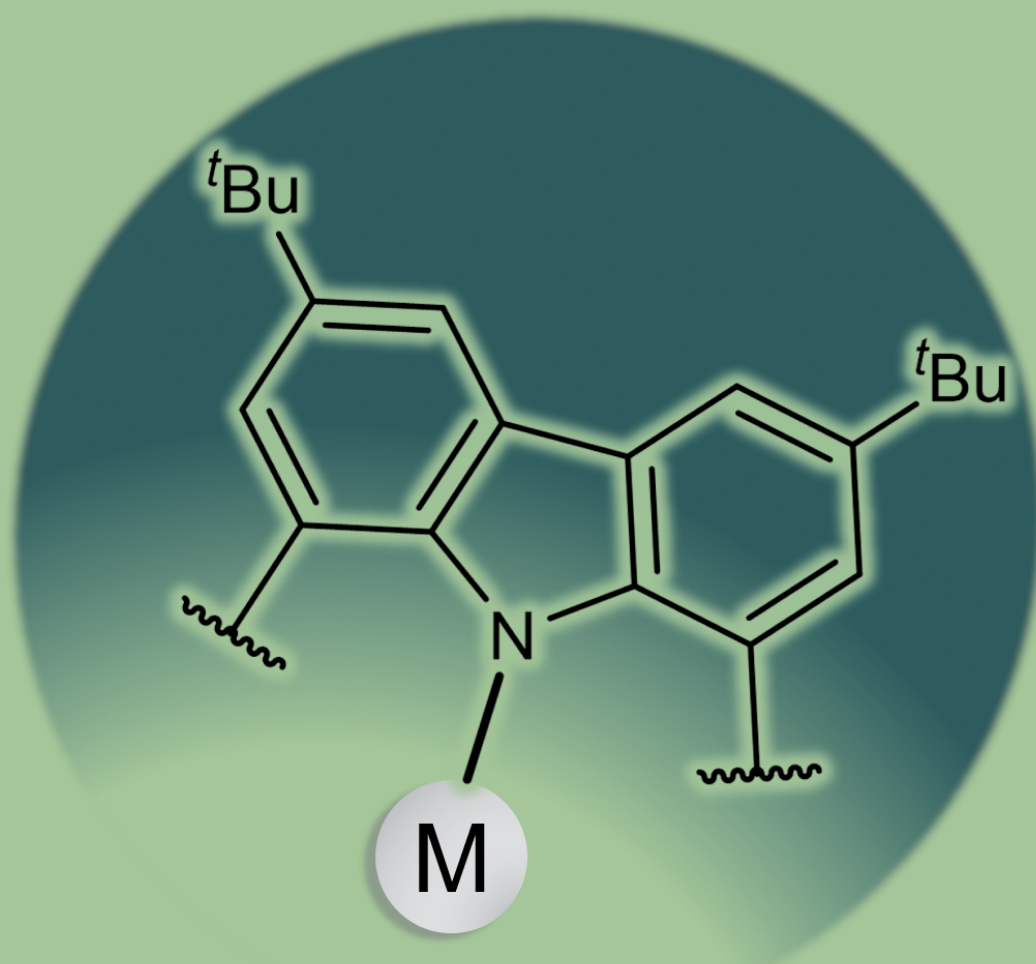


Lucas Winkler

Synthese und Reaktivität  
von Koordinationsverbindungen  
der Erdalkalimetalle  
sowie der Lanthanoide





Lucas Winkler

**Synthese und Reaktivität von  
Koordinationsverbindungen  
der Erdalkalimetalle sowie der Lanthanoide**

Logos Verlag Berlin



## Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Es handelt sich um eine von der KIT-Fakultät für Chemie- und Biowissenschaften des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation. Die mündliche Prüfung fand am 16.07.2025 statt.

Dieses Werk ist lizenziert unter der Creative Commons Lizenz CC BY-NC-ND 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>). Die Bedingungen der Creative-Commons-Lizenz gelten nur für Originalmaterial. Die Wiederverwendung von Material aus anderen Quellen (gekennzeichnet mit Quellenangabe) wie z. B. Schaubilder, Abbildungen, Fotos und Textauszüge erfordert ggf. weitere Nutzungsgenehmigungen durch den jeweiligen Rechteinhaber.



© Copyright Logos Verlag Berlin GmbH 2026

Alle Rechte vorbehalten.

ISBN 978-3-8325-6092-8

DOI <https://doi.org/10.30819/6092>

Logos Verlag Berlin GmbH  
Georg-Knorr-Str. 4, Geb. 10,  
12681 Berlin, Germany

Tel.: +49 (0)30 / 42 85 10 90

Fax: +49 (0)30 / 42 85 10 92

<https://www.logos-verlag.de>

# Inhaltsverzeichnis

|   |            |
|---|------------|
| <b>1. EINLEITUNG .....</b>  | <b>1</b>   |
| 1.1 Sterisch anspruchsvolle Liganden.....                                     | 2          |
| 1.2 Molekulare Hydridverbindungen der Erdalkalimetalle.....                   | 9          |
| 1.3 Koordinationschemie der 4f-Elemente .....                                 | 17         |
| <b>2. ZIELSETZUNG.....</b>  | <b>25</b>  |
| <b>3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>                                      | <b>27</b>  |
| 3.1 Synthese und Charakterisierung von Carbazolyl-Magnesiumverbindungen ..... | 27         |
| 3.2 Charakterisierung und Reaktivität eines Calciumhydridkomplexes .....      | 42         |
| 3.3 Charakterisierung und Reaktivität eines Strontiumhydridkomplexes.....     | 50         |
| 3.4 Darstellung und Folgechemie von Carbazolyl-Lanthanborhydriden .....       | 76         |
| 3.5 Synthese von tri- und divalenten 4f-Carbazolyl-Komplexen .....            | 84         |
| <b>4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>                                   | <b>105</b> |
| <b>5. EXPERIMENTALTEIL .....</b>  | <b>111</b> |
| 5.1 Arbeitstechniken .....  | 111        |
| 5.2 Lösungsmittel und verwendete Reagenzien.....                              | 111        |
| 5.3 Charakterisierungsmethoden und verwendete Software .....                  | 112        |
| 5.4 Darstellung der Verbindungen .....  | 115        |
| <b>6. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG .....</b>                                   | <b>143</b> |
| <b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>  | <b>155</b> |
| <b>ANHANG.....</b>  | <b>163</b> |
| <b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>   | <b>I</b>   |
| <b>PUBLIKATIONSLISTE.....</b>   | <b>III</b> |
| <b>DANKSAGUNG.....</b>  | <b>V</b>   |



# 1. Einleitung

Die synthetische Chemie ist ein Fachgebiet, in welchem ein ständiger Diskurs über die Darstellung neuer Verbindungen herrscht, die interessante chemische oder physikalische Eigenschaften besitzen. Bezüglich der Molekülchemie besitzen Synthesechemiker ein intrinsisches Interesse daran, neue Struktur motive oder Bindungssituationen zu identifizieren und diese durch verschiedene Methoden zu erforschen. Weil neuartige Bindungsmotive in der Lage sein können, unbekannte oder veränderte Reaktivitäten zu zeigen, sind sie in der Chemie von fundamentalem Interesse.<sup>[1,2]</sup> Aus den Untersuchungen kann wichtiges Grundlagenwissen resultieren, beispielsweise für das Verständnis von Bindungsverhältnissen.<sup>[3-6]</sup>

Jedoch kann es sein, dass das gewünschte Molekülfragment nur eine unzureichende thermodynamische Stabilität besitzt. Die thermodynamische Instabilität kann sich auf verschiedene Weisen äußern: Bindungsdissoziation sowie intra- oder intermolekulare Additionsreaktionen.<sup>[1]</sup>

Für die erfolgreiche Isolierung und Untersuchung reaktiver Molekülverbindungen sind verschiedene Arten der Stabilisierung notwendig. Einerseits kann die thermodynamische Stabilität durch zusätzliche  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Donoren (freie Elektronenpaare) erhöht werden. Andererseits kann das reaktive Zentrum durch Koordination eines geeigneten Liganden kinetisch stabilisiert werden.<sup>[1]</sup> Dennoch ist dabei zu beachten, dass die Stabilität in Lösung und im Festkörper unterschiedlich sein kann.

Ein zusätzlicher Faktor für die Stabilität sind Dispersionswechselwirkungen. Die Dispersionswechselwirkung ist eine der drei VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen und kann auch innerhalb eines Liganden auftreten. Sie äußert sich dabei unter anderem in attraktiven Wechselwirkungen zwischen CH-Einheiten, die in Ligandensystemen vermehrt in unterschiedlicher Anzahl und Größe vorhanden sind. Somit kann ein Ligand mit Hilfe seiner strukturellen Eigenschaften neben der sterischen Abschirmung eine zusätzliche Stabilisierung gewährleisten.<sup>[7]</sup>

Die Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen kann gleichsam zum Verständnis der Molekülstrukturen im Festkörper beitragen.

Die ersten Beispiele der anorganischen Chemie, in welchen sich die Relevanz der Dispersionswechselwirkung zeigte, stammen aus den Jahren 1984 und 1986. *Peters* et al. untersuchten die Strukturen und Eigenschaften eines Di- und Trisilans, deren grundlegendes Strukturmotiv der Supersilylrest (-Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>) war.<sup>[8,9]</sup> Trotz der überraschend langen Si-Si- und Si-C-Bindungslängen zeigten das Disilan <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>SiSi<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> sowie das zyklische Trisilan (Si<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>3</sub> eine hohe Stabilität. Ähnlich zu dem Supersilyl-Substituenten wurden in der Vergangenheit verschiedene Ligandensysteme etabliert und weiterentwickelt, deren sterisches Profil die Darstellung neuer Struktur motive ermöglichte.

## 1.1 Sterisch anspruchsvolle Liganden

Der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Liganden eröffnete zahlreiche neue Entwicklungen in der Koordinationschemie.<sup>[10,11]</sup> Die Liganden unterscheiden sich stark in ihrer Anzahl an Donorstellen, über welche das Zentralatom koordiniert wird. Von monodentat über bidentat zu polydentat existieren zahlreiche Varianten.<sup>[12]</sup> Da im Rahmen dieser Arbeit ein monodentates Ligandensystem genutzt wurde, werden im Folgenden bekannte Vertreter beschrieben.

### 1.1.1 Monodentate Ligandensysteme

Die bekanntesten monodentaten Liganden, deren Koordination über ein Kohlenstoffatom erfolgt, sind die *m*-Terphenyle. Sie sind abgeleitet von Benzol, weshalb sie zu den  $\sigma$ -gebundenen Arylliganden gehören. Grundlegendes Strukturmotiv dabei ist ein Benzolmolekül, welches mit zwei Phenylresten in *meta*-Position zueinander substituiert ist (2,6-Ar<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Der sterische Anspruch des Liganden kann durch die unterschiedliche Substitution der flankierenden Aryle in deren *ortho*- sowie auch *para*-Position variiert werden (Abbildung 1.1).<sup>[13]</sup>

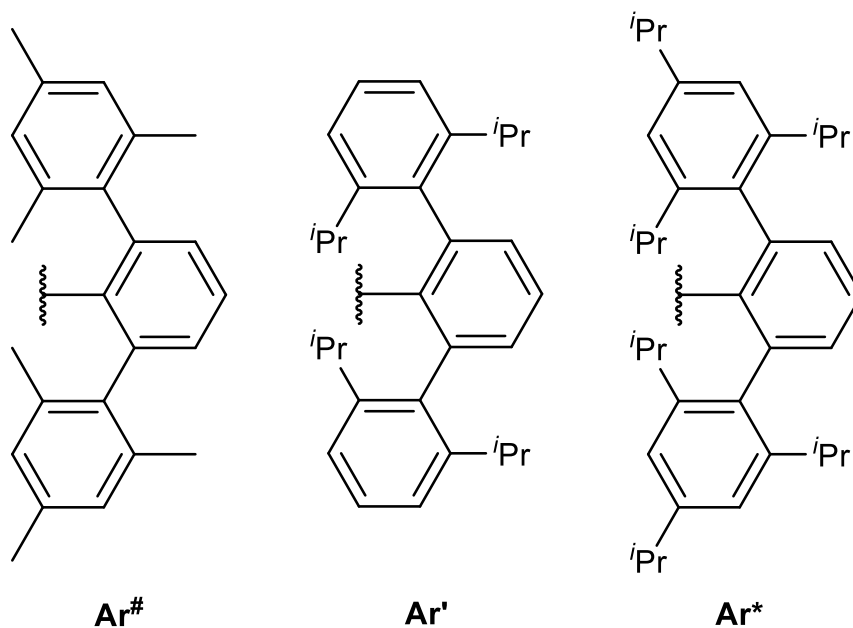
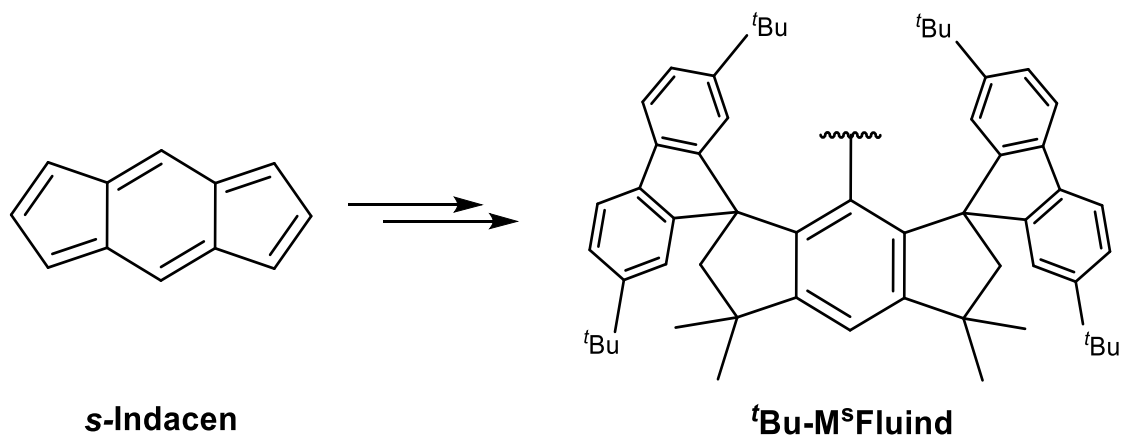


Abbildung 1.1: Verschiedene *m*-Terphenylliganden: **Ar<sup>#</sup>** = Mes, **Ar<sup>'</sup>** = Dipp, **Ar<sup>\*</sup>** = Trip.<sup>[13]</sup>

Die Verwendung von *m*-Terphenylen in der Koordinationschemie wurde erstmals im Jahr 1993 von *Power et al.* für die Darstellung von solvatafreien Lithiumarylen beschrieben.<sup>[14]</sup> Über ein Jahrzehnt später erfolgte durch Einsatz des Terphenylderivats **Ar<sup>'</sup>** ein Meilenstein in der Koordinationschemie. *Power et al.* stellten den ersten Komplex mit einer Chrom-Chrom-Fünffachbindung dar.<sup>[15]</sup>

Ein weiterer monodentater Ligand, der über ein Kohlenstoffatom koordiniert, jedoch erst in den vergangenen Jahren deutlicher in den Fokus rückte, ist der <sup>t</sup>Bu-M<sup>s</sup>Fluid-Ligand. Ohne *tert*-Butylgruppen erstmals von *Tamao* in einer Reihe verschiedener Derivate beschrieben,<sup>[16]</sup> ist dieser Ligand grundlegend von *s*-Indacen abgeleitet (Schema 1.1).



Schema 1.1: Der von *s*-Indacen abgeleitete Ligand <sup>t</sup>Bu-M<sup>s</sup>Fluid.

Ein Unterschied zu den *m*-Terphenylen ist das polyzyklische Ligandengerüst. Durch dieses starre Gerüst sowie die Substitution mit alkylierten Flourenylen wird der zentrale Substituent sterisch sehr gut abgeschirmt. In den Jahren 2022 und 2023 gelangen mit diesem Ligandensystem verschiedene Erfolge in der Hauptgruppenchemie. Einerseits wurden verschiedene Mehrfachbindungssysteme der schwereren Elemente von Gruppe 14 und 15 (Germanium, Phosphor und Zinn) sowie deren Reaktivitäten beschrieben.<sup>[17,18]</sup> Andererseits isolierten und charakterisierten *Neese* und *Cornella* ein Bismuthiniden, ein Carben-Analogon von Bismuth, im Triplett-Zustand.<sup>[19]</sup>

Zusätzlich zu den Liganden, die über ein Kohlenstoffatom koordinieren, sind zahlreiche Liganden beschrieben, welche über ein Stickstoffatom koordinieren, sogenannte N-Donoren. Die bekanntesten Vertreter sind die Silylamide, dessen Strukturmotiv ein azyklisches Amid ist, welches mit einem oder zwei Silylresten substituiert werden kann. Erstmals verwendet in Form eines Bis(trimethyl)silyl-Liganden -N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**A**) von *Bürger* und *Wannagat* zur Darstellung der ersten Koordinationsverbindung mit der Koordinationszahl drei im Festkörper.<sup>[10,20]</sup> Der Vorteil gegenüber Alkylsubstituenten ist, dass eine mögliche  $\beta$ -Hydrideliminierung nicht ablaufen kann. Zur Steigerung des sterischen Anspruchs kann einerseits die Silylgruppe (**B**) modifiziert werden, andererseits ist es möglich ein funktionalisiertes Aryl anstelle eines Silyls (**C**) zu verwenden (Abbildung 1.2).

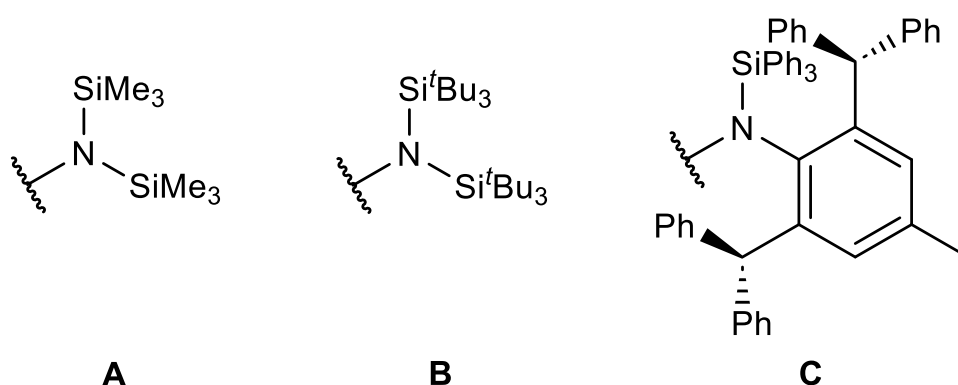
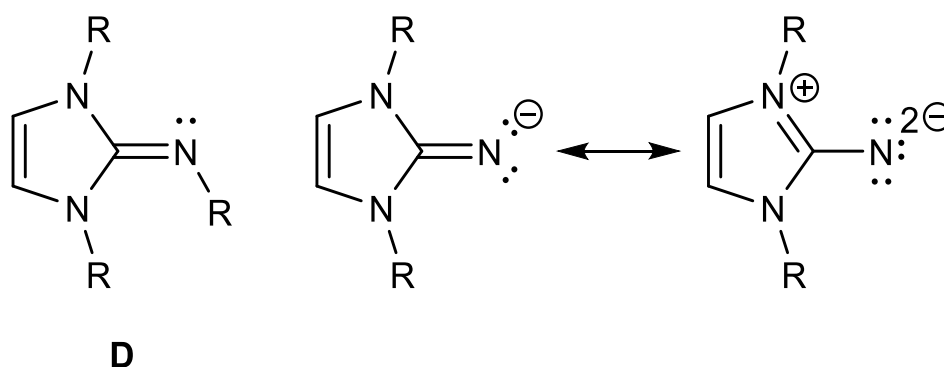


Abbildung 1.2: Verschiedene literaturbekannte Silylamid-Liganden.<sup>[20–22]</sup>

Der sterische Anspruch des Amids kann jedoch auch so hoch sein, dass die Koordination zu einem Metall erschwert wird. Im vergangenen Jahr wurde das sterisch anspruchsvolle Bis(tri-*tert*-butylsilyl)amid (**B**) erstmals von *Harder* et al. beschrieben.<sup>[21]</sup>

Bei dem Versuch verschiedene Alkalimetalle zu komplexieren, konnte nur das Lithium- sowie das Caesiumamid isoliert werden. Für die Caesiumverbindung wurde in der Festkörperstruktur keine Bindung zum Stickstoff beobachtet. Durch die sterische Überfrachtung agiert das Amid in diesem Fall eher als schwach koordinierendes Anion.

Neben den etablierten Amidien sind auch verwandte Iminliganden beschrieben, wobei die bekanntesten Vertreter die N-heterozyklischen Imine sind.<sup>[23]</sup> Ausgehend von einem 4-Imidazolin-Gerüst befindet sich in Position 2 eine exozyklische Imino-Einheit (Schema 1.2).



Schema 1.2: Strukturmotiv eines N-heterozyklischen Imins (**D**) sowie ausgewählte Resonanzstrukturen des anionischen Iminatliganden, R = Alkyl- oder Arylsubstituent.<sup>[23]</sup>

Der Vorteil gegenüber sekundären Ketiminen ist, dass das  $\pi$ -System des Imidazolins die Reaktivität des ungesättigten Kohlenstoffatoms absenkt und gleichzeitig Elektronendichte auf das Imin-Stickstoffatom übertragen kann.<sup>[23]</sup> Dies macht die N-heterozyklischen Imine zu stärkeren Donoren, weshalb sie deutlich geeignetere Liganden im Vergleich zu den Ketiminen sind. Weiterhin kann das sterische Profil durch die Modifizierung des Imidazolins angepasst werden.

Zusätzlich zu den gezeigten N-Donoren wurden in der Vergangenheit auch Verbindungen mit Carbazollyliganden dargestellt. Die verwendeten Carbazollyliganden agieren dabei als zyklischer N-Donor. Carbazol ist ein Aromat, der von Pyrrol abgeleitet und von beiden Seiten mit Benzogruppen anelliert ist (Abbildung 1.3). Das sterische Profil des Carbazollyliganden wird durch Substitution, häufig an den Positionen 1,3,6 und 8, modifiziert.<sup>[24,25]</sup>

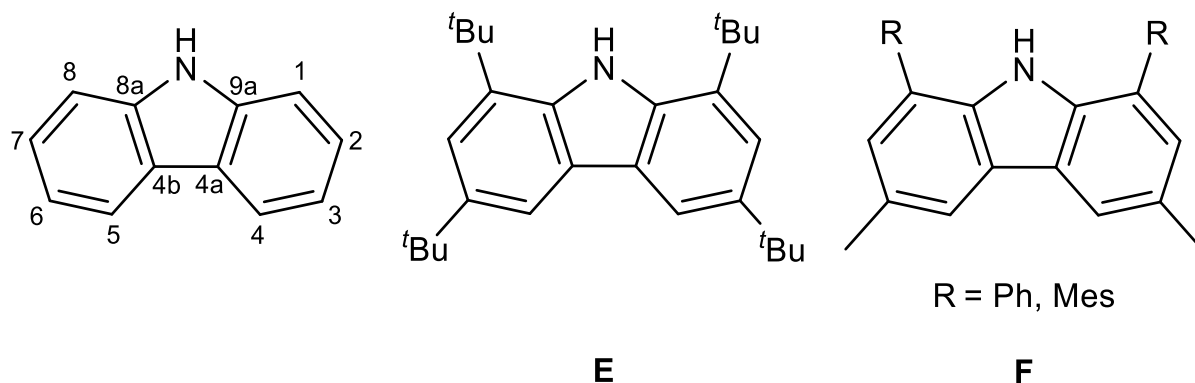


Abbildung 1.3: Nummerierung des 9H-Carbazols sowie unterschiedlich funktionalisierte Carbazolyliganden (**E**, **F**).<sup>[24,25]</sup>

Durch verschiedene Substitutionsmuster kann der Koordinationsmodus des zentralen Pyrrolrings verändert werden, wobei die Grenzfälle eine  $\sigma$ - oder eine  $\pi$ -Koordination sind (Abbildung 1.4). Jedoch sind die Bindungsmodi nicht immer eindeutig und abhängig vom Substitutionsmuster bewegt sich die Koordination bevorzugt in eine Richtung. In Verbindungen mit dem 1,3,6,8-Tetra-tert-butylcarbazol (**E**) wird vermehrt eine  $\pi$ -Koordinat

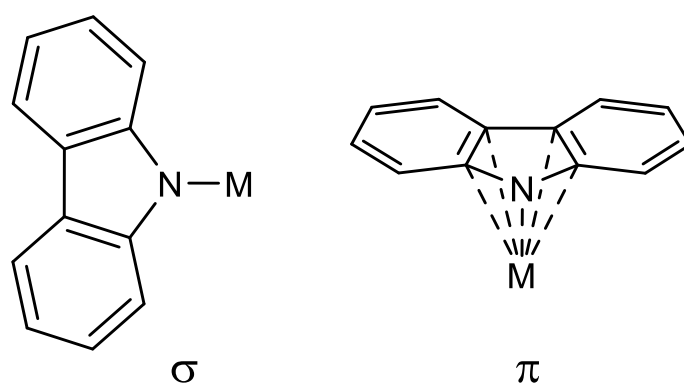


Abbildung 1.4: Vereinfachte Darstellung der möglichen Bindungsmodi ( $\sigma$  und  $\pi$ ) von Carbazolyliganden, M = Zentralatom.<sup>[25,26]</sup>

Die 1,8-Diarylcarbazole haben die gemeinsame Eigenschaft, dass die Arylsubstituenten eine freie Drehbarkeit um die  $C_{1,8}-C_{ipso}$ -Bindung besitzen, wodurch bei Parallelisierung dieser zusätzliche Aren-Wechselwirkungen mit dem Zentralatom einen stabilisierenden Effekt bewirken können.<sup>[24]</sup>

Im Jahr 2019 berichtete *Hinç* von einem neuen 1,8-Diarylcarbazol, dem 1,8-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,6-di-*tert*-butylcarbazol, im Folgenden als **dtbpCbz** abgekürzt (Abbildung 1.5). Im Rahmen seiner Erstveröffentlichung wurde der Ligand zur Darstellung von basenfreien Chlorotetrylenen der Elemente Germanium, Zinn und Blei genutzt. Fortfolgend konnten durch Abstraktion des Halogenids die Tetryliumylidene erhalten werden.<sup>[27]</sup>

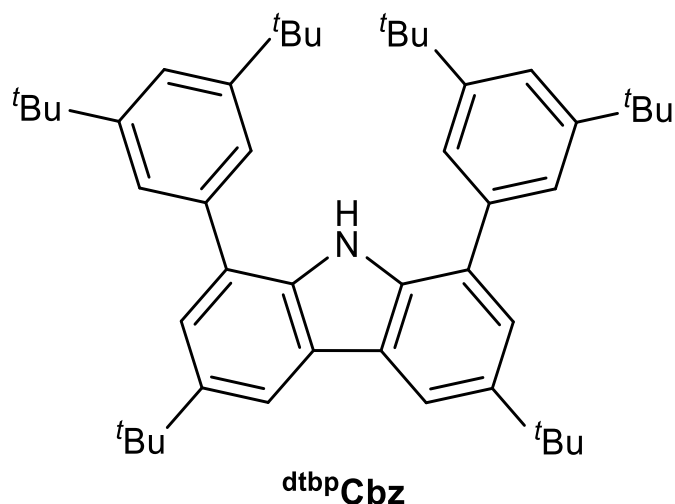
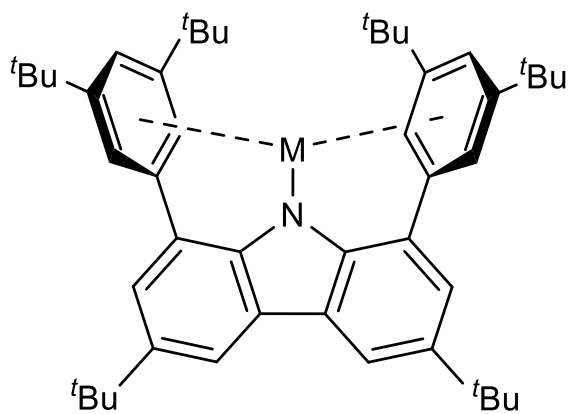
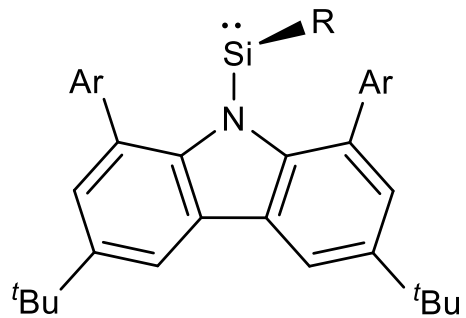


Abbildung 1.5: Das von *Hinç* erstmals beschriebene 1,8-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,6-di-*tert*-butylcarbazol.<sup>[27]</sup>

Komplementäre Untersuchungen der Molekülstrukturen zeigten, dass der sterische Anspruch deutlich von der Natur des Zentralatoms abhängt. Das verdeckte Volumen des Chlorogermylens (61.6%) ist erwartet niedriger als das des protonierten Liganden **dtbpCbzH** (74.8%), jedoch steigt der Wert für das Germyleniumkation in Folge der Abstraktion. Ursache hierfür ist die auftretende  $\pi$ -Aren-Wechselwirkung, welche für das Kation gegenüber dem Germylen begünstigt ist und dadurch einen kleineren Abstand zwischen Zentralatom und Arylgruppen bewirkt. In den vergangenen Jahren wurde der Carbazolyligand von *Hinç* in einigen Bereichen des Periodensystems genutzt. Für den s-Block gelang die Darstellung von Alkalimetallcarbazoliden, bezüglich des p-Blocks konnten neue azyklische Silylene synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert werden (Abbildung 1.6).<sup>[28,29]</sup>



M = Li-Cs



R = O<sup>t</sup>Bu, SEt, SePh, TePh

Abbildung 1.6: Kürzlich beschriebene Alkalimetallcarbazolide sowie azyklische Silylene, welche Substituenten der Gruppe 16 tragen: Ar = 3,5-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.<sup>[28,29]</sup>

## 1.2 Molekulare Hydridverbindungen der Erdalkalimetalle

In den beiden vergangenen Jahrzehnten sind molekulare Hydridverbindungen der Erdalkalimetalle deutlich in das Forschungsinteresse der Molekülchemie gerückt. Die hohe Verfügbarkeit, besonders von Magnesium und Calcium, sowie ihre niedrige Toxizität (Beryllium ausgeschlossen) im Vergleich zu gängigen Übergangsmetallbasierten Katalysatoren, sind gute Gründe für die Entwicklung homogener Katalysatoren für die Chemie. Somit sind molekulare Erdalkalimetallhydride als Alternativen zu den Übergangsmetallbasierten Hydridverbindungen denkbar. Dies konnte in den vergangenen Jahren, beispielsweise in stöchiometrischen Reaktionen sowie in katalytischen Zyklen, für neuartige Hydride gezeigt werden.<sup>[30,31]</sup>

Die in der Literatur beschriebene Anzahl von Hydriden umfasst viele Beispiele: Kationische sowie neutrale Hydride, die im Festkörper dimere Moleküle bis mehrkernige Clusterverbindungen bilden (Abbildung 1.7).<sup>[32]</sup> Die Wahl der Liganden spielt dabei eine entscheidende Rolle.

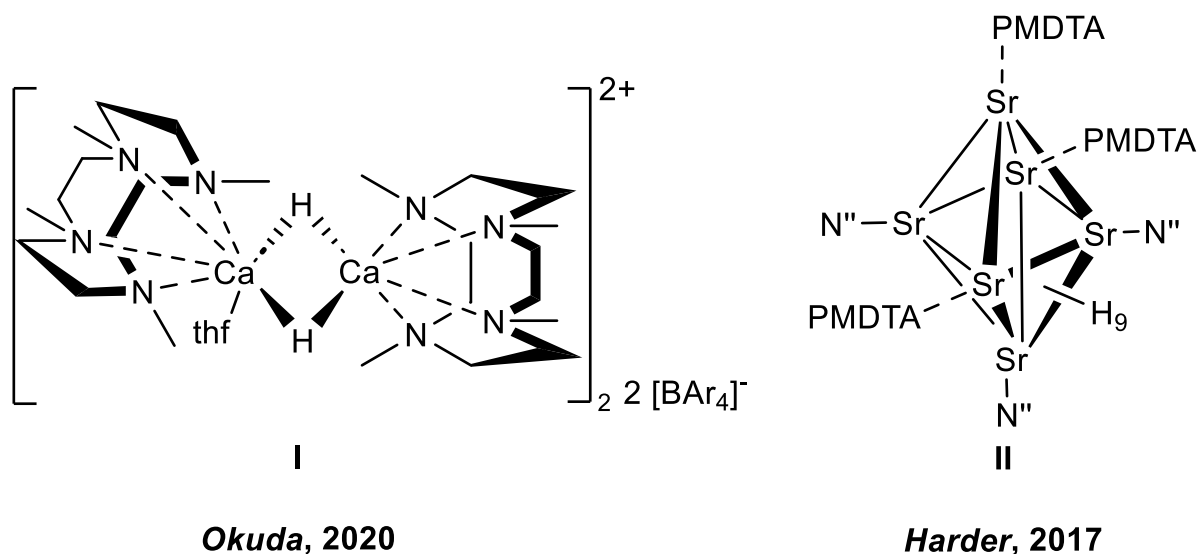


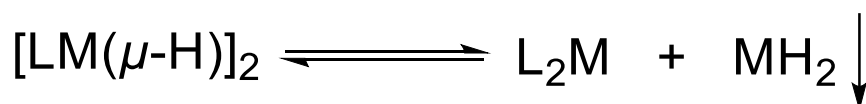
Abbildung 1.7: Ausgewählte Beispiele eines dikationischen Hydrids (**I**) sowie einer Clusterverbindung (**II**, schematische Darstellung des Polyeders); Ar = 3,5-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, PMDTA = N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylentriamin, N'' = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>[33,34]</sup>

Kationische Verbindungen wie **I**, oft beschrieben von *Okuda* et al., können durch den Einsatz stickstoffhaltiger Makrozyklen stabilisiert werden.<sup>[33,35,36]</sup> Das erste Strontiumhydrid von *Harder* et al. wurde in Form eines sechskernigen Clusters (**II**) isoliert.<sup>[34]</sup>

Somit kann die Anzahl der Metallzentren von der Sterik der verwendeten Liganden bestimmt werden. Der folgende Abschnitt fokussiert dabei neutrale, molekulare Hydridverbindungen, die im Festkörper maximal als Dimere vorliegen ( $[\text{LM}(\mu\text{-H})]_2$ , L = Ligand).

### 1.2.1 Stabilisierung molekularer Hydridkomplexe

Die überwiegende Anzahl strukturell charakterisierter Hydride des allgemeinen Typs  $[\text{LM}(\mu\text{-H})]_2$  besteht aus Magnesium- sowie Calciumhydriden, wobei die Anzahl von molekularen Hydriden des Magnesiums die des Calciums deutlich übertrifft.<sup>[37]</sup> Für die zunehmend schwierige Stabilisierung von Hydriden der höheren Homologen Calcium bis Barium findet sich die Ursache in den Trends der Hauptgruppe wieder. Die sinkende Elektronegativität und der steigende Ionenradius des Erdalkalimetallkations von Calcium bis Barium bewirken, dass der ionische Charakter sowie die Instabilität der Metall-Ligand-Bindung zunehmen.<sup>[38]</sup> Daraus resultiert das Hauptproblem für die Stabilisierung, welches in Form eines SCHLENK-Gleichgewichts beschrieben werden kann (Schema 1.3).<sup>[39]</sup>



Schema 1.3: Formuliertes SCHLENK-Gleichgewicht für die heteroleptischen Hydride der schweren Erdalkalimetalle.<sup>[39]</sup>

Die Labilität der heteroleptischen Hydride  $[\text{LM}(\mu\text{-H})]_2$  führt zur Bildung der homoleptischen Komplexe sowie zu der Fällung der Metallhydride, was eine zusätzliche Triebkraft ist. Durch geeignete Liganden kann die Barriere für die Bildung der homoleptischen Komplexe angehoben werden und definierte Hydridverbindungen werden isolierbar. Für die Stabilisierung von dimeren Hydrid-verbrückten Molekülen wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Ligandensysteme genutzt.<sup>[40–43]</sup> Dies zeigt sich anhand der ersten Beispiele für Hydride der Elemente Magnesium bis Barium (Abbildung 1.8).

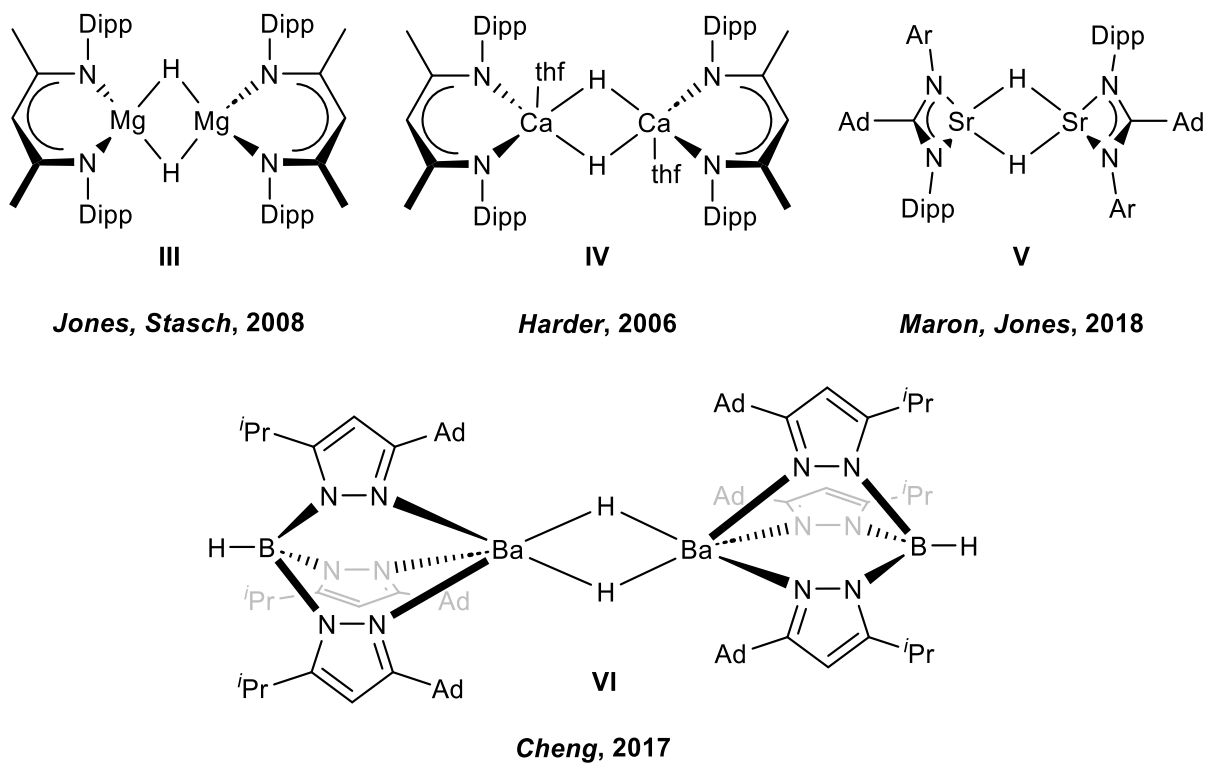


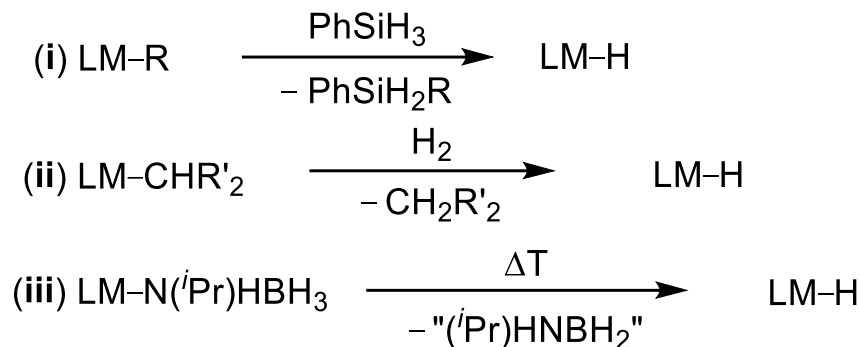
Abbildung 1.8: Erste Beispiele dimerer, neutraler Erdalkalimetallhydride des Typs  $[LM(\mu\text{-H})_2]$  für Magnesium (**III**), Calcium (**IV**), Strontium (**V**) und Barium (**VI**); Dipp = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Ar = 2,6,4-(C(H)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>*i*Pr-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, Ad = 1-Adamantyl).<sup>[40–43]</sup>

$\beta$ -Diketiminat-Liganden haben stark zur Weiterentwicklung molekularer Hydride von Elementen der Gruppe 2 beigetragen, da mit Hilfe dieser bidentaten Ligandensysteme das erste Magnesium- sowie Calciumhydrid dargestellt werden konnte (**III**, **IV**).<sup>[40,41]</sup> Jedoch war die Stabilisierung analoger Strontium- und Bariumhydride zunächst weniger erfolgreich. Das erste molekulare Strontiumhydrid wurde 2018 mit Hilfe eines Amidinatliganden isoliert (**V**).<sup>[42]</sup> Allerdings ist beschrieben, dass die Stabilität des Hydrids **V** im Festkörper sowie in Lösung auf eine Dauer von mehreren Stunden limitiert ist. Cheng et al. konnten durch Einsatz eines Tris(pyrazolyl)borats das erste molekulare Bariumhydrid **VI** isolieren.<sup>[43]</sup>

Die Stabilisierung von Hydriden kann weiterhin durch zusätzliche Neutralliganden wie beispielsweise Tetrahydrofuran erhöht werden.<sup>[44]</sup> Zudem konnte im vergangenen Jahr die erste homologe Reihe (Mg-Ba) dimerer Hydridkomplexe unter Verwendung des unsymmetrischen  $\beta$ -Diketiminats <sup>Dipp/TCHP</sup>NacNac (TCHP = 2,4,6-Cy<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) isoliert werden.<sup>[45]</sup> Die bisher verwendeten Liganden haben die gemeinsame Charakteristik, dass sie multidentat sind.

## 1.2.2 Synthesemethoden zur Darstellung molekularer Hydride

Für die Darstellung von definierten Hydriden der Gruppe 2 sind verschiedene synthetische Zugänge möglich (Schema 1.4).<sup>[32]</sup>



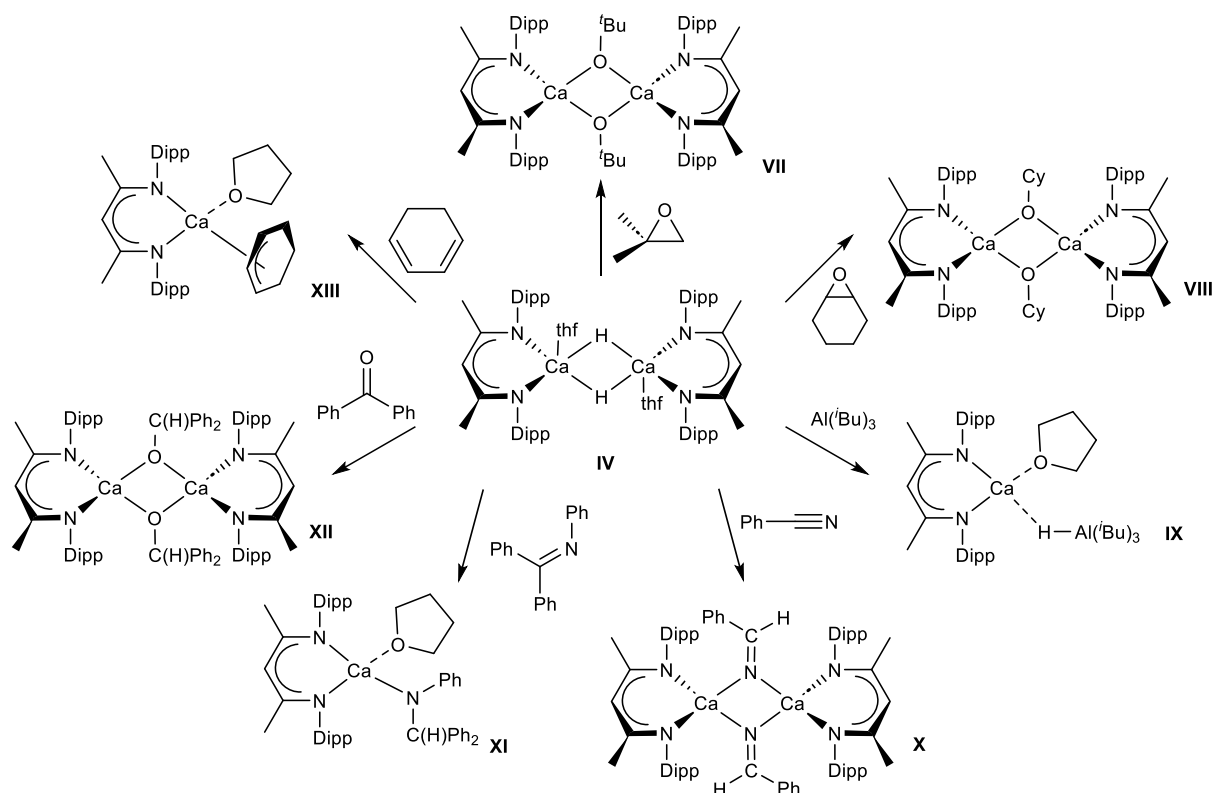
Schema 1.4: Darstellungsmethoden für molekulare Hydride der Erdalkalimetalle, L = Ligand, M = Erdalkalimetall.<sup>[32]</sup>

Aufgrund der erfolgreichen Synthese neuer Hydride sind zwei Darstellungsmethoden deutlich etablierter. Einerseits die Metathesereaktion mit Phenylsilan (i), bei welcher ein Alkyl- oder Amidligand (R) mit einem Hydrid ausgetauscht wird unter Bildung des entsprechenden Alkyl- oder Aminosilans. Auf diese Weise konnten die Hydride **III-V** dargestellt werden.<sup>[40-42]</sup> Andererseits die Umsetzung von Wasserstoff (ii) mit Alkylgruppen (CHR'<sub>2</sub>) unter hohem Druck, wodurch das erste Bariumhydrid **VI** synthetisiert wurde.<sup>[43]</sup> Eine weitere synthetische Route, die jedoch bisher selten genutzt blieb, ist die Darstellung durch kontrollierte Zersetzung (iii). *Harder* et al. zeigten 2010, dass für Magnesium die thermische Zersetzung eines Amidoborans in der selektiven Bildung des Hydrids **III** resultiert.<sup>[46]</sup>

## 1.2.3 Reaktivitäten von molekularen Hydriden des Calciums, Strontiums und Bariums

Die höhere Labilität der heteroleptischen Hydride (siehe Schema 1.3) von Calcium bis Barium impliziert eine höhere Reaktivität der Metall-Wasserstoff-Bindung. Somit sind die molekularen Hydride ein interessanter Ausgangspunkt für die Synthese verschiedener Organometallverbindungen der schweren Erdalkalimetalle.

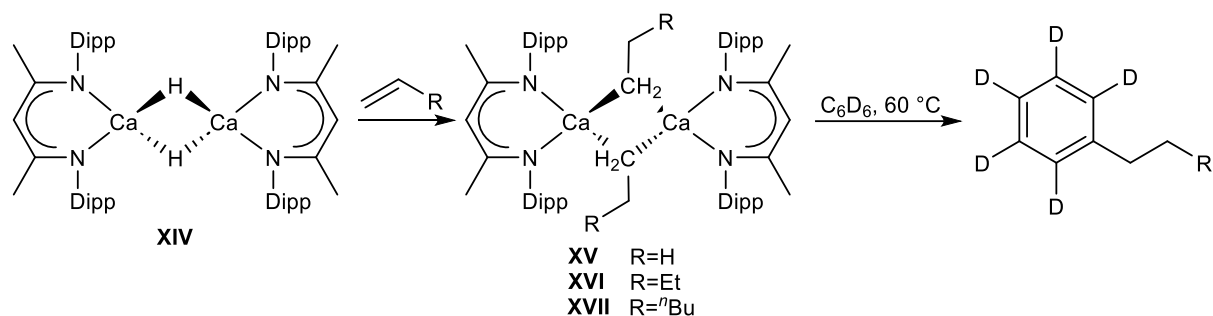
Weiterhin können sie als löslichere Hydridanaloga im Vergleich zu den unlöslichen anorganischen Hydriden ( $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ ) betrachtet werden. Stöchiometrische Reaktivitäten sind in der Literatur überwiegend für Magnesium und Calcium beschrieben.<sup>[37,47,48]</sup> *Harder et al.* beschrieben im Jahr 2007 in einer umfangreichen Studie die Reaktivität des ersten Calciumhydrids **IV** mit einer Vielzahl an Substraten (Schema 1.5).<sup>[49]</sup> Bei der Umsetzung von **IV** mit Epoxiden wird eine nukleophile Ringöffnung mit anschließender Bildung der Alkoxide **VII** und **VIII** beobachtet. Mit LEWIS-Säuren der Gruppe 13, beispielsweise  $\text{Al}(\text{tBu})_3$ , reagiert das Hydrid zu dem Säure-Base Addukt **IX**. Weiterhin wurde das Hydrid **IV** mit verschiedenen ungesättigten Molekülen umgesetzt, wobei die Ca-H-Bindung sowohl an die Dreifachbindung eines Nitrils (**X**) als auch an verschiedene polare Doppelbindungen addiert (**XI, XII**).



Schema 1.5: Ausgewählte Reaktivitäten des Calciumhydrids **IV** gegenüber verschiedenen Substraten. Die beobachteten Reaktivitäten sind eine nukleophile Ringöffnung (**VII, VIII**), die Adduktbildung mit einer LEWIS-Säure (**IX**) sowie die Hydrometallierung einer Dreifach- (**X**) oder Doppelbindung (**XI-XIII**).<sup>[49]</sup>

Die Hydrometallierung von terminalen Alkenen sowie die Folgechemie der Additionsprodukte wurde im Jahr 2017 von *Hill* und *Maron et al.* detaillierter untersucht.

