatischen HDF bevorzugt abläuft, und dass bevorzugt das allylische HDF-Produkt nicht das vinylische HDF-Produkt gebildet wird. Des Weiteren konnte der Mechanismus der Titan(III)-vermittelten HDF von Perfluorarenen und Hexafluorpropen mittels experimentellen und theoretischen Untersuchungen aufgeklärt werden. In Abhängigkeit der Orientierung der Reaktanden konkurrieren mehrere Mechanismen miteinander. Hauptcharakteristikum für alle ersten Übergangszustände der aromatische und olefinische HDF ist der Angriff des nukleophilen Hydrids.

Aufgrund der Redoxstabilität und der Ähnlichkeit von Cp_2ScH bzw. Cp_2ScF zur katalytisch aktiven Titan(III)spezies sollten diese bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Organofluorverbindungen untersucht werden. Bei Vorarbeiten zur Darstellung der Scandocenkomplexe wurden ^{45}Sc - und ^1H -NMR-Studien zu Scandocenchlorid-Addukten in Lösung gemacht. Drei verschiedene Synthesewege wurden zur Darstellung der Scandocenderivate verfolgt. Die Daten der literaturbekannten Vorstufen konnten um die ^{45}Sc -NMR-Resonanzen ergänzt werden. Außerdem konnte ein Bis(cyclopentadienyl)scandiumamido-Komplex erstmals synthetisiert und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

The catalytic system titanocene difluoride/diphenylsilane used in the catalytic hydrodefluorination (HDF) of aromatic, olefinic and allylic fluoroorganic compounds was investigated focusing on the aspects regeneration of the catalytically active species, substrate scope and regioselectivity. The catalyst regeneration, the reaction of titanocene (III) fluoride with diphenyl silane is an endergonic process. Depending on the barrier height of the HDF reaction, regeneration becomes the rate-determine step; which has shown by experimental and theoretical studies. $\text{Cp}^*_2\text{TiBH}_4$ was synthesized for the first time and analyzed by ^{11}B - and ^1H -NMR spectroscopy and by single crystal x-ray diffraction, in the course of experimental investigations of the HDF mechanism.

Several functionalized and non-functionalized perfluoroarenes were tested as substrates. Those having donor functional groups react only stoichiometrically because they form stable LEWIS acid/base adducts with titanocene (III) fluoride. Intramolecular regioselectivity was investigated using perfluoroallylbenzene. 1st HDF takes place at the C_3F_5 -moiety and 2nd HDF at the aromatic moiety. For 1st HDF a mixture of allylic and vinylic products was obtained. The HDF mechanism for fluoroarenes and hexafluoropropene was investigated by combined experimental and theoretical studies. Depending on orientation of the reactands F/H-exchange proceeds via different energetically similar mechanisms. Attack of the nucleophilic hydride mirrors the key step for aromatic and olefinic HDF.

Because of the similarity and redox stability of Cp_2ScH and Cp_2ScF compared to the previously described titanium(III) species, scandocene derivatives should be investigated regarding their reactivity with fluoroorganic compounds. In preliminary studies ^{45}Sc - and ^1H -NMR studies of scandiumtrichloride adducts in solution were conducted. Three different synthetic strategies were followed for the synthesis of scandocene derivatives. Literature data of known scandium complexes could be completed by the ^{45}Sc NMR data. A scandocene amido complex could be synthesized the first time and analyzed by NMR spectroscopy.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitsmethoden

Alle Glasgeräte werden vor der Benutzung im Hochvakuum ausgeheizt. Sämtliche Arbeitsschritte sowie Reaktionen werden unter Argon (4.8) mittels Schlenktechnik, im Hochvakuum mittels Vakuulinetechnik oder in einer mit Argon (4.8) gefüllten Glove-Box (Labmaster DP der Firma MBraun) durchgeführt. Das „Umkondensieren“ von Substanzen erfolgt an einer Hochvakuumapparatur aus Glas mit Ventilen der Firma Normag oder Young im statischen Vakuum mit Druckkontrolle über ein Grobmanometer und durch Einkondensieren in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Zielgefäß.

Für alle Reaktionen mit Scandiumverbindungen wird auf Schlenktechnik verzichtet, sodass die Edukte und Lösungsmittel in der Glove-Box abgewogen oder im Vakuum umkondensiert werden.