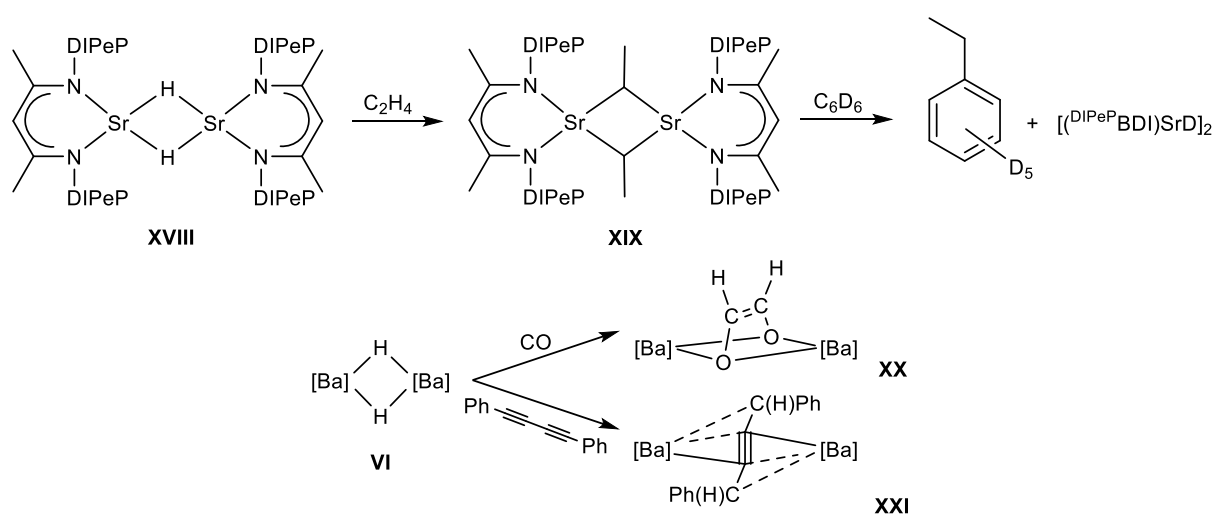
Ausgehend von dem Calciumhydrid **XIV** wurden durch Umsetzung mit Ethen, 1-Buten sowie 1-Hexen drei verschiedene *n*-Alkylcalciumverbindungen dargestellt. Diese Calciumalkyle **XV-XVII** reagieren mit Benzol in einer nukleophilen Substitution unter Bildung des entsprechenden *d*<sub>5</sub>-*n*-Alkylbenzols (Schema 1.6).<sup>[50]</sup>



Schema 1.6: Darstellung der *n*-Alkylcalciumverbindungen **XV-XVII** durch Hydrometallierung eines terminalen Alkens sowie deren Folgereaktivität gegenüber Benzol.<sup>[50]</sup>

Die direkte nukleophile Substitution am relativ elektronenreichen Benzol markiert einen bedeutsamen Beitrag für die Organometallchemie. Die Alkylverbindungen **XV-XVII** sind zudem die ersten drei strukturell charakterisierten *n*-Alkyle des Calciums mit aliphatischen Alkylen.

Durch die schwierigere Stabilisierung molekularer Hydride von Strontium und Barium sind entsprechende Reaktivitäten kaum beschrieben. In Schema 1.7 sind ausgewählte Beispiele zu sehen.<sup>[43,51]</sup>

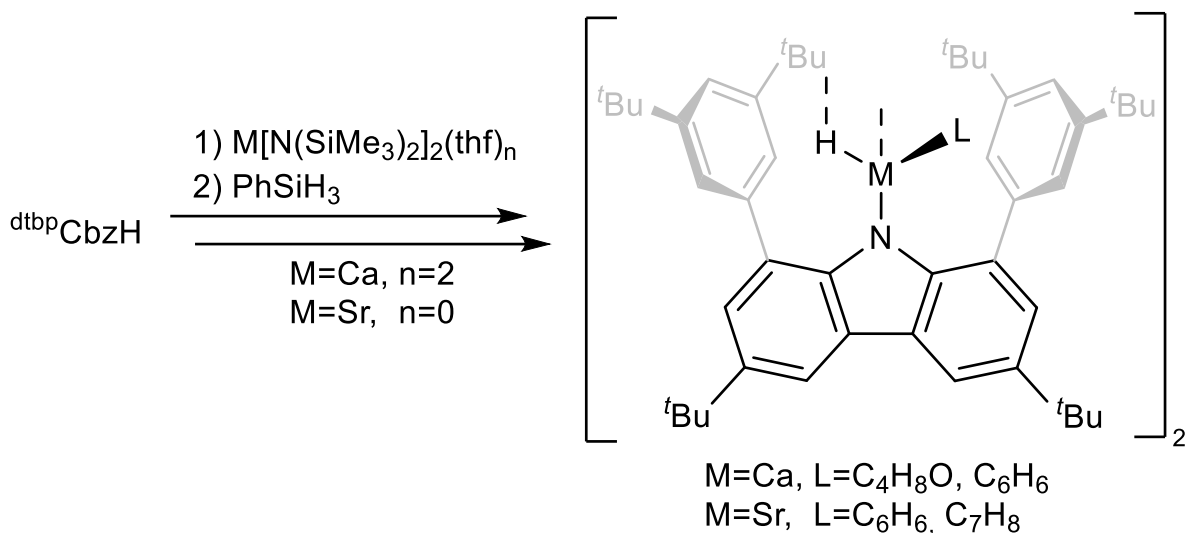


Schema 1.7: Reaktivität des Strontiumhydrids (**XVIII**) mit Ethen sowie des Bariumhydrids (**VI**) mit Kohlenstoffmonoxid und 1,3-Butadiin, DIPeP = 2,6-(CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, [Ba] = Ba(Tp<sup>Ad,Pr</sup>).<sup>[43,51]</sup>

Für Strontium gibt es zwei literaturbekannte Hydridkomplexe, deren Reaktivität untersucht ist, im Vergleich zu Calcium (siehe Schema 1.4 und 1.6) ist die Anzahl strukturell identifizierter Reaktionsprodukte jedoch geringer.<sup>[51,52]</sup>

*Harder* et al. stellten durch Umsetzung des Hydrids **XVIII** mit Ethen den ersten Alkylkomplex **XIX** des Strontiums dar, welcher eine hohe Reaktivität gegenüber Ethen und Benzol besitzt und beispielsweise bei Raumtemperatur nukleophile Substitutionsreaktionen mit deuterierten Aromaten eingeht.<sup>[51]</sup> Das Strontiumhydrid von *Cheng* et al. reagiert mit einem Imin und einem Boran zu dem entsprechenden Amid sowie dem Borataddukt. Weiterhin zeigt es verschiedene Reaktivitäten gegenüber Pyridinderivaten.<sup>[52]</sup> In Bezug auf Barium ist bisher nur das von *Cheng* et al. publizierte Hydrid **VI** untersucht, dessen Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid und 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin bekannt ist. Mit Kohlenstoffmonoxid reagiert das Hydrid zu einem *cis*-Etheniolat-Komplex **XX**, wohingegen bei Umsetzung mit einem Äquivalent Diphenylbutadiin das zweifach hydrometallierte Butadienid zu dem entsprechenden Butindianion **XXI** isomerisiert.<sup>[43]</sup>

Wie aus den beschriebenen Beispielen hervorgeht (siehe Abbildung 1.8 sowie Schema 1.6 & 1.7), erfolgt die Stabilisierung molekularer Hydride der schweren Erdalkalimetalle durch zwei- oder mehrzählige Liganden wie  $\beta$ -Diketimate, Amidinate oder Trispyrazolylborate. Die Verwendung des <sup>dtbp</sup>**Cbz**-Liganden (siehe Abbildung 1.5) kann aufzeigen, ob ein einzähliger Ligand ebenfalls die stabilisierende Grenze überschreitet. Im Vorfeld dieser Arbeit konnten bereits innerhalb der Arbeitsgruppe molekulare Hydride des Calciums sowie des Strontiums kristallin isoliert werden (Schema 1.8). Sie wurden ausgehend von dem protonierten Liganden <sup>dtbp</sup>CbzH in zwei Syntheseschritten dargestellt. Nach Transaminierung des Liganden wurde das entsprechende Hydrid durch Metathese mit Phenylsilan (PhSiH<sub>3</sub>) erhalten.



Schema 1.8: Schematische Darstellung eines Calcium- sowie Strontiumhydrids auf Basis des  $\text{dtbpCbz}$ -Liganden.

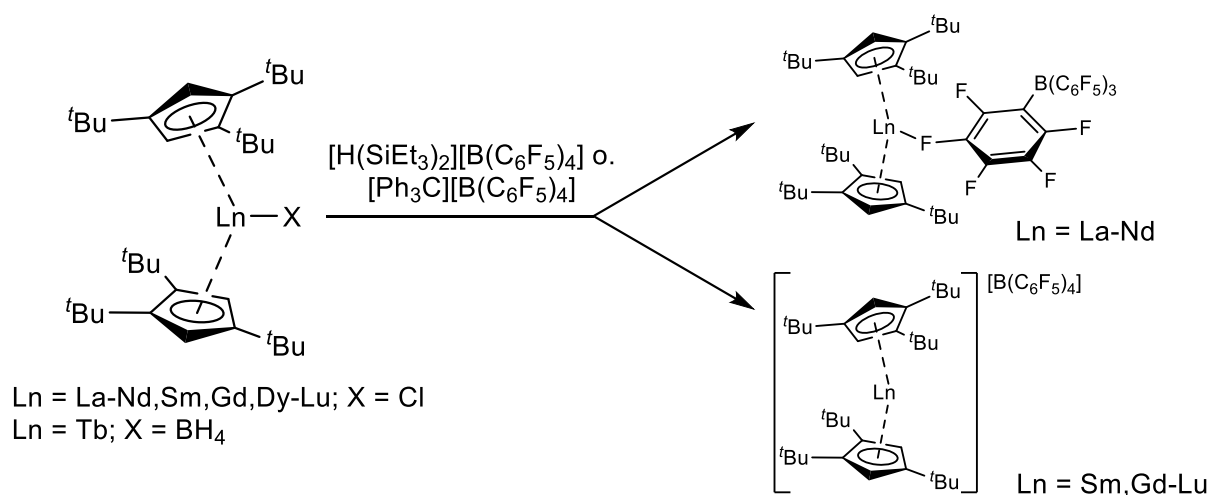
Da die Arbeiten nicht abgeschlossen waren, wurden fortfolgende Untersuchungen zu beiden Hydriden im Rahmen der Dissertation aufgenommen (siehe Kapitel 3.2 und 3.3).

## 1.3 Koordinationschemie der 4f-Elemente

Vergleichbar zu den Ionen schwerer Erdalkalimetalle tendieren die Kationen der 4f-Reihe (La-Lu) dazu, hohe Koordinationszahlen in Komplexverbindungen auszubilden.<sup>[12]</sup> Aufgrund ihrer Ionengröße und der Elektropositivität wird die Stabilisierung der Koordinationssphäre üblicherweise durch eine große Anzahl an Liganden beziehungsweise multidentate Liganden gewährleistet.

### 1.3.1 Kationische Molekülverbindungen

In der Organometallchemie der 4f-Elemente sind neben einer Vielzahl neutraler Verbindungen auch kationische Molekülverbindungen beschrieben.<sup>[53]</sup> Die bei Kationen zusätzlich freie Koordinationsstelle kann eine Veränderung der Molekülgeometrie durch Neuordnung der Liganden bewirken. Dies kann in der Bildung neuer Struktur motive resultieren. Ein bekanntes Beispiel ist die 4f-Reihe der Metallocenium-Kationen, welche im Jahr 2017 beginnend mit Dysprosium und anschließend für alle weiteren 4f-Elemente, ausgenommen von Promethium und Europium, hergestellt wurden (Schema 1.9).<sup>[54–57]</sup>

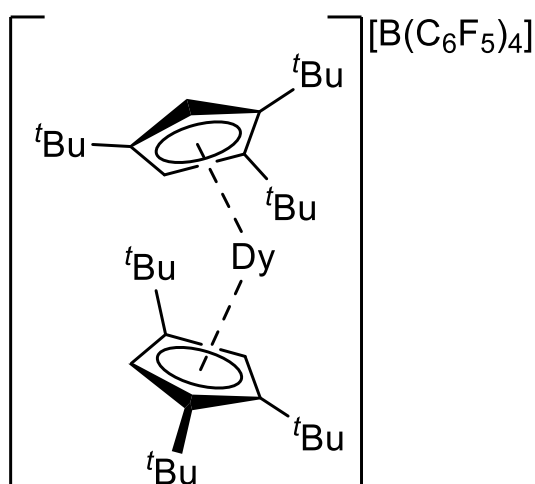


Schema 1.9: Synthese der ersten Metallocenium-Kationen der 4f-Reihe durch Einsatz eines substituierten Cyclopentadienids.<sup>[54–57]</sup>

Durch die Abstraktion eines Halogenids oder Borhydrids wurden die homoleptischen Kationen  $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{tBu}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $\text{Cp}^{\text{tBu}} = 1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{-C}_5\text{H}_2$ ) erhalten, in deren Festkörperstrukturen eine nahezu lineare Anordnung der Liganden beobachtbar ist.

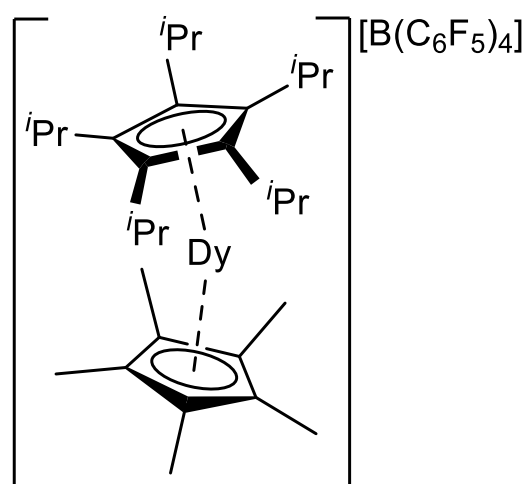
Weiterhin zeigen die unterschiedlichen Molekülstrukturen, dass vor allem die größeren Ionen wie Lanthan bis Neodym auch mit einem Fluoratom eines perfluorierten schwach koordinierenden Boratanions Wechselwirkungen eingehen.<sup>[57]</sup> Dies weist darauf hin, dass die Liganden keine ausreichend sterische Abschirmung des 4f-Ions erzeugen.

Die Motivation hinter einer veränderten Koordination des Lanthanoids liegt unter anderem in der Weiterentwicklung von Einzelmolekülmagneten, sogenannter SMMs (engl.: *Single-Molecule Magnet*).<sup>[58]</sup> Eine langsame Relaxation der Magnetisierung ist hierbei eine Eigenschaft, welche bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden kann. Das bevorzugte gewählte 4f-Element für SMMs ist Dysprosium (Dy). Zwischen der Molekülstruktur und den magnetischen Eigenschaften besteht vereinfacht die folgende Korrelation: Ein starkes axiales Ligandenfeld kann die magnetische Anisotropie des Dy<sup>3+</sup>-Ions erhöhen, wodurch das SMM-Verhalten verbessert werden kann. Äquatoriale Liganden können es ebenso vermindern. Zwei entscheidende Strukturparameter der gezeigten Metallocenium-Kationen sind somit der Dy-Cp<sub>Zentroid</sub>-Abstand sowie der Cp-Dy-Cp-Bindungswinkel.<sup>[58,59]</sup> Dies äußert sich bei dem Vergleich literaturbekannter Dysprosium-basierter-SMMs (Abbildung 1.9, **XXII** und **XXIII**).<sup>[54,60]</sup>



**XXII**

**Chilton, Mills, 2017**



**XXIII**

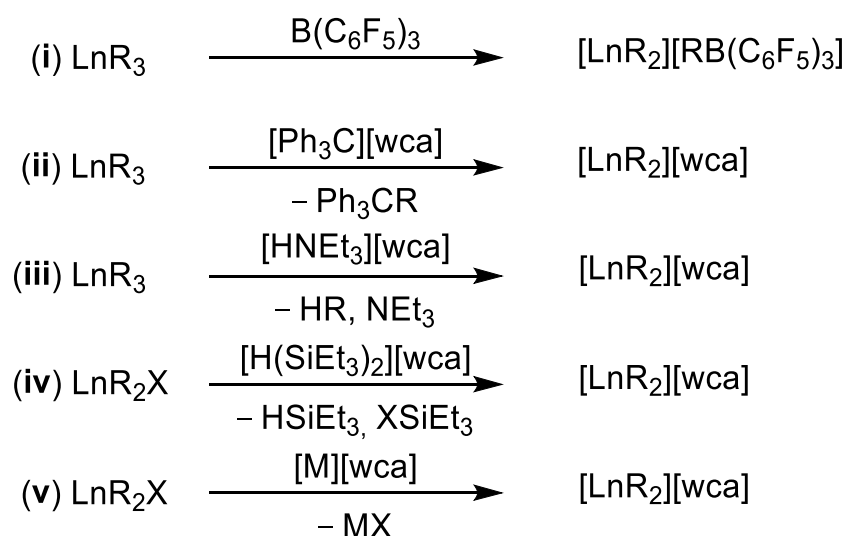
**Tong, Mansikkamäki, Layfield, 2018**

Abbildung 1.9: Ausgewählte literaturbekannte Einzelmolekülmagneten des Dysprosiums.<sup>[54,60]</sup>

Das heteroleptische Metallocenium-Kation **XXIII** besitzt gegenüber dem homoleptischen Beispiel **XXII** kürzere Zentroid-Abstände zu den Liganden sowie einen größeren Bindungswinkel ( $152.56(7)^\circ$  für **XXII**,  $162.507(1)^\circ$  für **XXIII**), was in einem verbesserten SMM-Verhalten von **XXIII** resultiert.

### 1.3.2 Darstellung kationischer Komplexe der 4f-Elemente

Die Synthese von niedrig-kordinierten kationischen 4f-Komplexen kann durch Abstraktion eines Liganden durch Umsetzung mit geeigneten Substraten gelingen (Schema 1.10).<sup>[53]</sup> Ausgehend von einer Neutralverbindung kann beispielsweise ein Alkyl ligand durch eine LEWIS-Säure (**i**) oder ein Tritylsalz (**ii**,  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{wca}]$ ) abstrahiert werden. LEWIS-basische Liganden wie Amide oder Alkyle können durch Umsetzung mit BRÖNSTED-Säuren (**iii**) protoniert werden. Die Abstraktion eines Borhydrids oder Halogenids kann entweder durch Verwendung eines Silyliumsalzes (**iv**) oder eines Metallsalzes (**v**) mit einem schwach koordinierenden Anion erfolgen.



Schema 1.10: Synthesemethoden für die Darstellung kationischer 4f-Verbindungen, modifiziert nach *Okuda et al.*; wca = schwach koordinierendes Anion; X = Cl, Br, I, BH<sub>4</sub>; M = Na, K, Ag.<sup>[53]</sup>

Um das positiv geladene Molekülfragment zu stabilisieren, werden multidentate Liganden verwendet. Die überwiegende Anzahl literaturbekannter Kationen ist durch anionische  $\pi$ -Donoren wie Cyclopentadienyl- oder Cyclooctatetraenyl-liganden stabilisiert, wobei die Verwendung von N-Donor-Liganden nur wenig

beschrieben ist.<sup>[53]</sup> In Abbildung 1.10 sind ausgewählte Beispiele kationischer 4f-Komplexe gezeigt.

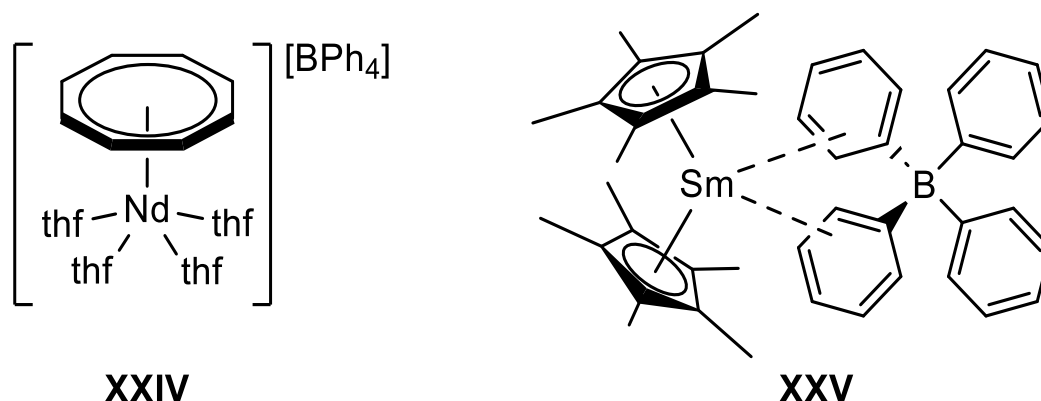
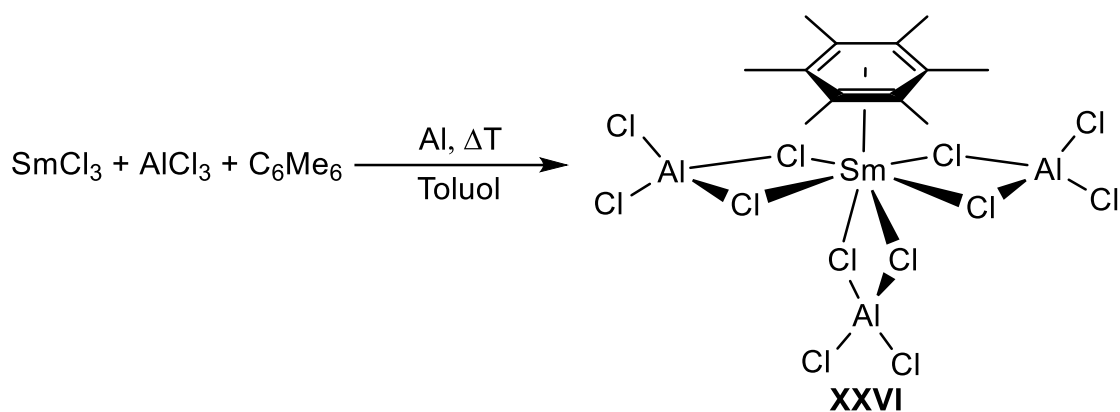


Abbildung 1.10: Ausgewählte Beispiele kationischer Koordinationsverbindungen der Lanthanoide.<sup>[61,62]</sup>

Die Neodymverbindung **XXIV** zeigt eine zusätzliche Koordination von vier LEWIS-Basen, um das Lanthanoidion koordinativ abzusättigen. Weiterhin ist in dem kationischen Samariumkomplex **XXV** zu beobachten, dass bei nicht ausreichender sterischer Abschirmung die Bildung eines Kontaktionenpaars mit dem schwach koordinierenden Anion möglich ist.

### 1.3.3 Molekülverbindungen der 4f-Elemente mit neutralen $\pi$ -Donoren

Wie bereits erwähnt, beinhaltet ein Großteil der 4f-Organometallverbindungen anionische  $\pi$ -Donoren wie Cyclopentadienyl- oder Cyclooctatetraenylliganden. Koordinationsverbindungen der 4f-Ionen mit neutralen  $\pi$ -Donoren wie Benzol und weiterer Derivate sind dahingegen deutlich seltener beschrieben, vor allem für 4f-Elemente in der Oxidationsstufe +III. Die erste Synthese wurde durch *Cotton* und *Schwotzer* im Jahr 1986 beschrieben. Durch Umsetzung von Samariumchlorid ( $\text{SmCl}_3$ ) mit Aluminiumchlorid sowie elementarem Aluminium in Anwesenheit von Hexamethylbenzol konnte die Verbindung  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Sm}(\text{AlCl}_4)_3$  (**XXVI**) in kristalliner Form isoliert werden (Schema 1.11).<sup>[63]</sup>



Schema 1.11: Synthese der ersten trivalenten 4f-Koordinationsverbindung (**XXVI**) mit dem neutralen  $\pi$ -Donor Hexamethylbenzol.<sup>[63]</sup>

Weitere Koordinationsverbindungen mit anderen neutralen  $\pi$ -Donoren wie Benzol, Toluol und Mesitylen konnten seit der Beschreibung von *Cotton* durch unterschiedliche Modifikationen der Synthesemethode dargestellt werden. Dabei ist die Bildung entsprechender Halogenidoaluminatate des Typs  $(\text{L})\text{Ln}(\text{AlX}_4)_3$ , in welchem der Aromat (L) in der Festkörperstruktur das 4f-Element von oben koordiniert, ein gleichbleibendes Strukturmotiv.<sup>[64–67]</sup> Andere Koordinationsverbindungen der dreiwertigen 4f-Ionen mit den genannten neutralen  $\pi$ -Donoren sind nicht literaturbekannt. Neben den Halogenidoaluminaten sind in der Literatur auch intramolekulare  $\pi$ -Komplexe („*supported  $\pi$ -interaction*“) beschrieben.<sup>[68–71]</sup> Die dabei verwendeten  $\sigma$ -Liganden sind mit Arylgruppen substituiert, welche vor allem in lösungsmittelfreien Verbindungen das 4f-Ion im Festkörper  $\eta^6$  koordinieren können. Dabei kann die Haptizität des koordinierenden Arens von der Größe des Ions beeinflusst werden.<sup>[68]</sup> Weiterhin ist die Koordination in Lösung oft flexibel.<sup>[69]</sup>

Sowohl für trivalente als auch für divalente 4f-Verbindungen sind Beispiele beschrieben (Abbildung 1.11).<sup>[70,71]</sup> Für die kationische Dysprosiumverbindung **XXVII** wurde ein substituiertes Anilid verwendet, im reduzierten Lanthanokomplex **XXVIII** stabilisiert ein Terphenylthiolat die Koordinationssphäre des Metallatoms. In beiden Festkörperstrukturen ist eine sandwichartige Struktur durch die Koordination der Arene von beiden Liganden beobachtbar.

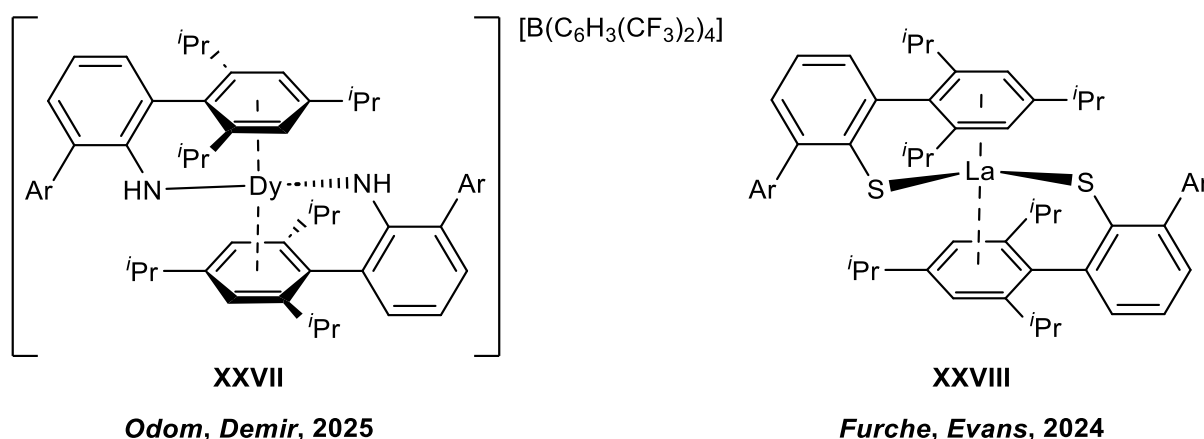


Abbildung 1.11: Ausgewählte 4f-Verbindungen, welche als intramolekulare  $\pi$ -Komplexe bezeichnet werden, Ar = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.<sup>[70,71]</sup>

### 1.3.4 Carbazolyl-Komplexe der 4f-Elemente

Carbazol-basierte Liganden bieten in der Organometallchemie der 4f-Elemente eine alternative Plattform, da sie im Gegensatz zu den Cyclopentadieniden sterisch und elektronisch gezielter modifizierbar sind. In den vergangenen Jahren wurden Koordinationsverbindungen verschiedener Carbazolyliganden beschrieben, wobei diese wie folgt unterschieden werden: Einerseits das von *Trifonov* als  $\pi$ -Ligand genutzte 1,3,6,8-Tetra-*tert*-butylcarbazol (siehe Abbildung 1.3, **E**). Andererseits tridentate Pinzetten-Liganden, die sich in der Auswahl ihrer Donoren unterscheiden. Die dreizähligen Pinzetten können eine starrere Koordinationsgeometrie erzwingen. Koordinationsverbindungen der 4f-Elemente mit modifizierten Carbazolyliganden wurden zuerst für tridentate Pinzetten-Liganden beschrieben (Abbildung 1.12).

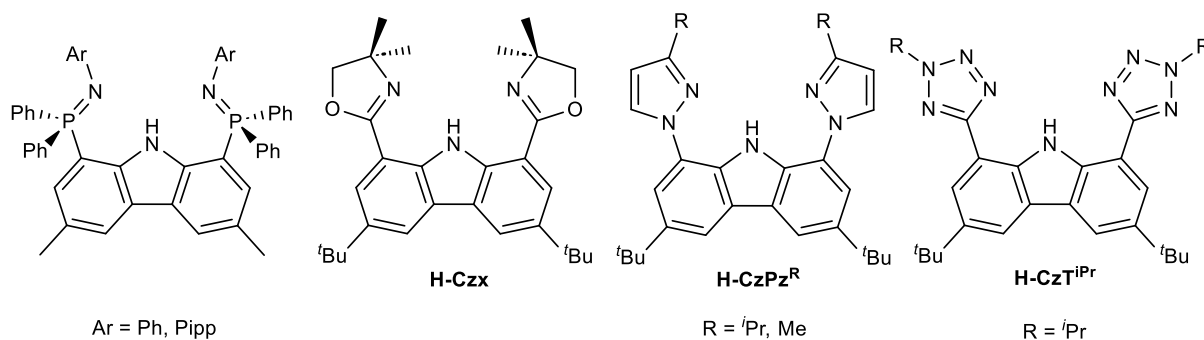


Abbildung 1.12: Ausgewählte tridentate Carbazolyliganden, mit denen Koordinationsverbindungen der 4f-Elemente dargestellt wurden; Pipp = 4-*i*Pr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.<sup>[72–76]</sup>

Die Wahl der Donorfunktionalität ist vielfältig und neben dem Einsatz von Bis-phosphinimininen sind auch Bis-oxazoline, -pyrazole und -tetrazole literaturbekannt.<sup>[72–76]</sup> Der Bis-tetrazol Ligand **H-CzT<sup>Pr</sup>** zeigt dabei eine facettenreiche Koordinationschemie, wobei für ausgewählte dreiwertige Seltenerdmetalle heteroleptische Mono- und Bis-carbazolide (Er, Yb, Ce, Sm) sowie ein homoleptisches Tris-carbazolid (Y) dargestellt werden konnten.<sup>[76]</sup>

Über den Einsatz des 1,3,6,8-Tetra-*tert*-butylcarbazol als Ligand in der 4f-Chemie berichteten *Trifonov* et al. erstmals im Jahr 2014. Sie synthetisierten die Ytterbiumamide **XXIX** und **XXX**, welche erstmalig die  $\pi$ -Koordination eines Carbazols zu einem Lanthanoid zeigten (Abbildung 1.13).<sup>[77]</sup> Das Mono(tetrahydrofuran)-Derivat **XXIX** kann zudem als Katalysator für die Hydrophosphinierung und Hydroaminierung von Styrol eingesetzt werden.

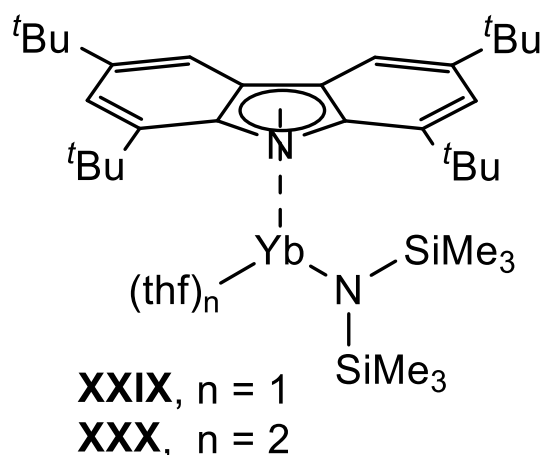


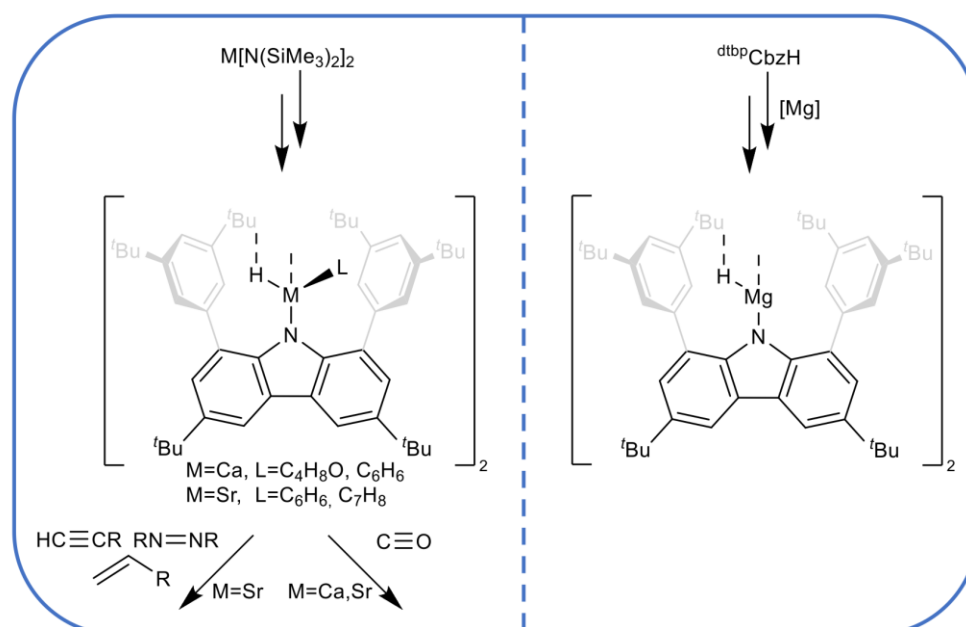
Abbildung 1.13: Ytterbiumamide von *Trifonov* et al., welche eine  $\pi$ -Koordination des Carbazols zum Metallatom zeigen.<sup>[77]</sup>

Unter Verwendung des gleichen Carbazollyliganden berichteten *Trifonov* et al. des Weiteren über die Darstellung von Halbsandwich- sowie Sandwichverbindungen der klassischen zweiwertigen Lanthanoide sowie die Synthese von Bis(alkylen) des Lanthans.<sup>[78–80]</sup> Darüber hinaus wurde kürzlich ein verwandtes Carbazol von *Trifonov* beschrieben, welches ausgehend von 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol mit Ethinylgruppen substituiert ist.<sup>[81]</sup> Das veränderte Substitutionsmuster resultiert in den Bis-carbazoliden des Ytterbiums sowie Calciums in einer  $\sigma$ -Koordination des Carbazols zum Metall. Weiterhin wurde die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Lanthanoidzentrum und des Alkins mittels verschiedener Methoden untersucht.

Der Einsatz monodentater Carbazollyliganden, die als  $\sigma$ -Donor binden, ist in der Koordinationschemie der Lanthanoide kaum beschrieben. Die Synthese niedrig-kordinierter 4f-Verbindungen mit dem von *Hinz* beschriebenen Carbazollyliganden kann daher neue Erkenntnisse liefern, inwieweit die sterische Abschirmung eines 4f-Ions gelingt und welcher Einfluss auf die Strukturchemie und die Eigenschaften neuartiger Verbindungen resultiert.

## 2. Zielsetzung

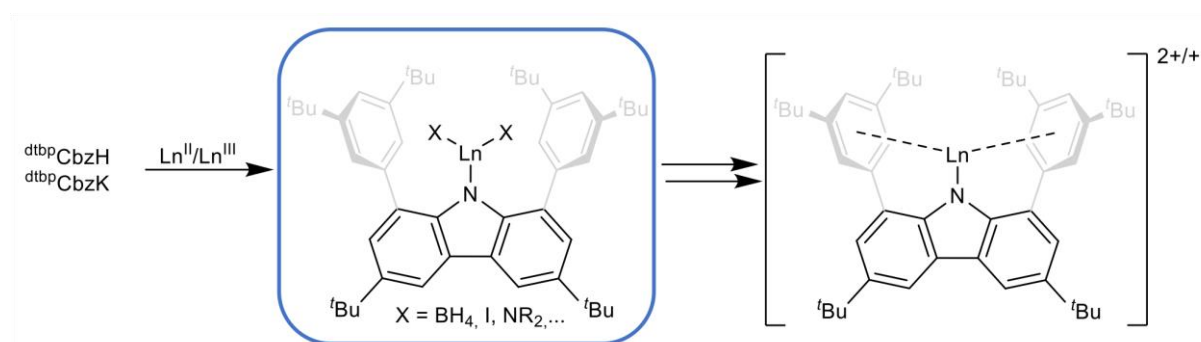
In der Einleitung wurde dargelegt, dass die erfolgreiche Stabilisierung von reaktiven Moleküleinheiten wie beispielsweise Hydriden oder LEWIS-sauren Kationen der 4f-Elemente durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Liganden gelingen kann. Die in der Literatur beschriebenen Ligandensysteme sind dabei oft zwei- oder mehrzählig, wohingegen der von *Hinç* modifizierte Carbazolyl-Ligand als einzählig betrachtet werden kann. Ausgehend davon wurde der Ligand in zwei verschiedenen Teilgebieten der Molekülchemie eingesetzt. Einerseits für die Hydride der Erdalkalimetalle und andererseits für niedrig-kohordierte Verbindungen der 4f-Elemente. Die vorliegende Arbeit adressiert dabei die folgenden Themen. Im Vorfeld dieser Arbeit konnte in der Arbeitsgruppe bereits ein molekulares Calcium- sowie Strontiumhydrid in kristalliner Form isoliert werden (siehe Schema 1.8). Die Reaktivität von Hydridkomplexen der schweren Erdalkalimetalle (Sr, Ba) ist kaum beschrieben und deshalb von großem Interesse. Ziel der Arbeit zu den molekularen Hydriden ist primär die Untersuchung der Reaktivität des Strontiumhydridkomplexes mit kleinen Molekülen, die homo- oder heteroatomare Mehrfachbindungen besitzen, wie C-O-, C-C- und N-N-Bindungen (Schema 2.1).



Schema 2.1: Überblick über die geplanten Arbeiten zur Hydridchemie ausgewählter Erdalkalimetalle: Reaktivitätsstudien von Hydridkomplexen des Calciums und des Strontiums gegenüber kleinen Molekülen sowie Synthese und Charakterisierung eines analogen Magnesiumkomplexes.

Ergänzend dazu kann die Reaktivität des Calciumhydrids einen Vergleich liefern. Ein weitergehendes Ziel ist die Synthese und Charakterisierung des analogen Magnesiumhydridkomplexes, ausgehend von dem protonierten Liganden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die erstmalige Etablierung des Ligandensystems in der Koordinationschemie der 4f-Elemente. Dafür wird zunächst ausgehend von dem protonierten Liganden oder dessen Kaliumsalz die Synthese und Charakterisierung verschiedener lösungsmittelfreier Monocarbazolid-Komplexe der allgemeinen Form  $[(\text{dtbpCbz})\text{Ln}^{\text{III}}\text{X}_2]$  oder  $[(\text{dtbpCbz})\text{Ln}^{\text{II}}\text{X}]$  angestrebt (Schema 2.2). Darauf aufbauend soll die Darstellung von niedrig-koodinierten 4f-Komplexen erfolgen. Dies wird durch schrittweise Entfernung der weiteren Liganden durchgeführt, welche für die Folgechemie mittels Abstraktion und/oder Reduktion geeignet sein sollten. Der Fokus liegt hierbei auf der strukturellen Charakterisierung der Zielverbindungen.



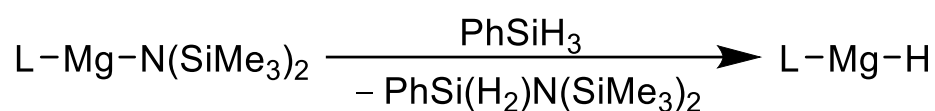
Schema 2.2: Überblick über die geplante Synthese verschiedener Carbazolyllkomplexe der 4f-Elemente: Darstellung drei- sowie zweiwertiger Monocarbazolid-Komplexe durch Metathesereaktionen sowie anschließende Untersuchung der Folgechemie. Geeignete Abgangsgruppen können Borhydride, Iodide sowie Amide sein.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Synthese und Charakterisierung von Carbazolyl-Magnesiumverbindungen

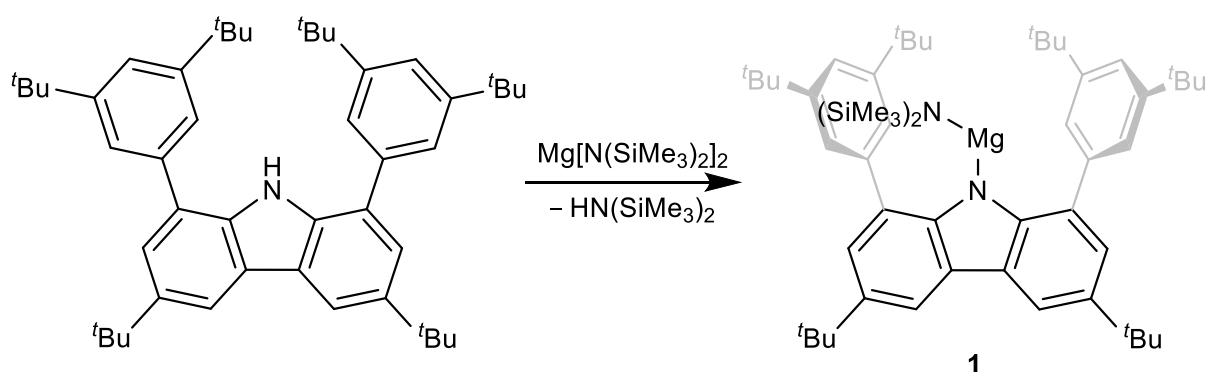
##### 3.1.1 Darstellungsversuche eines molekularen Magnesiumhydrids

Für die Darstellung von molekularen Hydriden des Magnesiums sowie weiterer Metalle des s-Blocks sind in der Literatur verschiedene Syntheserouten beschrieben.<sup>[32]</sup> Einer der vermehrt genutzten synthetischen Zugänge für die Hydride (siehe Schema 1.4) der Erdalkalimetalle ist die Metathese eines Amids mit Phenylsilan (Schema 3.1).<sup>[41,45]</sup>



Schema 3.1: Hydrid/Amid-Metathese mit Phenylsilan zur Darstellung eines molekularen Magnesiumhydrids. L steht hier für einen beliebigen Liganden.

Für die Darstellung eines molekularen Carbazolyl-Magnesiumhydrids wurde zunächst die Synthese eines Carbazolyl-Magnesiumamids  $\text{dtbpCbzMgN}(\text{SiMe}_3)_2$  verfolgt und ausgehend von dem homoleptischen Bis(trimethylsilyl)amid  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  eine Transaminierung mit dem protonierten Liganden  $\text{dtbpCbzH}$  durchgeführt (Schema 3.2).



Schema 3.2: Transaminierungsreaktion von  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $\text{dtbpCbzH}$  für die Synthese des Carbazolyl-Magnesiumamids **1**.

Der Reaktionsfortschritt wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Dabei wurde beobachtet, dass die Reaktion nur sehr langsam abläuft (Abbildung 3.1).

Nach 16 Stunden bei einer Temperatur von 120 °C war nur ein geringer Umsatz beobachtbar. Erst bei einer Temperatur von 150 °C ist die Bildung eines Produkts eindeutig sichtbar. Nach vier Tagen beträgt der Reaktionsumsatz, bestimmt aus dem NMR-Spektrum, jedoch nur 54%.

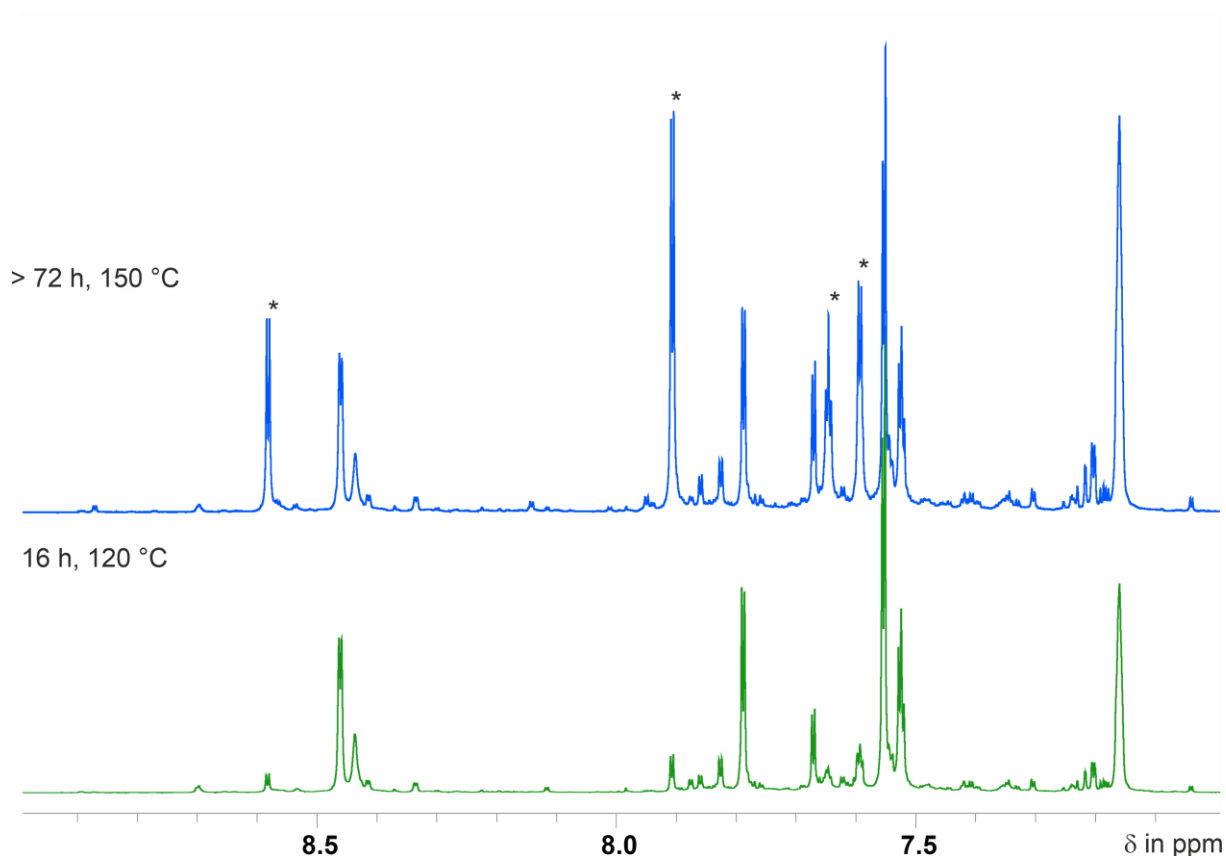
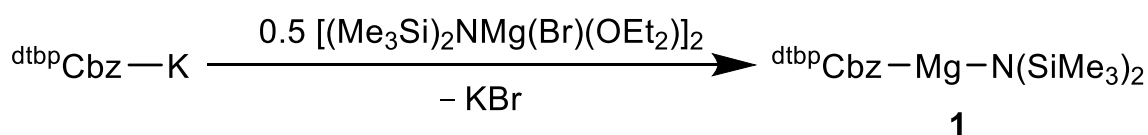


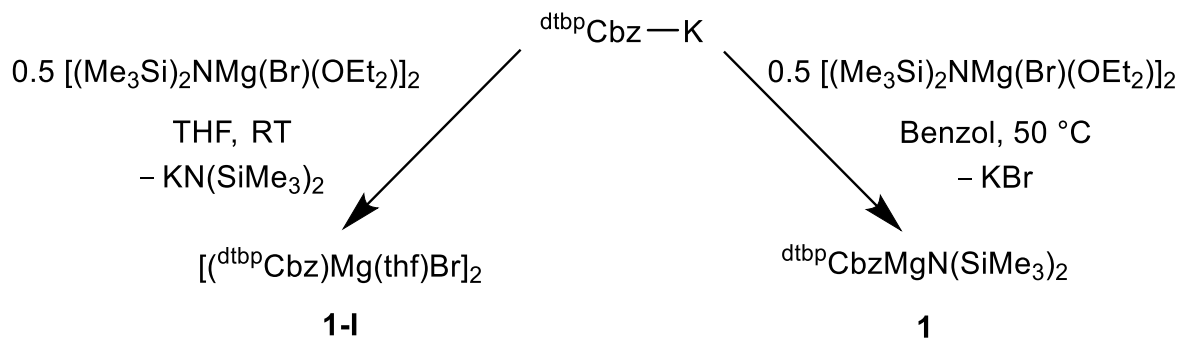
Abbildung 3.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Transaminierungsreaktion von  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $\text{dtbpCbzH}$ . Gezeigt ist der aromatische Bereich von 7-9 ppm, die Produktsignale sind im oberen Spektrum (\*) gekennzeichnet.

Da das Carbazolyl-Magnesiumamid  $\text{dtbpCbzMgN}(\text{SiMe}_3)_2$  über eine Transaminierung nur schwierig zugänglich war, wurde eine alternative Syntheseroute verfolgt. Hierfür wurde als Mg-Vorstufe die HAUSER-Base  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMg}(\mu\text{-Br})(\text{OEt}_2)]_2$  gewählt.<sup>[82]</sup> Diese heteroleptische Magnesiumverbindung besitzt neben dem gewünschten Amid einen Bromsubstituenten, der für eine Salzmetathese mit dem Kaliumsalz des Liganden  $\text{dtbpCbzK}$  geeignet ist (Schema 3.3).



Schema 3.3: Alternative Syntheseroute zur Darstellung des Carbazolyl-Magnesiumamids durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit einer HAUSER-Base.

Allerdings lieferte die in Schema 3.3 beschriebene Reaktion zwei verschiedene Reaktionsprodukte, abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen. Zunächst wurde die Reaktion bei Raumtemperatur in THF durchgeführt, nach Aufarbeitung der Reaktion wurde das Carbazolyl-Magnesiumbromid **1-I** erhalten. Wurde die Umsetzung bei erhöhter Temperatur in Benzol durchgeführt, so wurde das Carbazolyl-Magnesiumamid **1** als Zielverbindung isoliert (Schema 3.4).



Schema 3.4: Temperaturabhängiger Reaktionsverlauf der Umsetzung des Kaliumsalzes dtbpCbzK mit einer HAUSER-Base.

Von beiden Carbazolyl-Magnesiumverbindungen **1-I** und **1** konnten Einkristalle aus konzentrierten Lösungen der Verbindungen in *n*-Hexan erhalten werden. Im folgenden Abschnitt wird jedoch lediglich die Charakterisierung des Amids **1** diskutiert, weil diese Verbindung als Vorstufe des Hydrids von Interesse war. Das Carbazolyl-Magnesiumamid **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und liegt im Festkörper als Monomer vor (Abbildung 3.2).

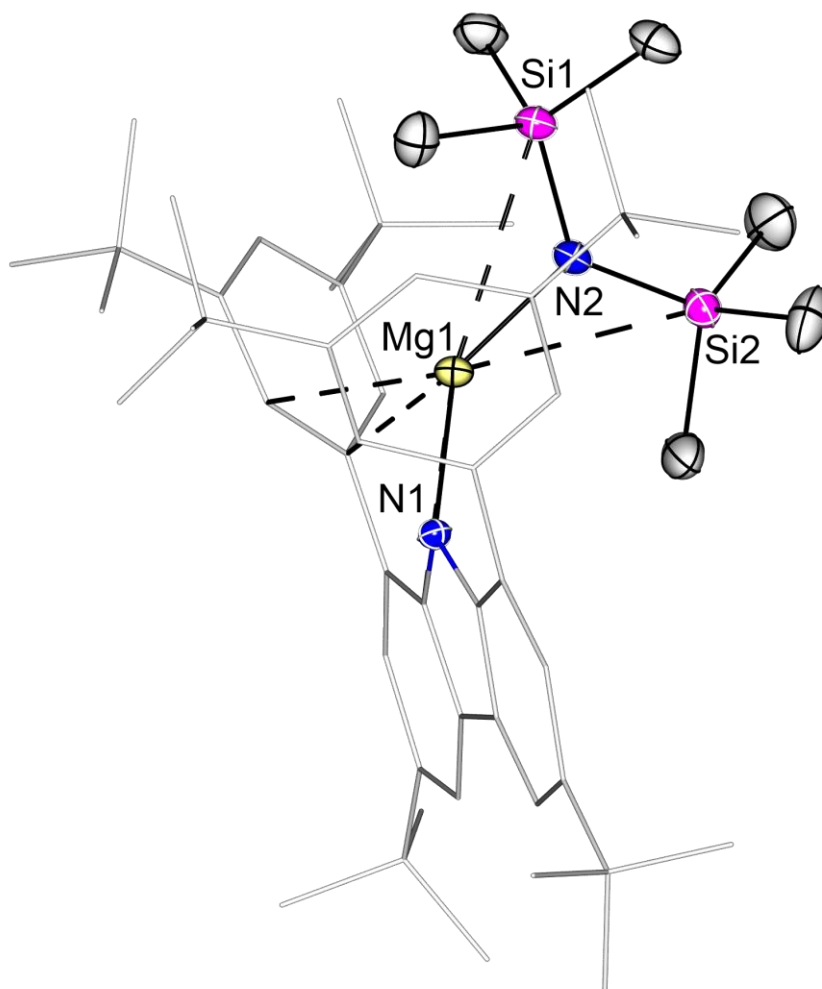


Abbildung 3.2: Molekülstruktur von Verbindung **1** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å sowie Bindungswinkel in °: Mg1-N1 1.9734(16), Mg1-N2 1.9374(17), Mg1⋯C14 2.5792(19), Mg1⋯C13 2.6964(19), Si1⋯Mg1 3.0726(8), Si2⋯Mg1 3.0825(8), N2-Mg1-N1 140.71(7), Si1-N2-Si2 128.97(10).

Das Magnesiumatom zeigt mit  $24.5^\circ$  aus der zentralen Pyrrolebene des Carbazols heraus. Die Mg1-N1-Bindungslänge beträgt 1.9734(16) Å und liegt damit in einem Bereich für Magnesium-Stickstoff-Bindungen vergleichbarer Carbazolyl-Verbindungen.<sup>[25,83]</sup> Zusätzlich ist die Mg1-N2-Bindung mit 1.9374(17) Å kürzer als die Mg1-N1-Bindung. Das Magnesiumatom zeigt weiterhin Kontakte zu Kohlenstoffatomen des Carbazolyl-Liganden (C1, C13 und C14) sowie zu den Siliziumatomen des Bis(trimethylsilyl)amids. Der N2-Mg1-N1-Bindungswinkel ist mit  $140.71(7)^\circ$  im Vergleich zu den monomeren Amiden von Calcium<sup>[84]</sup> und Strontium<sup>[85]</sup> deutlich aufgeweitet. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigen einen Signalsatz. Die 18 Protonen des

Bis(trimethylsilyl)amids sind im Vergleich zu den analogen Verbindungen von Ca-Ba hochfeldverschoben,<sup>[84–86]</sup> was den Trend der chemischen Verschiebungen bestätigt.

Die Darstellung eines molekularen Magnesiumhydrids wurde nachfolgend durch Reaktion des Amids **1** mit Phenylsilan verfolgt sowie spektroskopisch im <sup>1</sup>H-NMR untersucht (Abbildung 3.3 und 3.4).

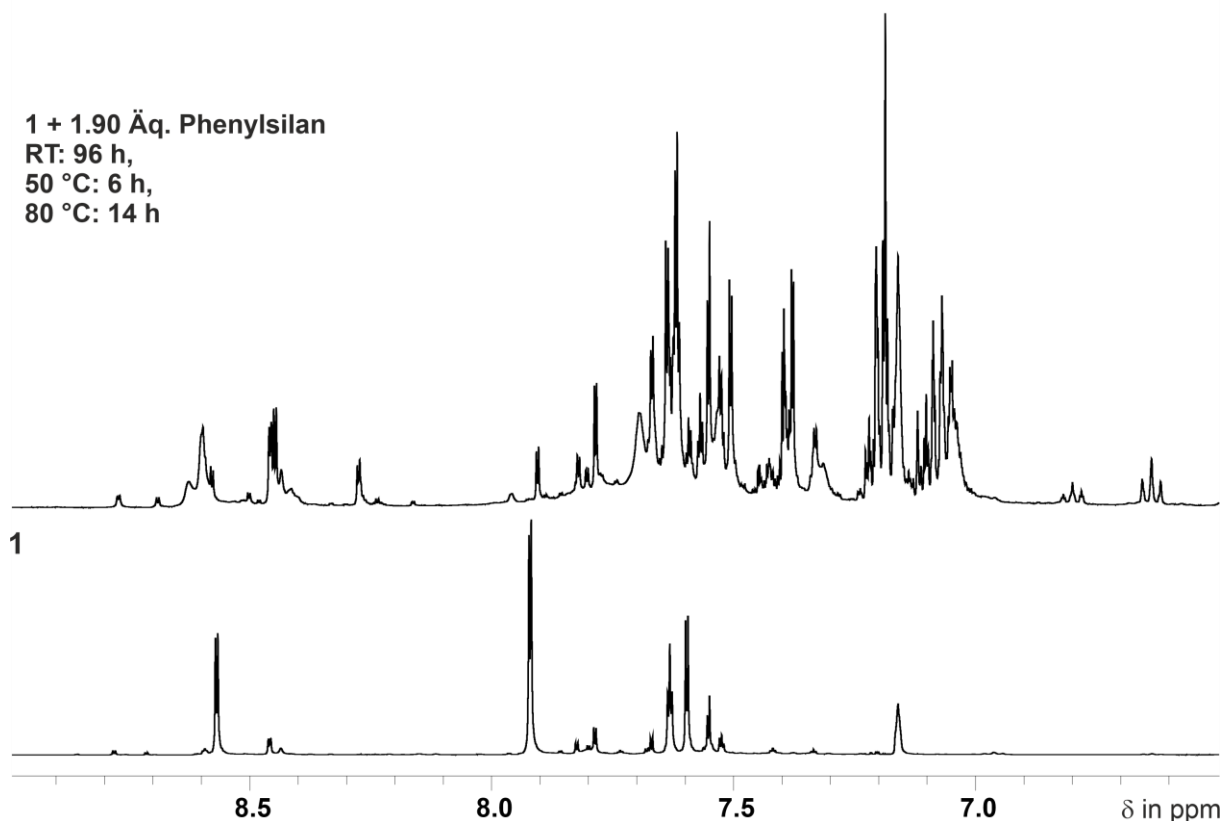


Abbildung 3.3: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Verbindung **1** sowie der Umsetzung mit 1.90 Äquivalenten Phenylsilan. Gezeigt ist der aromatische Bereich von 6.5-9 ppm.

Allerdings zeigte sich hierbei, dass die Reaktion nicht vergleichbar zu der Umsetzung der Amide von Calcium und Strontium abläuft (siehe Kapitel 3.2 und 3.3). Einerseits läuft bei Raumtemperatur nur eine langsame Reaktion ab, andererseits ist die Reaktion nicht selektiv, da mehrere Spezies im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet werden (Abbildung 3.3).

Die Erhöhung der Temperatur (RT → 80 °C) oder der Reaktionsdauer liefert keine quantitative Umsetzung von **1** (Abbildung 3.3, oben links). Jedoch deutet das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung darauf hin, dass ein Magnesiumhydrid intermediär gebildet wird.

Denn das als Nebenprodukt entstehende Aminosilan  $\text{PhSiH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.22 sowie 5.18 ppm) konnte eindeutig identifiziert werden (Abbildung 3.4).<sup>[87]</sup>

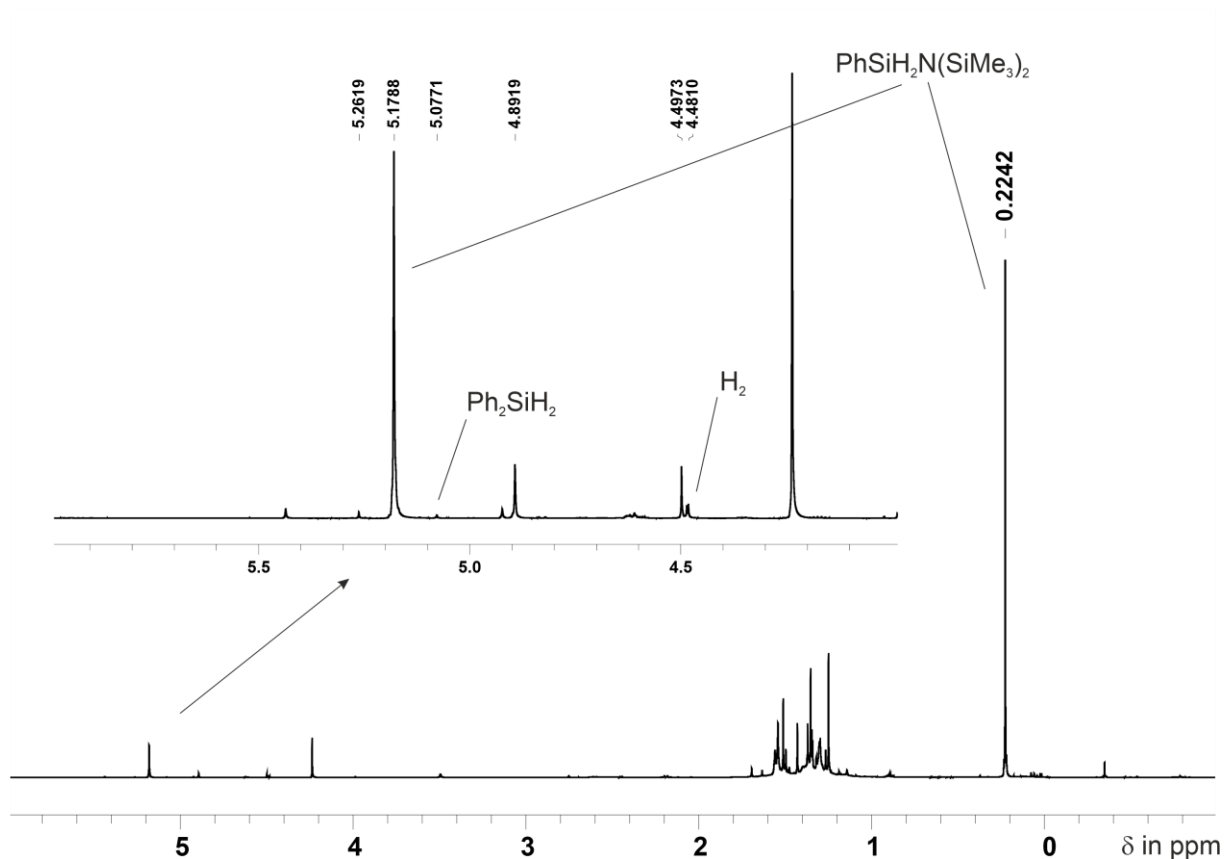
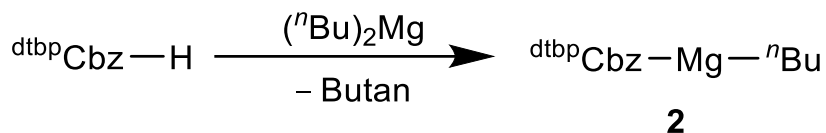


Abbildung 3.4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach der Umsetzung des Amids **1** mit 1.90 Äquivalenten Phenylsilan. Der Bereich von 4-6 ppm ist vergrößert dargestellt.

Vergleichbar zu der Reaktion des korrespondierenden Bariumamids mit Phenylsilan ist eine Disproportionierung von Phenylsilan möglich,<sup>[88]</sup> denn das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt im Bereich von 4-6 ppm eine Vielzahl neuer Resonanzen. Von diesen Resonanzen konnten Diwasserstoff (4.48 ppm) und Diphenylsilan (5.08 ppm) als Zersetzungsprodukte zugeordnet werden.<sup>[89,90]</sup> Somit führte die Umsetzung von Verbindung **1** mit Phenylsilan als Hydridquelle nicht zu einem molekularen Magnesiumhydrid.

Alternativ zu einer Amid-Metathese ist in der Literatur beschrieben, dass molekulare Hydride des s-Blocks gleichermaßen durch die Metathese eines Alkylrests darstellbar sind (siehe Schema 1.4).<sup>[40,91]</sup> Dafür wurde zunächst die Synthese einer Carbazolyl-Magnesiumalkylverbindung angestrebt. Durch Umsetzung des protonierten Liganden  $^{\text{dtbp}}\text{CbzH}$  mit der Base  $\text{Di}(n\text{-butyl})\text{magnesium}$  konnte die Alkylverbindung **2** erhalten werden (Schema 3.5).



Schema 3.5: Synthese des Carbazolyl-Magnesiumalkyls **2** durch Deprotonierung des protonierten Liganden.

Geeignete Einkristalle zur Strukturbestimmung von Verbindung **2** wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung erhalten. Das Magnesiumalkyl **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und liegt im Festkörper als Monomer vor (Abbildung 3.5).

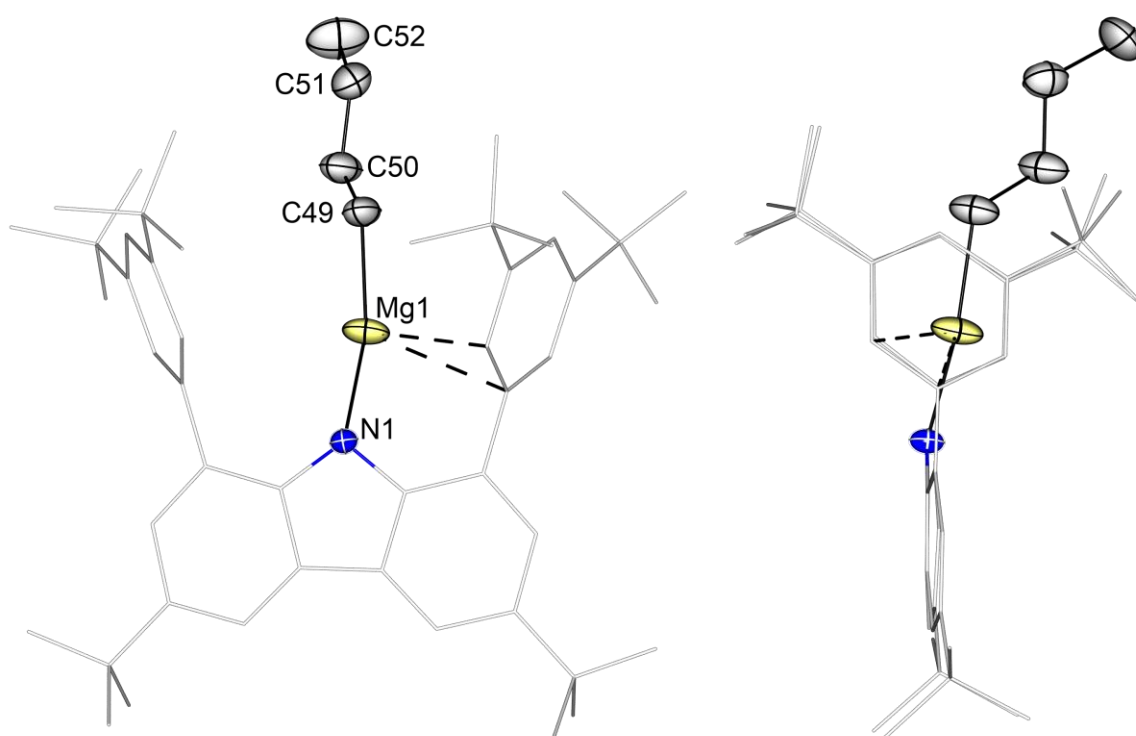
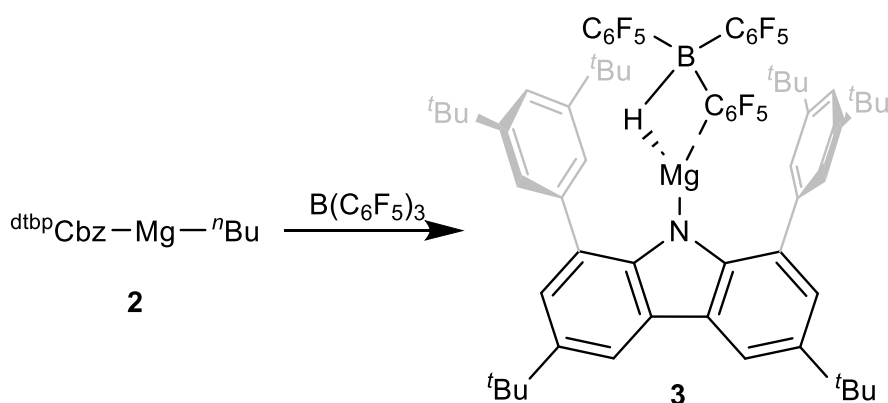


Abbildung 3.5: Molekülstruktur von Verbindung **2** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å sowie Bindungswinkel in °: Mg1-N1 1.9862(13), Mg1-C49 2.093(7), Mg1⋯C13 2.7543(15), Mg1⋯C14 2.8028(16), N1-Mg1-C49 166.0(2).

Das Magnesiumatom sitzt sichtbar in der Ligandentasche, welche von den flankierenden Arylgruppen gebildet wird, und zeigt mit  $15.1^\circ$  nur leicht aus der zentralen Pyrrolebene des Carbazols heraus. Die Mg1-N1-Bindungslänge von 1.9862(13) Å ist im Vergleich zu Verbindung **1** länger.

Weiterhin ist die Mg1-C49-Bindung mit einer Länge von 2.093(7) Å kürzer als in anderen literaturbekannten monomeren Magnesiumalkylen (2.120(4)-2.158(7) Å).<sup>[92,93]</sup> Der N1-Mg1-C49-Bindungswinkel beträgt 166.0(2)°, was eine nahezu lineare Koordination durch die beiden Liganden ist. Zudem zeigt das Magnesiumatom Kontakte zu einem der beiden flankierenden Arene (C13 und C14). Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **2** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigen einen Signalsatz. Die chemische Verschiebung der Protonen an C49 des carbanionischen *n*-Butylliganden liegt charakteristisch im Hochfeld bei -1.16 ppm.

Nachfolgend wurde das Magnesiumalkyl **2** mit verschiedenen Reagenzien zur Darstellung eines molekularen Magnesiumhydrids umgesetzt. Ähnlich wie für das Amid **1** wurde die Reaktion mit Phenylsilan untersucht und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Hierbei zeigte sich, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen (48 h, 75 °C Ölbadtemperatur, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), bei welchen auch literaturbekannte Synthesen beschrieben sind, keine selektive Reaktion abläuft.<sup>[40,45]</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurden mehrere Spezies beobachtet. Alternativ zu Phenylsilan wurden Wasserstoff und Pinakolboran als Transferreagenzien versucht. Mit Wasserstoff wurde keine Reaktion beobachtet, mit Pinakolboran reagiert die Alkylverbindung **2** bei Raumtemperatur, jedoch konnte nach mehrmaliger Wiederholung der Reaktion keine hydridhaltige Spezies isoliert werden. Schließlich gelang die Synthese und Isolierung einer Carbazolyl-Magnesiumverbindung, die als hydridartig beschrieben werden kann, im Rahmen einer anderen Reaktion. Hierbei wurde das Magnesiumalkyl **2** zur Abstraktion des Alkylrests mit der LEWIS-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> umgesetzt, woraufhin im Anschluss Verbindung **3** isoliert wurde (Schema 3.6).



Schema 3.6: Darstellung von Verbindung **3** durch Umsetzung des Carbazolyl-Magnesiumalkyls **2** mit der LEWIS-Säure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Geeignete Einkristalle des Reaktionsprodukts zur Strukturbestimmung im Festkörper wurden aus Benzol erhalten. Verbindung **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 3.6).

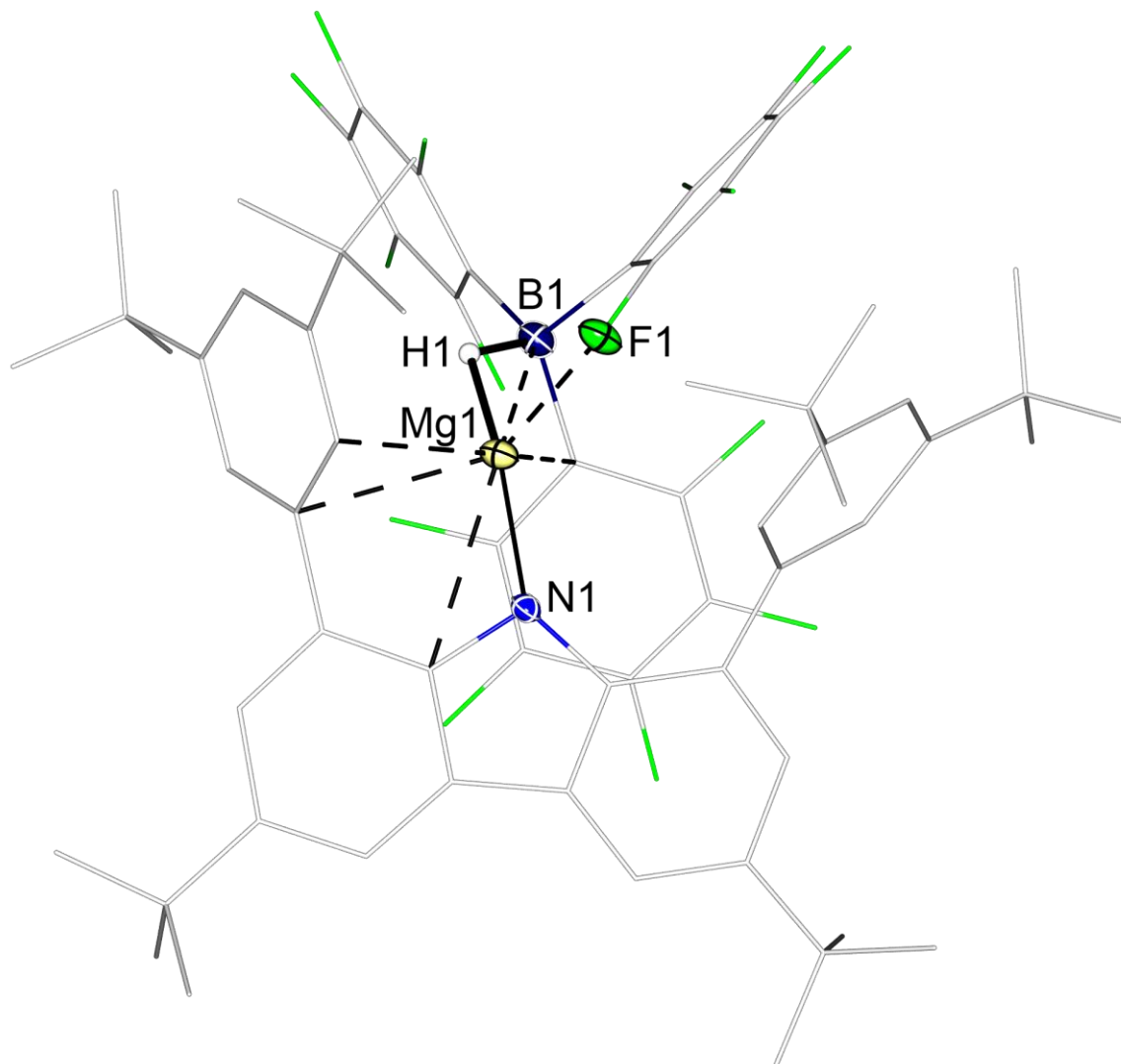


Abbildung 3.6: Molekülstruktur von Verbindung **3** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å sowie Bindungswinkel in °: Mg1-N1 1.9543(17), Mg1-H1 1.7927(209), Mg1 $\cdots$ F1 2.0127(13), Mg1 $\cdots$ B1 2.601(2), N1-Mg1-F1 120.24(6).

Die Molekülverbindung kann als Carbazolyl-Mg-Kation mit dem Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  beschrieben werden. Allerdings bilden Kation und Anion in diesem Fall ein Kontaktionenpaar. Das Magnesiumatom zeigt mit  $21.9^\circ$  aus der zentralen Pyrrolebene heraus.

Als Folge der sterischen Abstoßung durch das gebildete Kontaktionenpaar ist eines der Arene deutlich verdreht. Die Mg1-N1-Bindungslänge ist mit 1.9543(17) Å etwas kürzer als in den bereits gezeigten Molekülverbindungen **1** und **2**. Das Magnesiumatom ist zusätzlich an das Wasserstoffatom des Anions gebunden (Mg1-H1 1.7927(209) Å), wobei die Bindungslänge bei Vergleich mit Magnesiumhydriden des Typs [LMg( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> im unteren Bereich liegt (1.80(5)-1.97(3) Å),<sup>[40,91,94]</sup> jedoch länger ist als bei dem terminalen Hydrid [(<sup>t</sup>Bu-NacNac)Mg(H)(DMAP)].<sup>[91]</sup>

Für das Strukturmotiv von Verbindung **3** gibt es vergleichbare Beispiele von den Erdalkalimetallen Magnesium, Strontium und Barium.<sup>[95]</sup> Die Mg-H-Bindungslänge sowie der kürzeste Mg-F-Abstand (Mg1-F1 2.0127(13) Å) von **3** sind kürzer als in den entsprechenden Magnesiumverbindungen (Mg-H: 1.8631 und 2.01(2) Å, Mg $\cdots$ F: 2.0778(10) und 2.0634(16) Å). Verbindung **3** wurde zusätzlich mittels NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert (Abbildung 3.7).

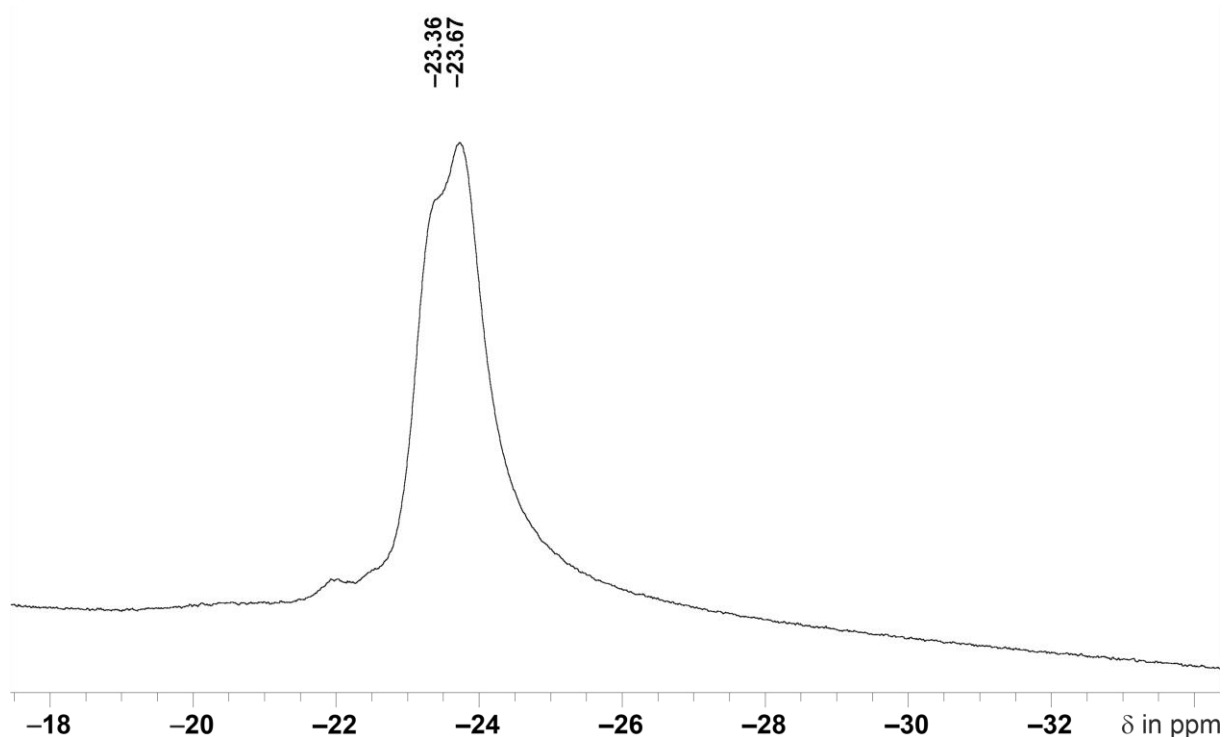
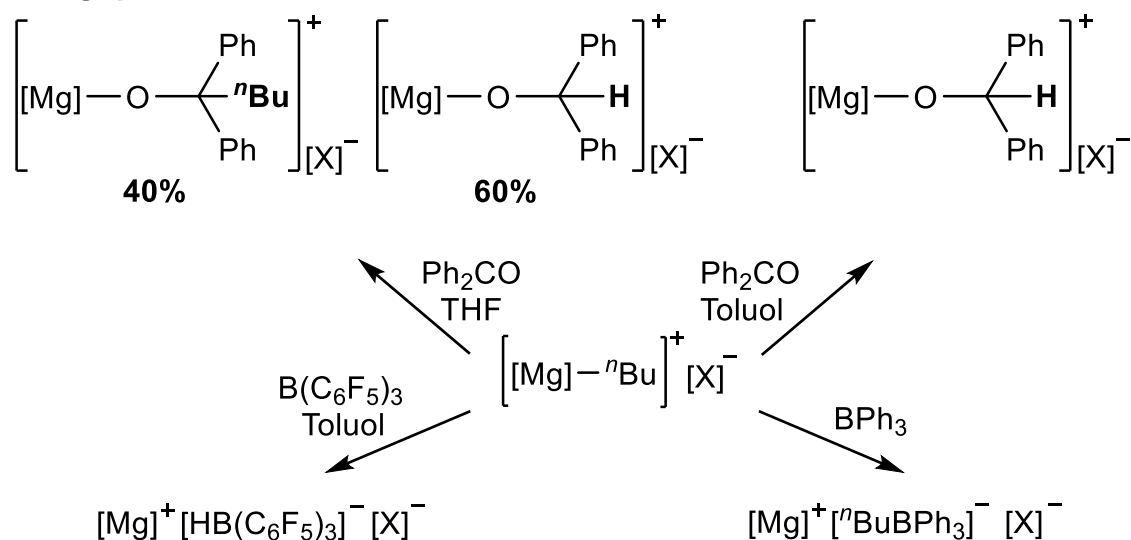


Abbildung 3.7: Ausgewählter Bereich des <sup>11</sup>B-NMR von Verbindung **3** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigt für das Hydridoboratanion [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ein verbreitertes Dublett bei -23.5 ppm. Die Kopplungskonstante der <sup>1</sup>J<sub>BH</sub>-Kopplung beträgt 39 Hz.

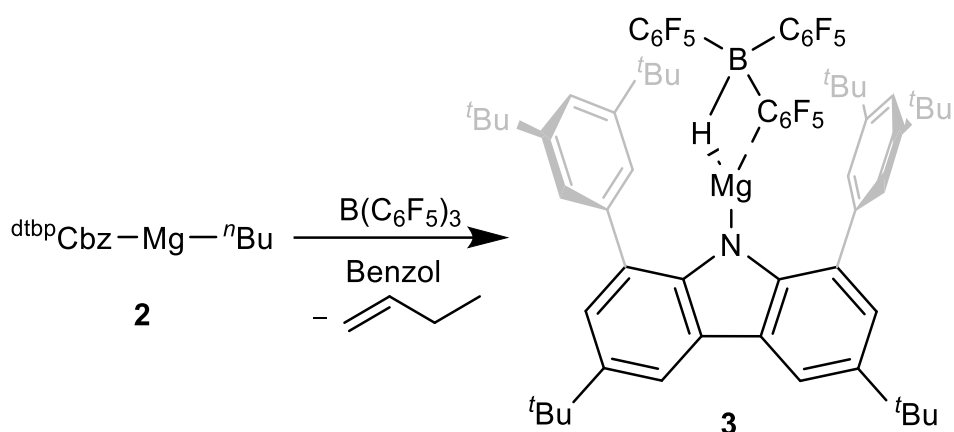
Bei der Umsetzung des Magnesiumalkyls **2** mit dem Boran wurde statt der Abstraktion des Alkyls die Bildung des Tris(pentafluorophenyl)borats  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  beobachtet, was für eine bevorzugte Hydridabstraktion des carbanionischen Butylliganden spricht. Die Darstellung der vergleichbaren Magnesiumverbindungen erfolgte über  $\beta$ -Hydridabstraktion eines Amidoboranliganden unter Abspaltung von (Dimethyl)aminoboran.<sup>[95]</sup> Im Jahr 2018 wurde von *Venugopal* et al. die Konkurrenzreaktion zwischen  $\beta$ -CH-Abstraktion und Alkylierung am Beispiel eines kationischen Magnesiumalkyls untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Selektivität der Reaktion sowohl von der LEWIS-Säure als auch von der Polarität des Lösungsmittels abhängig ist (Schema 3.7).<sup>[96]</sup>

**Venugopal, 2018**



Schema 3.7: Reaktivität des Butylanions in einem kationischen Mg-Komplex,  $[\text{Mg}] = \text{Me}_6\text{-TREN-Mg}$ ,  $\text{X} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ .<sup>[96]</sup>

Gegenüber Benzophenon erfolgt in Tetrahydrofuran bevorzugt die Hydrierung neben einer Alkylierung, in Toluol läuft nur die Hydrierung ab. Mit einer starken Lewis-Säure wie  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bildet sich in Toluol ein Hydridoborat, mit Triphenylboran ist unabhängig vom Lösungsmittel nur die Alkylierung beobachtbar. Somit begünstigen eine starke LEWIS-Säure oder ein wenig polares Lösungsmittel die  $\beta$ -Hydridabstraktion. Die Kombination von Tris(pentafluorophenyl)boran und dem Lösungsmittel Benzol ist konsistent mit der Bildung von Verbindung **3** (Schema 3.8).



Schema 3.8: Reaktion des Magnesiumalkyls **2** mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zu Verbindung **3** unter Eliminierung von 1-Buten.

Bei der Untersuchung des Reaktionsgemisches mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie war zusätzlich die Bildung von 1-Buten als Nebenprodukt der Hydridabstraktion beobachtbar (Abbildung 3.8).

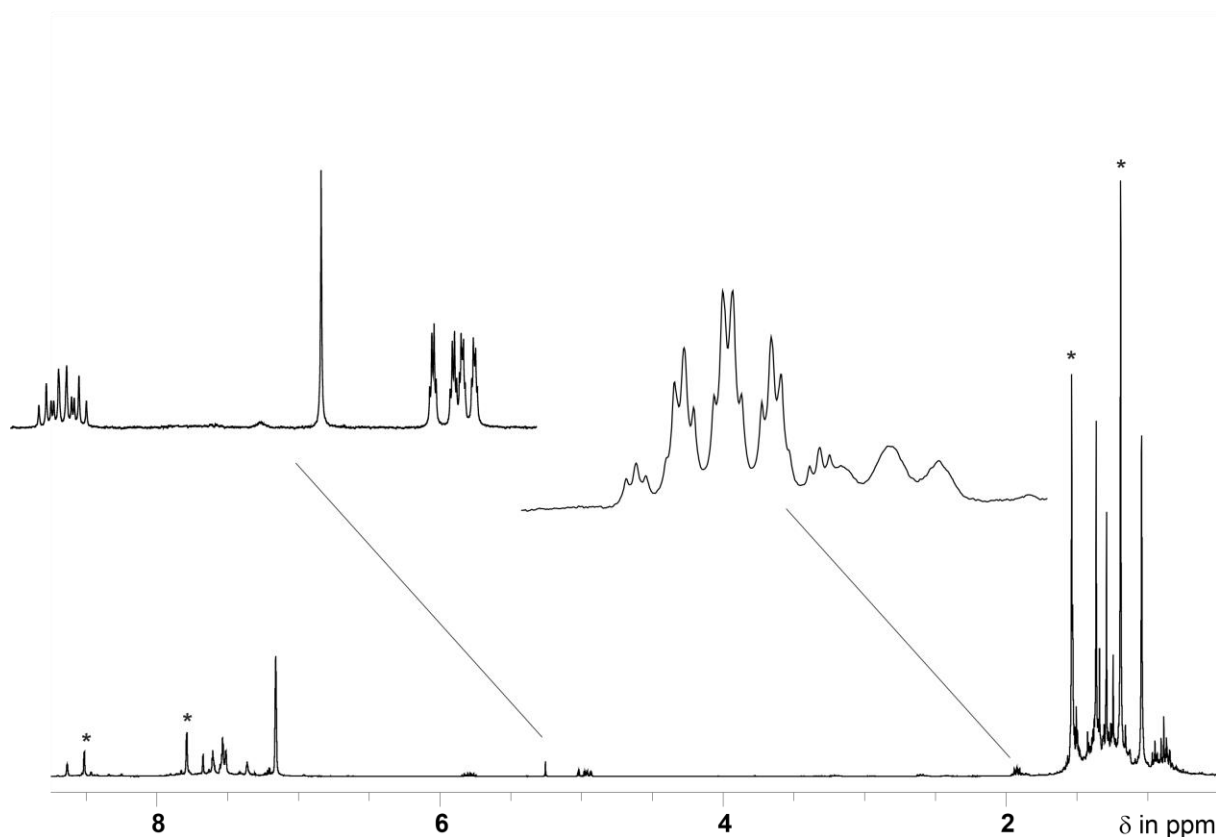
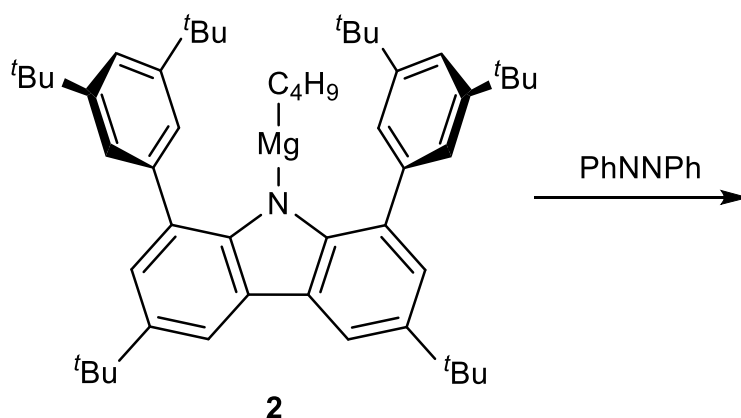


Abbildung 3.8:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung nach Umsetzung des Magnesiumalkyls **2** mit Tris(pentafluorophenyl)boran. Die Bildung von 1-Buten (5.79, 5.00, 4.94 und 1.92 ppm) ist deutlich zu erkennen.<sup>[97]</sup> Ausgewählte Signale von Verbindung **3** (\*) sind ebenfalls gekennzeichnet.

### 3.1.2 Reaktivität des Magnesiumalkyls **2** gegenüber Azobenzol

Reaktivitätsuntersuchungen des Butylanions in Organometallverbindungen des Magnesiums zeigten in der Vergangenheit interessante Reaktionsprodukte, beispielsweise bezüglich der Aktivierung von Element-Element-Bindungen der Gruppen 15 und 16.<sup>[98,99]</sup> Neben dem reduzierenden Charakter des Carbanions ist die Reaktivität als verstecktes Hydrid ebenfalls möglich. Die Reaktion von Verbindung **2** mit der LEWIS-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran (*vide supra*) zeigte, dass das Butylanion unter Eliminierung von 1-Buten als Hydridquelle reagieren kann. Folglich wurde untersucht, ob Verbindung **2** auch in Abwesenheit einer LEWIS-Säure hydridisch reagiert. Dazu wurde exemplarisch eine Reaktion mit Azobenzol (PhNNPh) bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 3.9).



Schema 3.9: Umsetzung des Magnesiumalkyls **2** mit Azobenzol.

Das *in situ* gemessene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte dabei den vollständigen Umsatz von Verbindung **2** an (Abbildung 3.9). Allerdings waren keine typischen Resonanzen einer neuen Carbazolylverbindung erkennbar.

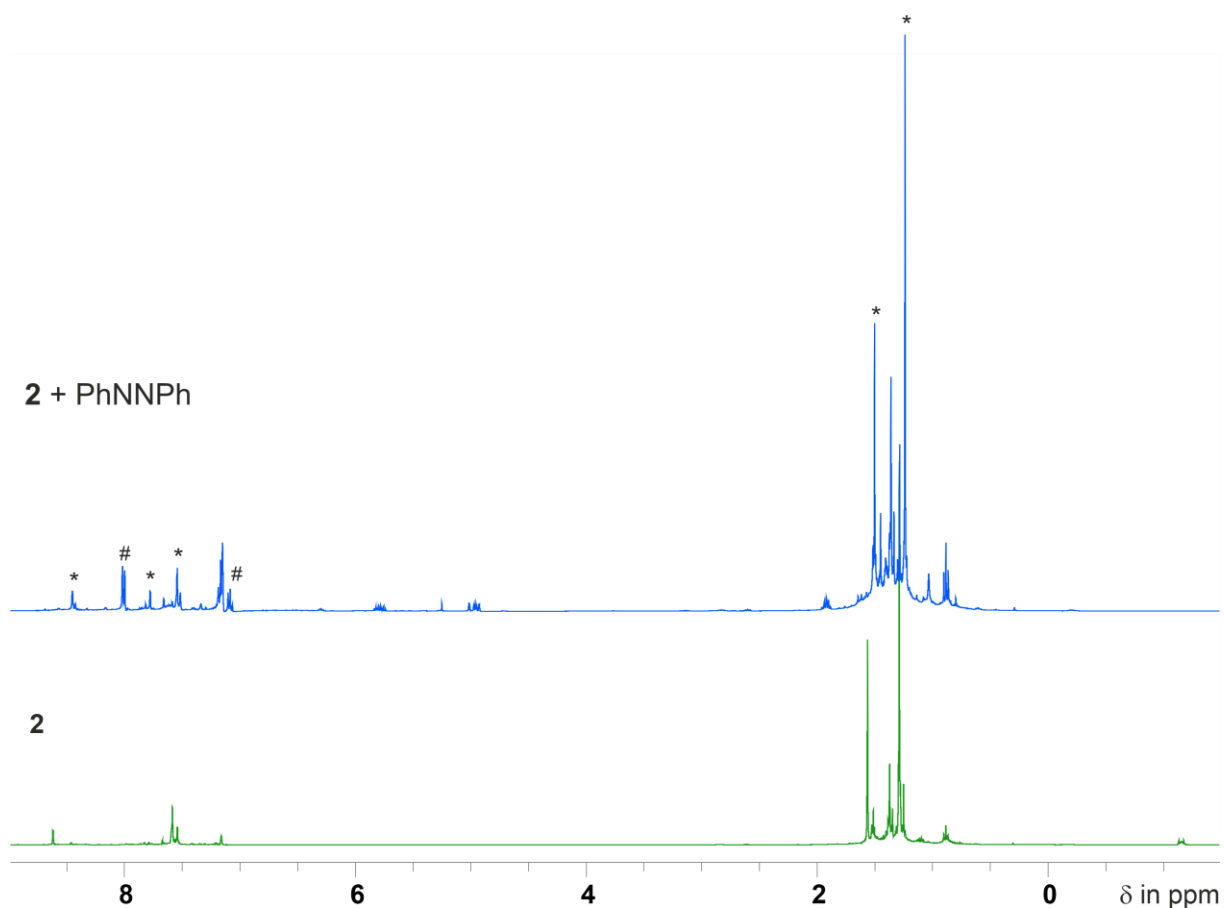


Abbildung 3.9:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Umsetzung des Magnesiumalkyls **2** mit Azobenzol. Nach Ablauf der Reaktion (oben) ist der protonierte Ligand  $\text{dtbpCbzH}$  (\*) sowie überschüssiges Azobenzol (#) detektierbar.

Weiterhin war direkt nach Ansetzen der Reaktion eine intensive Farbänderung der Reaktionsmischung zu beobachten. Der protonierte Ligand  $\text{dtbpCbzH}$  sowie überschüssiges Azobenzol können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Zusätzlich dazu ist, vergleichbar zu Abbildung 3.8, die Bildung von 1-Buten deutlich erkennbar, was für eine hydridische Reaktivität spricht. Zusätzlich wurde von dem vorhandenen Reaktionsgemisch ein ESR-Spektrum gemessen, da die fehlende NMR-Detektion sowie die intensive Farbe auf eine radikalische Spezies hindeuteten (Abbildung 3.10).

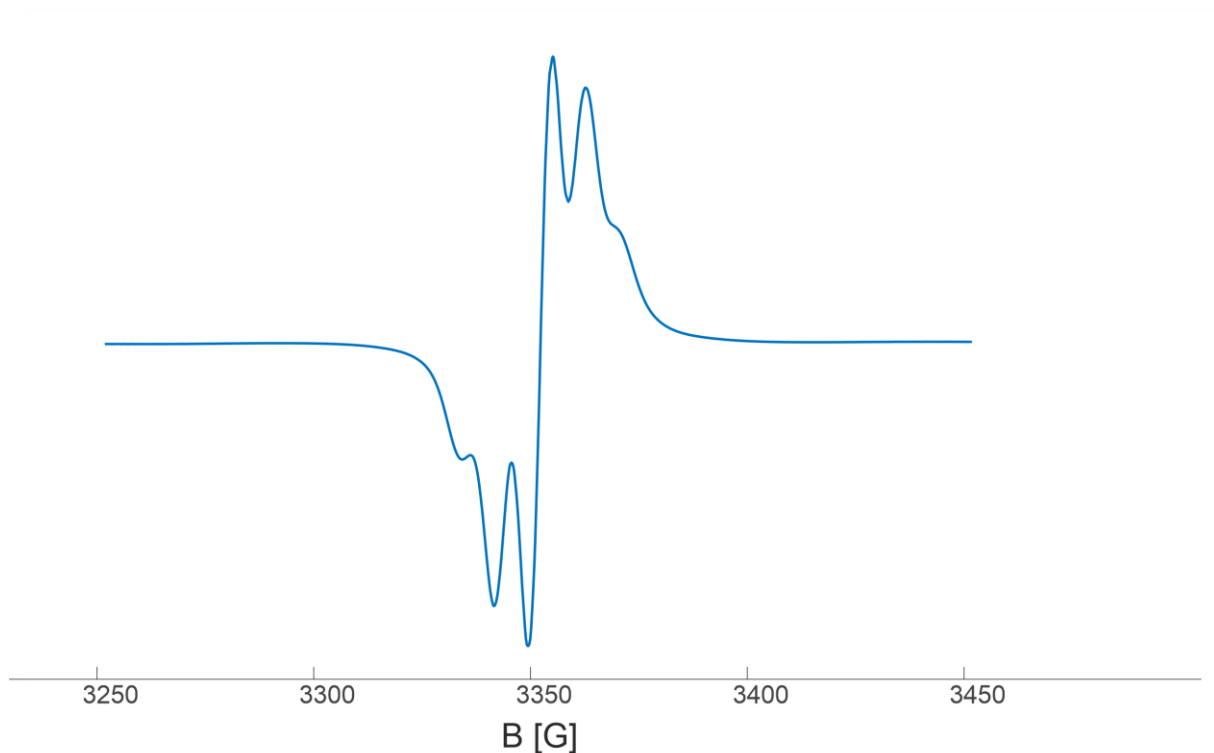


Abbildung 3.10: CW-X-Band-ESR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Verbindung **2** mit Azobenzol in  $C_6D_6$ , Messbedingungen: Raumtemperatur, 9.39 GHz, 10 Scans.