5.1.2 Chemikalien

Sämtliche hier nicht einzeln aufgeführten Chemikalien wurden über die Instituts-eigene Materialverwaltung bezogen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma eurisotop bezogen und wie alle anderen Lösungsmittel nach Standardmethoden getrocknet oder dem Solventsystem der Firma MBraun (MB SPS-800) entnommen. THF, Diethylether, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol und alle verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über NaK-Legierung unter Vakuum aufbewahrt. Pyridin, Lutidin, und THT wurden mit Calciumhydrid getrocknet, destilliert und unter Argon gelagert.

Pentafluorallylbenzol (**3**),⁴⁷ Cp*₂TiF₂ (**6**),⁶⁷ Cp*₂TiH,⁷⁶ Sc(N(SiMe₃)₂)₃⁷¹ (**15**, δ_{Sc} = 414 ppm), Sc(N(SiMe₂H)₂)₃ × (THF)⁷¹ (**23**, δ_{Sc} = 338 ppm), MgCp₂⁷⁷ und Me₃SnF⁶⁷ wurden nach literaturbekannten Synthesemethoden dargestellt. NaCp und Li(N(SiMe₃)₂) wurden aus dem anorganisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikum bezogen und letzteres nochmals sublimiert.

ScCl₃ (**10**, abcr) wurde in *n*-Hexan suspendiert mit einem Überschuss entgastem TMSCl versetzt und in einem geschlossenen Young-Hahn Kolben für 24 Stunden bei 70 °C refluxiert. Im Anschluss wurden die flüssigen Bestandteile bei Raumtemperatur im HV abdestilliert.

HN(Me₂H)₂ (sigma-aldrich) wurde für 4 Stunden bei 75 °C über Kalium getrocknet und anschließend im Vakuum (36 mbar) destilliert. Cp*H (sigma-aldrich) wurde im Vakuum (20 mbar) destilliert.

3HF_xNEt₃ (ca. 37 % HF) und Me₂S_xBH₃ (2M in THF) (**7**) wurden kommerziell erworben und ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

5.1.3 Messtechnik, Strukturbestimmung

¹H-, ¹¹B-, ¹⁹F- und ⁴⁵Sc-NMR-Spektren wurden mit einem JEOL ECS Multikern-NMR-Spektrometer gemessen (399,65; 100,40; 376,00; 97,00 MHz). Die chemischen Verschiebungen der ¹¹B-, ¹⁹F- und ⁴⁵Sc-NMR-Messungen sind auf BF₃ × OEt₂, CCl₃ bzw. Sc(H₂O)₆³⁺ referenziert (externer Standard) und die der ¹H-NMR-Messungen beziehen sich auf das verwendete Lösungsmittel (interner Standard). Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm Mestrenova der Firma Mestrelab Research verwendet.

Die Kristallstrukturanalysen wurden an einem Bruker D8 Venture Diffraktometer (Mo-K_α-Strahlung mit λ = 0,71073 Å) bei angegebener Temperatur durchgeführt. Zum Lösen und Verfeinern der Strukturen wurden die SHELX-Programme verwendet. Die graphischen Darstellungen der Strukturen wurden mit ORTEP angefertigt.

5.2 Synthesen

5.2.1 Katalytische Hydrodefluorierung von 1,1,2,3,3-Pentafluor-2-propenylbenzol (**3**)

In der Glovebox werden **1**, **2** und 2 mL Lösungsmittel in einem 50 mL Kolben mit Teflonhahn vorgelegt. Anschließend wird **3** im Argon-Gegenstrom zugegeben und die Lösung entgast. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Tabelle 5.1: Reaktionsbedingungen und Umsatz der katalytische Hydrodefluorierung von **3** bei Raumtemperatur.

1 [mol %]	2 [Äquiv.]	Lsm.	t [h]	Umsatz [%] ^[a]			
				3a	3b	3c	3d
2,1	0,5	THF	2	49,3	19,5	17,9	13,3
2,4	1,0	THF	20	46,3	21,0	19,8	13,0
1,5	0,9	Diglyme	20	45,9	23,3	16,5	14,3
1,7	1,0	THF	20	46,3	21,7	18,9	13,2

[a] Der Umsatz wurde aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches durch Integration und Vergleich mit einem internen Standard ermittelt.