Die paramagnetische Spezies zeigt dabei eine Resonanz, dessen Feinstruktur für die Bildung eines Azobenzenylianions spricht.<sup>[100,101]</sup> Das Spektrum zeigt fünf Linien (Quintett), welche durch die Kopplung eines freien Elektrons mit zwei Stickstoffkernen ( $^{14}N$ ,  $I = 1$ ) entsteht. Das Reaktionsprodukt konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

## 3.2 Charakterisierung und Reaktivität eines Calciumhydridkomplexes

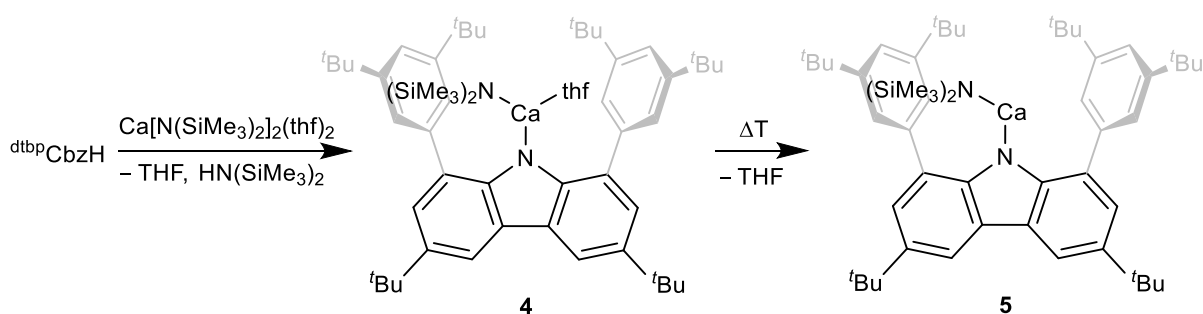
Die im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in Zusammenarbeit mit Dr. Alexander Hinz und Dr. Xiaofei Sun in einer Peer-Review Fachzeitschrift publiziert unter:

A.Hinz, L. Winkler, X. Sun, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 11291-11294.<sup>[84]</sup>

Quantenchemische Rechnungen wurden von Dr. Alexander Hinz durchgeführt. Sofern nicht anderweitig angegeben, wurden die Berechnungen mit Gaussian16 (PBE1PBE Hybridfunktional, def2SVP Basissatz, GD3 Dispersionskorrektur) durchgeführt.<sup>[102]</sup> Inhalte dieses Kapitels enthalten unter anderem Vorarbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe und wurden im Rahmen der Dissertation abgeschlossen. Ergebnisse wurden zur Überprüfung reproduziert und vorhandene Verbindungen vollständig charakterisiert.

### 3.2.1 Synthese und Charakterisierung eines molekularen Calciumhydrids

Die Synthese des Carbazolyl-Calciumhydrids wurde über eine Amid-Vorstufe verfolgt. Durch Umsetzung des protonierten Liganden <sup>dtbp</sup>CbzH mit  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$  in Toluol bei Raumtemperatur wurde das entsprechende Carbazolyl-Calciumamid **4** als Tetrahydrofuran-Addukt erhalten. Das zusätzliche Lösungsmittelmolekül konnte durch Trocknen von **4** im Vakuum entfernt werden, wodurch das lösungsmittelfreie Amid **5** dargestellt wurde (Schema 3.10).



Schema 3.10: Darstellung der Calciumamide **4** und **5**, ausgehend von dem protonierten Liganden <sup>dtbp</sup>CbzH.

Geeignete Einkristalle der Calciumamide **4** und **5** konnten aus gesättigten *n*-Hexan-Lösungen erhalten werden. Abbildung 3.11 zeigt beide Molekülstrukturen im Festkörper.

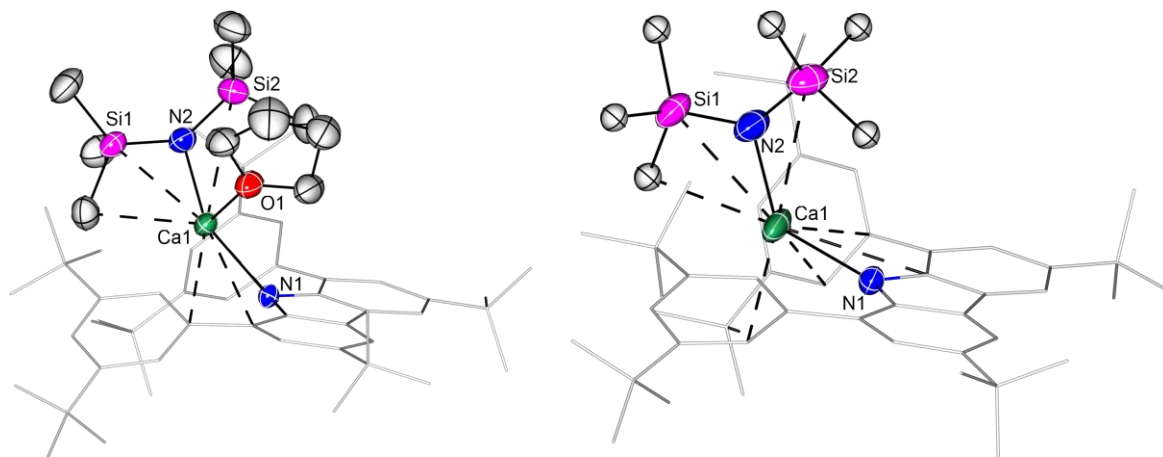


Abbildung 3.11: Molekülstrukturen der Amide **4** und **5** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

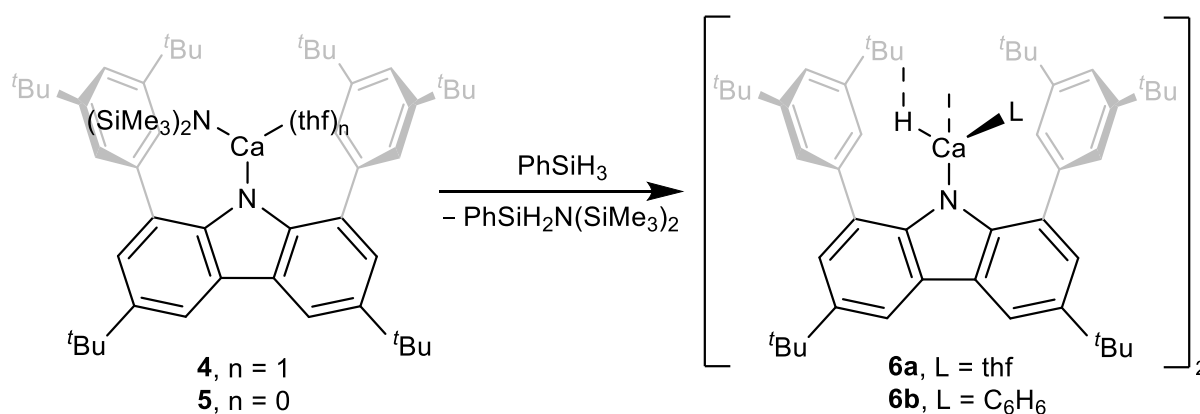
Die Verbindungen **4** und **5** liegen im Festkörper als Monomere vor. In beiden Amidien sind die Ca1-N2-Bindungslängen kürzer als die Ca1-N1-Bindungslängen. Die wichtigsten Strukturparameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Strukturparameter der Calciumamide **4** und **5**: Bindungslängen und Atomabstände in Å sowie Bindungswinkel in °.

|                   | dtbpCbzCaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (thf), <b>4</b> | dtbpCbzCaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , <b>5</b> |
|-------------------|---|--|
| Ca1-N1            | 2.3243(11)  | 2.2820(12)   |
| Ca1-N2            | 2.2579(14)  | 2.2502(15)   |
| Ca···C-Kontakt(e) | Ca1···C49 2.8880(19)  | Ca1···C49 2.904(2)                                     |
|                   | Ca1···C12 2.9072(13)  | Ca1···C35 2.9985(17)                                   |
|                   | Ca1···C35 2.9286(13)  | Ca1···C40 3.1026(17)                                   |
|                   | Ca1···C11 3.1278(14)  | Ca1···C14 3.1592(19)                                   |
| N2-Ca1-N1         | 131.31(5)   | 122.80(5)  |

Durch Entfernen des Lösungsmittelmoleküls resultieren folgende strukturelle Veränderungen bezüglich der Koordination des Calciums: Das Calciumatom zeigt deutlich weniger aus der Carbazolebene heraus (**4**: 43.6°, **5**: 15.6°) und die Ca1-N1-Bindungslänge ist verkürzt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Amidverbindungen **4** und **5** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigen einen Signalsatz. In Folge der Entfernung des Tetrahydrofurans wird die Resonanz der Silylamidprotonen ins Hochfeld verschoben (**4**: -0.18 ppm, **5**: -0.26 ppm).

Für die Darstellung eines molekularen Calciumhydrids wurden die Amide **4** oder **5** mit Phenylsilan umgesetzt. Abhängig von der Wahl des Amids konnten die Hydridverbindungen  $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{CaH}\cdot\text{thf}]_2$  (**6a**) und  $[(^{\text{dtbp}}\text{Cbz})\text{CaH}\cdot\text{C}_6\text{H}_6]_2$  (**6b**) isoliert werden (Schema 3.11).



Schema 3.11: Darstellung der Hydride **6a** und **6b** durch Metathese eines Amids mit Phenylsilan in Benzol.

Beide Verbindungen liegen im Festkörper als Hydrid-verbrückte Dimere vor (Abbildung 3.12, für **6a** siehe Anhang Abbildung A.2). Die Bindungslänge der Ca-H-Bindung beträgt 2.15(3) Å in **6a** und 2.26(2) Å in **6b**. Damit liegt sie im oberen Bereich neutraler dimerer Calciumhydride (2.04(2)-2.21(3) Å).<sup>[41,45]</sup> Weiterhin werden die Calciumatome von einem weiteren Lösungsmittelmolekül koordiniert. In beiden Solvaten **6a** und **6b** zeigt das Calciumatom Kontakte zu den Kohlenstoffatomen des Carbazols sowie zu einem der beiden flankierenden Arene mit interatomaren Abständen von 2.9137(13)-3.2290(19) Å.

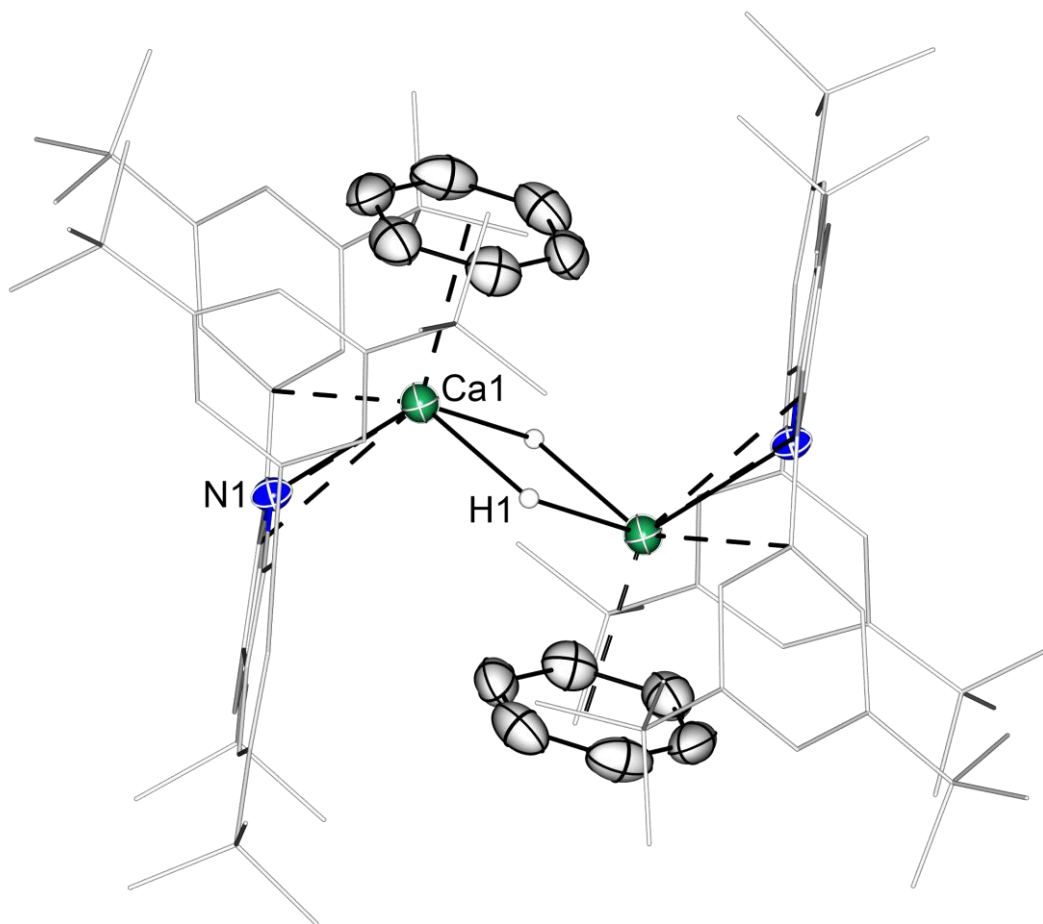


Abbildung 3.12: Molekülstruktur von Verbindung **6b** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å: Ca1-N1 2.3564(12), Ca1-H1 2.26(2), Ca1 $\cdots$ C12 2.9137(13), Ca1 $\cdots$ C35 2.9899(13).

Beide Hydride **6a** und **6b** zeigen in aliphatischen sowie aromatischen Lösungsmitteln keine gute Löslichkeit. Die NMR-Charakterisierung von **6b** wurde in einer gesättigten C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung durchgeführt. Dabei zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einen Signalsatz und die Resonanz des Hydrids wurde bei 2.07 ppm identifiziert (Abbildung 3.13). Die chemische Verschiebung des Hydrids liegt mit 2.07 ppm gegenüber vergleichbaren Calciumhydriden deutlich im Hochfeld ( $\delta(^1\text{H}) = 4.27\text{-}5.22\text{ ppm}$ )<sup>[41,44,50]</sup> und zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus den quantenchemischen Rechnungen stammenden Wert von 1.49 ppm. Die starke Abschirmung der Hydridresonanz ist vermutlich durch die  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem koordinierten Benzolmolekül begründet. Der Einfluss der flankierenden Arene des Carbazoylliganden ist deutlich geringer.

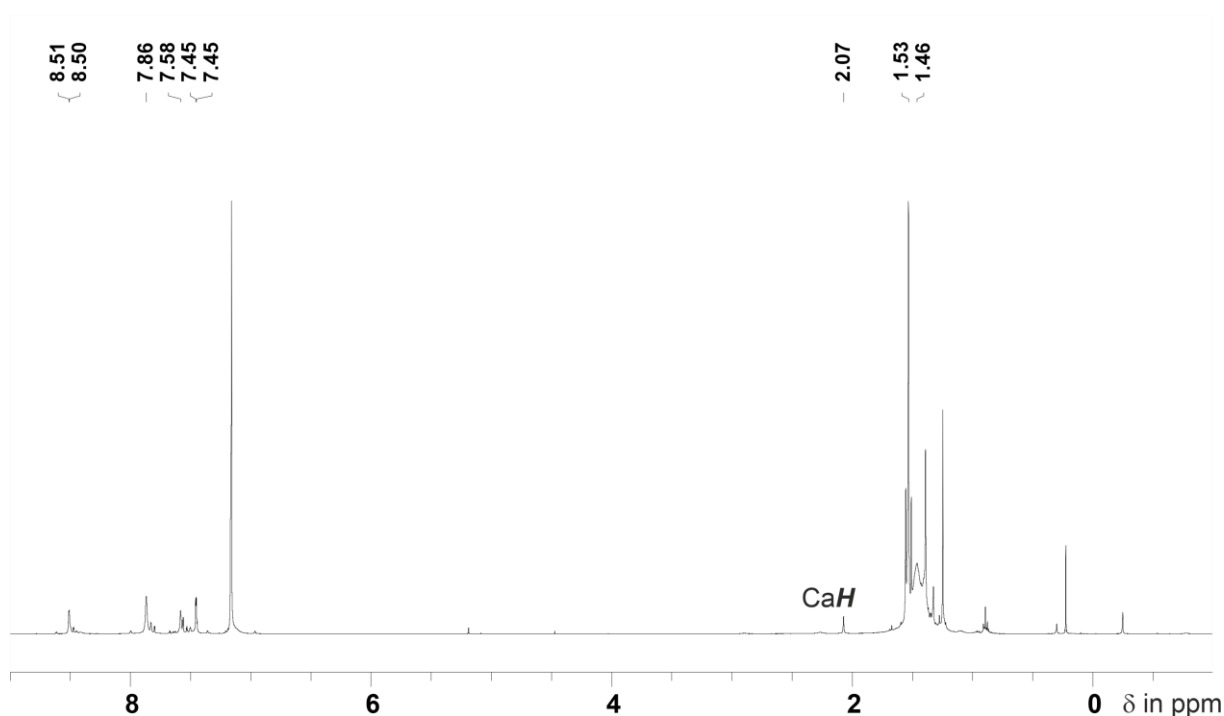


Abbildung 3.13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Hydrids **6b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die Resonanz des Hydrids hat eine chemische Verschiebung von 2.07 ppm.

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung des Calciumhydrids  $[(\text{dtbpCbz})\text{CaH}\cdot\text{C}_6\text{H}_6]_2$  (**6b**) wurde die Verbindung zusätzlich mittels Schwingungsspektroskopie charakterisiert. Die Schwingungsmoden der  $\text{Ca}_2\text{H}_2$ -Einheit wurden dafür zunächst auf Grundlage von quantenchemischen Rechnungen ermittelt (Abbildung 3.14).

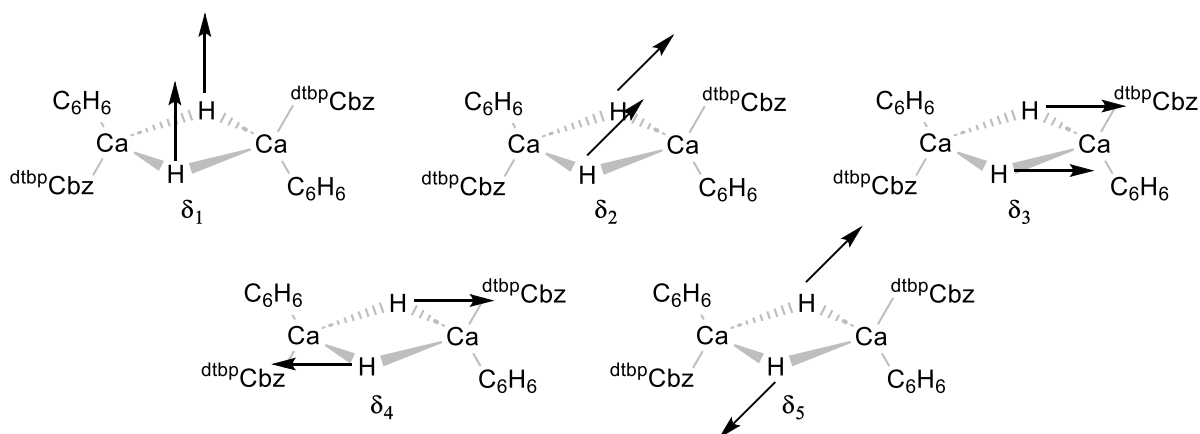


Abbildung 3.14: Schwingungsmoden des DFT-Modells der  $\text{Ca}_2\text{H}_2$ -Einheit von Hydrid **6b**.

Für die eindeutige Zuordnung der Banden im IR-Spektrum von **6b** wurde die deuterierte Verbindung **6-D** ebenfalls dargestellt und durch IR-Spektroskopie untersucht.

Die Schwingungsmoden des Calciumhydrids **6b** wurden bei Energien von  $556\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_1$ ),  $785\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_2$ ) und  $1069\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_3$ ) beobachtet (Abbildung 3.15). Die verbleibenden Schwingungsmoden ( $\delta_4$  &  $\delta_5$ ) konnten experimentell nicht beobachtet werden. Für das Deuterid **6-D** wurden die Schwingungsmoden bei niedrigeren Energien von  $405\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_1$ ),  $571\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_2$ ) und  $774\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_3$ ) beobachtet.

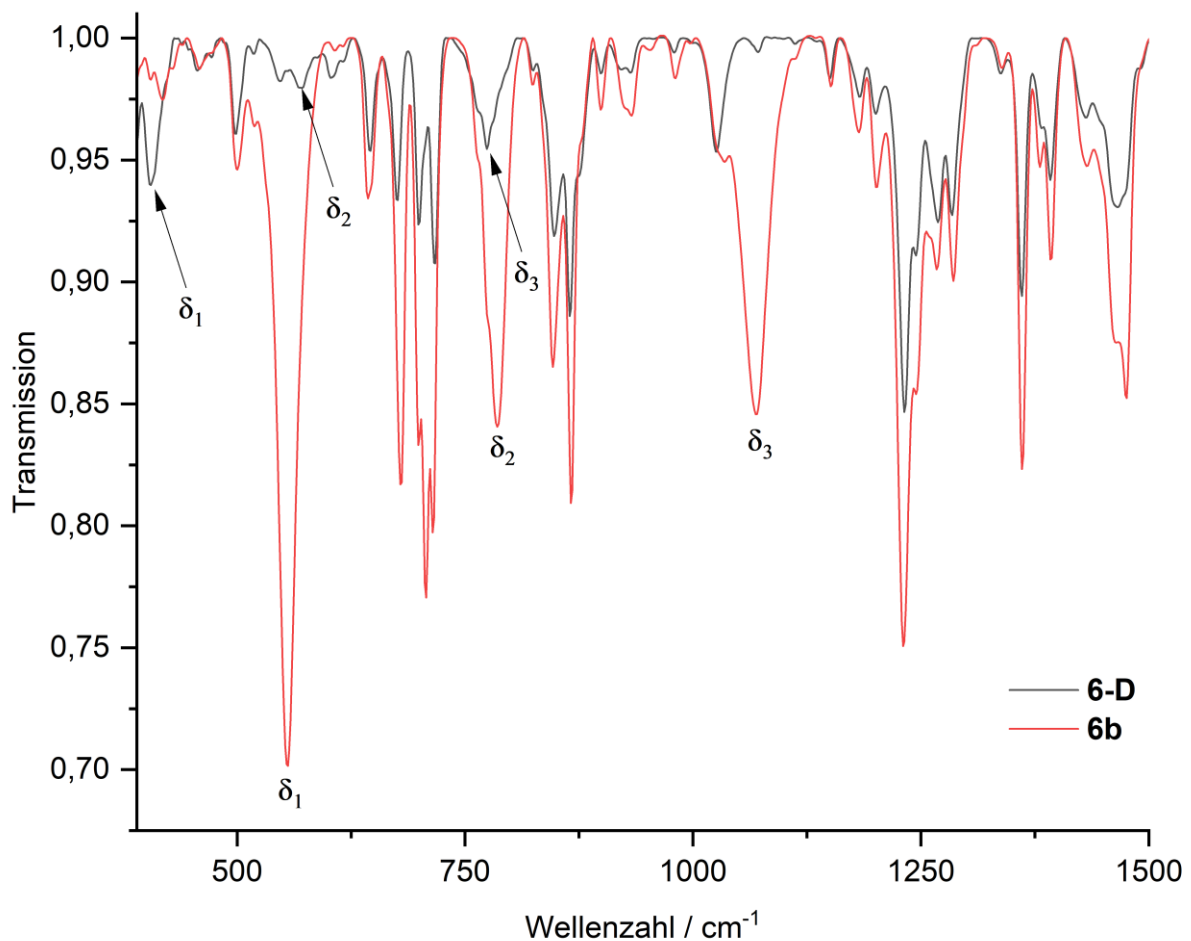
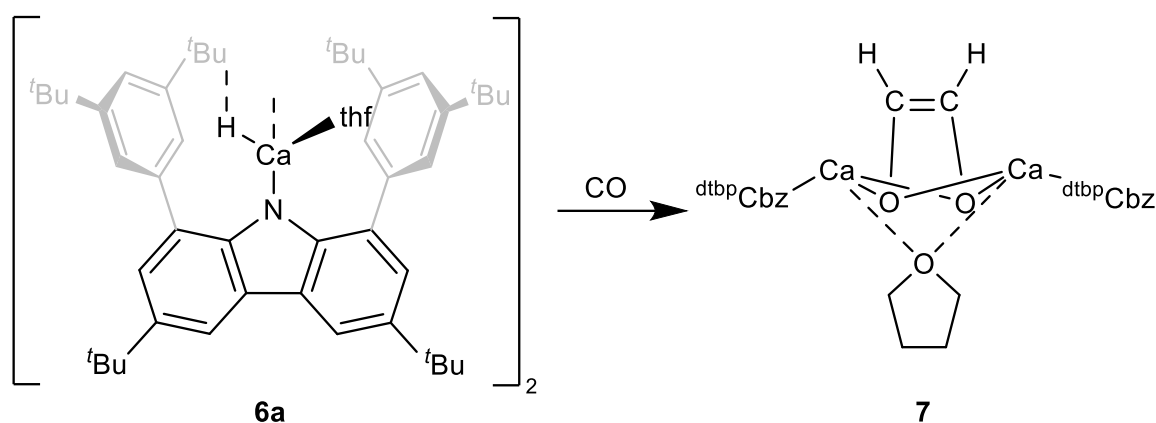


Abbildung 3.15: IR-Spektren des Hydrids **6b** sowie des Deuterids **6-D**. Gezeigt ist der relevante Wellenzahlbereich von  $390\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2 Reaktivität von $[(\text{dtbpCbz})\text{CaH}\cdot\text{thf}]_2$ (**6a**) gegenüber Kohlenstoffmonoxid

Die Reaktivität von Calciumhydriden ist in der Literatur gut untersucht.<sup>[33,37]</sup> Um die Reaktivität des Calciumhydrids **6** anhand einer Reaktion vergleichen zu können, wurde die Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid gewählt. Bei der Reaktion des Hydrids **6a** mit CO in Benzol wurde innerhalb weniger Minuten eine Farbänderung von gelb zu orange beobachtet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigte den Reaktionsumsatz des Hydrids durch Verschwinden der Resonanz bei 2.07 ppm und zeigte ein Hauptprodukt. Das Produkt der Reaktion war der dimerе Carbazolyl-Calcium-*cis*-ethendiolatkomplex **7** (Schema 3.12).



Schema 3.12: Darstellung von Verbindung **7** durch Umsetzung des Hydrids **6a** mit Kohlenstoffmonoxid.

Einkristalle von Verbindung **7** wurden durch Einengen der Reaktionslösung in Toluol erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Abbildung 3.16).

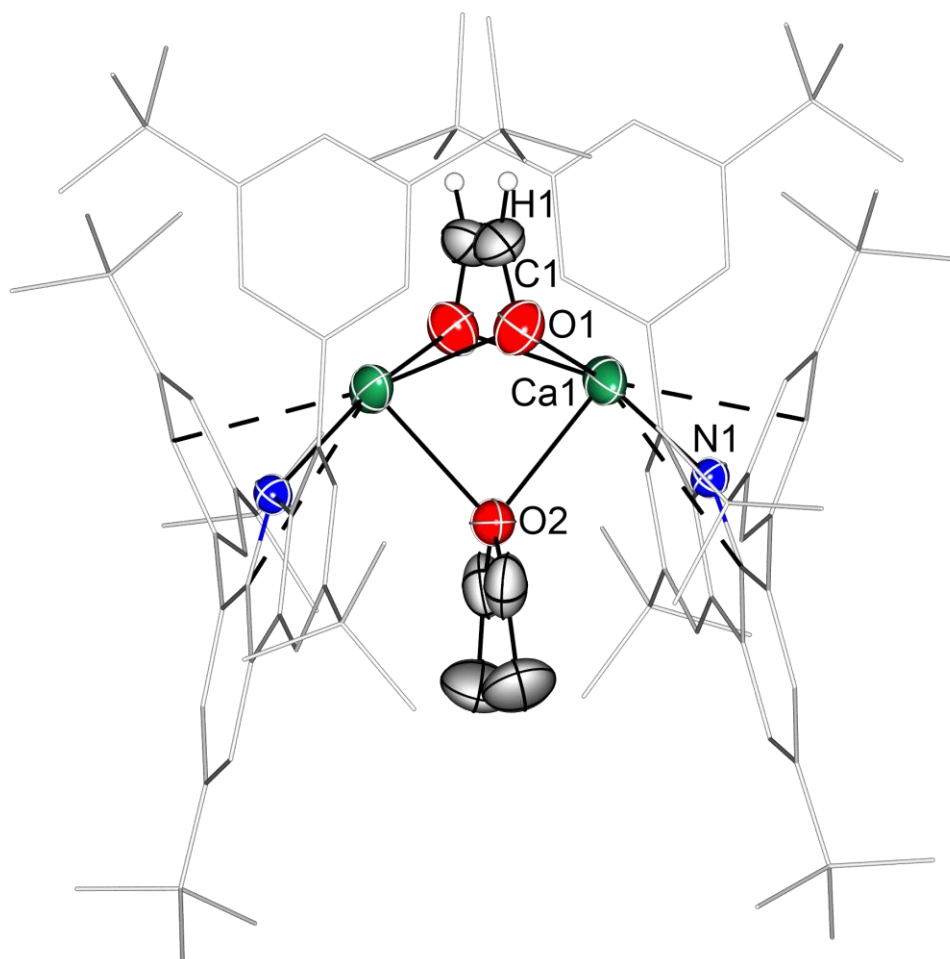


Abbildung 3.16: Molekülstruktur von Verbindung **7** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome, welche nicht an funktionellen Gruppen gebunden sind, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å: Ca1-O1 2.2935(14), Ca1-N1 2.3434(12), Ca1 $\cdots$ C41 3.1329(16), Ca1 $\cdots$ C13 3.2393(14).

Beide Calciumatome sind kristallographisch identisch und besitzen somit die gleiche Koordinationssphäre. Das Calciumatom zeigt mit  $34.6^\circ$  aus der Ebene, welche durch das Carbazol-Grundgerüst aufgespannt wird, heraus und besitzt einen Aren-Kontakt (Ca1 $\cdots$ C41 3.1329(16) Å). Weiterhin koordiniert ein Tetrahydrofuran-Molekül die beiden Calciumatome. Der verbrückende *cis*-Etheniolatligand bindet symmetrisch an beide Metallzentren. Die beiden Carbazolyliganden sind mit einem Torsionswinkel von  $58.2^\circ$  gegeneinander verdreht. Mittels  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektroskopie konnten die Resonanzen der Ethendiolat-Einheit bei 2.39 und 69.46 ppm identifiziert werden.

### 3.3 Charakterisierung und Reaktivität eines Strontiumhydridkomplexes

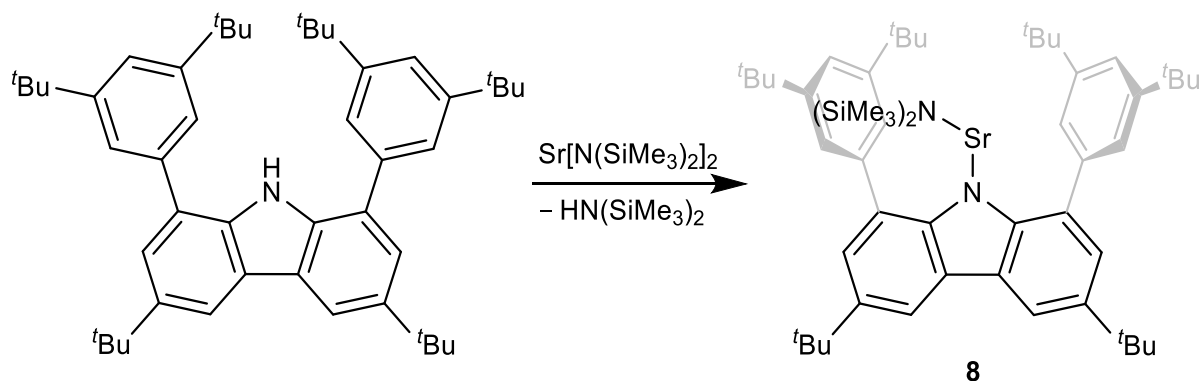
Der Großteil der im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurde bereits in Zusammenarbeit mit Dr. Alexander Hinz in einer Peer-Review Fachzeitschrift publiziert unter:

L. Winkler, A. Hinz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202418558.<sup>[85]</sup>

Quantenchemische Rechnungen wurden von Dr. Alexander Hinz durchgeführt. Sofern nicht anderweitig angegeben, wurden die Berechnungen mit Gaussian16 (PBE1PBE Hybridfunktional, def2SVP Basissatz, GD3BJ Dispersionskorrektur) durchgeführt.<sup>[102]</sup> Inhalte dieses Kapitels enthalten unter anderem Vorarbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe und wurden im Rahmen der Dissertation abgeschlossen. Ergebnisse wurden zur Überprüfung reproduziert und vorhandene Verbindungen vollständig charakterisiert.

#### 3.3.1 Synthese und Charakterisierung eines molekularen Strontiumhydrids

Die Synthese eines Carbazolyl-Strontiumhydrids erfolgte analog zu Calcium (siehe Kapitel 3.2) über eine Amid-Vorstufe. Das entsprechende Carbazolyl-Strontiumamid **8** wurde durch eine Transaminierung zwischen dem protonierten Liganden <sup>dtbp</sup>CbzH und dem Bis(trimethylsilyl)amid Sr[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> durch Reaktion in Toluol bei Raumtemperatur erhalten (Schema 3.13).



Schema 3.13: Darstellung des Carbazolyl-Strontiumamids **8** durch Transaminierung von Sr[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit dem protonierten Liganden <sup>dtbp</sup>CbzH.

Einkristalle von Verbindung **8** konnten sowohl aus *n*-Hexan als auch aus Benzol isoliert werden (Abbildung 3.17). Abhängig vom verwendeten Lösungsmittel zeigt die Molekülstruktur ein monomeres (Benzol, **8a**) oder ein dimeres (*n*-Hexan, **8b**) Carbazolylstrontiumamid. Die Abhängigkeit der Molekülstruktur im Festkörper vom gewählten Lösungsmittel wurde ebenfalls für die analoge Bariumverbindung beobachtet.<sup>[86]</sup> In der monomeren Festkörperstruktur **8a** befindet sich das Strontiumatom nahe der Carbazolebene ( $12.8^\circ$ ) und zeigt Kontakte zu beiden flankierenden Arenen ( $3.066(2)$ - $3.306(2)$  Å). Die Sr1-N2-Bindung ist mit  $2.402(2)$  Å kürzer als die Sr1-N1-Bindung ( $2.4724(17)$  Å). Im Dimer **8b** sind die Sr-N<sub>Amid</sub>-Bindungen verlängert (Sr1-N1  $2.5564(19)$  Å, Sr1-N2  $2.560(7)$  Å) und das Strontiumatom zeigt mit  $57.4^\circ$  deutlich aus der Carbazolebene heraus. Der Torsionswinkel der beiden Carbazolyl-Liganden beträgt  $180^\circ$ .

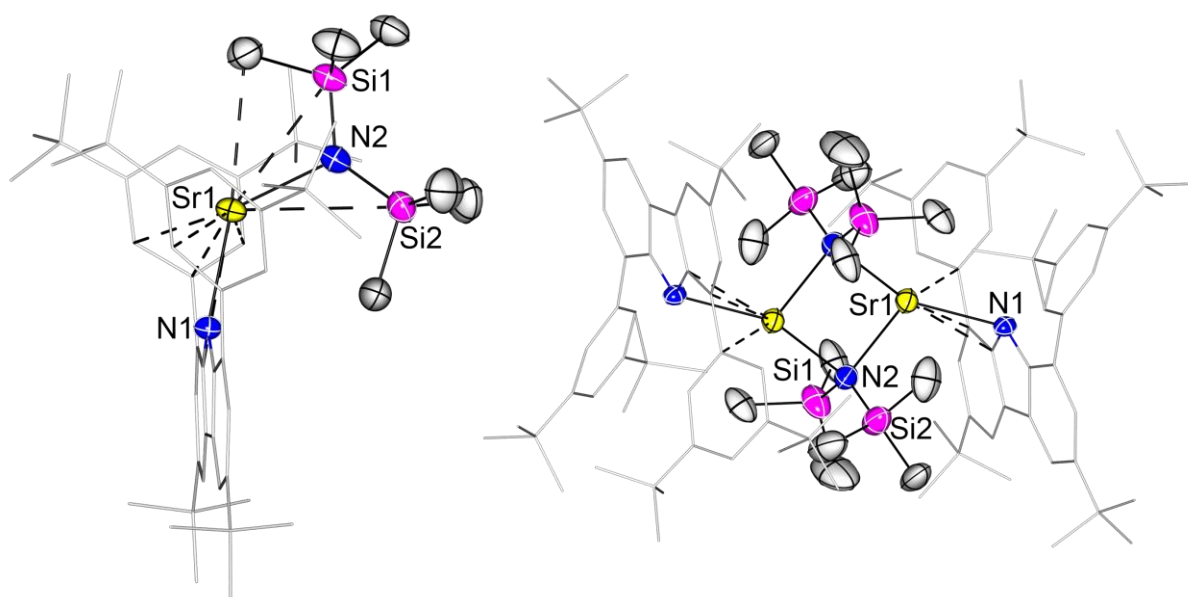


Abbildung 3.17: Molekülstrukturen (**8a** (links) und **8b** (rechts)) von Verbindung **8** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Zur Darstellung eines molekularen Strontiumhydrids wurde Verbindung **8** in Benzol oder Toluol gelöst und mit einem Überschuss Phenylsilan ( $>1.80$  Äq., siehe 5.4) versetzt. Über Nacht wurden geeignete Einkristalle aus der Reaktionslösung zur Strukturbestimmung der Hydridkomplexe  $[(\text{dtbpCbz})\text{SrH}\cdot\text{C}_6\text{H}_6]_2$  (**9a**) und  $[(\text{dtbpCbz})\text{SrH}\cdot\text{C}_7\text{H}_8]_2$  (**9b**) als Solvate des entsprechenden Lösungsmittels erhalten (Abbildung 3.18).

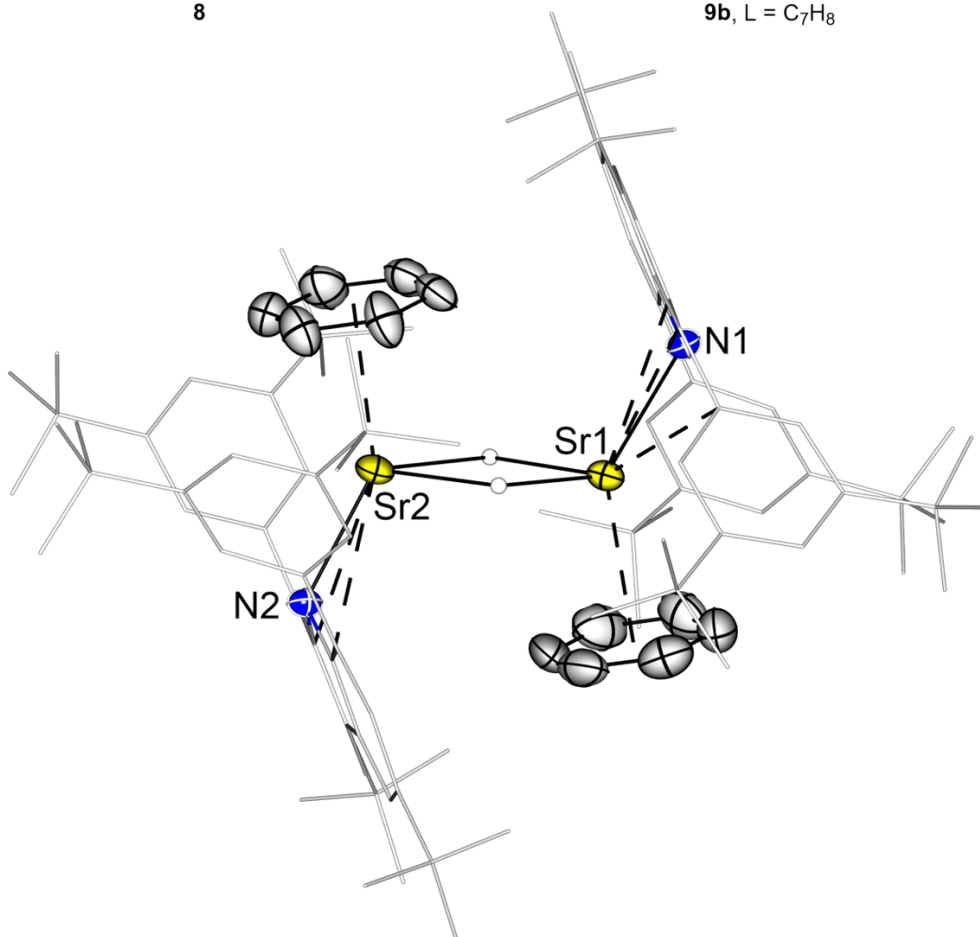
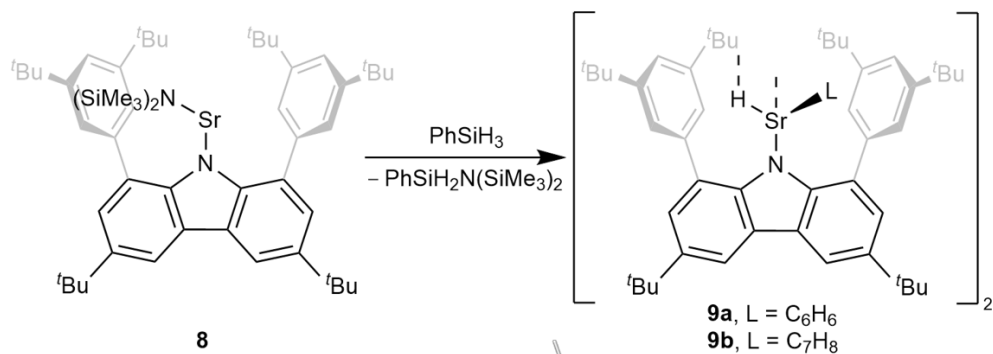


Abbildung 3.18: Oben: Schematische Darstellung der Hydride **9a** und **9b** durch Metathese des Amids **8** mit Phenylsilan. Unten: Molekülstruktur von Verbindung **9a** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å: Sr1-N1 2.513(2), Sr2-N2 2.4431(19), Sr1-H1 2.3609(244), Sr2-H2 2.2716(224).

Beide Solvate liegen im Festkörper als Hydrid-verbrückte Dimere vor. Die durchschnittliche Bindungslänge der Sr-H-Bindung beträgt in **9a** 2.32 Å und in **9b** 2.35 Å. Damit liegt sie in dem Bereich von literaturbekannten neutralen dimeren Strontiumhydridkomplexen (2.26(5)-2.43(3) Å).<sup>[42,44,51]</sup> Beide

Strontiumatome werden zusätzlich von dem entsprechenden Aromaten koordiniert. Die Sr-N-Bindungslängen (2.513(2) Å und 2.4431(19) Å für **9a**) sind etwas kürzer als in bereits beschriebenen Strontiumhydridkomplexen, deren Stabilisierung unter Verwendung von monoanionischen N-Donor-Liganden wie Amidinaten oder  $\beta$ -Diketiminaten erfolgt.<sup>[42,51]</sup> Das Strontiumatom zeigt in beiden Solvaten Kontakte zu den Kohlenstoffatomen des Carbazols sowie zu den *ipso*-Kohlenstoffen eines flankierenden Arens.

Die Löslichkeit der Verbindungen **9a** und **9b** ist schlecht in aliphatischen sowie aromatischen Lösungsmitteln. Dennoch konnte die NMR-Charakterisierung in einer gesättigten C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung durchgeführt werden (Abbildung 3.19). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde die Resonanz des Hydrids bei 3.42 ppm identifiziert.

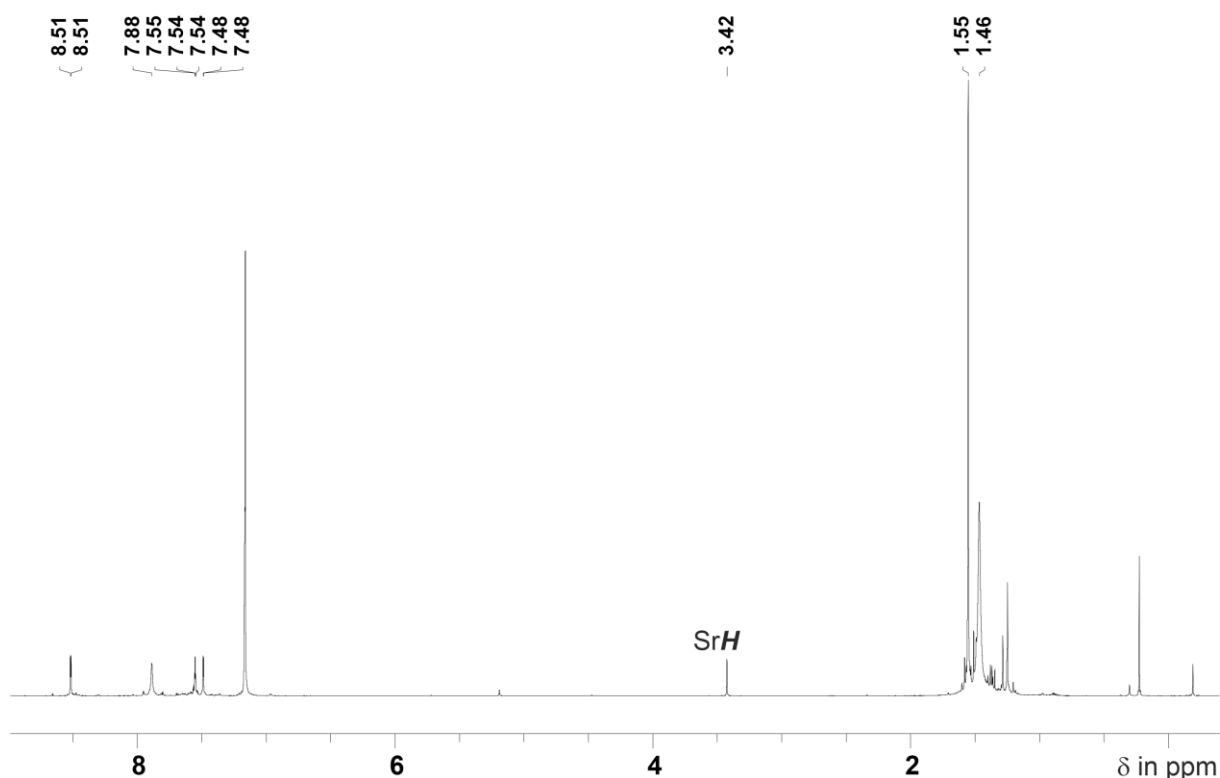


Abbildung 3.19: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Hydrids **9a** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Die Resonanz des Hydrids hat eine chemische Verschiebung von 3.42 ppm.

Eine Messung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums in THF-*d*<sub>8</sub> lieferte ebenfalls einen Signalsatz, jedoch konnte keine Hydridresonanz gefunden werden. Die Resonanz des Hydrids von 3.42 ppm in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> liegt im Vergleich zu literaturbekannten neutralen dimeren Strontiumhydriden deutlich im Hochfeld ( $\delta = 4.91$ - $6.64$  ppm).<sup>[42,44,51]</sup> Ursache für die Abschirmung der Hydridresonanz sind vermutlich Wechselwirkungen mit benachbarten  $\pi$ -Systemen.

Um den Ursprung der ungewöhnlichen Hochfeldverschiebung zu ermitteln, wurden für das Modell der quantenchemischen Rechnung verschiedene Teile des Moleküls entfernt. Das Ergebnis ist, dass der Einfluss der flankierenden Arene deutlich kleiner ist als der eines koordinierenden Benzolmoleküls ( $\Delta\delta$  0.73 vs. 1.89 ppm).

Im Festkörper ist das Hydrid **9** bei Raumtemperatur stabil, in einer  $C_6D_6$ -Lösung wurde jedoch innerhalb weniger Tage eine Zersetzung beobachtet, die durch eine Temperaturerhöhung begünstigt wird. Dabei bildet sich ähnlich zu einem SCHLENK-Gleichgewicht der homoleptische Bis(carbazolyl)-Strontiumkomplex **10** (Abbildung 3.20). Die homoleptische Strontiumverbindung **10** konnte zusätzlich durch Strukturbestimmung identifiziert werden (siehe Anhang Abbildung A.3).

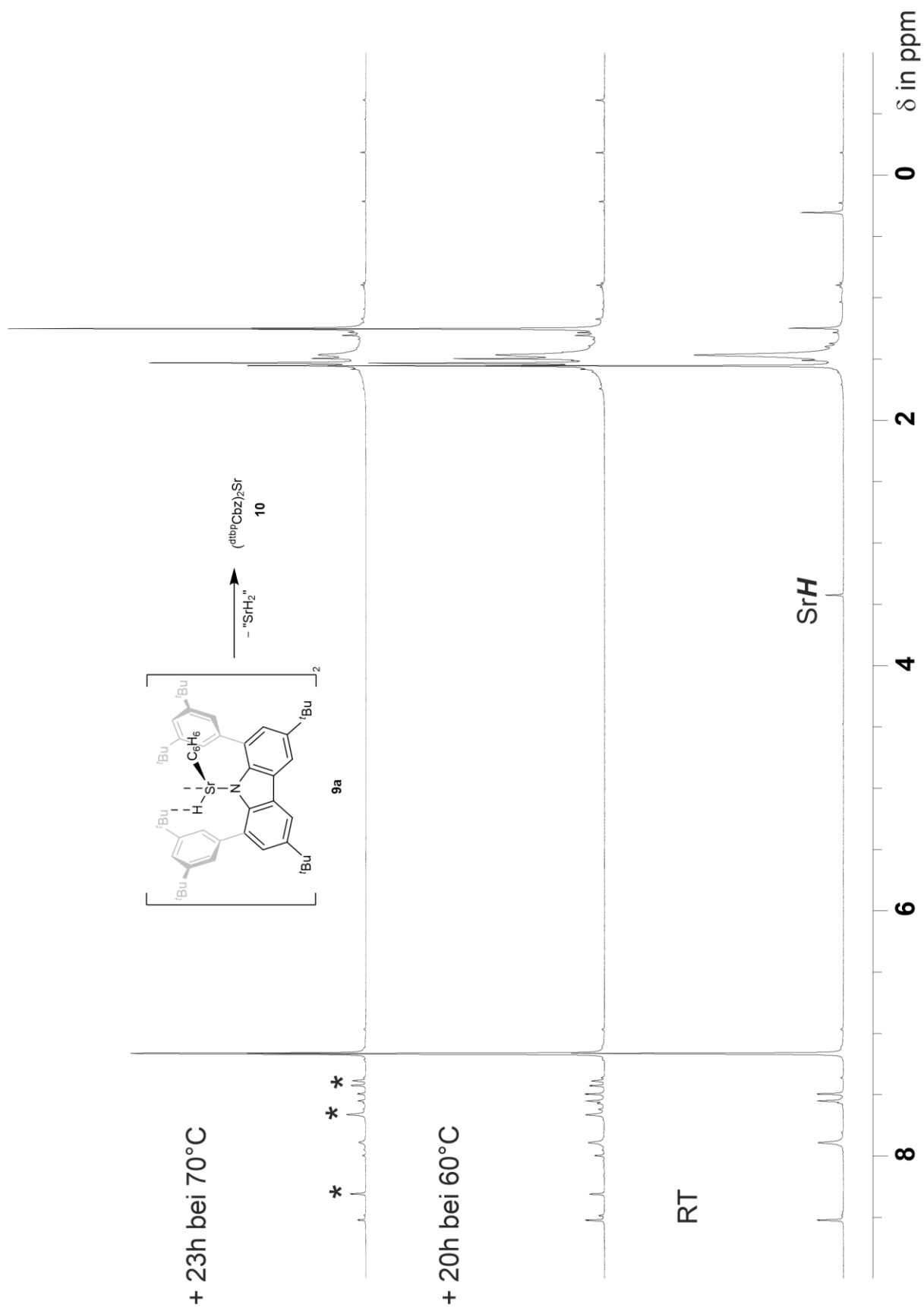


Abbildung 3.20: Beobachtete Zersetzung des Hydrids **9a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die Resonanzen der homoleptischen Verbindung **10** sind im oberen Spektrum gekennzeichnet (\*).

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurde das Hydrid **9a** mittels Schwingungsspektroskopie charakterisiert. Dafür wurden zunächst auf Grundlage von quantenchemischen Rechnungen die Schwingungsmoden der  $\text{Sr}_2\text{H}_2$ -Einheit ermittelt (Abbildung 3.21). Daraufhin wurde zum Vergleich und zur eindeutigen Zuordnung der Schwingungsmoden der Deuterid-Komplex **9-D** analog zum Hydrid in einer Metathesereaktion mit deuteriertem Phenylsilan ( $\text{PhSiD}_3$ ) dargestellt.

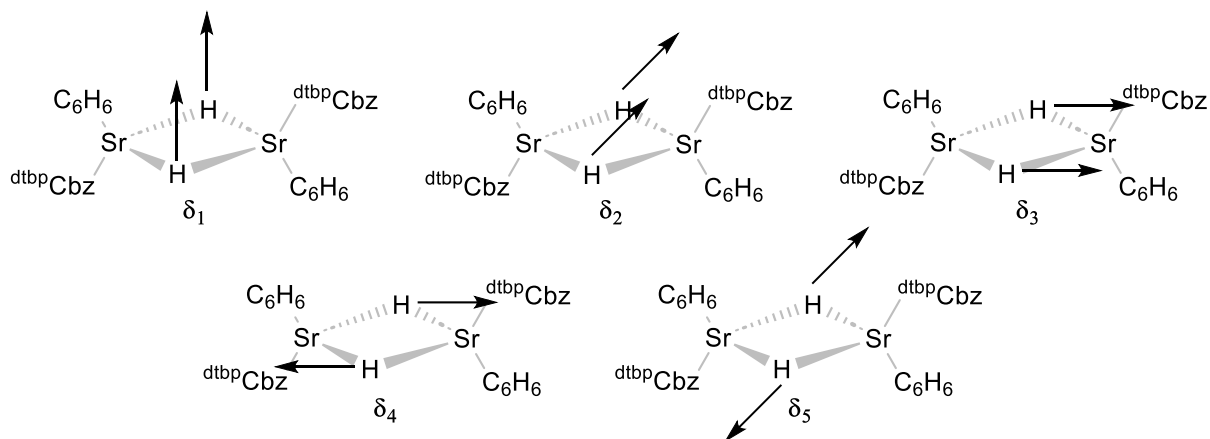


Abbildung 3.21: Schwingungsmoden des DFT-Modells der  $\text{Sr}_2\text{H}_2$ -Einheit von Hydrid **9a**.

Das Schwingungsspektrum des Hydrids **9a** zeigt drei charakteristische Schwingungen. Die zugeordneten Schwingungsmoden wurden bei  $506\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_1$ ),  $726\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_2$ ) und  $1012\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_3$ ) identifiziert (Abbildung 3.22), welche gegenüber dem Calciumhydrid **6b** bei niedrigeren Energien liegen (siehe Abbildung 3.15). Die übrigen Schwingungsmoden ( $\delta_4$  &  $\delta_5$ ) konnten experimentell nicht beobachtet werden. Für das Deuterid **9-D** wurden zwei Schwingungsmoden bei  $519\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_2$ ) und  $730\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_3$ ) identifiziert.

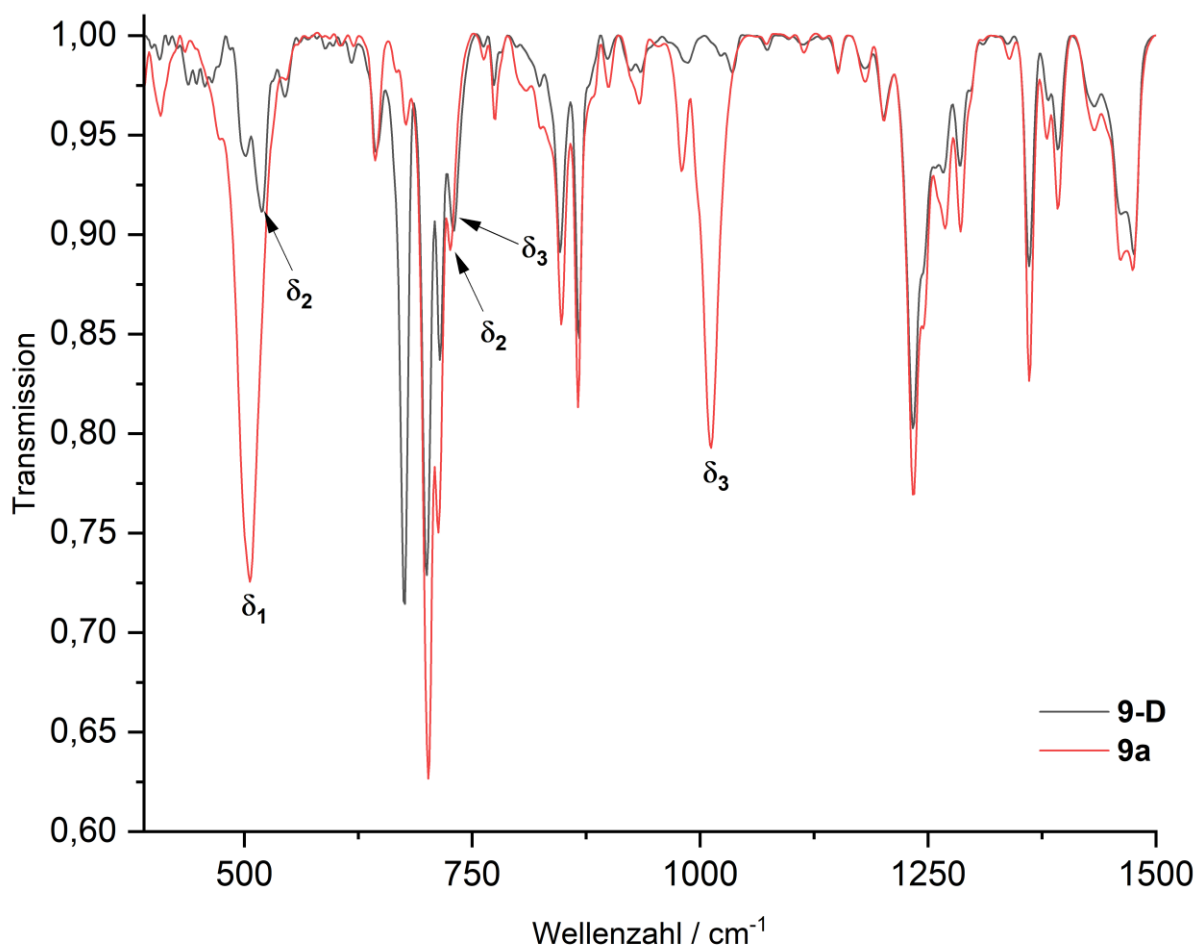


Abbildung 3.22: IR-Spektren des Hydrids **9a** sowie des Deuterids **9-D**. Gezeigt ist der relevante Wellenzahlbereich von 390-1500  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_1$  des Deuterids wurde nicht identifiziert.

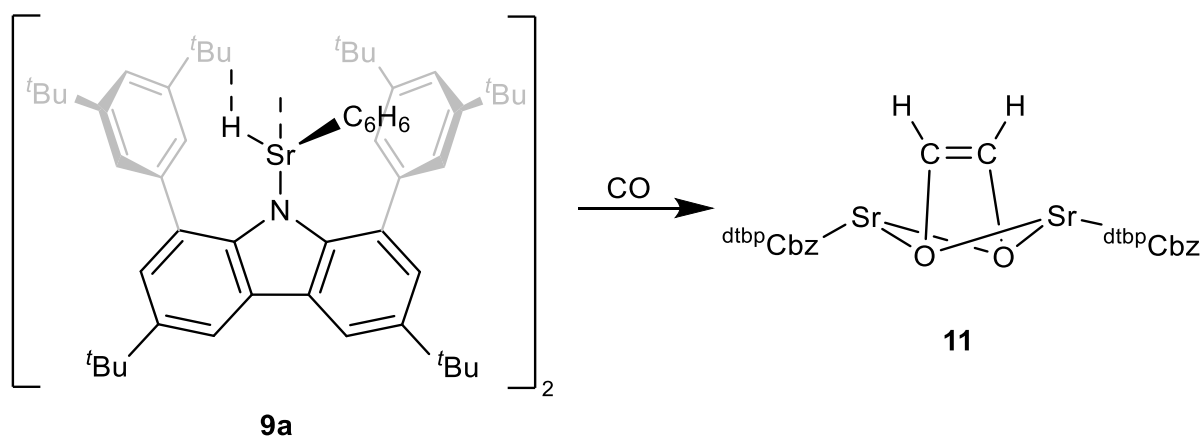
### 3.3.2 Reaktivität des molekularen Strontiumhydrids gegenüber kleinen Molekülen

In der Einleitung wurde beschrieben, dass die Reaktivität molekularer Strontiumhydride bisher nur für zwei Beispiele von *Harder* (2019) sowie *Cheng* (2024) beschrieben worden ist.<sup>[51,52]</sup> Für ein genaueres Verständnis der Chemie des Strontiumhydrids **9** wurde die Reaktivität mit ausgewählten ungesättigten Verbindungen untersucht, welche im Folgenden beschrieben und diskutiert wird.

#### Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid (CO)

Bei der Umsetzung des Hydrids **9a** mit CO in Benzol oder Toluol wurde innerhalb weniger Minuten eine Farbänderung von gelb zu orange beobachtet.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigte den Reaktionsumsatz des Hydrids durch Verschwinden der Resonanz bei 3.42 ppm und zeigte ein Hauptprodukt. Als Hauptprodukt der Reaktion konnte der dimere Carbazolyl-Strontium-*cis*-ethendiolatkomplex **11** identifiziert werden (Schema 3.14).



Schema 3.14: Darstellung von Verbindung **11** durch Umsetzung des Hydrids **9a** mit Kohlenstoffmonoxid.

Geeignete Einkristalle zur Strukturbestimmung von Verbindung **11** wurden durch Konzentration einer Toluol-Lösung erhalten. Der *cis*-Ethendiolatkomplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 3.23). Die Koordinationssphäre beider Strontiumatome ist nahezu identisch. Das Strontiumatom zeigt leicht aus der Ebene des zentralen Pyrrolrings heraus (Sr1  $17.2^\circ$  und Sr2  $16.5^\circ$ ). Zudem sind sekundäre Sr-Aren-Kontakte von 3.073(2) bis 3.416(3) Å (sechs für Sr1 und drei für Sr2) erkennbar. Der verbrückende *cis*-Ethendiolatligand bindet symmetrisch an beide Metallzentren. Dieses Bindungsmotiv ist vergleichbar zu dem beschriebenen Bariumkomplex  $[(\text{Tp}^{\text{Ad},i\text{Pr}})\text{Ba}(\text{cis-OCH=CHO})\text{Ba}(\text{Tp}^{\text{Ad},i\text{Pr}})]$  (siehe Abschnitt 1.2, Verbindung **XX**).<sup>[43]</sup> Durch den Koordinationsmodus des Carbazols sowie des Ethendiolats sind beide Carbazolyliganden mit einem Torsionswinkel von  $97.3^\circ$  gegeneinander verdreht. Mittels  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektroskopie wurden die Resonanzen der Ethendiolat-Einheit bei 3.05 und 77.17 ppm identifiziert.

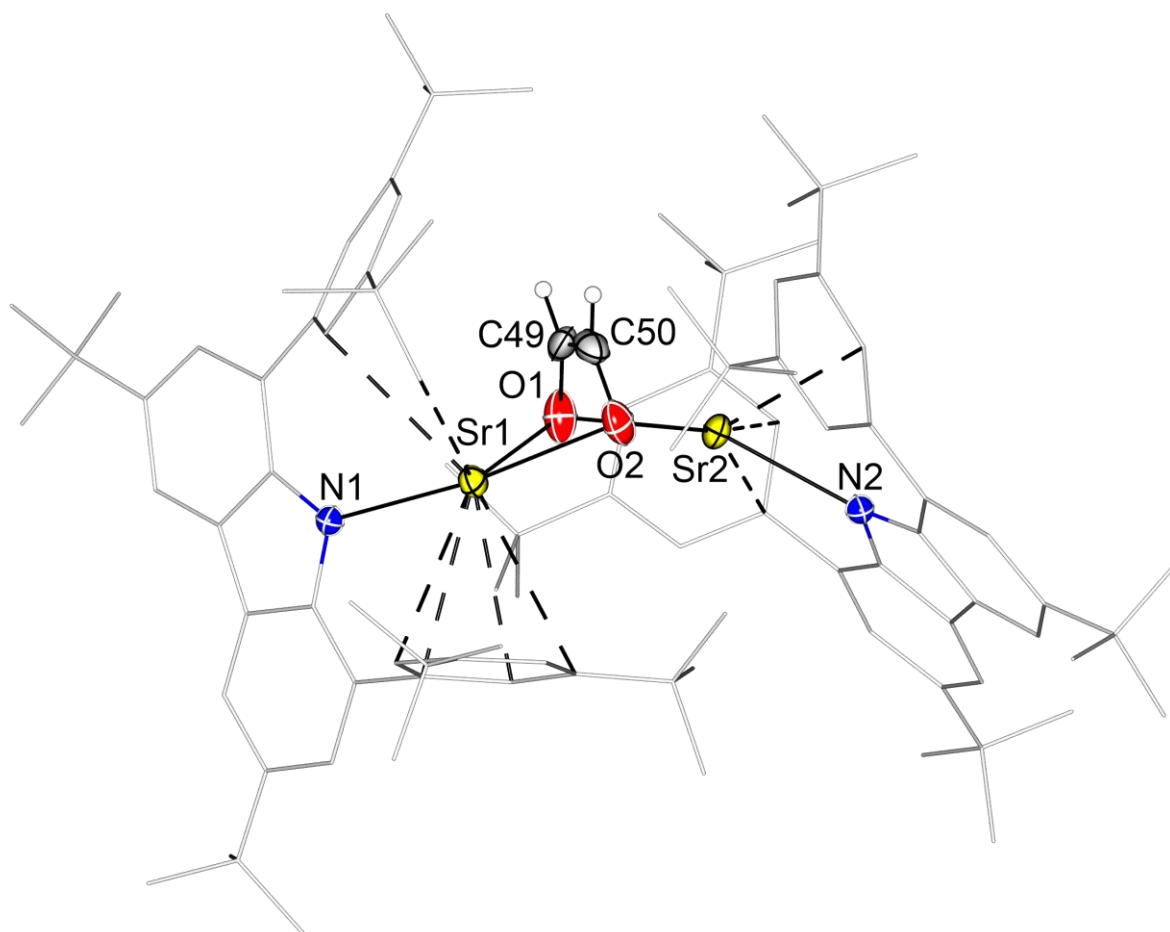
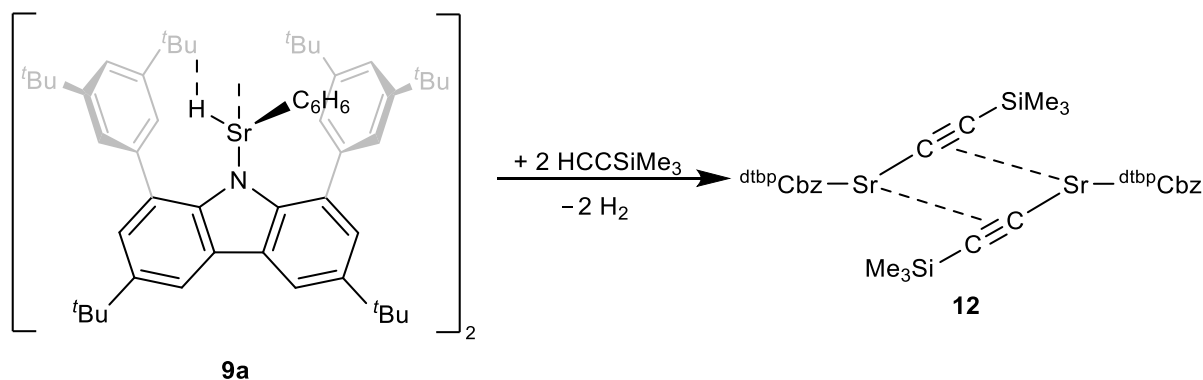


Abbildung 3.23: Molekülstruktur von Verbindung **11** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome, die nicht an funktionellen Gruppen gebunden sind, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å sowie Bindungswinkel in °: Sr1-O1 2.428(2), Sr1-N1 2.522(2), Sr2-O2 2.486(2), Sr2-N2 2.500(2), C49-C50 1.337(5), Sr1···C35 3.073(2), Sr1···C37 3.416(3), Sr1-O1-Sr2 109.03(9), Sr2-O2-Sr1 105.58(8).

In Lösung ist die Stabilität von Verbindung **11** limitiert. Bei Raumtemperatur ist in einer Lösung in  $C_6D_6$  nach wenigen Tagen die Bildung eines Niederschlags beobachtbar, der auf eine Zersetzungsreaktion hindeutet. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt, dass der *cis*-Ethendiolatkomplex über ein SCHLENK-Gleichgewicht langsam zu der homoleptischen Strontiumverbindung **10** reagiert.

## Reaktivität gegenüber Trimethylsilylacetylen ( $\text{HCCSiMe}_3$ )

Terminale Alkine können durch Basen zu den entsprechenden Acetyliden deprotoniert werden. Die Reaktivität des Strontiumhydrids gegenüber einem terminalen Alkin wurde mit Trimethylsilylacetylen ( $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ ) untersucht. Als Produkt wurde der dimere Acetylidkomplex  $[(\text{dtbpCbz})\text{Sr}(\text{CCSiMe}_3)]_2$  **12** isoliert (Schema 3.15).



Schema 3.15: Darstellung von Verbindung **12** durch Umsetzung des Hydrids **9a** mit Trimethylsilylacetylen.

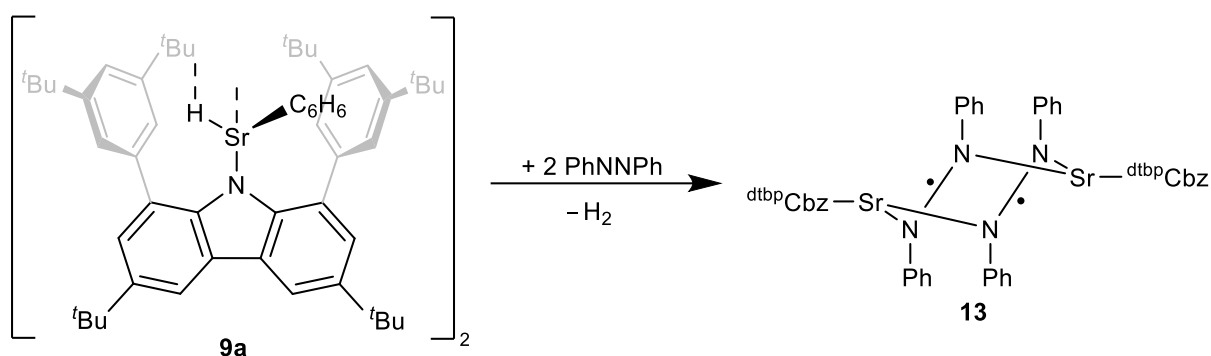
In Toluol läuft die Reaktion bei Raumtemperatur schnell ab, gleichzeitig wird die Bildung von Wasserstoff als Nebenprodukt in Form einer Gasentwicklung beobachtet. Geeignete Einkristalle für die Strukturbestimmung im Festkörper wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung erhalten. Der Acetylidkomplex **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abbildung 3.24).

Das Strontiumatom zeigt mit  $30.8^\circ$  aus der Ebene des zentralen Pyrrolrings heraus und besitzt zusätzliche Kontakte zu einem der beiden Arene sowie zu dem  $\text{C}_\beta$ -Atom des Acetylidliganden ( $\text{Sr1}\cdots\text{C2}$  3.026(4) Å). Die Bindungslänge innerhalb des Acetylids (C1-C2) beträgt 1.202(5) Å und ist damit vergleichbar zu literaturbekannten molekularen Calciumacetyliden.<sup>[33,103]</sup> Der viergliedrige  $\text{Sr}_2\text{C}_2$ -Kern ist im Wesentlichen planar.



## Reaktivität gegenüber Azobenzol (PhNNPh)

In der Literatur ist das Reaktionsverhalten von molekularen Hydriden mit Diazenen wie Azobenzol für verschiedene Element-Wasserstoff-Bindungen beschrieben. Üblicherweise wird bei dieser Reaktion die N-N-Doppelbindung hydrometalliert.<sup>[105–108]</sup> Die Reaktion zwischen der Sr-H-Funktionalität von Verbindung **9a** und einer äquimolaren Menge Azobenzol führte jedoch zu der Bildung eines monoanionischen Azobenzeylsubstituenten (Schema 3.16).



Schema 3.16: Darstellung von Verbindung **13** durch Umsetzung des Hydrids **9a** mit Azobenzol.

Das Produkt **13** konnte in Form von grünen Kristallen aus einer Toluol-Lösung isoliert werden und liegt im Festkörper als verbrücktes Dimer vor (Abbildung 3.25). Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc*. Die durchschnittliche N-N-Bindungslänge, gemittelt aus den Bindungen N1-N2 sowie N3-N4 (Differenz: 0.002 Å), beträgt 1.36 Å und ist vergleichbar zu einem Magnesiumazobenzeylkomplex (1.3573(16) Å).<sup>[100]</sup> Weiterhin liegt sie genau in dem Bereich zwischen einer N-N-Einfachbindung (1.45 Å) und einer N-N-Doppelbindung (1.25 Å). Die Strontiumatome werden von beiden Azobenzeylliganden  $\eta^4$ -koordiniert. Zusätzlich sind die Sr-N<sub>carb</sub>-Bindungen (Sr1-N5 und Sr2-N6) gegenüber dem Hydrid **9** verlängert.

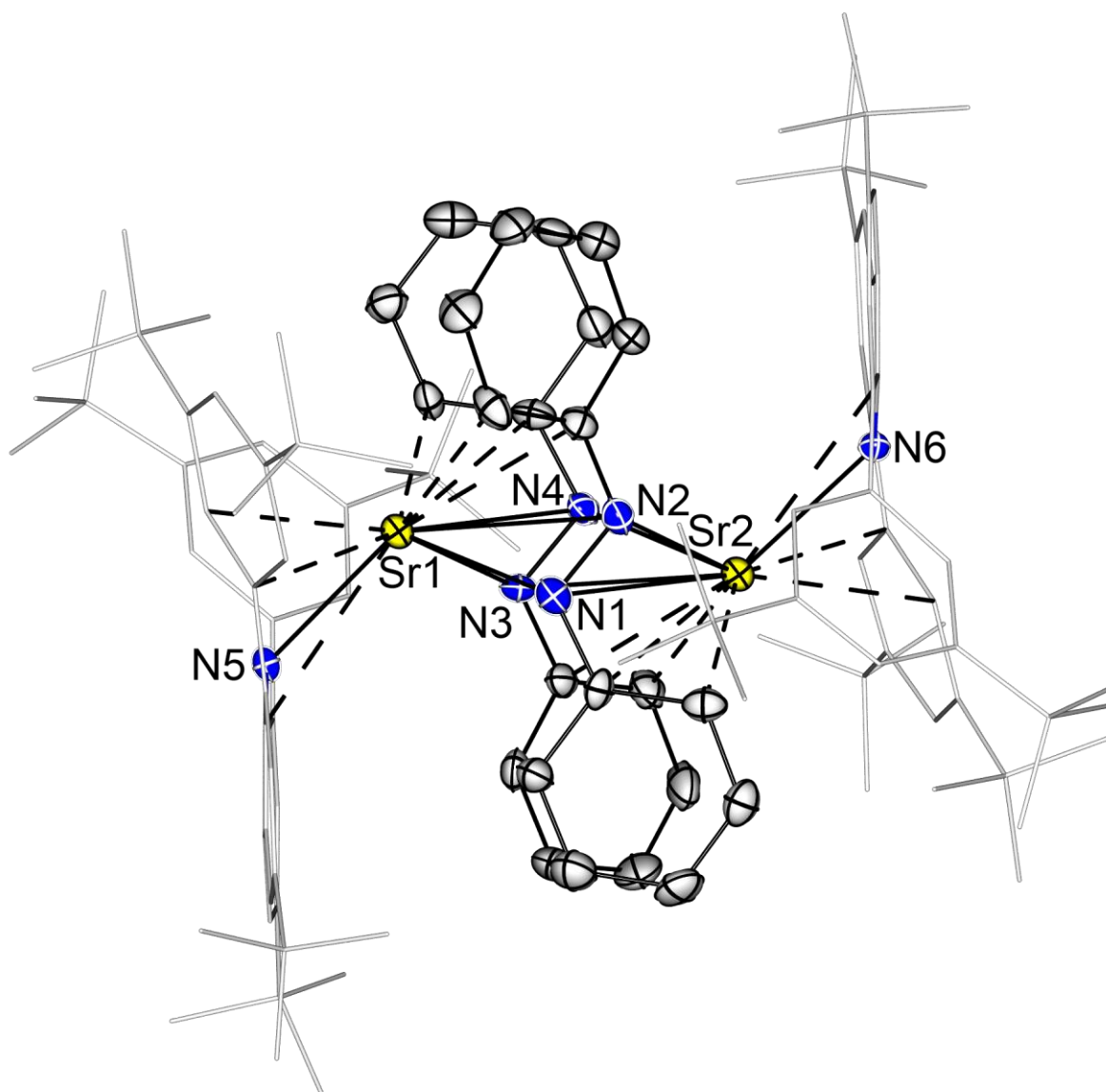


Abbildung 3.25: Molekülstruktur von Verbindung **13** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungswinkel in °: Sr1-N5 2.501(5), Sr1-N3 2.565(5), Sr2-N6 2.508(5), Sr2-N4 2.527(5), N1-N2 1.365(8), N3-N4 1.363(7), N1-Sr1-N2 25.71(16).

Molekülverbindungen der Erdalkalimetalle, die einen Azobenzeylliganden beinhalten, sind in der Literatur für Magnesium und Calcium beschrieben. Für beide Homologe existiert jeweils ein Beispiel (Abbildung 3.26).<sup>[100,101]</sup> Die Verbindung **13** ist somit der erste Strontiumkomplex mit einem Azobenzeylradikalanion.

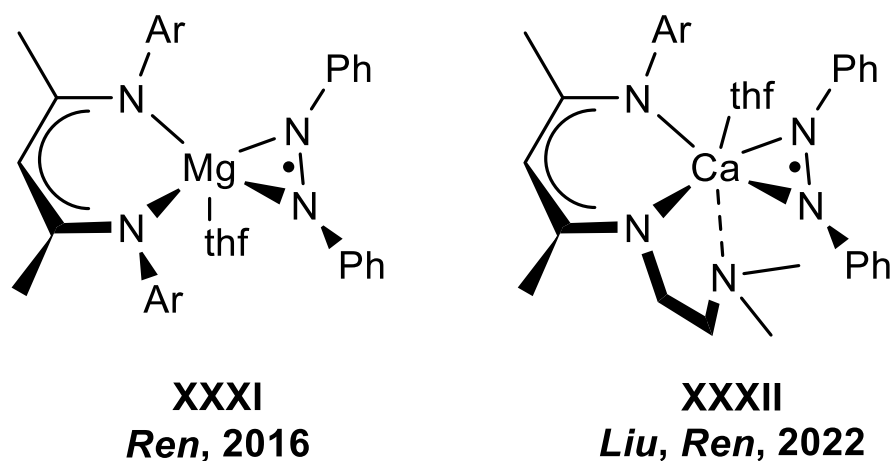


Abbildung 3.26: Literaturbekannte Azobenzeylkomplexe von Magnesium (**XXXI**) und Calcium (**XXXII**).<sup>[100,101]</sup>

Der Magnesiumkomplex **XXXI** ist strukturell charakterisiert, die Calciumverbindung **XXXII** wurde mittels ESR- und UV/Vis-Spektroskopie in Lösung untersucht. Der Unterschied in der Synthese dieser Verbindungen gegenüber Komplex **13** besteht darin, dass mit  $\text{KC}_8$  ein zusätzliches Reduktionsmittel verwendet wurde. Die Bildung des Azobenzeyl-Radikalanions ist sehr wahrscheinlich über die *in situ* Erzeugung der subvalenten Mg/Ca(I)-Spezies abgelaufen, welche einen stark reduzierenden Charakter hat und ein Elektron auf das Azobenzol übertragen kann. Bei der Reaktion von Verbindung **13** wurde kein weiteres Reduktionsmittel verwendet.

Um ein genaueres Verständnis für den Ablauf der Reaktion zu gewinnen, wurde die Bildung von Verbindung **13** NMR-spektroskopisch untersucht. Dafür wurde das Strontiumhydrid **9** mit substöchiometrischen Mengen Azobenzol umgesetzt (0.89 Äq.), was zu einer intensiven Gelbfärbung führte. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mittels  $^1\text{H}$ - sowie  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR Spektroskopie untersucht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei verschiedene Spezies in Lösung: Verbindung **13** sowie zwei weitere Intermediate (Abbildung 3.27). Der Azobenzeyl-Komplex **13** zeigt die niedrigsten Intensitäten im Vergleich zu den anderen beiden Intermediaten (8.55 und 8.60 ppm), was an den Integralen der üblicherweise tieffeldverschobenen  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ -Protonen sichtbar ist.

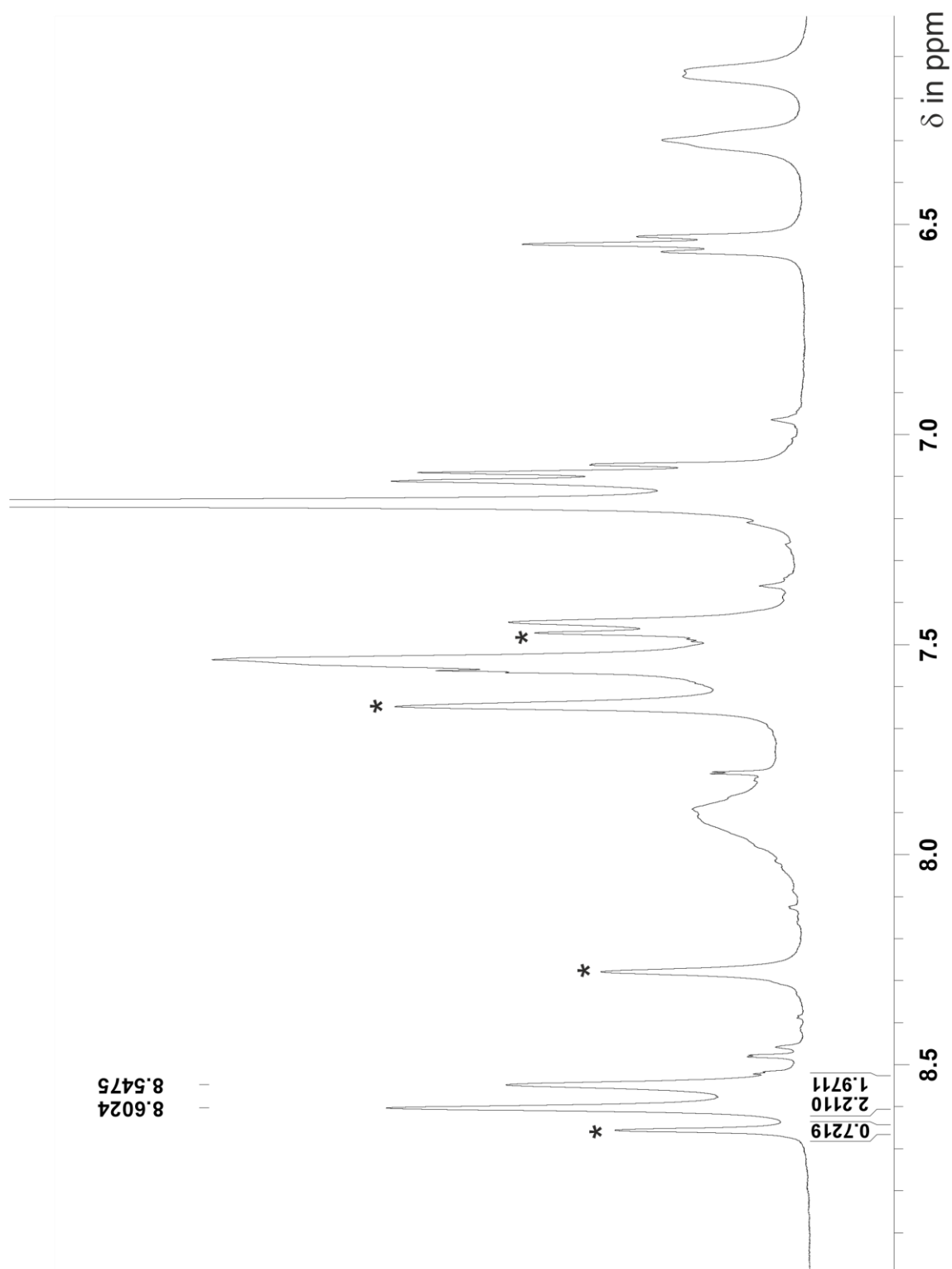


Abbildung 3.27:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (6-9 ppm) der Reaktionsmischung nach der Umsetzung des Hydrids **9** mit 0.89 Äq. Azobenzol. Die Resonanzen des Azobenzonylkomplexes **13** sind markiert (\*). Zum Vergleich ist das jeweilige Signal der  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ -Protonen von allen drei Spezies in Lösung integriert.

Innerhalb weniger Tage bildeten sich im NMR-Ansatz gelbe Kristalle, die die Strukturbestimmung eines der beiden Intermediate erlaubten.

Dabei wurde der zweikernige Strontiumkomplex **14** isoliert, der über einen dianionischen Diphenylhydrazidoliganden ( $\text{PhNNPh}^{2-}$ ) verbrückt wird (Abbildung 3.28).

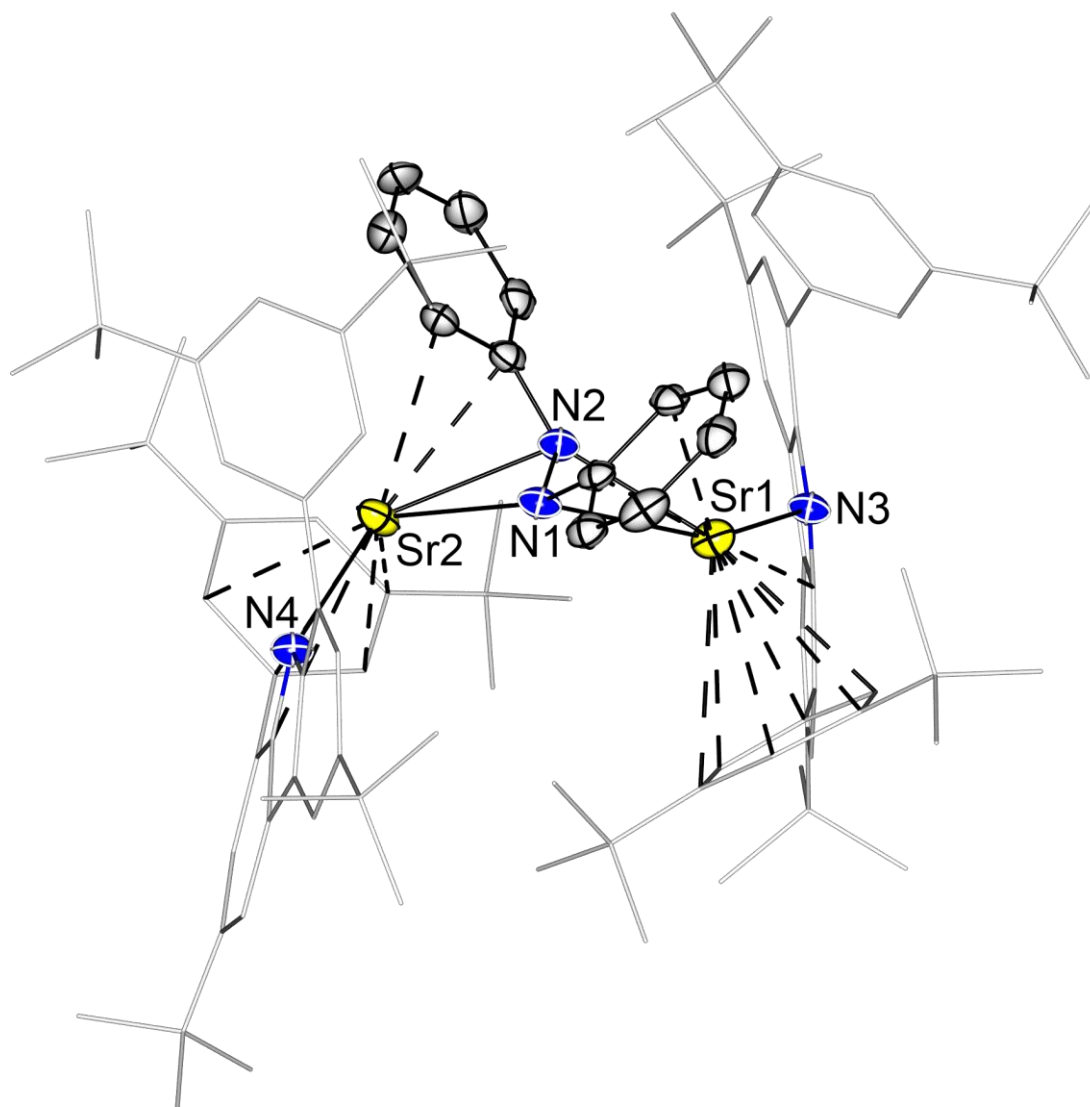
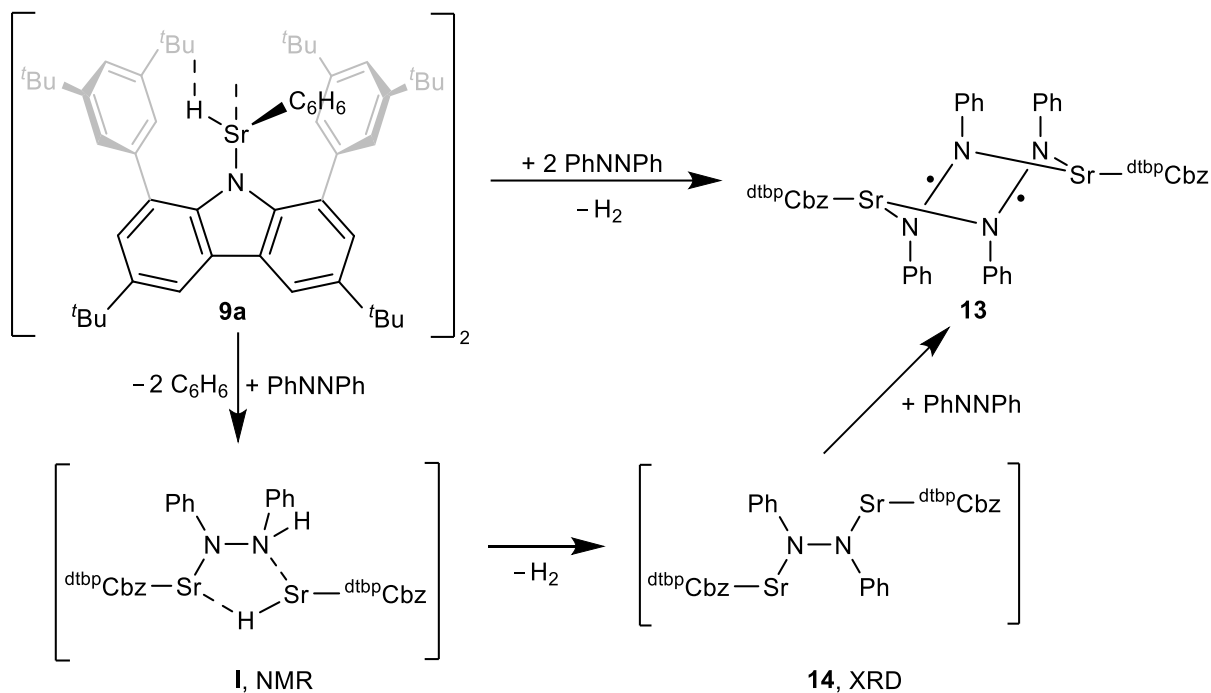


Abbildung 3.28: Molekülstruktur von Verbindung **14** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungswinkel in °: N1-N2 1.476(6), Sr1-N2 2.440(5), Sr2-N1 2.443(5), Sr1-N3 2.512(5), Sr2-N4 2.488(5), N2-Sr1-N1 33.59(14), N1-Sr2-N2 33.60(13).

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . Die Bindungslänge innerhalb des Hydrazids (N1-N2) beträgt 1.476(6) Å und der Ph-N-N-Ph-Torsionswinkel beträgt 84.1°. Die beiden kristallographisch verschiedenen Strontiumatome zeigen sowohl Aren-Kontakte als auch Kontakte zu den Phenylsubstituenten des Hydrazidoliganden (acht für Sr1 und sechs für Sr2).

Für die Bildung des Azobenzeylkomplexes **13** kann folgender Reaktionsmechanismus postuliert werden (Schema 3.17). Im ersten Schritt wird ein Molekül Azobenzol von einer Sr-H-Einheit hydrometalliert (Intermediat **I**). In einer nachgelagerten Reaktion reagiert die zweite Sr-H-Funktionalität mit **I** unter Eliminierung von Diwasserstoff zu Verbindung **14** (Intermediat **II**). Diese ist reduzierend genug, um ein Elektron auf das zweite Molekül Azobenzol zu übertragen.



Schema 3.17: Postulierter Reaktionsverlauf der Bildung des Azobenzeylkomplexes **13**.

Die *in situ* NMR-Experimente unterstützen den beschriebenen Reaktionsablauf weiterhin anhand von zwei Resonanzen sowie eines Kreuzsignals im <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-NMR (Abbildung 3.29). Einerseits wird die Bildung von Diwasserstoff bei 4.48 ppm beobachtet, andererseits ist die Existenz der Hydrazid-Einheit von Intermediat **I** (PhNN(H)Ph) begründbar: Bei einer Resonanz von 4.23 ppm wurde ein breites Protonensignal identifiziert. Dieses Proton zeigt im <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-NMR ein Kreuzsignal mit einem Triplett bei 6.55 ppm, was für eine Kopplung zwischen dem NH-Proton und den *ortho*-Protonen des Phenylsubstituenten spricht.

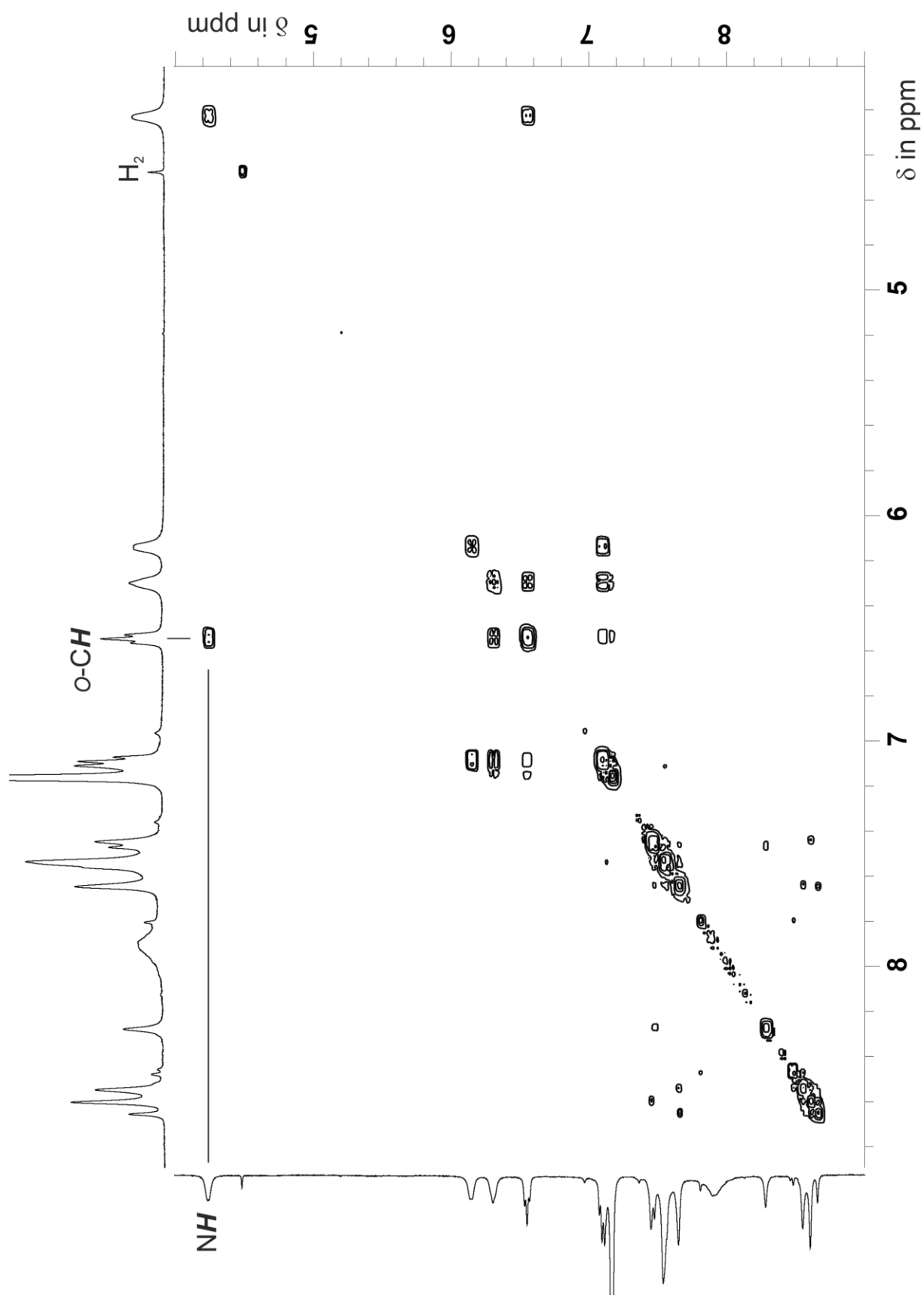


Abbildung 3.29:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum (4-9 ppm) nach der Umsetzung des Hydrids **9a** mit 0.89 Äq. Azobenzol. Das markierte Kreuzsignal zeigt die Kopplung zwischen dem NH-Proton und den *ortho*-Protonen des Phenylsubstituenten.

Zusätzlich wurde der Azobenzeylkomplex **13** in Lösung charakterisiert. Überraschenderweise zeigen Lösungen in Toluol oder  $C_6D_6$  sowohl NMR- als auch ESR-Resonanzen. Das ESR-Spektrum von **13** zeigt ein Signal mit einem g-Wert von 2.0023 (Abbildung 3.30).