¹⁹F-NMR (Benzol-d₆): **3a:** $\delta = -124,3$ (2F, dd, $^2J_{FH} = 51,2$ Hz, $^3J_{FF} = 18,6$ Hz, CF₂H), $-154,2$ (1F, d, $^3J_{FF} = 134,0$ Hz, Ar-CF=), $-175,3$ (1F, d, $^3J_{FF} = 134,0$ Hz, =CF-); **3b:** $\delta = -121,3$ (2F, ddd, $^2J_{FH} = 50,3$ Hz, $^3J_{FF} = 20,1$ Hz, CF₂H), $-117,8$ (1F, m), $-163,5$ (1F, m); **3c:** $\delta = -99,3$ (2F, dd, $^3J_{FF} = 17,3$ Hz, $^4J_{FF} = 25,5$ Hz, Ar-CF₂), $-168,1$ (1F, ddt, $^2J_{FH} = 71,5$ Hz, $^3J_{FF} = 136,0$ Hz, =CFH), $-172,1$ (1F, d, $^3J_{FF} = 136,0$ Hz, -CF=); **3d:** $\delta = -100,7$ (2F, d, Ar-CF₂-), $-152,0$ (1F, m, -CF=), $-157,8$ (1F, d, $^2J_{FH} = 71,5$ Hz, =CFH) ppm.

5.2.2 Bis(η^5 -(pentamethyl)cyclopentadienyl)[tetrahydroborat(-1)- $\kappa H, \kappa H'$]titan (**8**)

In ein 20 mL Schlenkrohr werden 20 mg (55,58 μ mol) **6** vorgelegt und 10 mL THF zugegeben, zu der tiefgelben Lösung wird 0,03 mL (55,58 μ mol) BH₃ x SMe₂ (2M in THF) (**7**) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 3 min kurz mit dem Heißluftföhn erhitzt und verfärbt sich währenddessen dunkelgrünbraun. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende grüne Feststoff mit 2 x 5 mL *n*-Pentan extrahiert, die Lösung wird im HV auf die Hälfte reduziert und nach sieben Tagen (bei -66 °C) werden smaragdgrüne Kristalle in einer Ausbeute von 88 % (16,3 mg, 48,91 μ mol) erhalten.

¹H-NMR (Toluol-d₈): $\delta = 1,80$ (s, CpMe₅) ppm.

¹H-NMR (Toluol-d₈, -80°C): $\delta = 1,80$ (s, CpMe₅), 6,18 (s, BH₄), 6,81 (s, BH₄) ppm.

¹¹B-NMR (Toluol-d₈): $\delta = 17,3$ (quint, BH₄, $^2J_{BH} = 76,5$ Hz) ppm.

5.2.3 Solvate von Scandiumtrichlorid (**10**)

Die Addukte **11** und **12** wurden nach *Methode 1* und die Addukte **12**, **13** und **14** nach *Methode 2* hergestellt.

Methode 1:

In einem Einhalsschlenkkolben (150 mL) wird das entsprechende Lösungsmittel (100 mL) vorgelegt. Dieser wird mit einer Fritte (mit Ausgleichsrohr) und Rückflusskühler verbunden. Vorher wird die Fritte in der Glovebox mit **10** (0,5 g; 3,3 mmol) bestückt. Die Lösung wird so lange zum Refluxieren erhitzt bis der weiße Feststoff vollständig (von der Fritte) gelöst ist. Anschließend wird das Lösungsmittel in HV entfernt. **11** und **12** werden in quantitativer Ausbeute erhalten.

Methode 2:

Zu **11** (30 mg, 0,082 mmol) wird das entsprechende Donorlösungsmittel (3 mL) und *n*-Hexan (5 mL) gegeben. Die Suspension wird für 10 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Die jeweiligen Addukte (**12**, **13**, **14**) werden in quantitativer Ausbeute erhalten.

Zur Kristallisation wird **11** (bzw. **12**) (10 mg, 0,027 mmol bzw. 0,026 mmol) in THF (bzw. Pyridin) gelöst und nach einem Tag bei -20 °C werden farblose Kristalle von **11** (bzw. **12**) erhalten.

Tabelle 5.2: Chemische Verschiebungen im ⁴⁵Sc- und ¹H-NMR-Spektrum.

Donor	⁴⁵ Sc-NMR (ppm)			¹ H-NMR (ppm)	Standard	Edukt	Produkt ^[a]
	<i>fac</i>	<i>mer</i>	$\nu_{1/2}$ (Hz)				
THF	206	219	750 ^f , 540 ^m	-	THF-d ₈	10	10x3THF
THF	-	219	436	1,74; 3,60	THF-d ₈	11	11
Diglyme	-	243	1400	-	Toluol-d ₈	10	10xDiglyme
Pyridin	250	253	-	-	-	10	10x3py
Pyridin	-	253	390	6,62; 6,94; 8,62	Benzol-d ₆	11	12
Lutidin	-	-	-	-	-	10	10x3lut
Lutidin	-	255	650	2,48; 6,91; 7,42	Toluol-d ₈	11	13
THT	230	301	-	-	-	10	10x3THT
THT	-	338	4000	1,38; 3,95	Toluol-d ₈	11	14

[a] Die Produkte **12**, **13** und **14** wurden nach *Methode 2* hergestellt.

5.2.4 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)chlorotetrahydrofuranscandium (18)

In einem Einhalskoben (100 mL) mit Young-Hahn Adapter werden **10** (0,50 g; 3,3 mmol) und Cp₂Mg (0,510 g; 3,30 mmol) vorgelegt und THF (60 mL) zukondensiert. Zum Druckausgleich wird Argon auf die Apparatur gegeben. Das Gemisch wird für 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der verbleibende Feststoff wird bei 150 °C im HV sublimiert. Es werden 68 % (0,634 g; 2,24 mmol) **18** in Form weißen amorphen Feststoffs erhalten.

⁴⁵Sc-NMR (THF-d₈): δ = 4,4 ($\nu_{1/2}$ = 108 Hz) ppm.

¹H-NMR (THF-d₈): δ = 6,11 (10H, s, Cp); 1,71 (2H, m, THF); 3,58 (2H, m, THF) ppm.

5.2.5 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(bis(trimethylsilyl))amidoscandium (21)

In einen Zweihalskolben mit Young-Hahn Adapter und Sublimenfinger bestückt, wird **15** (600 mg; 1,14 mmol) gegeben. Dazu werden Toluol (100 mL), THF (1 mL; 12 mmol) und CpH

(1 mL; 12 mmol) kondensiert und nach Druckausgleich bei Raumtemperatur wird, im geschlossenen System mit Sublimenkühlung, das Reaktionsgemisch bei 100 °C für 10 h refluxiert. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der verbleibende Feststoff bei 100 °C und $1,1 \times 10^{-3}$ mbar sublimiert. **21** sublimiert als schwachgelber Feststoff in einer Ausbeute von 41 % (157 mg ; 0,467 mmol)

⁴⁵Sc-NMR (Toluol-d₈): $\delta = 60$ ppm.

¹H-NMR (Toluol-d₈): $\delta = 0,17$ (18H, s, TMS); 6,00 (10H, s, Cp) ppm.

5.2.6 Bis(cyclopentadienyl)fluoroscandium (19)

Methode 1:

In einen Einhalskolben mit Young-Hahn Adapter werden **18** (500 mg; 1,77 mmol) und TMSnF (323 mg; 1,77 mmol) vorgelegt und etwa 50 mL Toluol zukondensiert. Nach Druckausgleich und einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei 100 °C, wird das Lösungsmittel im HV abkondensiert und es bleibt ein orangener Feststoff zurück.

Methode 2:

Es wird **21** (50 mg; 0,15 mmol) in einen Einhalskolben mit Young-Hahn Adapter eingewogen und 3HF x NEt₃ (8 μ L; 0,05 mmol) und etwa 20 mL Toluol zukondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei 100 °C, wird das Lösungsmittel im HV abkondensiert und es bleibt ein orangener Feststoff zurück.

Die ⁴⁵Sc, ¹⁹F und ¹H-NMR-Spektren vom Rohprodukt (hergestellt nach *Methode 1* und *Methode 2*) zeigen identische chemische Verschiebungen.