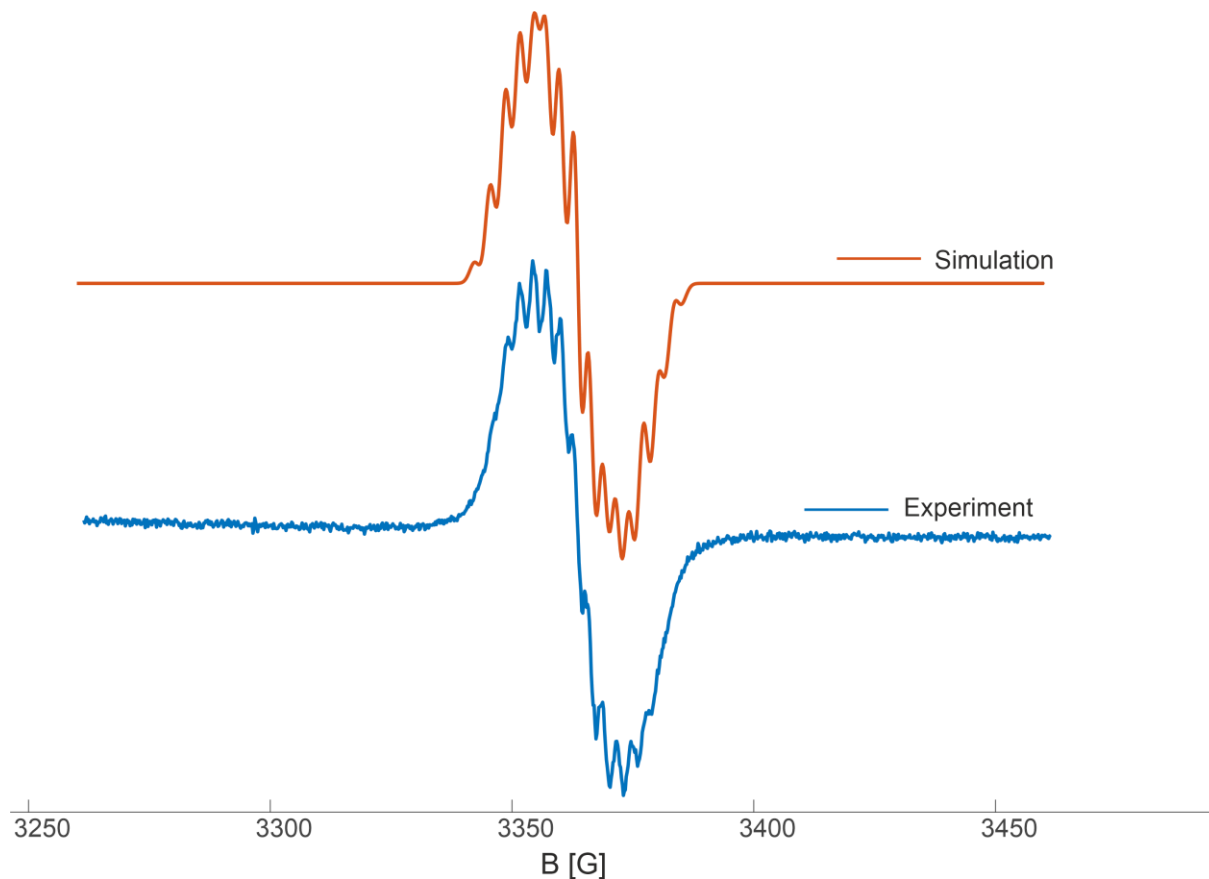


Abbildung 3.30: CW-X-Band-ESR-Spektrum von Verbindung **13** in Toluol bei Raumtemperatur (Simulationsparameter:  $g$  2.0023,  $A(N1)$  15.0,  $A(N2)$  14.9,  $A(4\ o-H)$  10.0,  $A(2\ p-H)$  7.0 MHz,  $lw = 0.281$  mT), Messbedingungen: 9.43 GHz, 30 Scans.

Als Modell für die dargestellte Simulation wurde ein monomeres Dublett-Spinsystem gewählt. Die Hyperfeinaufspaltung ergibt sich aus der Kopplung des freien Elektrons mit zwei unterschiedlichen Stickstoffatomen sowie vier *ortho*- und zwei *para*-CH-Protonen der benachbarten Phenylsubstituenten. Die simultane Detektion von Resonanzen im NMR- sowie im ESR-Spektrum kann darin begründet sein, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen paramagnetischem Monomer (**13<sup>•</sup>**) und diamagnetischem Dimer (**13**) vorliegt, welches stark auf der Seite des Dimers liegt (Abbildung 3.31, oben). Aufgrund der intensiven Farbigkeit in Lösung wurde zusätzlich ein UV/Vis-Spektrum der Verbindung **13** in Toluol gemessen (Abbildung 3.31, unten).

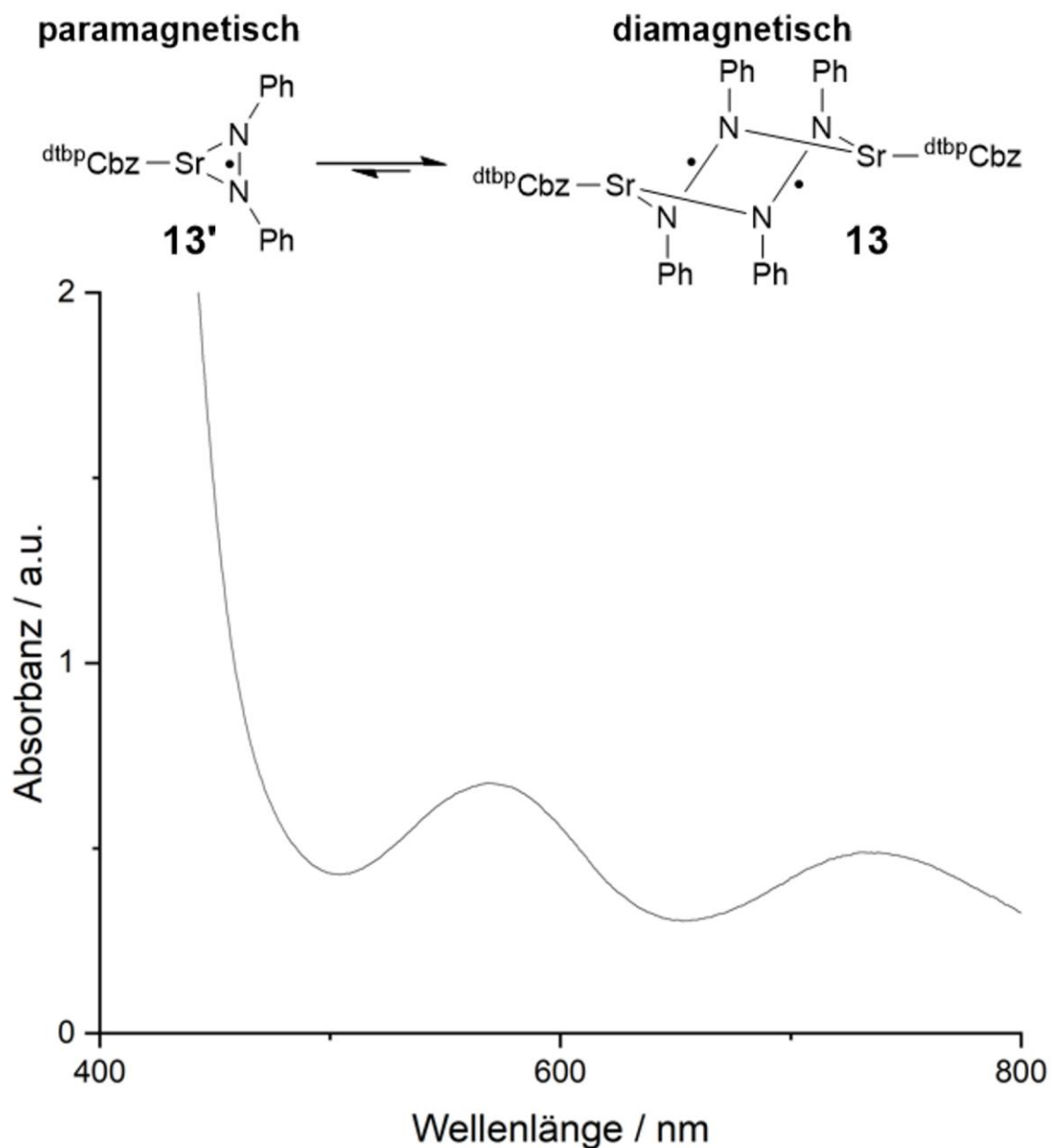
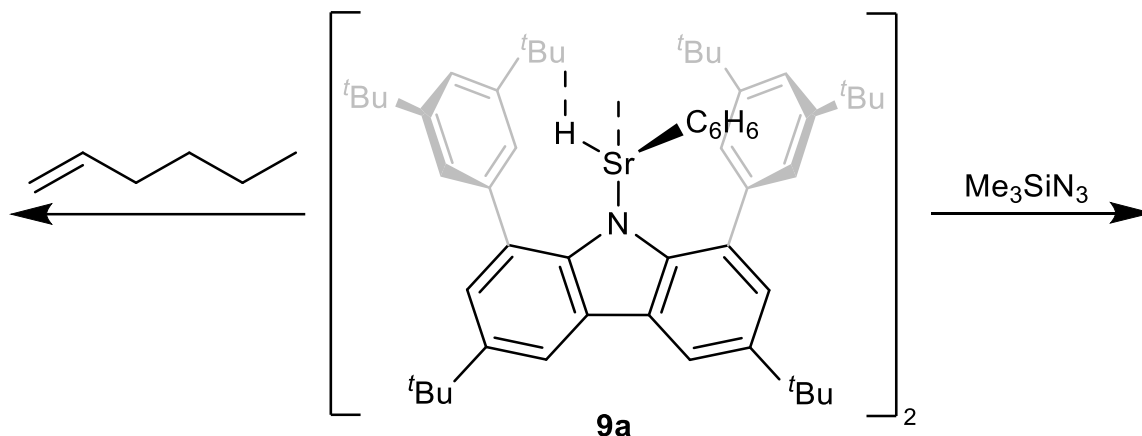


Abbildung 3.31: Oben: Formuliertes Monomer-Dimer-Gleichgewicht der paramagnetischen (**13'**) und diamagnetischen (**13**) Spezies in Lösung. Unten: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **13** in Toluol. Die Absorptionsmaxima liegen bei 572 nm und 731 nm.

Dabei sind breite Absorptionsmaxima bei 572 nm und 731 nm zu sehen. Die Zuordnung der Banden ist jedoch schwierig, da die gerechneten Übergänge der verschiedenen Spezies (Singulett-Dimer, Triplett-Dimer, Monomer) bei ähnlichen Wellenlängen liegen.

## Reaktivität gegenüber Hexen und Trimethylsilylazid

Die Reaktivität des Strontiumhydrids **9a** wurde zudem mit einem Alken sowie einem Azid untersucht (Schema 3.18).



Schema 3.18: Reaktivitätsuntersuchung von Hydrid **9** gegenüber Hexen sowie Trimethylsilylazid.

Jedoch konnte keines der beiden Reaktionsprodukte durch eine Strukturbestimmung identifiziert werden. Die Reaktion des Hydrids **9a** mit 1-Hexen wurde NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei bei Raumtemperatur noch keine Umsetzung des Hydrids beobachtet wurde. Durch Erhitzen der Reaktionsmischung bei einer Ölbadtemperatur von 50 °C wurde eine Umsetzung beider Edukte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet. Allerdings zeigte der aromatische Bereich mehr als eine Carbazolyl-Spezies (Abbildung 3.32).

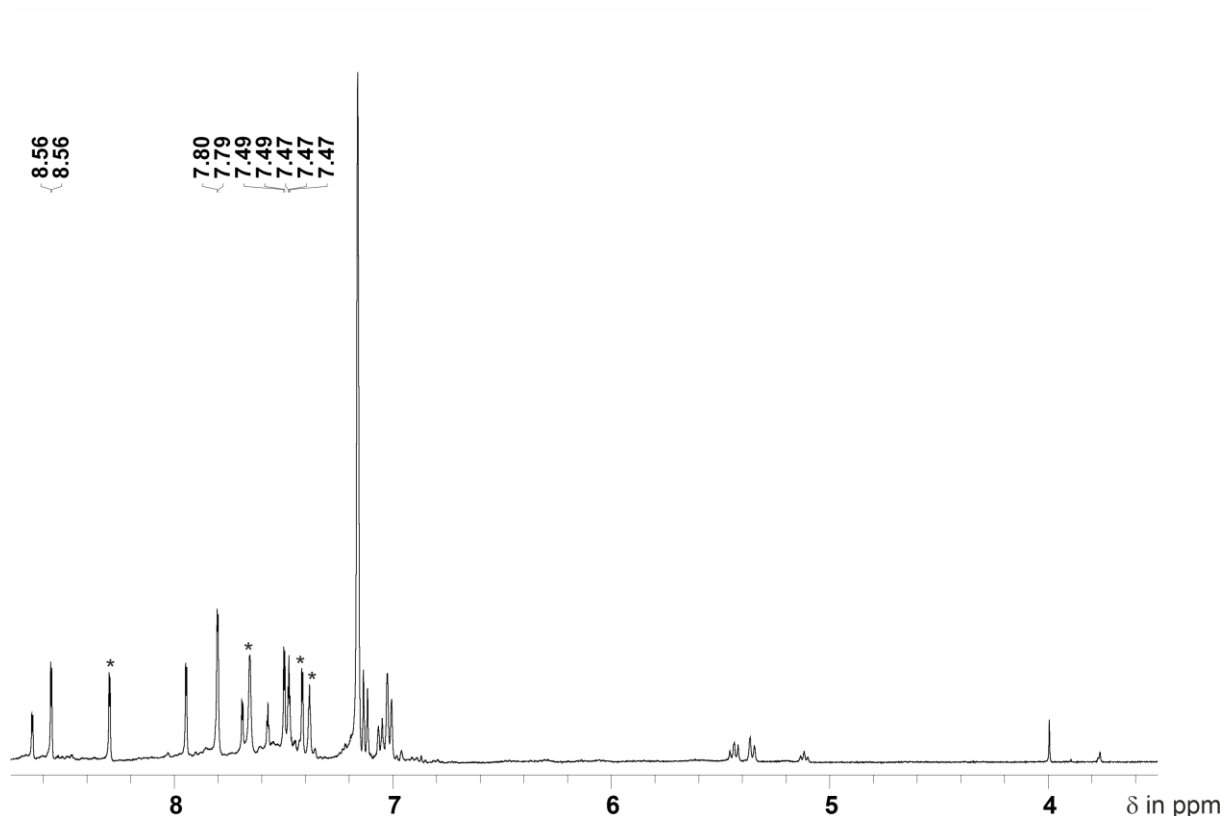


Abbildung 3.32: Ausgewählter Bereich (3.5-8.75 ppm) des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums nach Umsetzung des Hydrids **9a** mit 1-Hexen. Die Resonanzen von Verbindung **10** sind gekennzeichnet (\*).

Für die neue Verbindung wurden vier verschiedene Resonanzen (7.48, 7.50, 7.80 und 8.56 ppm) im aromatischen Bereich gefunden, weiterhin wurde jedoch auch die homoleptische Strontiumverbindung **10** anhand ihrer bekannten Verschiebungen identifiziert. Das erwartete Reaktionsprodukt ist ein *n*-Hexylstrontiumkomplex, eine charakteristische Resonanz der terminalen  $\text{CH}_2$ -Protonen ist vergleichbar zum Magnesiumalkyl **2** oder dem *n*-Hexylcalciumkomplex **XVII** im Hochfeld ( $< 0$  ppm) nicht beobachtbar.

Die Reaktion des Hydrids **9a** mit Trimethylsilylazid wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Umsetzung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weder die Resonanz des Hydrids (3.42 ppm) noch des Azids (0.80 ppm) beobachtbar.<sup>[109]</sup> Jedoch wurde die Bildung einer neuen Verbindung nicht beobachtet. Weitergehend wurden vier neue Resonanzen bei -0.08, 0.02, 0.10 und 4.17 ppm identifiziert (Abbildung 3.33).

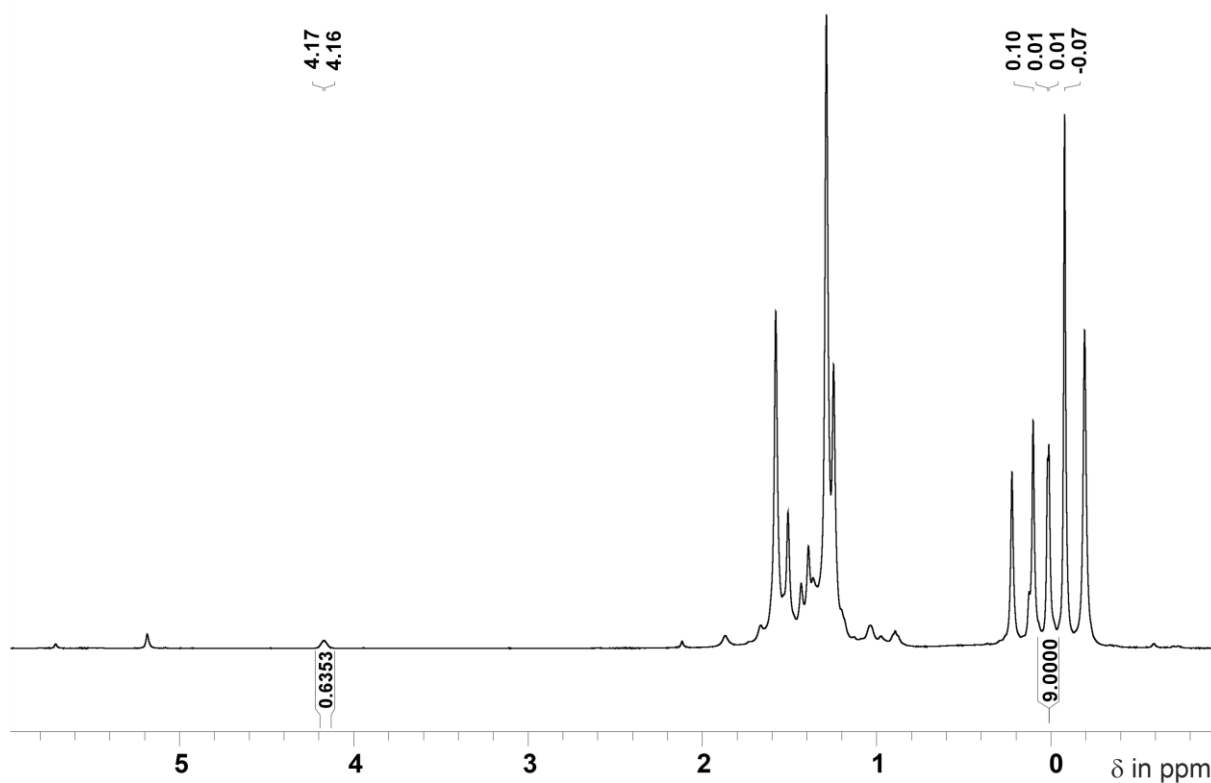


Abbildung 3.33: Ausgewählter Bereich (–1–6 ppm) des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums nach Umsetzung des Hydrids **9a** mit Trimethylsilylazid bei Raumtemperatur. Die Resonanzen bei 0.02 und 4.17 ppm sowie deren relative Integrale (9:1) unterstützen die Bildung von Trimethylsilan ( $\text{HSiMe}_3$ ).

Das Dublett bei 0.02 ppm sowie die Resonanz bei 4.17 ppm sprechen für die Bildung des erwarteten Nebenprodukts Trimethylsilan ( $\text{HSiMe}_3$ ). Die Löslichkeit des Produkts war in deuteriertem Benzol schlecht, was möglicherweise die Detektion einer Carbazolyl-Spezies verminderte.

Zusätzlich wurde ein IR-Spektrum des amorphen Rohprodukts nach Durchführung der Reaktion gemessen, da die Schwingungsmoden von Azid-Einheiten intensive Banden zeigen können (Abbildung 3.34). Im Schwingungsspektrum wurde eine starke Bande bei einer Energie von  $2072\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welche in einem charakteristischen Bereich für die antisymmetrische Streck-schwingung ( $\nu_{\text{as}}$ ) des Azidanions liegt.<sup>[110,111]</sup>

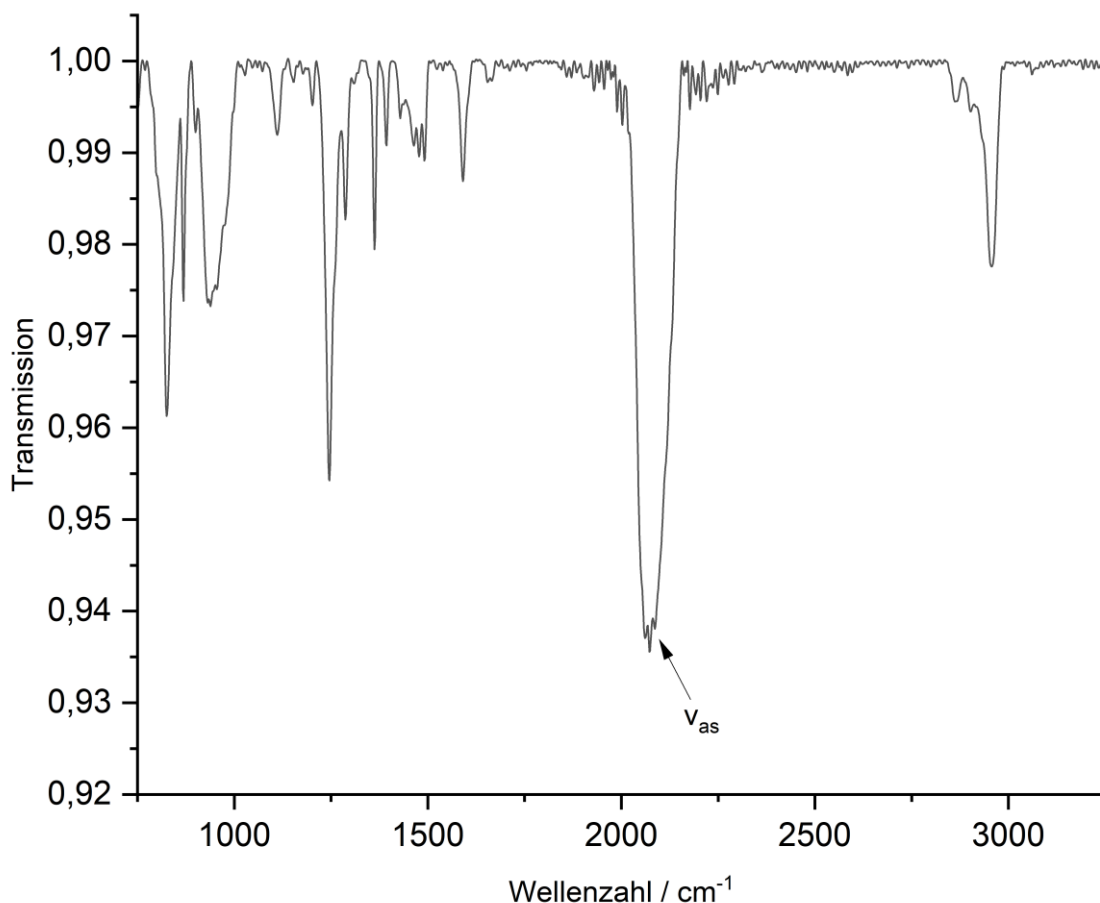


Abbildung 3.34: IR-Spektrum des Rohprodukts nach Umsetzung des Hydrids **9a** mit Trimethylsilylazid. Gezeigt ist der Wellenzahlbereich von 750-3250 cm<sup>-1</sup>. Die stärkste Bande wird bei einer Wellenzahl von 2072 cm<sup>-1</sup> beobachtet.

Die spektroskopischen Befunde der Reaktionsmischung (<sup>1</sup>H-NMR) sowie des Rohprodukts (IR) sprechen für die Bildung eines molekularen Strontiumazids (Abbildung 3.35). Mit Trimethylsilylazid reagiert das Hydrid **9a** somit in einem Azid/Hydrid-Austausch. Eine vergleichbare Reaktivität ist für ein molekulares Calciumhydrid beschrieben.<sup>[33]</sup>

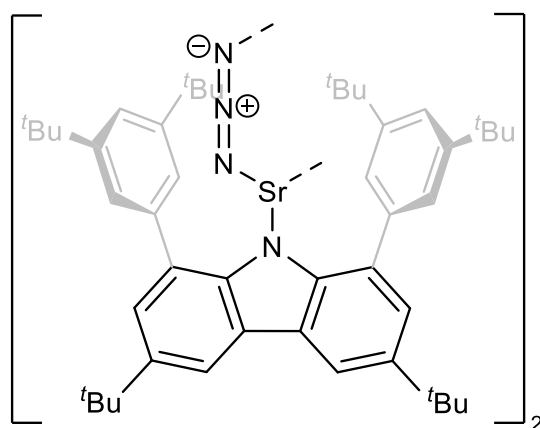


Abbildung 3.35: Postuliertes Reaktionsprodukt der Umsetzung des Hydrids **9a** mit Trimethylsilylazid ( $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ).

Mit den ausgewählten Substraten ( $\text{CO}$ ,  $\text{HCCSiMe}_3$ ,  $\text{PhNNPh}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ) zeigte das Strontiumhydrid **9a** eine vielfältige Reaktivität, die die vorhandenen Reaktivitäten bestätigt und zusätzlich ergänzt.<sup>[51,52]</sup> Die Reaktionsprodukte mit Kohlenstoffmonoxid (**11**) und Trimethylsilylacetylen (**12**) gleichen Reaktivitäten für Hydride des Calciums und sind die ersten Beispiele für Strontium.<sup>[33,37]</sup> Die Umsetzung mit Azobenzol erweitert die bekannten Reaktivitäten und lieferte mit **13** und **14** zwei neuartige Verbindungen, wobei der Azobenzonylkomplex **13** das dritte Beispiel dieses Radikalanions in der zweiten Hauptgruppe darstellt. Schließlich kann das Hydrid auch in einer Metathese mit einem Pseudohalogenid reagieren, was an der Reaktion mit dem Azid beobachtet wurde.

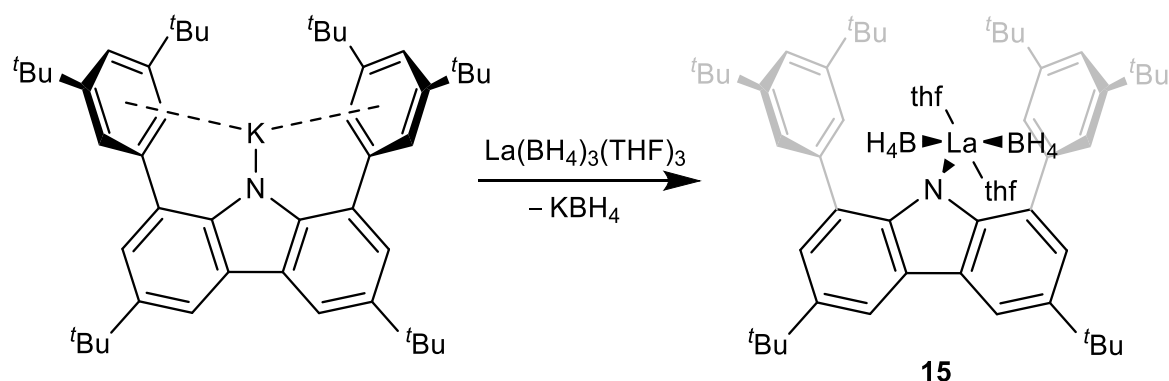
## 3.4 Darstellung und Folgechemie von Carbazolyl-Lanthanborhydriden

Die im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in Zusammenarbeit mit Emma Stapf und Dr. Alexander Hinz in einer Peer-Review Fachzeitschrift publiziert unter:

L. Winkler, E. Stapf, A. Hinz, *Organometallics* **2024**, *43*, 2387-2391.<sup>[112]</sup>

### 3.4.1 Synthese und Charakterisierung eines Carbazolyl-Lanthanborhydrids

Heteroleptische Komplexverbindungen der 4f-Elemente mit ausgewählten Liganden sind über verschiedene synthetische Routen darstellbar. Neben Salzmetathesen mit Halogeniden ist eine Metathesereaktion mit Borhydriden ( $\text{BH}_4^-$ ) in der Organometallchemie oft beschrieben. Die homoleptischen Borhydride sind meist besser löslich als die entsprechenden Halogenide, weshalb sie in der Synthese vermehrt eingesetzt werden.<sup>[113]</sup> Für die Darstellung von Monocarbazoliden der 4f-Elemente wurde deshalb ausgehend vom Kaliumsalz des Liganden  $^{\text{dtbp}}\text{CbzK}$  eine Metathese mit  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  durchgeführt. Die Durchführung der Reaktion in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur lieferte den heteroleptischen Carbazolyllanthanborhydridkomplex **15** (Schema 3.19).



Schema 3.19: Darstellung von Verbindung **15** durch Salzmetathese mit  $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ .

Geeignete Einkristalle von Verbindung **15** wurden durch Einengen einer *n*-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindung liegt im Festkörper als Monomer vor (Abbildung 3.36). Das Lanthanatom zeigt mit  $63.2^\circ$  aus der Ebene des zentralen Pyrrolrings heraus und besitzt einen zusätzlichen Kontakt zu einem Kohlenstoffatom des Pyrrolrings ( $\text{La1}\cdots\text{C1}$  2.915(3) Å), weshalb die

Koordination als  $\eta^2$  beschrieben werden kann. Die La1-N1-Bindungslänge ist mit 2.489(4) Å vergleichbar zu literaturbekannten Koordinationsverbindungen von Lanthan mit N-Heterozyklen (2.453(3) Å).<sup>[114]</sup> Die beiden Borhydridsubstituenten befinden sich in einer Ebene und koordinieren das Lanthan mit verbrückenden Wasserstoffatomen in einer  $\eta^3$ -Konfiguration, wobei die Bindungslängen (La1-B1 2.672(8) Å, La1-B2 2.696(9) Å) in einem Bereich für berichtete monomere Borhydride (2.667(11)-2.724(5) Å) liegen.<sup>[115]</sup> Dazu wird die Koordinationssphäre durch zwei Tetrahydrofuran-Liganden (La1-O1 2.490(4) Å, La1-O2 2.530(5) Å), welche das Lanthanatom nahezu linear koordinieren (O1-La1-O2 174.17(7)°), ergänzt. Die Koordinationsgeometrie des Lanthans ist eine verzerrte trigonale Bipyramide mit axialen Tetrahydrofuranliganden sowie einem Carbazolyl- und zwei Borhydridliganden in der äquatorialen Ebene.

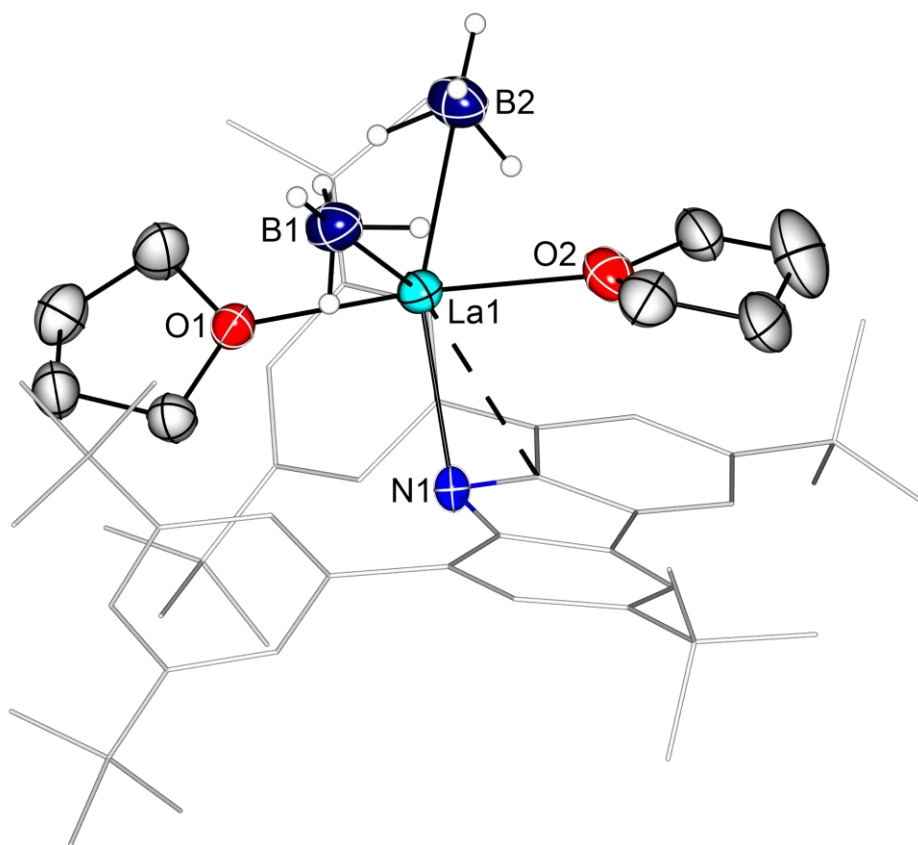


Abbildung 3.36: Molekülstruktur von Verbindung **15** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungswinkel in °: La1-N1 2.489(4), La1-B1 2.672(8), La1-B2 2.696(9), O1-La1-O2 174.17(7).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **15** zeigt charakteristische Resonanzen für die Protonen des Carbazolyl-Liganden. Gegenüber dem Kaliumsalz sind die  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ -Protonen deutlich um 0.51 ppm hochfeldverschoben (8.27 ppm).<sup>[27]</sup> Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei  $-19.6$  ppm mit einer Halbwertsbreite von 260 Hz (Abbildung 3.37).

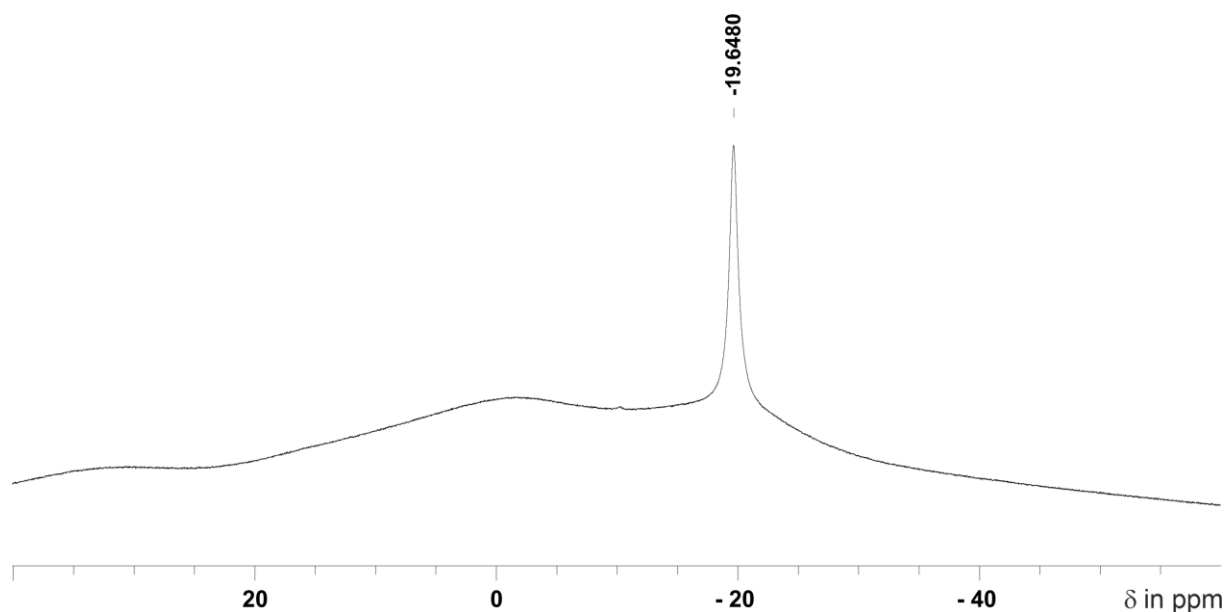
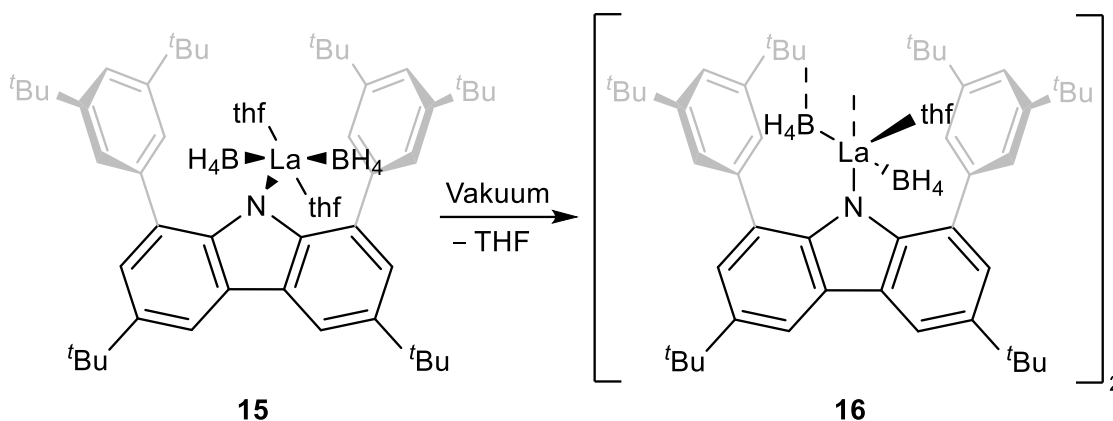


Abbildung 3.37:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **15** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

### 3.4.2 Folgechemie von Verbindung **15** gegenüber Abstraktion

Wie in der Zielsetzung angedeutet, wurde nach der Synthese von Monocarbazoliden die Abstraktion weiterer Koliganden verfolgt. Für die in Verbindung **15** verbleibenden vier Koliganden wurde zuerst die Entfernung der Lösungsmittelmoleküle adressiert. Eine bewährte Methode in der synthetischen Chemie ist die längere Trocknung im dynamischen Vakuum mit anschließendem Versetzen oder Rekristallisation in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder *n*-Hexan.<sup>[116]</sup> Durch Trocknung der Bis(tetrahydrofuran)verbindung **15** wurde der Mono(tetrahydrofuran)-Komplex **16** erhalten (Schema 3.20).



Schema 3.20: Darstellung von Verbindung **16** durch Trocknung von **15** im Hochvakuum.

Bei längerer Trocknung oder Erhitzen des Rückstands zersetzte sich Verbindung **16**. Einkristalle für die Strukturbestimmung wurden erhalten, indem der getrocknete Rückstand mit *n*-Hexan versetzt, filtriert und die resultierende Lösung langsam eingeeengt wurde. Im Festkörper bildet der Mono(tetrahydrofuran)-Komplex **16** eine dimere Molekülstruktur aus, wobei die Lanthanatome von einem terminalen Borhydridliganden und einem verbrückenden Borhydridliganden koordiniert werden (Abbildung 3.38).

Durch die dimere Molekülstruktur sind beide Carbazolyliganden mit einem Torsionswinkel von  $180^\circ$  gegeneinander verdreht. Gegenüber der Bis(tetrahydrofuran)verbindung **15** ändert sich die Koordination des Lanthanatoms: Es zeigt mit  $100.4^\circ$  nun deutlich aus der Carbazolebene heraus, wobei die La1-N1-Bindung mit  $2.5327(18) \text{ \AA}$  nur etwas länger ist. Weiterhin besitzt das Lanthanatom Kontakte zu allen Kohlenstoffatomen des Pyrrols, wobei die Abstände zu C1 und C12 jeweils kürzer sind im Vergleich zu denen zu C6 und C7. Dies entspricht einer  $\pi$ -Koordination durch das Carbazol ( $\eta^5$ ). Die Bindungslänge des terminalen Borhydrids (La1-B1  $2.655(4) \text{ \AA}$ ) ist um  $0.22 \text{ \AA}$  kürzer als die der verbrückenden Borhydride (La1-B2  $2.890(3) \text{ \AA}$ , La1-B2'  $2.889(3) \text{ \AA}$ ). Die Bindung zum Lösungsmittelmolekül (La1-O1  $2.5196(17) \text{ \AA}$ ) ist vergleichbar zu Verbindung **15**. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **16** zeigt charakteristische Resonanzen für die Protonen des Carbazolyl-Liganden. Die chemischen Verschiebungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ändern sich im Vergleich zu dem Bis(tetrahydrofuran)-Komplex **15** nicht signifikant, was auf eine ähnliche Struktur in Lösung hinweist. Allerdings sind die Signale sichtbar verbreitert.

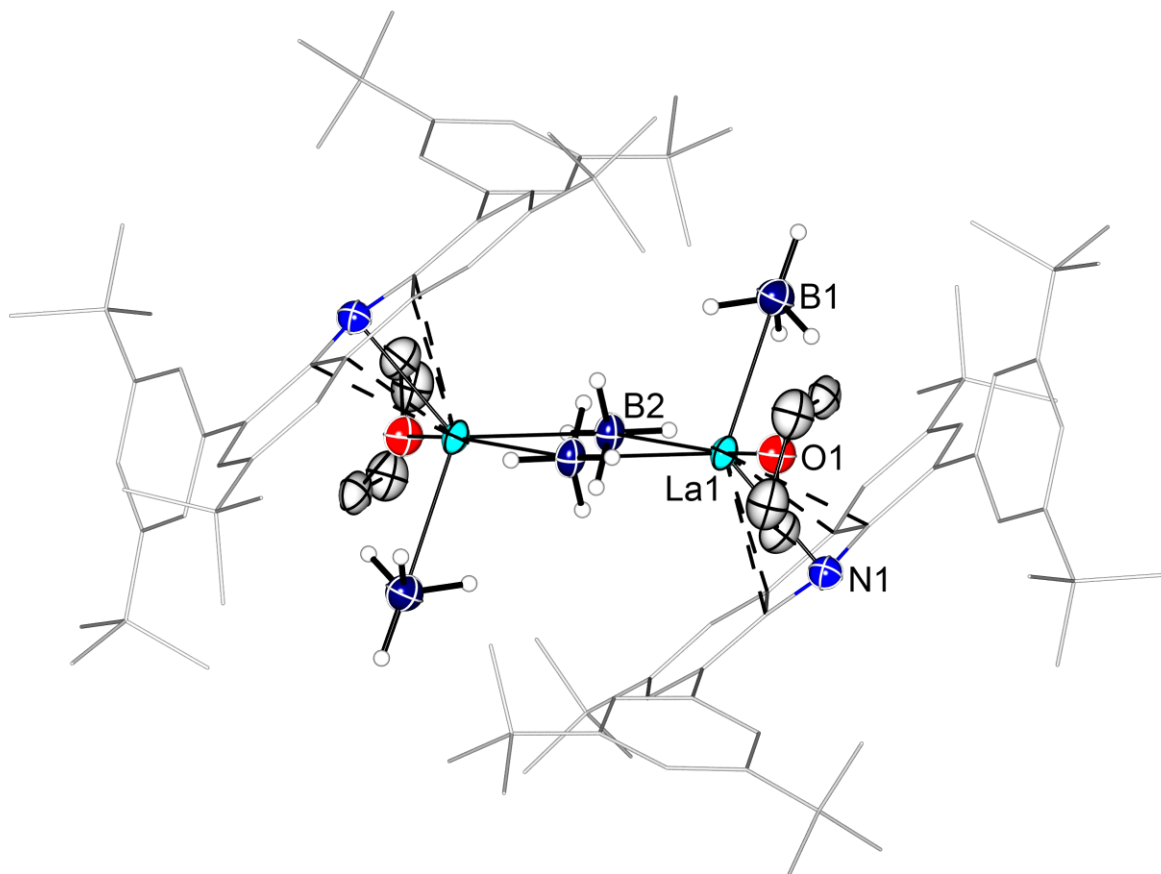
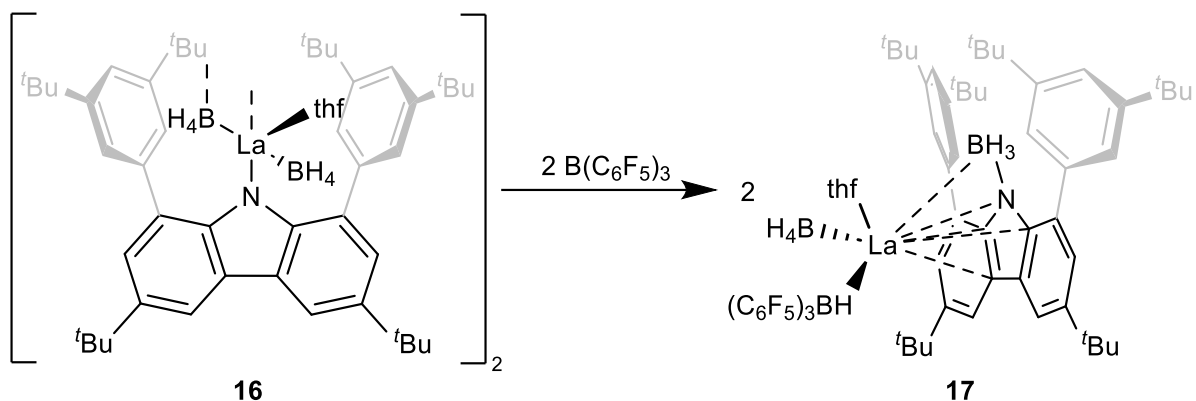


Abbildung 3.38: Molekülstruktur von Verbindung **16** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å: La1-N1 2.5327(18), La1-B1 2.655(4), La1-B2 2.890(3).

Die Abstraktion des zweiten Lösungsmittelmoleküls wurde durch Umsetzung mit der LEWIS-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran ( $B(C_6F_5)_3$ ) versucht, um eine Adduktbildung zu erzeugen. Durch Umsetzung von **16** mit  $B(C_6F_5)_3$  wurde jedoch eine Reaktion mit dem Borhydridliganden beobachtet und das Reaktionsprodukt **17** wurde isoliert (Schema 3.21).



Schema 3.21: Darstellung von Verbindung **17** durch Umsetzung von **16** mit der LEWIS-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran.

Die  $\text{BH}_4$ -Einheit reagiert mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  unter Bildung des Hydridoboratanions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  sowie Eliminierung von Monoboran ( $\text{BH}_3$ ), welches im Anschluss an das Carbazolstickstoff bindet. Die Molekülstruktur von Verbindung **17** zeigt ein Monomer, welches als Kontaktionenpaar beschrieben werden kann (Abbildung 3.39). Verbindung **17** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$ .

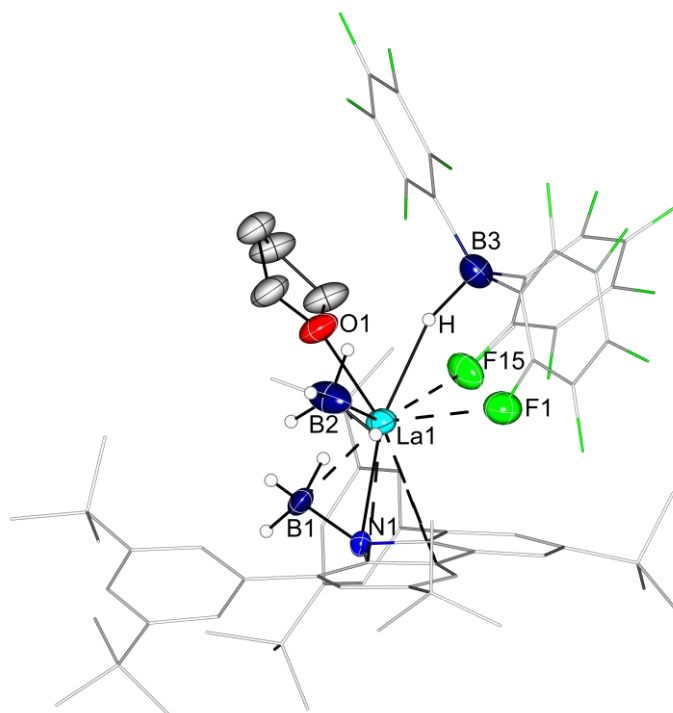


Abbildung 3.39: Molekülstruktur von Verbindung **17** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å sowie Bindungswinkel in °: La1-O1 2.464(6), La1-B2 2.591(11), La1-N1 2.630(6), La1 $\cdots$ F15 2.630(4), La1 $\cdots$ F1 2.703(5), La1 $\cdots$ B1 2.731(11), B1-N1-La1 76.4(4), N1-La1-H 159.6, La1-H-B3 161.0.

Das N-BH<sub>3</sub>-Fragment besitzt eine N1-B1-Bindungslänge von 1.584(10) Å, die vergleichbar zu einem literaturbekannten Lutetiumkomplex ist (1.562(6) Å).<sup>[114]</sup> Der B1-N1-La1-Bindungswinkel von 76.4(4)° deutet an, dass das Lanthanatom mit den Wasserstoffatomen der BH<sub>3</sub>-Einheit wechselwirkt. Ähnlich zu Verbindung **16** liegt in **17** eine  $\pi$ -Koordination des zentralen Pyrrols vor. Das Hydridoboratanion [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> koordiniert das Metallzentrum über das B-H-Fragment sowie zwei *ortho*-Fluorsubstituenten von zwei verschiedenen perfluorierten Phenylen.

Verbindung **17** wurde zusätzlich in Lösung durch multinukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert. Überraschenderweise konnten nur die Resonanzen der Protonen und Kohlenstoffe der flankierenden Aryle im <sup>1</sup>H- sowie im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum detektiert werden. Beispielsweise konnte jedoch durch 2D-NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-HSQC) das Signal der *tert*-Butylgruppen im Carbazolrückgrat bei 1.28 ppm identifiziert werden.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **17** zeigt in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> drei verschiedene Resonanzen für das Hydridoborat (**B3**: -24.7 ppm, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 74.5 Hz), das Borhydrid (**B2**: -19.2 ppm) sowie das Amidoboran (**B1**: -8.1 ppm) (Abbildung 3.40).