⁴⁵Sc-NMR (Toluol-d₈): $\delta = 17$ ($\nu_{1/2} = 190$ Hz) ppm.

¹H-NMR (Toluol-d₈): $\delta = 6,14$ (10H, s, Cp) ppm.

¹⁹F-NMR (Toluol-d₈): keine Resonanz.

5.2.7 Tris(boranat)bis(tetrahydrofuran)scandium (16)

In einem Einhalschlenkkolben mit Young-Hahn Adapter werden **10** (500 mg; 3,3 mmol) und NaBH₄ (437 mg; 11,6 mmol) vorgelegt und 50 mL THF zukondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei 66 °C wird das Lösungsmittel abkondensiert und der weiße Feststoff bei 90 °C und $1,1 \times 10^{-3}$ mbar sublimiert. **16** wird in einer Ausbeute von 96 % (733 mg; 3,2 mmol) erhalten.

$^{45}\text{Sc-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 143$ ($\nu_{1/2} = 94$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = -19,8$ (BH_4) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): $\delta = 0,30$ bis $1,74$ (12H, BH_4); $1,19$ (4H, m, THF); $3,77$ (4H, m, THF) ppm.

5.3 Kristallstrukturen

Tabelle 5.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **8**.

Summenformel	C ₂₀ H ₃₄ B Ti	
Molmasse [g/mol]	333,18	
Messtemperatur [K]	143(2)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Kristallgröße [mm ³]	0,60 x 0,45 x 0,30	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 9,0876(15)	α = 90
	b = 13,727(2)	β = 97,045(4)
	c = 15,669(3)	γ = 90
Volumen [Å ³]	1939,8(6)	
Z	4	
berechnete Dichte [g/cm ³]	1,141	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,437	
F(000)	724	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	1,98 bis 30,57	
Bereich der Indizes	-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22	
Anzahl gemessener Reflexe	30947	
unabhängige Reflexe	5925 [R(int) = 0,0189]	
Vollständigkeit zu θ _{max}	0,995	
Absorptionskorrektur	multi scan	
minimale / maximale Transmission	0,568 / 0,746	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5925 / 0 / 225	
Goodness-of-fit gegen F ²	1,072	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0361, wR ₂ = 0,1011	
R-Werte (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0428, wR ₂ = 0,1077	
größte/kleinste Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,443 / -0,235	

Tabelle 5.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **11**.

Summenformel	C ₁₂ H ₂₄ Cl ₃ O ₃ Sc	
Molmasse [g/mol]	367,62	
Messtemperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Kristallgröße [mm ³]	0,185 x 0,110 x 0,090	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 8,1593(6)	α = 90
	b = 12,4515(10)	β = 93,184(2)
	c = 16,6936(11)	γ = 90
Volumen [Å ³]	1693,4(2)	
Z	4	
berechnete Dichte [g/cm ³]	1,442	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,908	
F(000)	768	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2,5 bis 26,4	
Bereich der Indizes	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 19	
Anzahl gemessener Reflexe	27662	
unabhängige Reflexe	3476 [R(int) = 0,0770]	
Vollständigkeit zu θ _{max}	0,999	
Absorptionskorrektur	Multi scan	
minimale / maximale Transmission	0,8620 / 0,7965	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3476 / 0 / 172	
Goodness-of-fit gegen F ²	1,058	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0423, wR ₂ = 0,0839	
R-Werte (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0614, wR ₂ = 0,0904	
größte/kleinste Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,897 and -0,335	

Tabelle 5.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **12**.

Summenformel	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₃ N ₄ Sc	
Molmasse [g/mol]	467,71	
Messtemperatur [K]	99(2)	
Wellenlänge [Å]	0,71073	
Kristallgröße [mm ³]	0,50 x 0,35 x 0,25	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, C222 ₁	
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 8,9823(4)	α = 90
	b = 16,5853(9)	β = 90
	c = 14,4854(7)	γ = 90
Volumen [Å ³]	2157,95(18)	
Z	4	
berechnete Dichte [g/cm ³]	1,440	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,726	
F(000)	960	
θ-Bereich der Datensammlung [°]	2,456 bis 32,677	
Bereich der Indizes	-13 ≤ h ≤ 13, -25 ≤ k ≤ 25, -22 ≤ l ≤ 20	
Anzahl gemessener Reflexe	20856	
unabhängige Reflexe	3961 [R(int) = 0.0376]	
Vollständigkeit zu θ _{max}	0,995	
Absorptionskorrektur	Multi scan	
minimale / maximale Transmission	0,7464 / 0,5676	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3961 / 0 / 130	
Goodness-of-fit gegen F ²	1,046	
endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0276, wR ₂ = 0,0654	
R-Werte (alle Reflexe)	R ₁ = 0,0330, wR ₂ = 0,0686	
größte/kleinste Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,422 / -0,409	