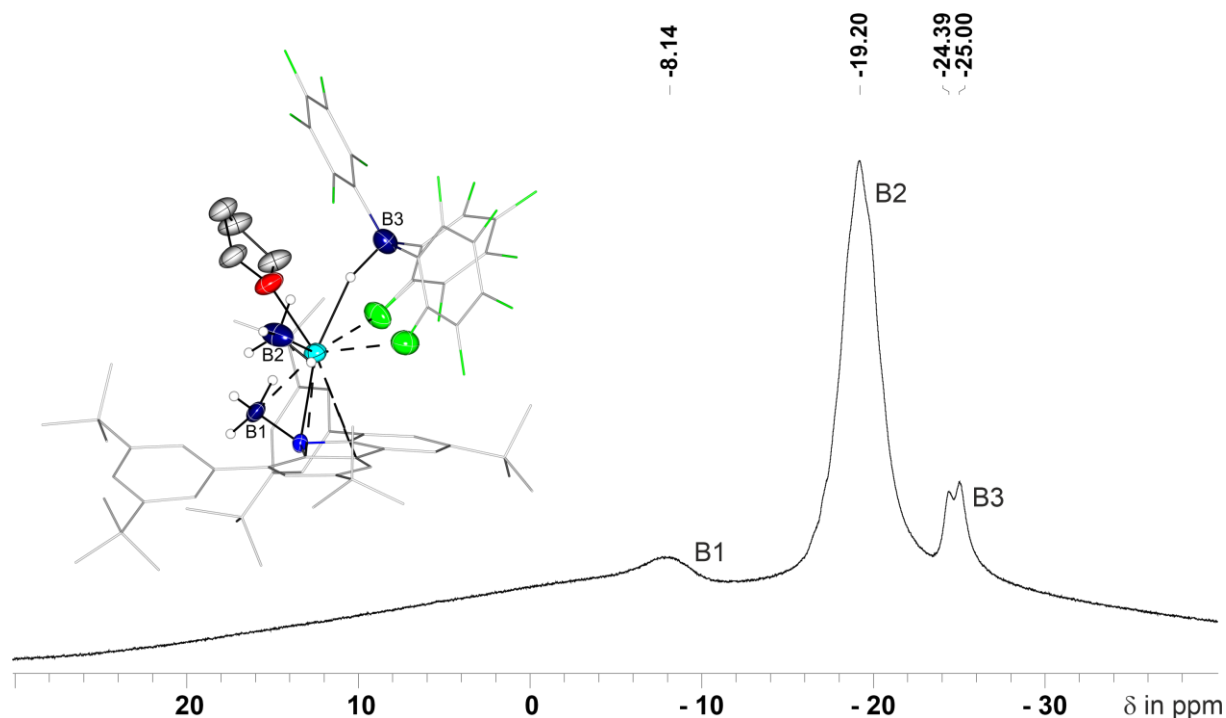


Abbildung 3.40: <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von Verbindung **17** mit Zuordnung der verschiedenen Bor-Spezies.

### 3.4.3 Schwingungsspektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 15-17

Die heteroleptischen Verbindungen **15-17** wurden zusätzlich durch IR-Spektroskopie untersucht, um die Schwingungsfrequenzen der unterschiedlichen Borhydridfragmente zu identifizieren. Dabei sind die unterschiedlichen Koordinationsmodi der Borhydridliganden (tridentate  $\kappa^3$ - oder bidentate  $\kappa^2$ -Koordination) beobachtbar.<sup>[117]</sup> In Tabelle 3.2 sind die Schwingungswellenzahlen aufgelistet.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Schwingungswellenzahlen der Verbindungen **15-17** in  $\text{cm}^{-1}$ .

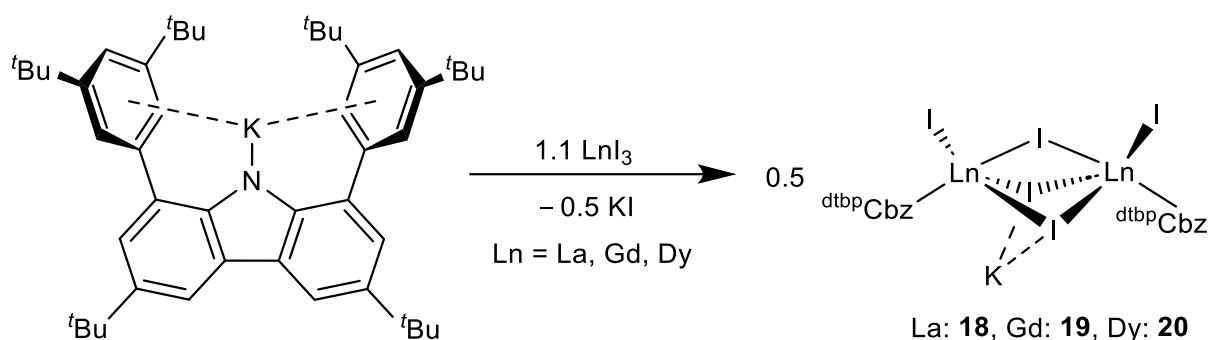
| Verbindung   | Wellenzahlen           |
|--|------------------------|
| $\text{dtbpCbzLa}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2$ ( <b>15</b> )  | 2435, 2279, 2216       |
| $[(\text{dtbpCbz})\text{La}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})]_2$ ( <b>16</b> )                                     | 2445, 2214, 2153       |
| $[(\text{dtbpCbz-BH}_3)\text{La}(\text{BH}_4)(\text{thf})][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ( <b>17</b> ) | 2445, 2324, 2146, 2119 |

Die Wellenzahlen der monomeren Verbindung **15** bestätigen eine  $\kappa^3$ -Koordination durch die beiden Borhydride bei Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen des Typs  $\text{RLn}(\text{BH}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ).<sup>[118]</sup> Durch Entfernung eines Tetrahydrofurans werden für Verbindung **16** zwei unterschiedliche Koordinationsmodi ( $2445, 2214 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \kappa^3$  und  $2153 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \kappa^2$ ) im Schwingungsspektrum beobachtet.<sup>[119]</sup> Die IR-Banden von Verbindung **17** sind deutlich verbreitert.

## 3.5 Synthese von tri- und divalenten 4f-Carbazolyl-Komplexen

### 3.5.1 Synthese und Charakterisierung von neutralen, trivalenten 4f-Carbazolyl-Komplexen

Für die Darstellung niedrig-kordinierter 4f-Carbazolyl-Verbindungen wurde zunächst die Synthese geeigneter Monocarbazolide der allgemeinen Summenformel  $(\text{dtbpCbz})\text{LnX}_2$  verfolgt (siehe Schema 2.2). Da die Metathesereaktionen mit Borhydriden keine für die Folgechemie geeigneten Verbindungen lieferten (siehe Kapitel 3.3), wurde stattdessen die Salzmetathese des Kaliumcarbazolids  $\text{dtbpCbzK}$  mit den dreiwertigen Iodiden verfolgt. Durch Umsetzung des Kaliumcarbazolids mit ausgewählten Iodiden der 4f-Elemente (La, Gd, Dy) in heißem Toluol ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) wurden die Monocarbazolidkomplexe **18-20** innerhalb von 16 Stunden erhalten (Schema 3.22).



Schema 3.22: Darstellung der Carbazolyldiiodide **18-20** durch eine Salzmetathese zwischen dem Kaliumsalz des Liganden und dem entsprechenden Triiodid des Lanthanoids.

Geeignete Einkristalle der Verbindungen **18-20** wurden aus gesättigten *n*-Hexan-Lösungen isoliert. Abbildung 3.41 zeigt beispielhaft die Molekülstruktur der Dysprosiumverbindung **20** im Festkörper sowie die Koordinationssphäre des Dysprosiums.

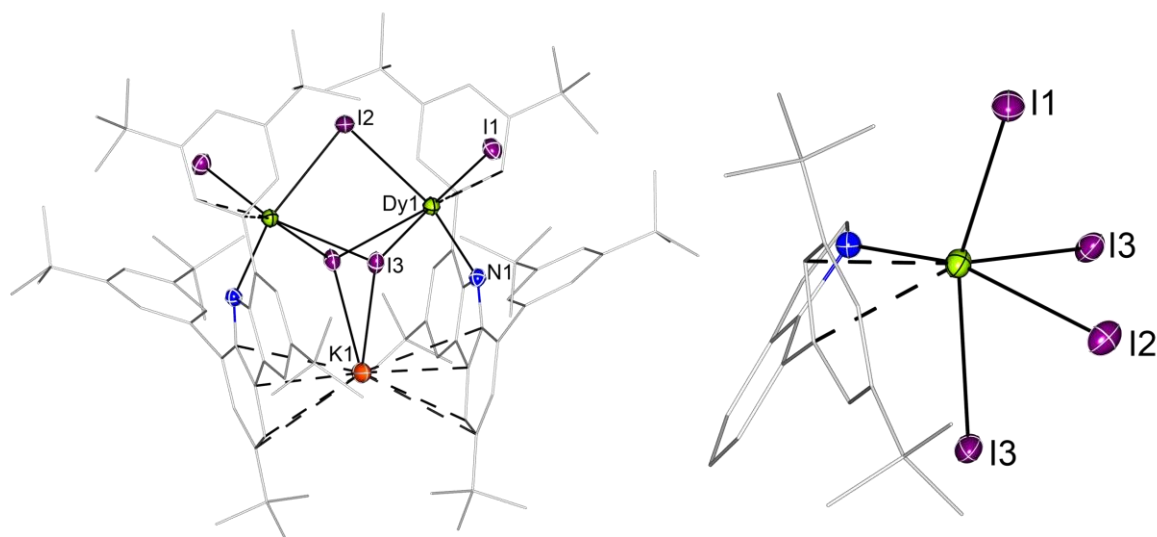


Abbildung 3.41: Links: Molekülstruktur von Verbindung **20** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å sowie Bindungswinkel in °: I1-Dy1 2.8843(2), I2-Dy1 3.0925(2), Dy1-N1 2.293(2), Dy1···C13 2.884(2), Dy1-I2-Dy1 86.3. Rechts: Koordinationssphäre des Dysprosiumions.

Im Festkörper liegen alle Verbindungen als Iodid-verbrückte Dimere vor, in deren Molekülstruktur zusätzlich ein halbes Äquivalent Kaliumiodid enthalten ist. Die Bildung solcher at-Komplexe ist für Salzmetathesen in der Organometallchemie der 4f-Elemente verbreitet.<sup>[113,120]</sup> Alle drei Verbindungen sind isostrukturell, unterscheiden sich jedoch in ihren Raumgruppen.

Der Lanthanokomplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , die Gadolinium- sowie die Dysprosiumverbindung in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Der Ionenradius des 4f-Kations beeinflusst den Torsionswinkel der beiden Carbazollyliganden. Je kleiner das Ion ( $\text{La} \rightarrow \text{Dy}$ ), desto näher kommen sich beide Carbazole, was in einem zunehmenden Torsionswinkel resultiert (Abbildung 3.42).

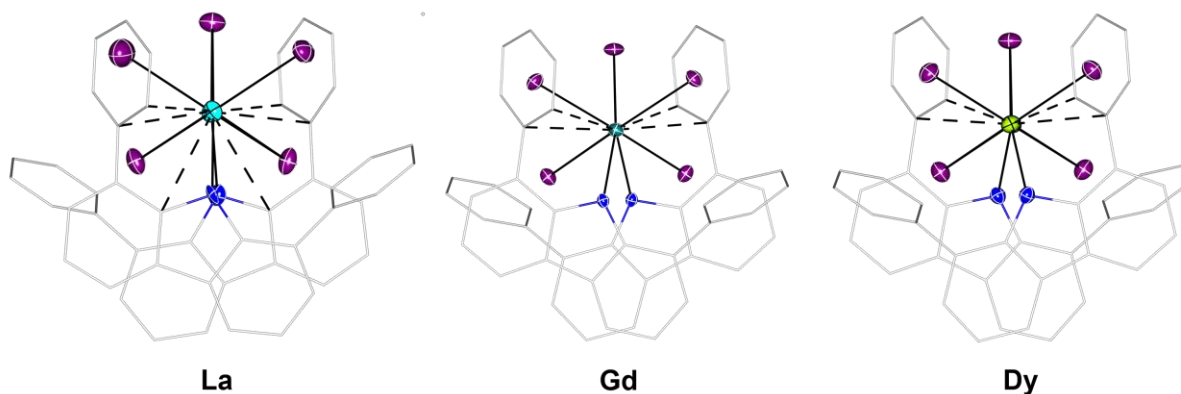


Abbildung 3.42: Darstellung von **18-20** entlang des Ln-Ln-Abstands mit zunehmendem Torsionswinkel (La 5.4°, Gd 23.2°, Dy 24.4°) von links nach rechts. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die *tert*-Butylgruppen beider Carbazoylliganden sowie das Kaliumatom (K1) nicht abgebildet.

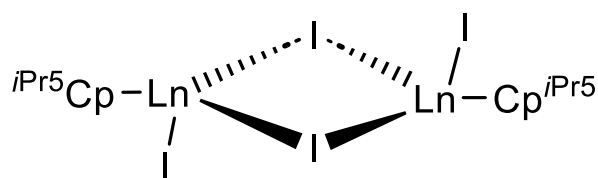
Die wichtigsten Strukturparameter der Carbazolyldiodide **18-20** sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen **18-20**: Bindungslängen und Atomabstände in Å sowie Bindungswinkel in °.

|                                    | $[(\text{dtbpCbz})\text{LaI}_2]_2 \cdot \text{KI}$ ,<br><b>18</b> | $[(\text{dtbpCbz})\text{GdI}_2]_2 \cdot \text{KI}$ ,<br><b>19</b> | $[(\text{dtbpCbz})\text{DyI}_2]_2 \cdot \text{KI}$ ,<br><b>20</b> |
|------------------------------------|---|---|---|
| Ln-N                               | La1-N1 2.469(5)<br>La2-N2 2.457(5)                                | Gd1-N1 2.3428(18)   | Dy1-N1 2.293(2)   |
| Ln-I <sub>t</sub>                  | La1-I1 3.0241(7)<br>La2-I5 3.0207(8)                              | Gd1-I2 2.91323(18)  | I1-Dy1 2.8843(2)  |
| Kürzester<br>Ln···C-<br>Kontakt    | La1···C13 2.914(7)  | Gd1···C13 2.880(2)  | Dy1···C13 2.884(2)  |
| Ln···Ln                            | 4.5865(7)   | 4.2817(8)   | 4.2300(8)   |
| Ln-I <sub>b1</sub> -Ln             | 89.517(18)  | 86.508(7)   | 86.299(7)   |
| I <sub>b2</sub> -K-I <sub>b2</sub> | 70.63(3)  | 68.588(16)  | 68.655(18)  |

Lösungsmittelfreie heteroleptische Diiodide der 4f-Elemente mit der allgemeinen Formel  $\text{RLnI}_2$  bilden im Festkörper oft mehrkernige Strukturen aus.<sup>[121–123]</sup>

Für das gezeigte dimere Strukturmotiv gibt es nur ein vergleichbares Beispiel, in welchem *Long* et al. unter Verwendung des Penta(*iso*-propyl)cyclopentadienyl-Liganden  $\text{Cp}^{\text{Pr5}}$  dimere Verbindungen des Typs  $[(\text{Cp}^{\text{Pr5}})\text{LnI}_2]_2$  mit  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$  und  $\text{Dy}$  isolierten (Abbildung 3.43).<sup>[124]</sup>

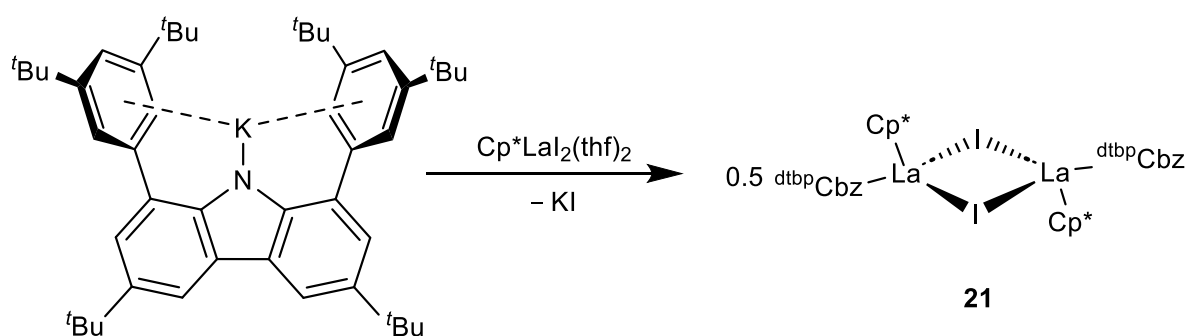


$\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$

Abbildung 3.43: Dargestellte heteroleptische Iodidverbindungen von *Long* et al. unter Verwendung des Penta(*iso*-propyl)cyclopentadienyl-Liganden  $\text{Cp}^{\text{Pr5}}$ .<sup>[124]</sup>

Bei Vergleich der beschriebenen Gd- und Dy-Verbindung mit den Dimeren **19** und **20** sind die Bindungslängen zwischen dem Metallatom und dem terminalen Iod ähnlich. Ein Unterschied ist jedoch in den Abständen zwischen den Metallatomen erkennbar. In den Carbazolyl-Komplexen sind diese um mehr als 0.22 Å kürzer (Gd: 4.512(1), 4.2817(8) Å (**19**), Dy: 4.477(1), 4.2300(8) Å (**20**)).

Zusätzlich zu den Metathesen mit den dreiwertigen Iodiden wurde das Kaliumcarbazolid mit einem heteroleptischen Diiodid umgesetzt, um den Einfluss eines zweiten Liganden auf die Koordinationssphäre des 4f-Kations zu untersuchen. Dafür wurde  $\text{dtbpCbzK}$  mit  $\text{Cp}^*\text{LaI}_2(\text{thf})_2$  in Benzol umgesetzt und durch Kristallisation aus *n*-Hexan die Zielverbindung **21** isoliert (Schema 3.23).



Schema 3.23: Darstellung von Verbindung **21** durch Salzmetathese des Kaliumcarbazolids mit  $\text{Cp}^*\text{LaI}_2(\text{thf})_2$ .

Verbindung **21** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und die Molekülstruktur im Festkörper zeigt ebenfalls ein Iodid-verbrücktes Dimer, in welchem

der Pentamethylcyclopentadienylligand das Lanthanatom mit einem Abstand von 2.5039(3) Å ( $\text{La1} \cdots \text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}$ )  $\eta^5$  koordiniert (Abbildung 3.44). Der Torsionswinkel zwischen den Carbazolebenen beträgt 180°. Die Koordination durch den Pyrrolring kann als  $\eta^3$  beschrieben werden, da das Lanthanatom zwei zusätzliche Kontakte ( $\text{La1} \cdots \text{C12}$  2.837(3) Å,  $\text{La1} \cdots \text{C1}$  2.856(3) Å) zum Pyrrolring zeigt.

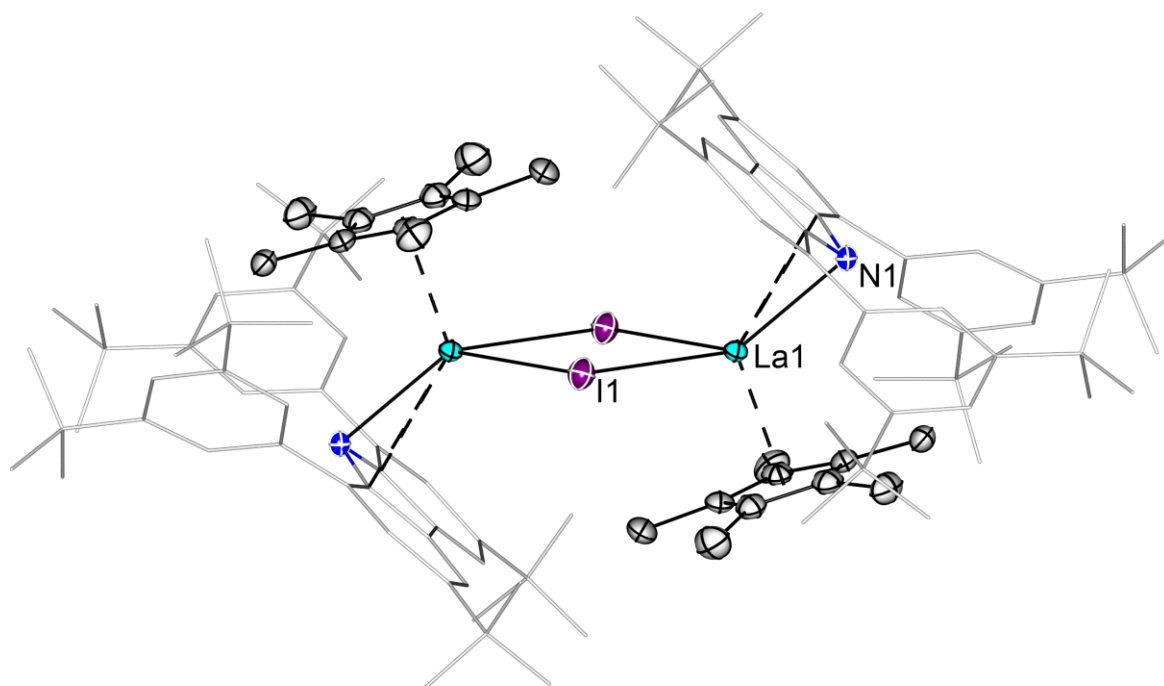


Abbildung 3.44: Molekülstruktur von Verbindung **21** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å sowie Bindungswinkel in °: La1-N1 2.545(3), La1-I1 3.2543(4),  $\text{La1} \cdots \text{C1}$  2.856(3), N1-La1-I1 128.47(7), I1-La1-I1 80.188(9).

Zusätzlich zur Strukturbestimmung wurde Verbindung **21** durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Lösung charakterisiert. Neben dem erwarteten Signalsatz für die verschiedenen Protonen im Carbazollyliganden wurden die Protonen des Pentamethylcyclopentadienids bei einer chemischen Verschiebung von 1.58 ppm identifiziert (Abbildung 3.45).

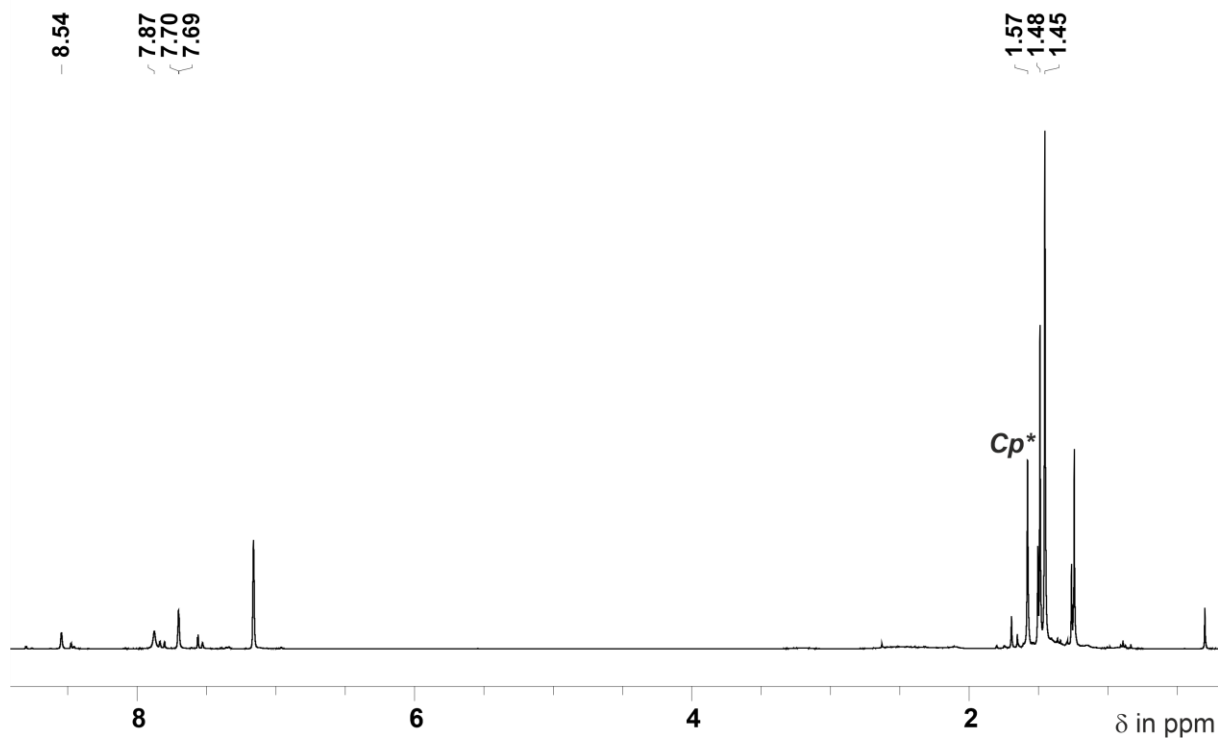
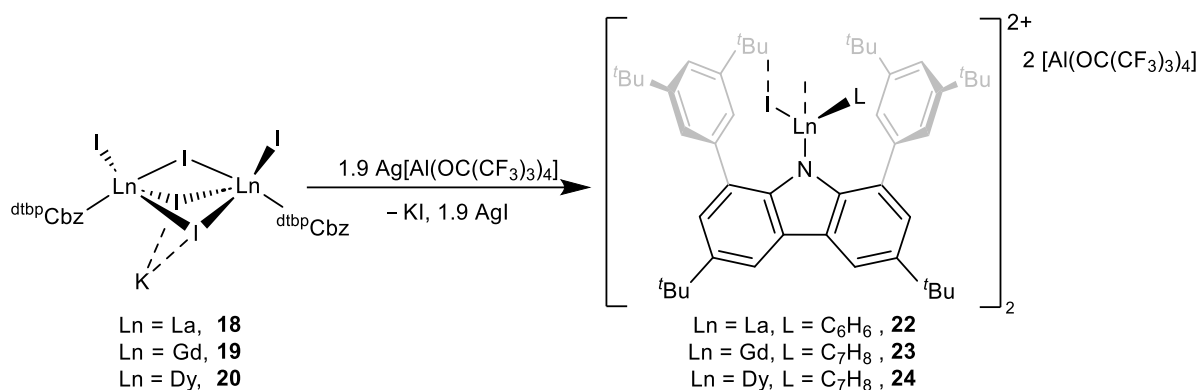


Abbildung 3.45: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **21** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

### 3.5.2 Darstellung von kationischen, trivalenten 4f-Carbazolyl-Komplexen

Wie in der Zielsetzung beschrieben, wurde für die Darstellung von niedrig-kordinierten Verbindungen die Entfernung der verbleibenden Koliganden durch Abstraktion verfolgt. Synthetisch werden Halogenide oft mittels Reagenzien, die schwach koordinierende Anionen enthalten, abstrahiert.<sup>[27,71]</sup> Das Kation ist üblicherweise ein Metallatom, wobei die Triebkraft der Abstraktionsreaktion die Fällung des entsprechenden Halogenidsalzes ist.

Die dimeren Carbazolyldiiodide **18-20** wurden bei Raumtemperatur mit dem Silbersalz Ag[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in Fluorbenzol umgesetzt. Als Produkte konnten die entsprechenden Kationen von Lanthan (**22**), Gadolinium (**23**) und Dysprosium (**24**) erhalten werden (Schema 3.24).



Schema 3.24: Darstellung der kationischen Verbindungen **22-24** durch Iodidabstraktion mit einem Silbersalz.

Die Kristallisation der Verbindungen gelang entweder durch Einengen einer Fluorbenzol-Lösung oder durch Überschichten einer Fluorbenzol-Lösung mit *n*-Hexan. Abbildung 3.46 zeigt exemplarisch die Molekülstrukturen der kationischen Lanthan- sowie Dysprosiumverbindung im Festkörper.

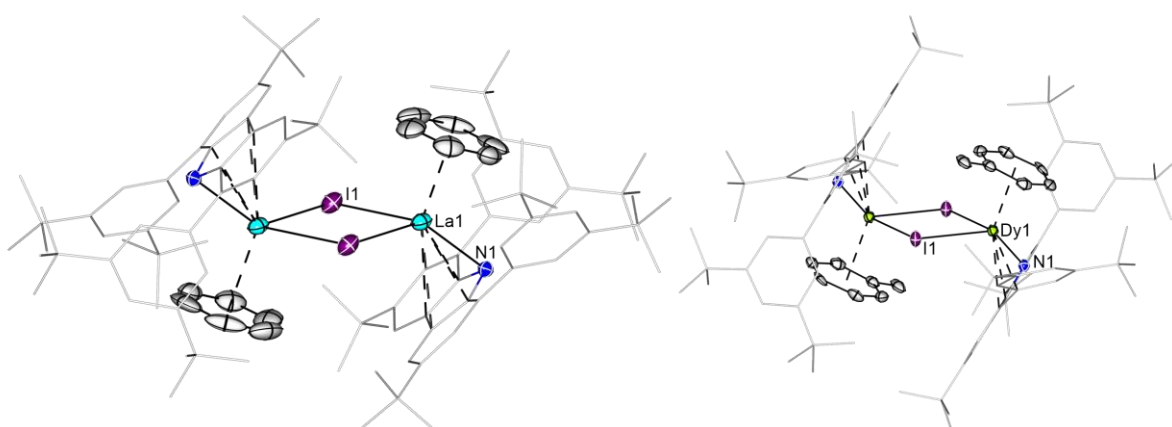


Abbildung 3.46: Molekülstrukturen der Verbindungen **22** und **24** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sowie das schwach koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å: **22**: La1-N1 2.365(3), La1-I1 3.1848(6), La1 $\cdots$ ArenZentroid 2.6723(6); **24**: Dy1-N1 2.199(2), Dy1-I1 3.0195(6), Dy1 $\cdots$ ArenZentroid 2.4976(8).

Alle drei Verbindungen liegen als Iodid-verbrückte Dimere vor, wodurch die Moleküle dikationisch sind. Das Metallatom wird zusätzlich durch ein Lösungsmittelmolekül koordiniert, welches als  $\pi$ -Donor agiert. Durch Abstraktion eines Iodidsubstituenten von den at-Komplexen **18-20** sind folgende Veränderungen bezüglich der Strukturchemie in allen Komplexen beobachtbar:

Während für die Diiodide das Metallatom nur moderat ( $39^\circ$ ) aus der Carbazolebene zeigt, kippt dieses in Folge der Abstraktion für Lanthan ( $99^\circ$ ) und Gadolinium ( $101^\circ$ ) stark und für Dysprosium nur leicht ( $45^\circ$ ) in Richtung Pyrrolring. Dies äußert sich in zusätzlichen Kontakten zu den Kohlenstoffatomen des Pyrrols und somit in einer veränderten Haptizität (Abbildung 3.47).

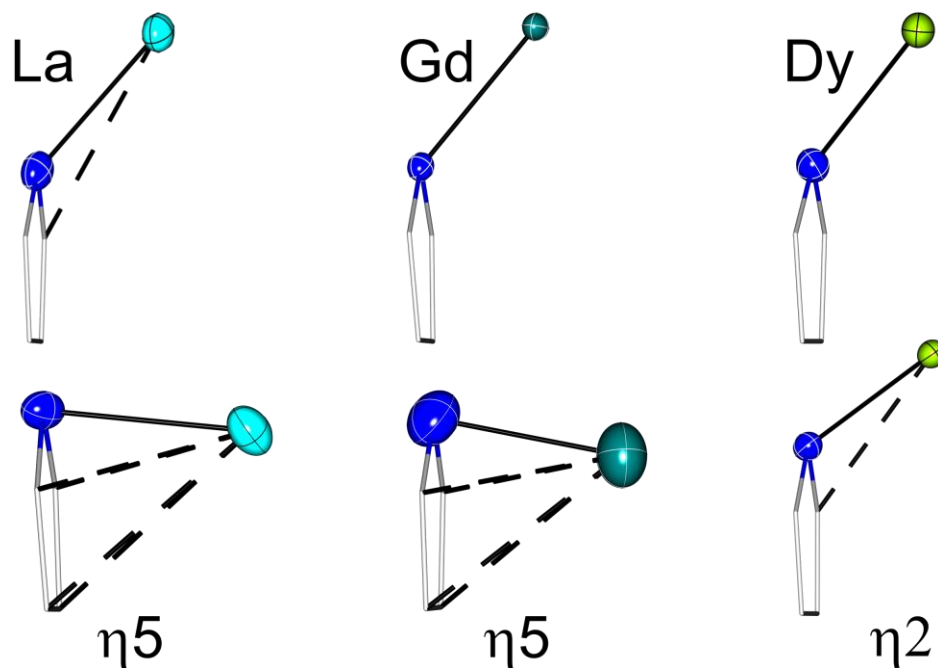


Abbildung 3.47: Änderung der Koordination des 4f-Ions zum zentralen Pyrrolring infolge der Iodidabstraktion.

Die Ln-N-Bindungslänge ist gegenüber den neutralen Verbindungen verkürzt und die interatomaren Abstände ( $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ ) steigen. Der Torsionswinkel der beiden Carbazolyliganden ist nicht abhängig von der Größe des 4f-Ions und beträgt in allen Kationen  $180^\circ$ . Ausgewählte Strukturparameter der dimeren Kationen **22-24** sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

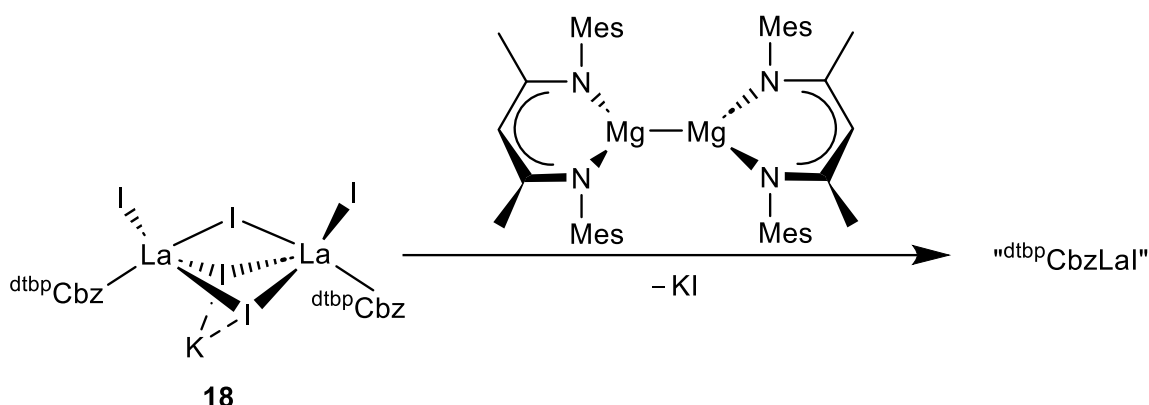
Tabelle 3.4: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen **22-24**: Bindungslängen und Atomabstände in Å.

|   | <b>22</b>                 | <b>23</b>                  | <b>24</b>                 |
|---|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Ln-N                                      | La1-N1 2.365(3)           | Gd1-N1 2.294(4)            | Dy1-N1 2.199(2)           |
| Ln $\cdots$ NC <sub>4</sub> -<br>Kontakte | La1 $\cdots$ C2 2.643(4)  | Gd1 $\cdots$ C12 2.548(5)  | Dy1 $\cdots$ C12 2.633(3) |
|   | La1 $\cdots$ C13 2.650(4) | Gd1 $\cdots$ C1 2.575(5)   |                           |
|   | La1 $\cdots$ C7 3.090(4)  | Gd1 $\cdots$ C6 2.9777(57) |                           |
|   | La1 $\cdots$ C8 3.100(4)  | Gd1 $\cdots$ C7 2.9822(57) |                           |
| Ln $\cdots$ Ln                            | 4.6988(5)                 | 4.4971(5)                  | 4.5832(10)                |

Eine Toluol-koordinierte Gadoliniumverbindung wurde 2022 ebenfalls von *Anwander* et al. beschrieben, der Abstand zu dem Toluolmolekül (Gd $\cdots$ Aren<sub>centroid</sub>) ist in der kationischen Verbindung **23** jedoch kürzer (2.4642(6) Å vs. 2.547 Å).<sup>[67]</sup> Die Dy1-N1-Bindungslänge in **24** ist im Vergleich zu den von *Trifonov* et al. beschriebenen kationischen Bis(carbazolyl)-Komplexen, die von zusätzlichen Donoren wie Pyridin oder Tetrahydrofuran koordiniert werden, deutlich kürzer.<sup>[125]</sup>

### 3.5.3 Reaktivität von Verbindung **18** gegenüber einem Reduktionsmittel

Neben der gelungenen Abstraktion eines Iodsubstituenten wurde die Reaktion des Lanthandiiodids **18** mit einem Reduktionsmittel untersucht. Dafür wurde die Mg(I)-Verbindung  $[\{HC(MeCNMe)_2\}Mg]_2$  gewählt, welche ein Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel ist.<sup>[126]</sup> Bei der Reduktion mit einem Äquivalent Mg(I)-Dimer werden zwei Iodide von der dimeren Verbindung **18** übertragen (Schema 3.25).



Schema 3.25: Hypothetische Reduktion des Carbazolyldiiodids **18** mit einer Mg(I)-Verbindung.

Die Reaktion wurde in  $C_6D_6$  durchgeführt und mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 3.48). Nach Digerieren der Reaktionsmischung im Ultraschallbad bei 35 °C ist im  $^1H$ -NMR-Spektrum beobachtbar, dass die Eduktverbindung **18** abreagiert ist. Im aromatischen Bereich sind charakteristische Signale von zwei neuen Carbazolyl-Spezies zu sehen. Allerdings sind ausgewählte Resonanzen des Reduktionsmittels (4.80 ppm (CH), 6.86 ppm (Ar-H)) noch deutlich beobachtbar (Abbildung 3.48, unten).<sup>[91]</sup>

Nach einer Temperaturerhöhung auf 40 °C erscheinen die Signale der zweiten Spezies im aromatischen Bereich intensiver (7.35, 7.42, 7.88, 7.98 ppm) und das Reduktionsmittel ist nahezu komplett konsumiert. Zusätzlich erscheinen zwei neue Resonanzen (4.80 ppm  $\rightarrow$  4.74 ppm, 6.86 ppm  $\rightarrow$  6.51 ppm), die gegenüber dem Reduktionsmittel hochfeldverschoben sind (Abbildung 3.48, oben).

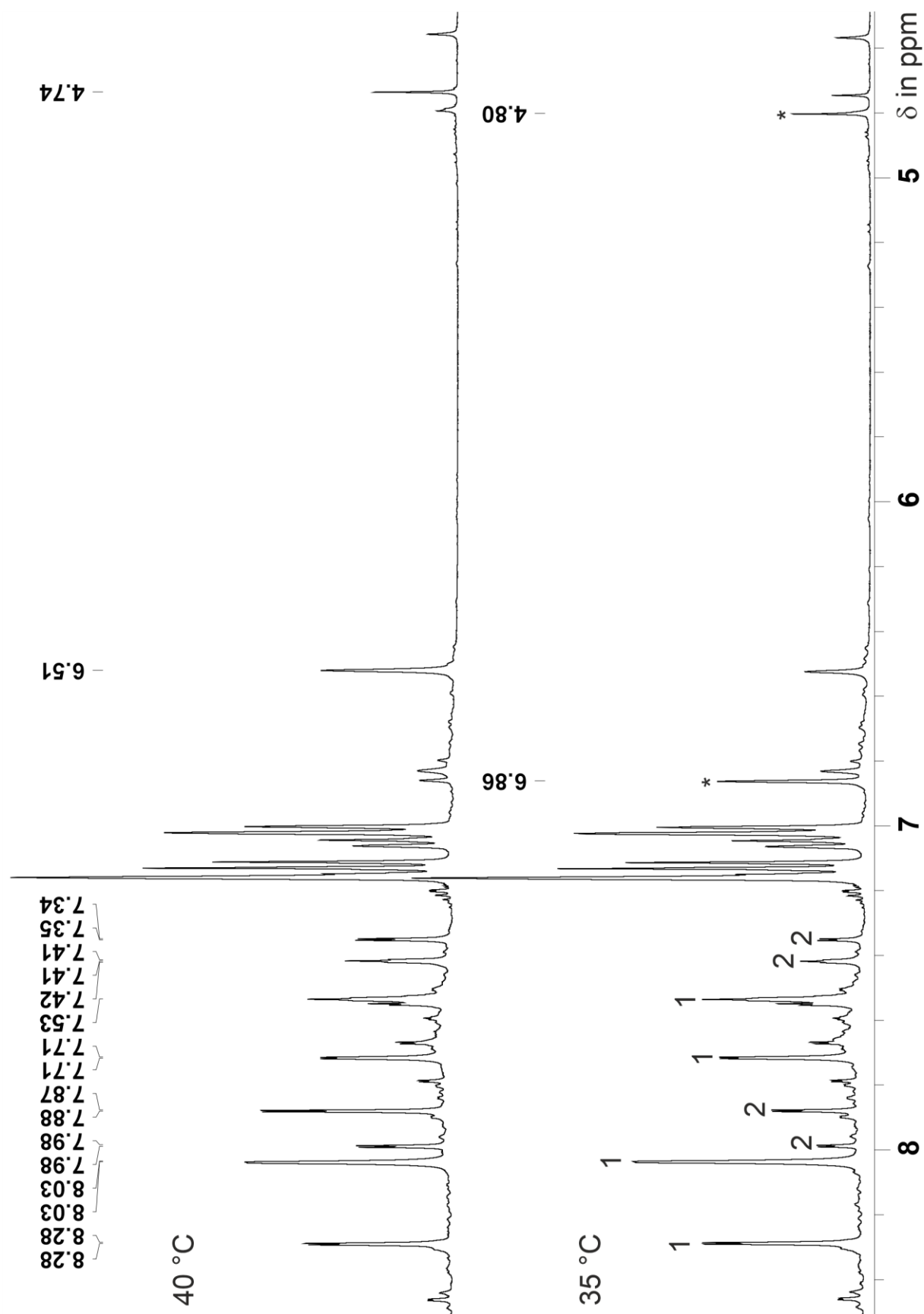


Abbildung 3.48:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsmischung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Umsetzung von Verbindung **18** mit der Mg(I)-Verbindung  $[\{\text{HC}(\text{MeCNMe})_2\}\text{Mg}]_2$ . Ausgewählte Resonanzen der Magnesiumverbindung sind gekennzeichnet (\*).

Weiterhin konnten nach Aufarbeitung aus einer *n*-Hexan-Lösung Einkristalle isoliert werden. Jedoch war der Datensatz lediglich ausreichend genug, um die Identität und Konnektivität der Atome zu bestimmen (Abbildung 3.49). Die Diskussion von Strukturparametern ist deshalb nicht möglich.

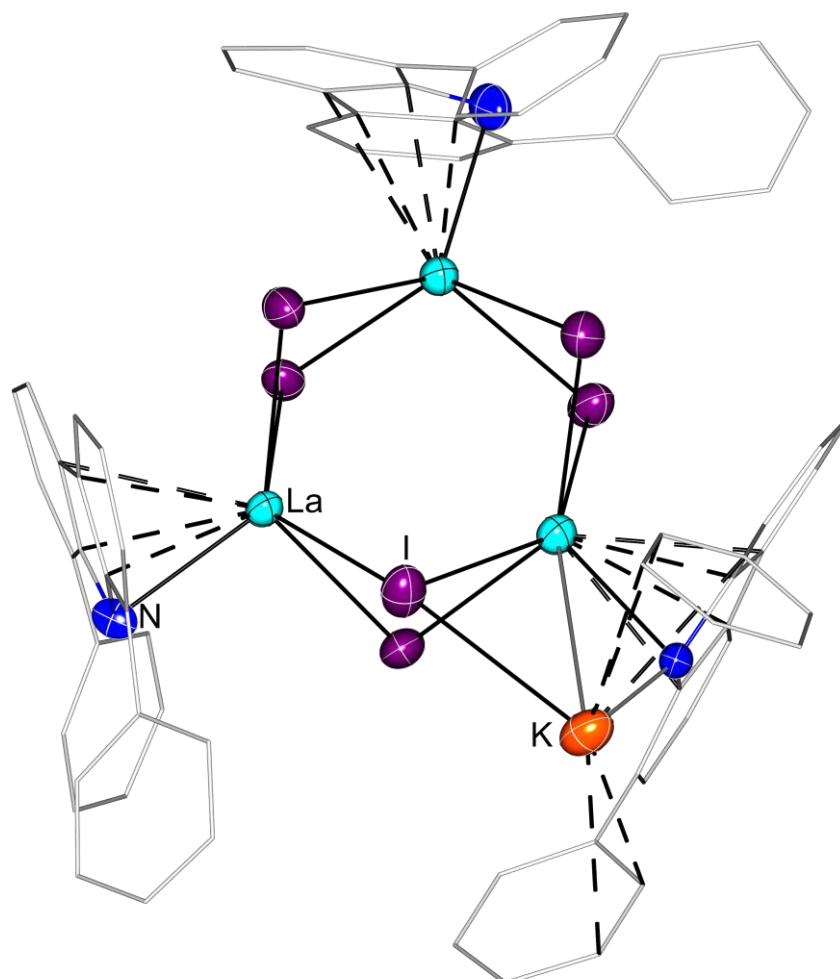


Abbildung 3.49: Molekülstruktur von Verbindung **18-I** nach Umsetzung von **18** mit der Mg(I)-Verbindung. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die *tert*-Butylgruppen der Carbazollyliganden nicht abgebildet.

Die Molekülstruktur zeigt eine dreikernige Verbindung (**18-I**), in welcher die Lanthanatome Iodid-verbrückt sind und von jeweils einem Carbazollyliganden über die Pyrrol-Einheit  $\pi$ -koordiniert werden. Zusätzlich ist das Kaliumiodid des Edukts **18** noch vorhanden, womit die allgemeine Summenformel von **18-I** als  $[(\text{dtbpCbz})_3\text{La}_3\text{I}_5] \cdot \text{KI}$  formuliert werden kann. Da die Verbindung neutral ist, müsste das  $\text{La}_3\text{I}_5$ -Fragment dreifach positiv geladen sein.

Folglich würde das voraussetzen, dass ein Lanthan formal in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Somit wurde Verbindung **18** vermutlich nur partiell reduziert.

Die Koordinationszahl eines Lanthanatoms im Festkörper ist in **18-I** gegenüber der Eduktverbindung **18** vergleichbar. Somit ist der Ansatz der Reduktion eher ungeeignet für die Darstellung niedrig-kordinierter Verbindungen (siehe Schema 2.2) und wurde nicht weiter untersucht.

### 3.5.4 Synthese und Charakterisierung von Donor-substituierten Kationen

Die erfolgreiche Darstellung der beschriebenen Kationen in 3.5.2 zeigte, dass die 4f-Ionen in Anwesenheit eines Aromaten (Benzol oder Toluol)  $\pi$ -Donor-Komplexe bilden. Die Verwendung von  $\pi$ -Donoren als Liganden in der Organometallchemie der 4f-Elemente ist schon lange etabliert, wobei es sich bei den vermehrt genutzten Liganden wie Cyclopentadieniden oder Cyclooctatetraeniden um anionische Liganden handelt.<sup>[127]</sup> Die kationischen Komplexe von Gadolinium (**23**) und Dysprosium (**24**) sind im Festkörper sowie in Lösung intensiv gefärbt, wohingegen diese Eigenschaft bei dem Lanthankation **22** nicht beobachtbar ist. Der Ursprung des elektronischen Übergangs könnte daher in Zusammenhang mit dem  $\pi$ -Donor sowie den f-Elektronen des Lanthanoids stehen. Ausgehend davon wurde die Darstellung verschiedener kationischer Arenkomplexe für Gadolinium und Dysprosium unternommen. Die Zielverbindungen waren  $\pi$ -Donor-Komplexe mit Benzol, Toluol, Mesitylen und Hexamethylbenzol (Abbildung 3.50).

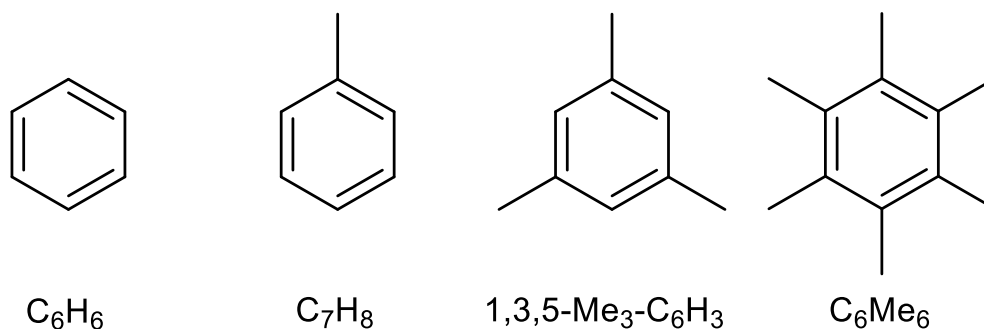
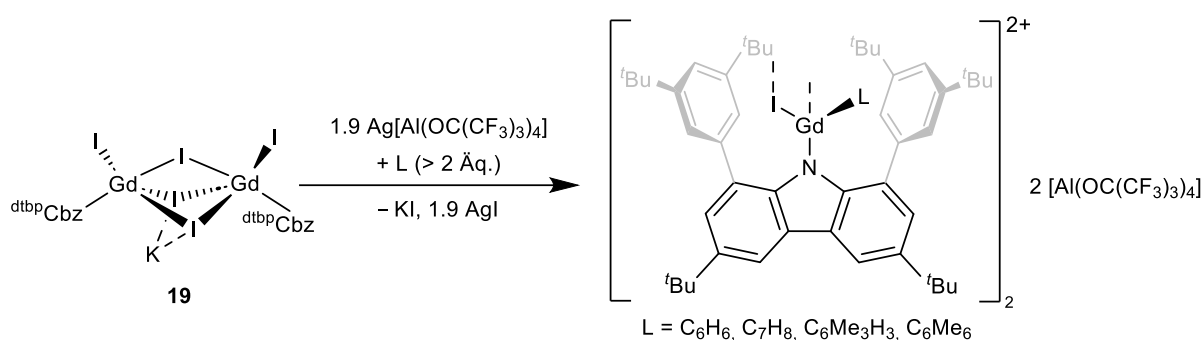


Abbildung 3.50: Verwendete Donoren für die Darstellung einer Reihe von kationischen 4f- $\pi$ -Donor-Komplexen.

### 3.5.4.1 Donor-substituierte Kationen von Gadolinium

Die Synthese und Charakterisierung der Gadoliniumverbindungen erfolgte unter meiner Betreuung im Rahmen des Vertiefungspraktikums von Verena Huck, wobei das Toluol-Addukt **23** in Abschnitt 3.5.2 (*vide supra*) beschrieben wurde. Ausgehend von dem Carbazolyl-Gadoliniumdiiodid **19** wurde die Abstraktion des Iodsubstituenten in Anwesenheit unterschiedlicher Donoren durchgeführt (Schema 3.26).