6. Abkürzungen

Å	Ångström (10^{-10} m)
A/E	Additions-/Eliminierungsmechanismus
Abb.	Abbildung
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
Bu	Butyl
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Cp*	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Diglyme	Diethylglycoldimethylether
EN	Elektronegativität
<i>fac</i>	facial
Hal	Halogen
HDF	Hydrodefluorierung
J	Kopplungskonstante
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
lut	Lutidin
m	Multiplett
Me	Methyl
<i>mer</i>	meridional
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
PMHS	Poly(methylhydrosilan)
ppm	parts per million
py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SBM	σ -Bindungsmetathese
SEM	Seltenerdmetalle

S_NAr	nukleophile aromatische Substitution
t	Triplet
Tf	Triflat
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TMS	Trimethylsilyl
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMSnCl	Trimethylzinnchlorid
TMSnF	Trimethylzinnfluorid
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
$v_{1/2}$	Halbwertsbreite

7. Literatur

- 1 a) B. E. Smart, *Molecular Structure and Energetics*, VCH, Deerfield Beach, 1986; b) D. A. Dixon and B. E. Smart, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 7772–7780; c) B. E. Smart, *The chemistry of halides, pseudo-halides and azides*, Wiley, Chichester, 1983.
- 2 Y.-R. Luo, *Comprehensive handbook of chemical bond energies*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- 3 a) B. Ameduri, B. Boutevin, Elsevier, Amsterdam, 2004; b) M. P. Krafft and J. G. Riess, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2007, **45**, 1185–1198.
- 4 a) M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature*, 1974, **249**, 810–812; b) A. McCulloch, *J. Fluorine Chem.*, 2003, **123**, 21–29.
- 5 T. Furuya, A. S. Kamlet and T. Ritter, *Nature*, 2011, **473**, 470–477.
- 6 a) T. Furuya, C. A. Kuttruff and T. Ritter, *Curr. Opin. Drug Disc.*, 2008, **11**, 803–819; b) T. Liang, C. N. Neumann and T. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 8214–8264; c) T. Liang, C. N. Neumann and T. Ritter, *Angew. Chem.*, 2013, **125**, 8372–8423; d) T. Furuya, J. Klein and T. Ritter, *Synthesis*, 2010, **2010**, 1804–1821.
- 7 a) T. Ahrens, J. Kohlmann, M. Ahrens and T. Braun, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 931–972; b) E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. Macgregor, J. E. McGrady and R. N. Perutz, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 333–348; c) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond and C. E. Osterberg, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 373–431; d) M. F. Kuehnel, D. Lentz and T. Braun, *Angew. Chem.*, 2013, **125**, 3412–3433; e) M. F. Kuehnel, D. Lentz and T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 3328–3348.
- 8 W. Heitz and A. Knebelkamp, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1991, **12**, 69–75.
- 9 T. Saeki, Y. Takashima and K. Tamao, *Synlett*, 2005, 1771–1774.
- 10 M. Ohashi, T. Kambara, T. Hatanaka, H. Saijo, R. Doi and S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3256–3259.
- 11 a) T. Braun, D. Noveski, M. Ahijado and F. Wehmeier, *Dalton Trans.*, 2007, 3820–3825; b) T. Braun, F. Wehmeier and K. Altenhöner, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 5415–5418; c) T. Braun, F. Wehmeier and K. Altenhöner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 5321–5324; d) T. Braun, M. Ahijado Salomon, K. Altenhöner, M. Teltewskoi and S. Hinze, *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 1850–1854; e) T. Braun, M. A. Salomon, K. Altenhöner, M. Teltewskoi and S. Hinze, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 1818–1822.

- 12 J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte and P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7857–7870.
- 13 A. A. Peterson and K. McNeill, *Organometallics*, 2006, **25**, 4938–4940.
- 14 a) M. E. Evans, C. L. Burke, S. Yaibuathes, E. Clot, O. Eisenstein and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 13464–13473; b) T. Tanabe, W. W. Brennessel, E. Clot, O. Eisenstein and W. D. Jones, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 10495–10509.
- 15 a) V. D. Shteingarts, *J. Fluorine Chem.*, 2007, **128**, 797–805; b) V. E. Platonov, A. S. Vinogradov, V. I. Krasnov, *Fluorine Notes*, 2009, **66**.
- 16 a) B. M. Kraft, E. Clot, O. Eisenstein, W. W. Brennessel and W. D. Jones, *J. Fluorine Chem.*, 2010, **131**, 1122–1132; b) R. D. Rieth, W. W. Brennessel and W. D. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 2839–2847; c) E. Clot, C. Mégret, B. M. Kraft, O. Eisenstein and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5647–5653; d) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8559–8560; e) B. M. Kraft and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8681–8689; f) W. D. Jones, *Dalton Trans.*, 2003, 3991–3995.
- 17 a) L. Maron, E. L. Werkema, L. Perrin, O. Eisenstein and R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 279–292; b) E. L. Werkema, E. Messines, L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein and R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7781–7795.
- 18 B. J. Burger, *Dissertation*, California Institute of Technology (Pasadena), 1987.
- 19 B. L. Edelbach, A. K. Fazlur Rahman, R. J. Lachicotte and W. D. Jones, *Organometallics*, 1999, **18**, 3170–3177.
- 20 a) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 10973–10979; b) B. M. Kraft and W. D. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **658**, 132–140.
- 21 U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov and U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **261**, 184–189.
- 22 a) M. F. Kühnel and D. Lentz, *Angew. Chem.*, 2010, **122**, 2995–2998; b) M. F. Kühnel and D. Lentz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 2933–2936.
- 23 A. D. Jaeger, *Masterarbeit*, Freie Universität Berlin, 2012.
- 24 a) S. Yow, S. J. Gates, A. J. P. White and M. R. Crimmin, *Angew. Chem.*, 2012, **124**, 12727–12731; b) S. Yow, S. J. Gates, A. J. P. White and M. R. Crimmin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 12559–12563.
- 25 J. E. Bercaw and H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7301–7306.

- 26 E. Samuel and J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 1859–1860.
- 27 C. T. Aitken, J. F. Harrod and E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4059–4066.
- 28 E. Samuel, Y. Mu, J. F. Harrod, Y. Dromzee and Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3435–3439.
- 29 J. F. Harrod, Y. Mu and E. Samuel, *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 2980–2984.
- 30 K. Selvakumar, K. Rangareddy and J. F. Harrod, *Can. J. Chem.*, 2004, **82**, 1244–1248.
- 31 X. Verdaguer, U. E. W. Lange, M. T. Reding, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6784–6785.
- 32 F. Lunzer, C. Marschner and S. Landgraf, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **568**, 253–255.
- 33 M. F. Kuehnel, P. Holstein, M. Kliche, J. Krüger, S. Matthies, D. Nitsch, J. Schutt, M. Sparenberg and D. Lentz, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 10701–10714.
- 34 a) G. Podolan, D. Lentz and H.-U. Reissig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 9491–9494; b) G. Podolan, D. Lentz and H.-U. Reißig, *Angew. Chem.*, 2013, **125**, 9669–9672; c) G. Podolan, P. Jungk, D. Lentz, R. Zimmer and H.-U. Reissig, *Adv. Synth. Catal.*, 2015, **357**, 3215–3228.
- 35 J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood and W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 54–61.
- 36 C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, 2008.
- 37 W. J. Evans, *Polyhedron*, 1987, **6**, 803–835.
- 38 H. Schumann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 1979, **27**, 393–396.
- 39 J. M. Birmingham and G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 42–44.
- 40 Y. Luo, X. Feng, Y. Wang, S. Fan, J. Chen, Y. Lei and H. Liang, *Organometallics*, 2011, **30**, 3270–3274.
- 41 J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann and R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3080–3096.
- 42 M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer and J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 203–219.
- 43 L. Maron, L. Perrin and O. Eisenstein, *Dalton Trans.*, 2003, 4313–4318.
- 44 F. Bonnet, C. Da Costa Violante, P. Roussel, A. Mortreux, M. Visseaux, *Chem. Commun.*, 2009, 3380–3382.
- 45 C. Ehm, J. Krüger and D. Lentz, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 9305–9310.
- 46 J. Krüger, C. Ehm, D. Lentz, *Chem. Asian J.*, 2016(submitted).

- 47 R. E. Banks, J. M. Birchall, R. N. Haszeldine and W. J. Nicholson, *J. Fluorine Chem.*, 1982, **20**, 133–134.
- 48 J. Krüger, J. Leppkes, C. Ehm, D. Lentz, *Dalton Trans.*, 2016(submitted).
- 49 H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 6871–6877.
- 50 W. W. Lukens, P. T. Matsunaga and R. A. Andersen, *Organometallics*, 1998, **17**, 5240–5247.
- 51 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.
- 52 K. M. Melmed, D. Coucouvanis and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 232–236.
- 53 S. Mishra, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 1996–2025.
- 54 J. L. Atwood and K. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 921–923.
- 55 G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. N. Sobolev and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1998, **51**, 75–89.
- 56 K.-I. G. Magomedov, A. Z. Voskoboynikov, N. I. Kirillova, A. I. Gusev, I. N. Parshina and I. P. Beletskaya, *Metallorg. Khim.*, 1992, 679–683.
- 57 S. Kobayashi, ed., *Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo, 1999.
- 58 a) W. A. Herrmann, R. Anwender and W. Scherer, *Chem. Ber.*, 1993, **126**, 1533–1539;
b) D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, R. L. Vincent, J. G. Watkin and B. D. Zwick, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 3487–3497.
- 59 R. K. Harris, B. E. Mann, ed., *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.
- 60 Y. A. Buslaev, V. P. Tarasov, M. N. Buslaeva, S. P. Petrosyants, *Doklady Akad. Nauk. S.S.R.*, 1973, 882–887.
- 61 G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, **29**, 2176–2179.
- 62 A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, **17**, 215–221.
- 63 F. Cotton, G. Wilkinson, 4th ed., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, 1980.
- 64 R. Coutts and P. Wailes, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **25**, 117–122.
- 65 L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **110**, 291–294.

- 66 P. Bougeard, M. Mancini, B. G. Sayer and M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 93–95.
- 67 A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer and F. Pauer, *Organometallics*, 1994, **13**, 1251–1256.
- 68 F. Bottomley, D. E. Paez and P. S. White, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **291**, 35–41.
- 69 a) C.-H. Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2011; b) L. H. Gade, *Chem. Commun.*, 2000, 173–181; c) R. Anwander, *Top. Organomet. Chem.*, 1999, **2**, 1–61.
- 70 V. Ripert, L. G. Hubert-Pfalzgraf and J. Vaissermann, *Polyhedron*, 1999, **18**, 1845–1851.
- 71 A. R. Smith and T. Livinghouse, *Organometallics*, 2013, **32**, 1528–1530.
- 72 E. C. Alyea, D. C. Bradley and R. G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1580–1584.
- 73 K. H. Pannell, A. J. Mayr and D. VanDerveer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6186–6188.
- 74 a) F. Bonnet, A. R. Cowley and P. Mountford, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9046–9055; b) F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira and D. Barbier-Baudry, *Macromolecules*, 2005, **38**, 3162–3169; c) M. Visseaux, T. Chenal, P. Roussel and A. Mortreux, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 86–92.
- 75 a) J. H. Morris and W. E. Smith, *J. Chem. Soc. D*, 1970, 245a; b) M. Mancini, P. Bougeard, R. C. Burns, M. Mlekuz, B. G. Sayer, Thompson, J. Ian A. and M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1072–1078; c) E. B. Lobkovski, S. E. Kravchenko, K. N. Semenenko, *Zh. Strukt. Khim.*, 1977, **18**, 389; d) M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood and W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 206–207.
- 76 J. M. de Wolf, A. Meetsma and J. H. Teuben, *Organometallics*, 1995, **14**, 5466–5468.
- 77 A. Jaenschke, *Dissertation*, Universität Hamburg, 2006.