Schema 3.26: Geplante Darstellung von Donor-substituierten Kationen des Gadoliniums.

Die verbleibenden drei Zielverbindungen konnten alle kristallin erhalten werden, die strukturelle Charakterisierung war jedoch nur für das Hexamethylbenzol-Addukt **25** möglich (Abbildung 3.51) Allerdings konnte die Identität sowie die Konnektivität des Benzol- und Mesitylen-Addukts bestätigt werden (siehe Anhang Abbildung A.6).

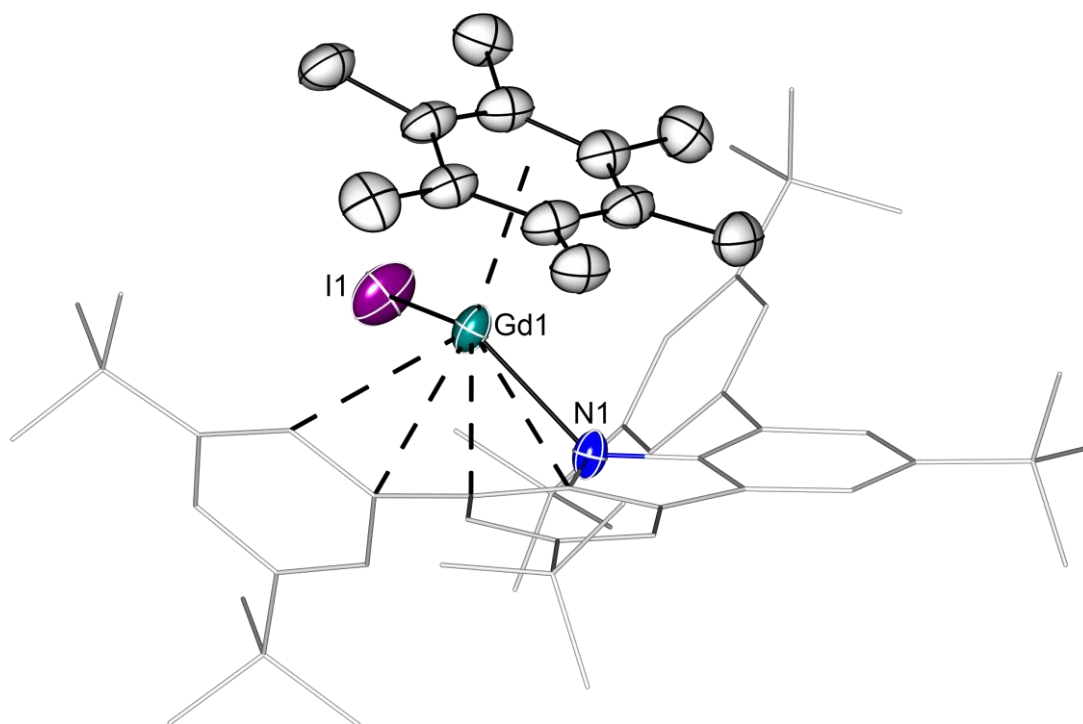


Abbildung 3.51: Molekülstruktur von Verbindung **25** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sowie das schwach koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å: Gd1-N1 2.244(4), Gd1-I1 2.8631(4), Gd1 $\cdots$ Aren<sub>Zentroid</sub> 2.5063(4).

Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und liegt im Festkörper im Vergleich zu den dimeren Verbindungen **22-24** als Monomer vor. Die Ursache liegt vermutlich in dem sterischen Anspruch von Hexamethylbenzol, welcher für alle  $\pi$ -Donoren (siehe Abbildung 3.50) am größten ist. Bei Vergleich mit dem dimeren Toluol-Addukt **23** zeigt sich, dass im Monomer **25** die Gd-N- sowie die Gd-I-Bindungslänge kürzer ist, der Abstand zu dem koordinierenden aromatischen Donor jedoch größer ist (**23**: Gd1 $\cdots$ Aren<sub>Zentroid</sub> 2.4642(6) Å). Die Haptizität des Pyrrolrings ist gegenüber dem Dimer verringert ( $\eta^5$  für **23** vs.  $\eta^2$  für **25**).

Aufgrund der Farbigkeit der erhaltenen kationischen Gadoliniumverbindungen wurden diese durch UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 3.52 sind die gemessenen Absorptionsspektren in *ortho*-Difluorbenzol zu sehen. Alle kationischen Verbindungen zeigen Absorptionsbanden im UV-Bereich zwischen 340 nm und 355 nm, welche eine unterschiedliche Intensität haben.

Im sichtbaren Wellenlängenbereich war kein Absorptionsmaximum beobachtbar, jedoch eine breite Absorptionsbande, die eine Ausdehnung bis zu einer Wellenlänge von etwa 550 nm zeigt.

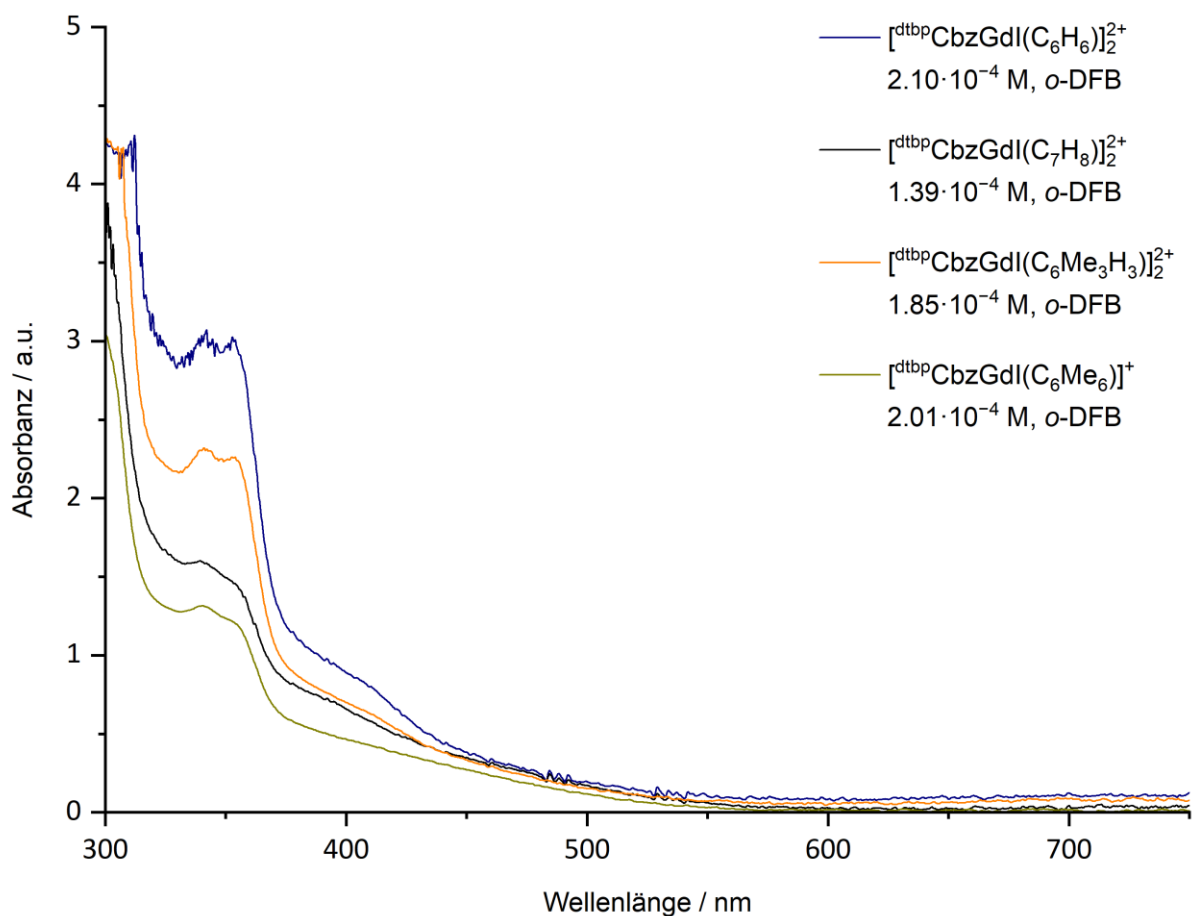


Abbildung 3.52: Gemessene Absorptionsspektren der Donor-substituierten Kationen von Gadolinium. Gezeigt ist der Wellenlängenbereich von 300 bis 700 nm.

### 3.5.4.2 Donor-substituierte Kationen von Dysprosium

Vergleichbar zu den Gadoliniumverbindungen wurde die Synthese der entsprechenden Dysprosiumverbindungen angestrebt (siehe Schema 3.26). Das Toluol-Addukt **24** wurde ebenfalls in Abschnitt 3.5.2 (*vide supra*) beschrieben. Weitergehend konnte für das Element Dysprosium das weitere Benzol-Addukt **26** erhalten werden. Die Isolierung des Mesitylen- sowie des Hexamethylbenzol-Addukts ist im Rahmen der Arbeit nicht gelungen.

Das Benzol-Addukt **26** ist isostrukturell zum Toluol-Addukt **24** und liegt im Festkörper ebenfalls als dimere Verbindung vor (Abbildung 3.53). Bei

Vergleich mit dem dimeren Toluol-Addukt **24** zeigt sich, dass im Benzol-Addukt **26** die Dy-N- sowie die Dy-I-Bindungslängen leicht verlängert sind, der Abstand ( $2.4625(3) \text{ \AA}$ ) zu dem koordinierenden aromatischen Donor jedoch kürzer ist (**24**:  $\text{Dy1} \cdots \text{Aren}_{\text{Zentroid}} 2.4976(8) \text{ \AA}$ , vergleiche Abbildung 3.46).

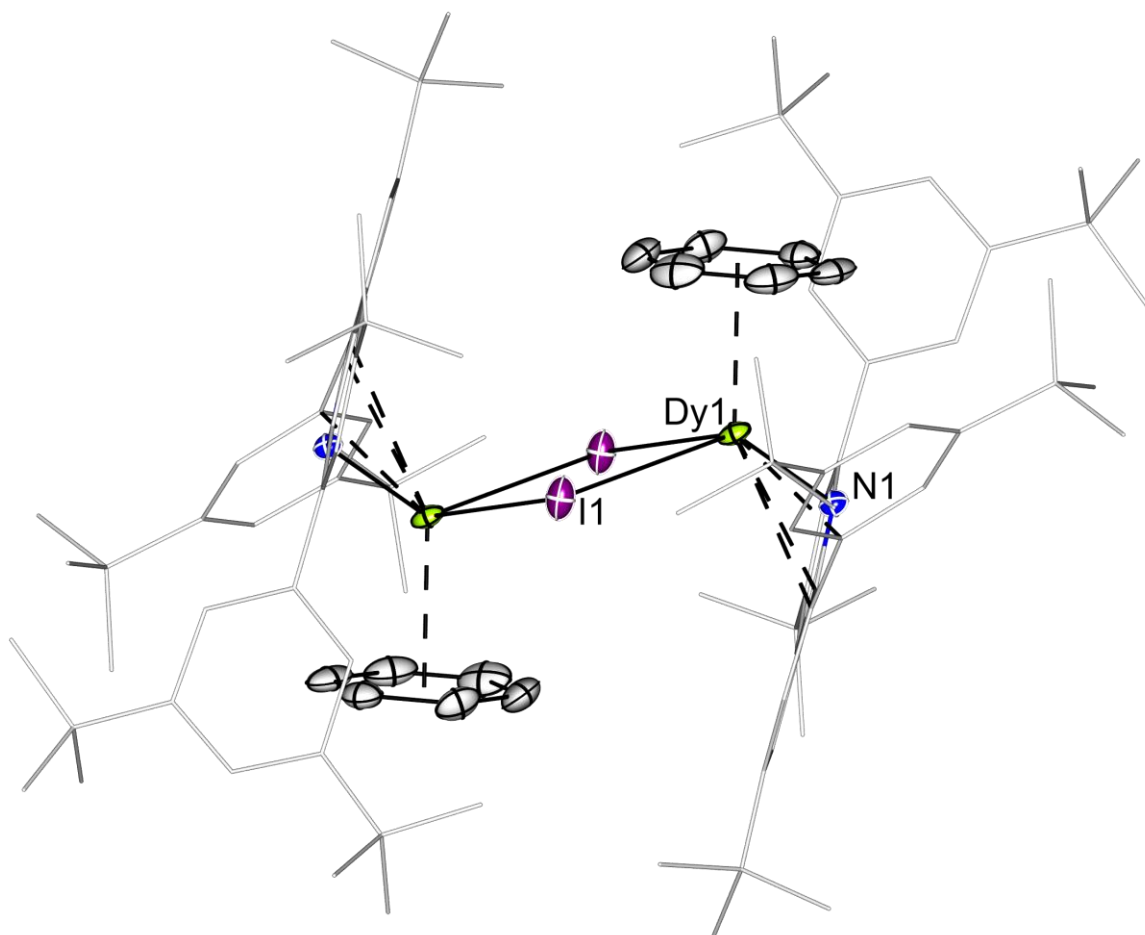
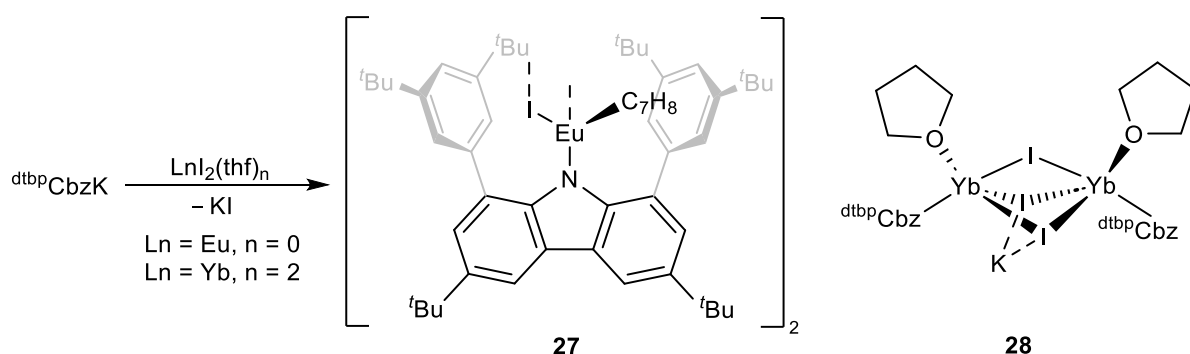


Abbildung 3.53: Molekülstruktur von Verbindung **26** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sowie das schwach koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in  $\text{\AA}$ :  $\text{Dy1-N1 } 2.224(4)$ ,  $\text{Dy1-I1 } 3.0491(6)$ ,  $\text{Dy1} \cdots \text{Aren}_{\text{Zentroid}} 2.4625(3)$ .

In den strukturell charakterisierten Donor-Verbindungen **23-26** ist innerhalb des gleichen 4f-Elements (Gd: **23** und **25**, Dy: **24** und **26**) folgende Charakteristik beobachtbar: Ein größerer  $\pi$ -Donor erzeugt mehr sterischen Druck auf das Lanthanoid (Gd, Dy), was sich in kürzeren Ln-N- und Ln-I-Bindungslängen äußert. Gleichzeitig steigt der Zentroid-Abstand zu dem verwendeten Donormolekül.

### 3.5.5 Synthese und Charakterisierung divalenter 4f-Carbazolyl-Komplexe

Vergleichbar zu der Synthese der Verbindungen **18-20** wurde die Darstellung zweiwertiger Carbazolyl-Komplexe der klassisch divalenten 4f-Elemente Samarium, Europium und Ytterbium angestrebt. Jedoch war die Salzmetathese in Toluol nicht zielführend, da weder bei langen Reaktionsdauern (>1 Woche) noch bei hohen Temperaturen (>120 °C) eine quantitative Umsetzung des Kaliumcarbazolids zu beobachten war. Bei Durchführung der Salzmetathesen in Diethylether bildeten sich nach wenigen Tagen bei Raumtemperatur die Zielverbindungen **27** und **28** (Schema 3.27). Die Synthese der analogen Samariumverbindung wurde ebenfalls durchgeführt, das Produkt konnte jedoch nicht in kristalliner Form isoliert werden.



Schema 3.27: Darstellung der heteroleptischen divalenten Iodide **27** und **28** durch Salzmetathese.

Von beiden Verbindungen wurden Einkristalle zur Strukturbestimmung durch Einengen einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung isoliert. Die Molekülstrukturen im Festkörper zeigen Iodid-verbrückte Dimere (Abbildung 3.54). Beide Metallatome werden von zusätzlichen Lösungsmittelmolekülen koordiniert, wobei das Toluol in der Reaktionsmischung von Verbindung **27** vermutlich noch aufgrund unzureichender Trocknung des Kaliumcarbazolids vorhanden war. Durch Verwendung des THF-Solvats für Ytterbium in der Salzmetathese ergibt sich in der Festkörperstruktur von Verbindung **28** ein signifikanter Unterschied. Ähnlich zu den dreiwertigen Verbindungen **18-20** wird ein at-Komplex gebildet.

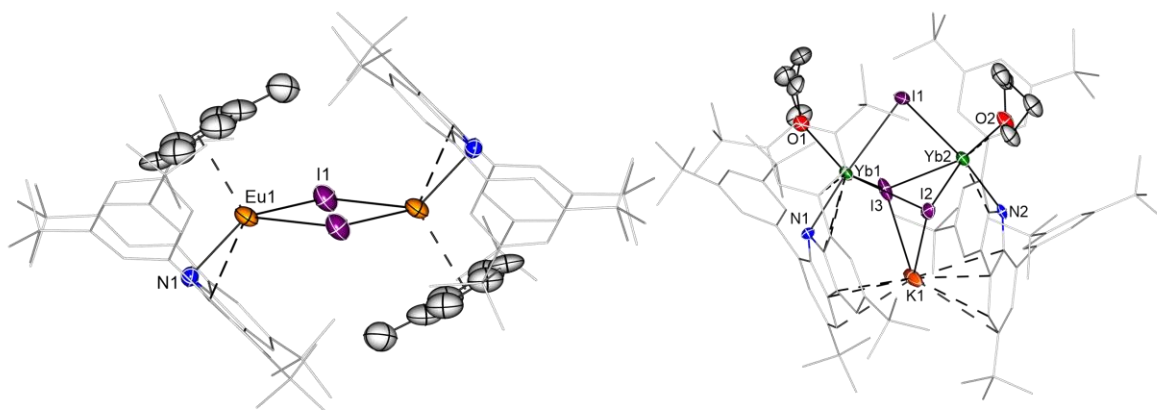


Abbildung 3.54: Molekülstrukturen der Verbindungen **27** (links) und **28** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungswinkel in °: **27**: Eu1-N1 2.391(4), Eu1-I1 3.192(3), N1-Eu1-I1 124.32(12); **28**: Yb1-N1 2.440(7), Yb2-N2 2.426(8), Yb2-I1-Yb1 82.769(18), I2-K1-I3 74.29(6).

Der vergleichbare Ionenradius von  $\text{Yb}^{2+}$  (102 pm) gegenüber  $\text{La}^{3+}$  (103 pm) äußert sich in den folgenden Struktureigenschaften:<sup>[128]</sup> Einerseits in dem kleineren Torsionswinkel zwischen beiden Carbazolyliganden ( $1.8^\circ$ ), andererseits in dem größeren I2-K1-I3 Winkel von  $74.29(6)^\circ$  (vergleiche Tabelle 3.3). Die Yb-I- sowie die Yb-O-Bindungslängen liegen gegenüber literaturbekannten heteroleptischen Verbindungen (Yb-I: 3.1418(5)- 3.2063(4) Å, Yb-O: 2.364(4)-2.441(3) Å) in einem vergleichbaren Bereich.<sup>[129,130]</sup>

Die Europiumverbindung **27** hat hingegen ein anderes Strukturmotiv im Festkörper und ähnelt strukturechemisch den Kationen **22-24** sowie **26**. Das Europiumatom zeigt deutlich aus der zentralen Pyrrolebene des Carbazols heraus ( $90^\circ$ ) und zeigt zwei zusätzliche Kontakte zu den Kohlenstoffatomen des Heterozyklus (C1 und C12). Der Torsionswinkel zwischen den Carbazolyliganden beträgt  $180^\circ$ . Mit einem Abstand von 2.7300(21) Å ( $\text{Eu1} \cdots \text{Aren}_{\text{Zentroid}}$ ) wird das Europiumatom von dem Toluolmolekül koordiniert. Die Eu1-I1-Bindungslänge ist mit 3.192(3) Å vergleichbar zu beschriebenen Iodiden.<sup>[131]</sup> Die wichtigsten Strukturparameter der Verbindungen **27** und **28** sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Tabelle 3.5: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen **27** und **28**: Bindungslängen und Atomabstände in Å.

|                                       | <b>27</b>   | <b>28</b>   |
|---------------------------------------|---|---|
| Ln-N                                  | Eu1-N1 2.391(4)                                       | Yb1-N1 2.440(7)<br>Yb2-N2 2.426(8)                    |
| Ln $\cdots$ NC <sub>4</sub> -Kontakte | Eu1 $\cdots$ C12 2.785(4)<br>Eu1 $\cdots$ C1 2.795(4) | Yb1 $\cdots$ C1 2.965(8)<br>Yb2 $\cdots$ C49 3.030(8) |
| Ln $\cdots$ Ln                        | 4.9318(21)  | 4.2265(5)   |

Verbindung **28** wurde aufgrund des Diamagnetismus von Yb<sup>2+</sup> zusätzlich mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das <sup>1</sup>H- sowie <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt jeweils einen Signalsatz. Jedoch sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bis auf zwei Resonanzen (1.46 ppm (Carb-<sup>t</sup>Bu) und 7.82 ppm (*o*-CH)) alle weiteren deutlich verbreitert (Abbildung 3.55) und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum konnten nicht alle Kohlenstoffsignale detektiert werden. Beispielsweise wurde von den Kohlenstoffen des Carbazolrückgrats lediglich eine Resonanz bei 115.28 ppm (C<sup>4,5</sup>) identifiziert.

c

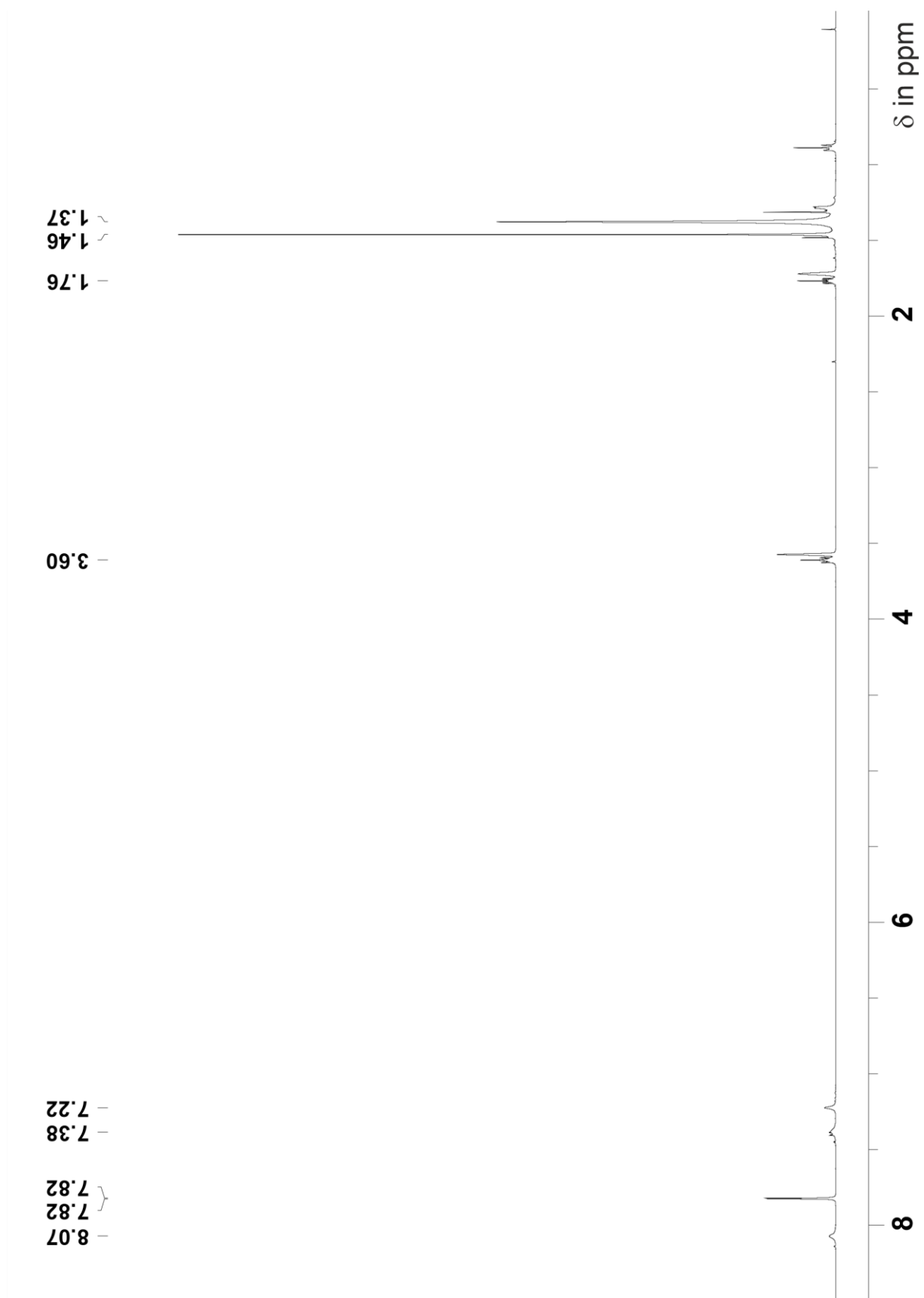


Abbildung 3.55:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **28** in  $\text{THF-D}_8$ .

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit thematisiert die Untersuchung von reaktiven Molekülfragmenten, welche durch Einsatz eines sterisch anspruchsvollen Carbazolylliganden ( $^{dtbp}\text{Cbz}$ , siehe Abbildung 1.5) stabilisiert werden können. Als ausgewählte Molekülfragmente wurden Hydride der Erdalkalimetalle (Mg-Sr) sowie niedrig-kordinierte Komplexe der Lanthanoide studiert. Im Fokus lagen die Synthese, Charakterisierung und Reaktivität dieser Molekülverbindungen.

Das Eingangskapitel beschäftigt sich mit der Synthese eines molekularen Magnesiumhydrids des Typs  $[^{dtbp}\text{CbzMg}(\mu\text{-H})]_2$ . Geeignete Vorstufen wie das Amid **1** sowie die Alkylverbindung **2** wurden dargestellt, jedoch lieferten die Metathesereaktionen mit Phenylsilan ( $\text{PhSiH}_3$ ) keine selektive Bildung des Hydrids. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass das Hydrid intermediär gebildet wird, da das entsprechende Aminosilan  $\text{PhSi}(\text{H}_2)\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  als Nebenprodukt eindeutig detektiert wurde. Weiterhin wurde beobachtet, dass das Magnesiumalkyl **2** unter Eliminierung von 1-Buten eine hydridartige Reaktivität zeigt, beispielsweise mit der LEWIS-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran oder der N-N-Doppelbindung in Azobenzol.

Die beiden Folgekapitel handeln von der Charakterisierung und Reaktivität neuartiger Hydride des Calciums (3.2) und des Strontiums (3.3). Für die  $\text{Ca}_2\text{H}_2$ -Einheit wurden erstmalig Schwingungsmoden mittels IR-Spektroskopie identifiziert (Abbildung 4.1).

Der neuartige Strontiumhydridkomplex **9a** wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie Schwingungsspektroskopie charakterisiert. Dabei konnten vergleichbar zum Calciumhydrid drei charakteristische Schwingungsmoden ( $\delta_1$ ,  $\delta_2$  und  $\delta_3$ ) der  $\text{Sr}_2\text{H}_2$ -Einheit identifiziert werden. Zusätzlich wurde die Reaktivität der Strontium-Wasserstoff-Bindung gegenüber Kohlenstoffmonoxid, Trimethylsilylacetylen und Azobenzol untersucht, wobei drei Reaktivitätsarten gefunden wurden: Addition an die CO-Dreifachbindung, Reduktion des Azobenzols sowie Deprotonierung des Alkyls.

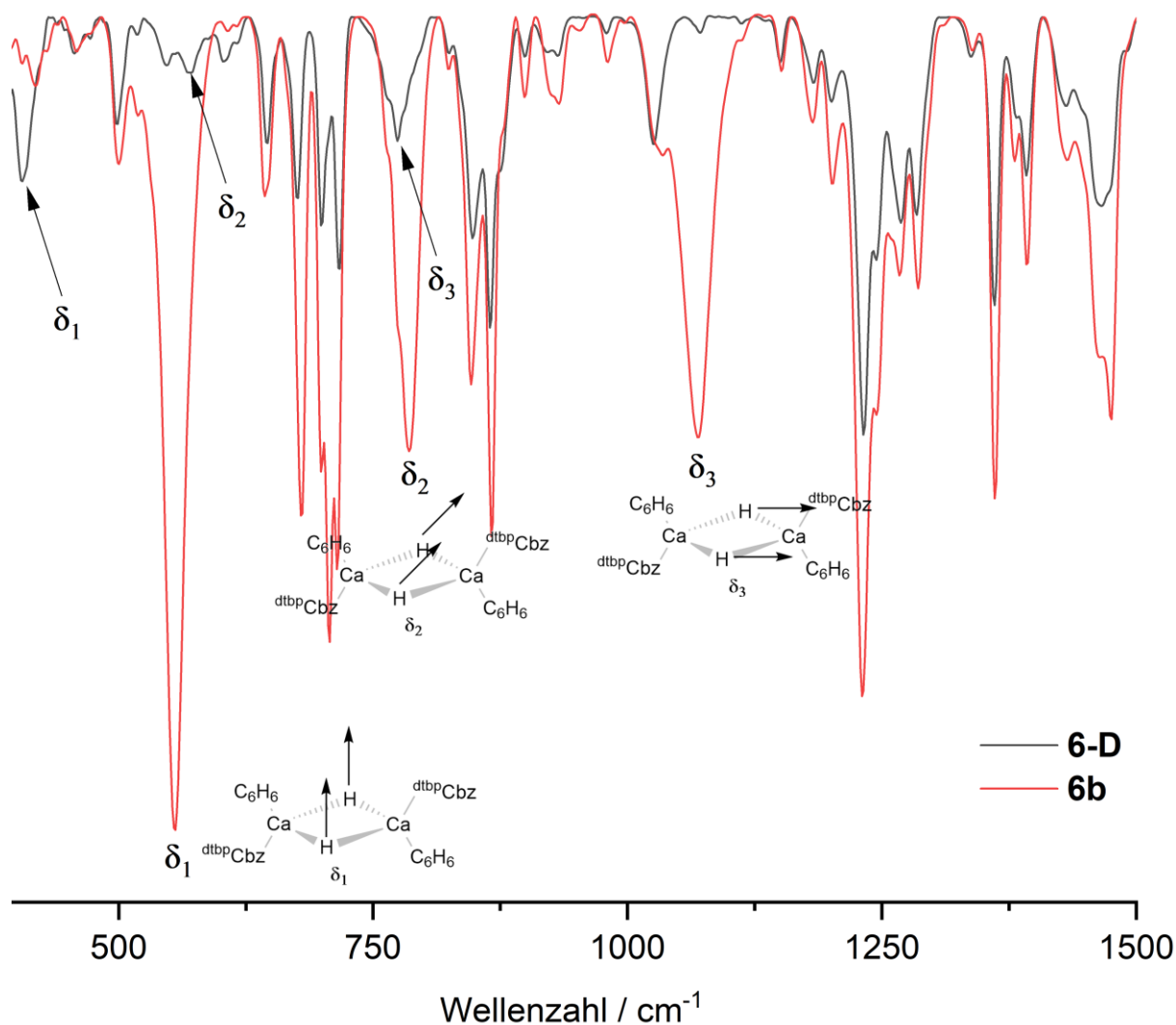


Abbildung 4.1: Schwingungsspektrum des Calciumhydrids (**6b**, rot) sowie des -deuterids (**6-D**, schwarz).

Während die Umsetzungen mit CO und Trimethylsilylacetylen die Produkte **11** und **12** lieferten, wurde bei der Reaktion mit Azobenzol die Reduktion zum Azobenzonylkomplex **13** beobachtet (Abbildung 4.2). Verbindung **13** ist das erste Beispiel eines Strontiumkomplexes mit einem radikal-anionischen Azobenzonylliganden. Die Reaktion verläuft dabei über zwei Intermediate, wobei es sich beim letzteren um den zweikernigen Strontiumkomplex **14** handelt, welcher das neutrale Azobenzol reduziert. Der neuartige Azobenzonylkomplex **13** wurde durch verschiedene spektroskopische Methoden (UV/Vis, NMR, ESR) charakterisiert und zeigt in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer, welches bevorzugt auf der Seite der dimeren Spezies liegt.

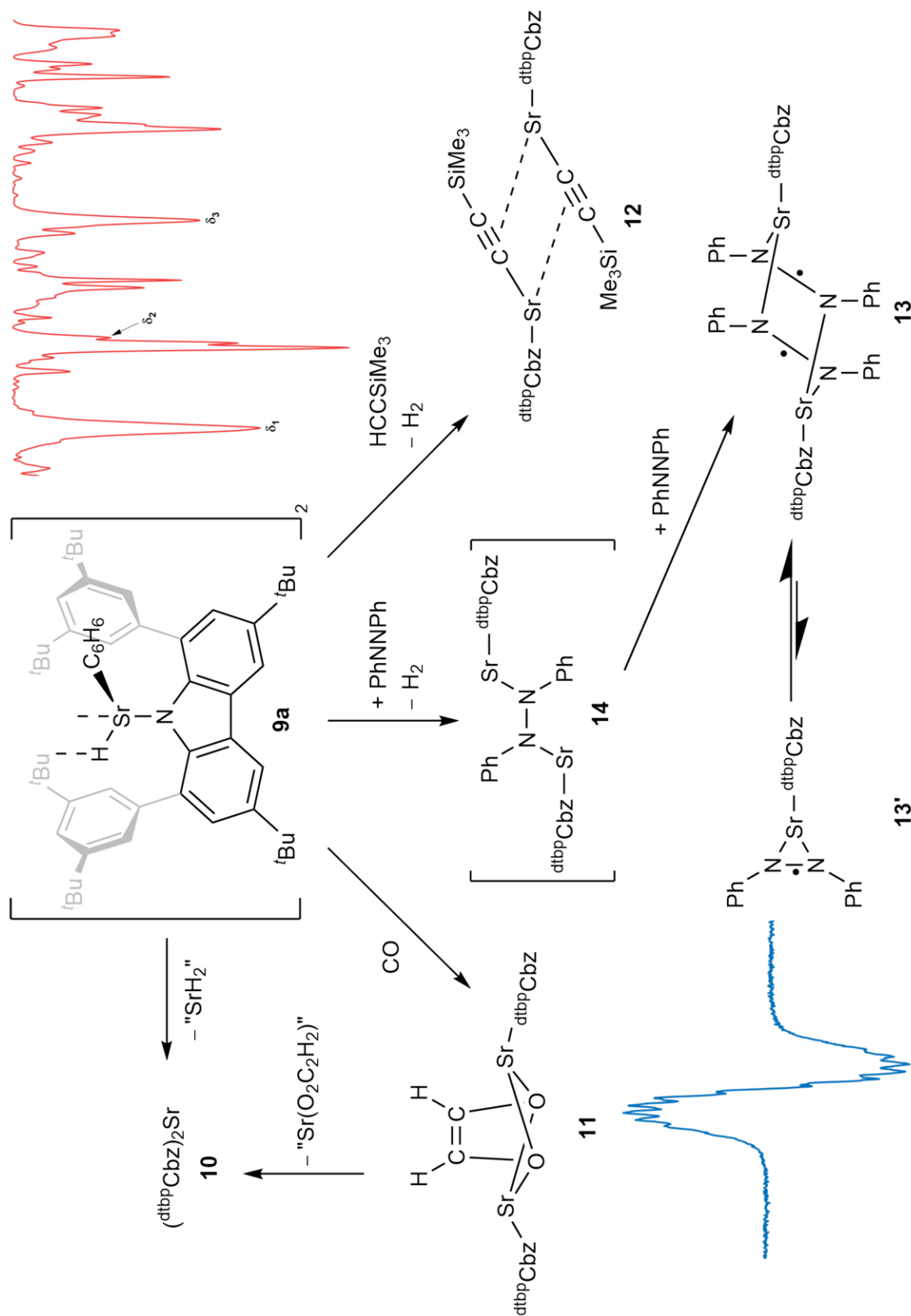
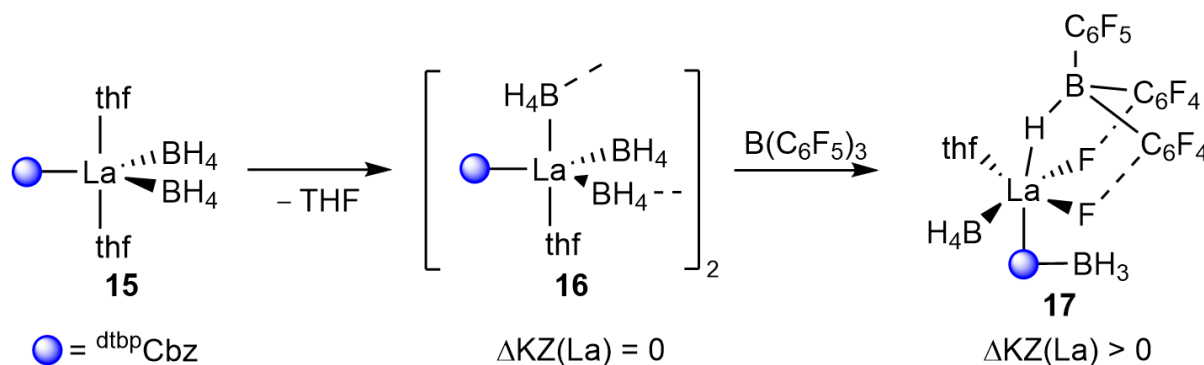


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Reaktivität des Strontiumhydrids **9a** zu den Verbindungen **11**, **12** und **13** sowie Schwingungsspektrum von **9a** (rechts oben) und ESR-Spektrum der monomeren Spezies **13'** (links unten).

Die Grenzen der Stabilisierung durch den monodentaten Carbazolyl-Liganden äußern sich daran, dass der Hydridkomplex **9** sowie das *cis*-Ethendiolat **11** dem SCHLENK-Gleichgewicht (Abbildung 4.2, links oben) unterliegen und in Lösung eine langsame Reaktion zu der homoleptischen Verbindung **10** abläuft. Für weitere Arbeiten über radikal-anionische Liganden stellt der Diphenylhydrazidokomplex **14** eine geeignete Ausgangsverbindung dar. Denn durch eine Einelektronenreduktion eines ausgewählten Doppelbindungsmotivs (z.B. C=C, C=O, C=N) könnten weitere Radikalanionen dargestellt und untersucht werden.

Beginnende Arbeiten zur Darstellung von heteroleptischen Carbazolyl-4f-Komplexen wurden über eine Borhydridmetathese durchgeführt, welche in der Isolierung von drei neuen Verbindungen (**15-17**) mündete (Schema 4.1). Es zeigte sich, dass die vollständige Abstraktion der Lösungsmittelmoleküle durch die Reaktivität der Borhydridliganden verhindert wird. Nach Salzmetathese gelang die Entfernung eines Äquivalents Tetrahydrofuran aus der Koordinationssphäre des Lanthans (**15** → **16**), die Folgereaktion mit einer LEWIS-Säure lieferte jedoch die Zersetzung des Borhydrids zu einem Hydrid und Monoboran ( $\text{BH}_4^- \rightarrow \text{H}^- + \text{BH}_3$ ). Dabei wurde beobachtet, dass das Monoboran mit dem Carbazol-Stickstoff in **17** ein Addukt bildet.

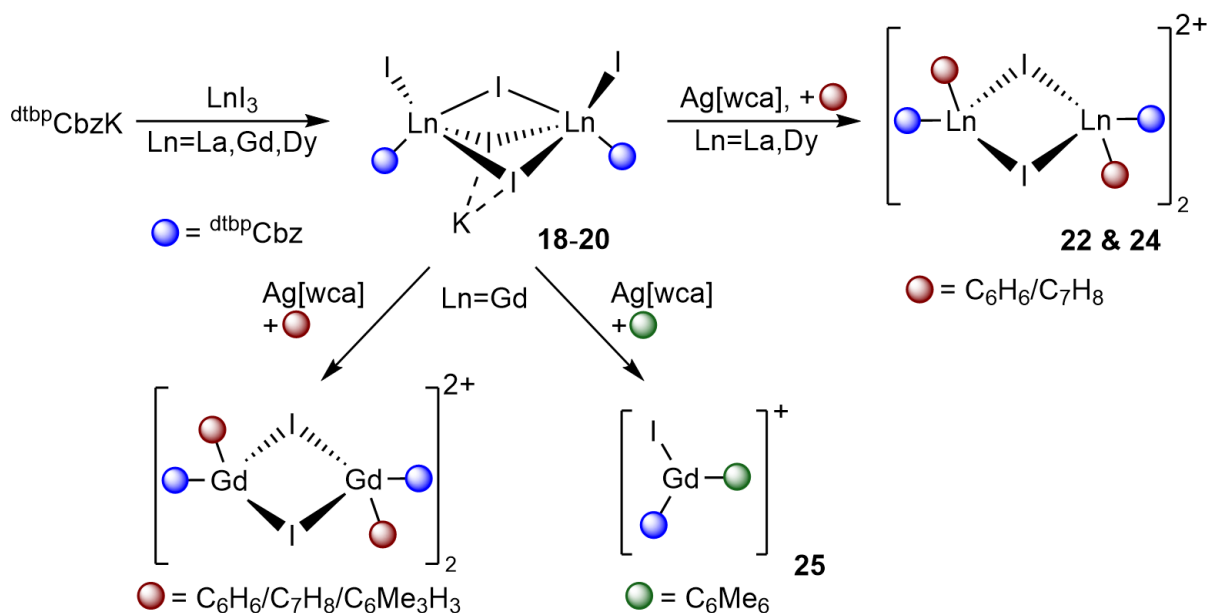


Schema 4.1: Reaktionssequenz der heteroleptischen Borhydridverbindungen **15-17**: Die Abstraktion eines Tetrahydrofuran-Liganden führt zu einer Dimerisierung im Festkörper (**15** → **16**). Anschließende Umsetzung mit einem Boran resultiert sogar in der Erhöhung der Koordinationszahl des Lanthans (**17**).

Der in Kapitel 3.4 gezeigte Ansatz zur Darstellung von niedrig-kordinierten 4f-Verbindungen erwies sich nicht der Zielsetzung entsprechend. Allerdings könnte die Steuerung des Koordinationsverhaltens durch eine LEWIS-Säure wie Monoboran zukünftig für die Darstellung von  $\pi$ -Komplexen mit dem

Carbazollyliganden genutzt werden, um gewünschte Molekülgeometrien zu ermöglichen.

Das abschließende Kapitel beschreibt einen alternativen Syntheseweg für niedrig-kordinierte 4f-Verbindungen. Durch Metathesereaktionen mit dreiwertigen Iodiden ( $\text{LaI}_3$ ,  $\text{GdI}_3$ ,  $\text{DyI}_3$ ) konnten die ersten lösungsmittelfreien heteroleptischen Carbazolyilverbindungen **18-20** dargestellt werden, welche im Festkörper als at-Komplexe vorliegen (Schema 4.2, Mitte oben). Ausgehend davon wurde durch Verwendung eines Silbersalzes ein Iodsubstituent abstrahiert und die kationischen 4f-Carbazolyilverbindungen **22-24** wurden isoliert. Die Koordination des Carbazollyliganden ändert sich durch die Abstraktion deutlich und der zentrale Pyrrolring agiert ausgeprägter als  $\pi$ -Ligand (siehe Abbildung 3.47). Zusätzlich dazu wurde beobachtet, dass die Kationen in Anwesenheit eines Aromaten im Festkörper als  $\pi$ -Donor-Komplexe vorliegen (Schema 4.2, rechts oben). Ausgehend davon wurde für die Lanthanoide Gadolinium und Dysprosium untersucht, inwieweit ein ausgewählter  $\pi$ -Donor die Strukturchemie der kationischen Spezies verändert. Für Gadolinium wurde eine vollständige Reihe von vier kationischen  $\pi$ -Donor-Verbindungen dargestellt. Mit Hexamethylbenzol als verwendeten Donor wurde im Festkörper die erste monomere Verbindung **25** charakterisiert (Schema 4.2, Mitte unten).



Schema 4.2: Schematische Darstellung der kationischen 4f-Verbindungen für Lanthan, Gadolinium und Dysprosium, ausgehend von dem Kaliumsalz des freien Liganden  $\text{dtbpCbzK}$ .

Neben dreiwertigen 4f-Carbazolylkomplexen konnten auch zweiwertige heteroleptische Iodide von Europium sowie Ytterbium über eine Salzmetathese dargestellt werden. Ein korrespondierender Samariumkomplex konnte nicht in kristalliner Form isoliert werden.

Die dargestellten Verbindungen der 4f-Elemente bieten Raum für weitergehende Untersuchungen. Auf Basis der Kationen mit neutralen Aromaten (**22-26**) ist die Koordination von verschiedenen Mehrfachbindungssystemen wie Alkenen oder Alkinen interessant. Diese Studien könnten weitere Einblicke in das Bindungsverhalten zwischen 4f-Element und  $\pi$ -Donor liefern.

## 5. Experimentalteil

### 5.1 Arbeitstechniken

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle Reaktionen und Arbeitsschritte unter Verwendung der SCHLENK-Technik durchgeführt. Die Lagerung sowie die Einwaagen hydrolyseempfindlicher und oxidationslabiler Chemikalien erfolgte unter Argonatmosphäre in einer Glovebox der Firma MBraun (Typ MB200G LMF auto) oder der Firma GS Glovebox Systemtechnik (GS MEGA E-Line oder GS MEGA M-Line).

### 5.2 Lösungsmittel und verwendete Reagenzien

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Benzol, Diethylether, *n*-Hexan, *n*-Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über Natrium und/oder Kalium getrocknet und vor Verwendung destilliert. Fluorbenzol und *ortho*-Difluorbenzol wurden über Calciumhydrid getrocknet und ebenfalls vor Benutzung frisch destilliert. Zu den deuterierten Lösungsmitteln: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wurde über Molekularsieb (3 Å) getrocknet, THF-*d*<sub>8</sub> wurde zur Trocknung bei Raumtemperatur über Na/K-Legierung gerührt. Das trockene Lösungsmittel wurde umkondensiert, in drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und im Anschluss unter Argon gelagert.

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekanntem Synthesevorschriften dargestellt: dtbpCbzH,<sup>[27]</sup> PhCH<sub>2</sub>K,<sup>[132]</sup> dtbpCbzK,<sup>[27]</sup> [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMg( $\mu$ -Br)(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[82]</sup> B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>,<sup>[133]</sup> Ca[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>,<sup>[134]</sup> Phenylsilan-*d*<sub>3</sub>,<sup>[135]</sup> [Sr[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,<sup>[136]</sup> La(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>,<sup>[137]</sup> Cp\*LaI<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>,<sup>[116]</sup> Ag[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>],<sup>[138]</sup> YbI<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>.<sup>[139]</sup>

Das lösungsmittelfreie Ca[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurde durch Trocknung von Ca[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) bei 100 °C im Ölbad erhalten. NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde durch Umsetzung von Natriumamid mit dem Amin HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Benzol dargestellt. Die wasserfreien Iodide der Lanthanoide (LaI<sub>3</sub>, GdI<sub>3</sub>, DyI<sub>3</sub> und EuI<sub>2</sub>) wurden nach einer modifizierten Variante dargestellt:<sup>[140]</sup>

Das Sesquioxid des Lanthanoids ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , 1.00 Äq.) wurde vorgelegt und unter Kühlung portionsweise mit konzentrierter Iodwasserstoffsäure versetzt. Wenn nach vollständiger Zugabe keine klare Lösung erkennbar war, wurde das Reaktionsgemisch stellenweise mit einem Heißluftföhn (200 °C) erhitzt. Nach Bildung einer klaren Lösung wurde Ammoniumiodid (> 6.6 Äq.) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für wenige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile ( $\text{HI}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Ölbad bei 120 °C getrocknet. Das Rohprodukt wurde gemörsert und in den hinteren Teil eines Glasrohrs überführt. Der Feststoff wurde im dynamischen Vakuum bei Temperaturen von 120-360 °C getrocknet (Temperaturprofil: 6 h 120 °C  $\rightarrow$  24 h 240 °C  $\rightarrow$  24 h 360 °C), wobei die Sublimation des Ammoniumiodids im kalten, vorderen Teil des Glasrohrs beobachtbar ist. Nach Ende der thermischen Behandlung wurde das Glasrohr in einer Glovebox geknackt und das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes erhalten. Im Falle von Europium findet eine Disproportionierung während der Trocknung im Vakuum statt, weshalb  $\text{EuI}_2$  erhalten wurde. Ausbeuten: La (79%), Eu (78%), Gd (74%), Dy (64%).

Die Darstellung des Carbazolyllanthandiiodids [ $(\text{dtbpCbz})\text{LaI}_2 \cdot \text{KI}$  (**18**)] erfolgte nach einer vorhandenen Vorschrift innerhalb der Arbeitsgruppe.<sup>[141]</sup> Alle weiteren Chemikalien wurden kommerziell erworben und gegebenenfalls vor Verwendung getrocknet und/oder entgast.

## 5.3 Charakterisierungsmethoden und verwendete Software

### 5.3.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit FT-NMR-Spektrometern der Firma Bruker (300 MHz oder 400 MHz). Die Spektren wurden gemäß der IUPAC-Konventionen referenziert.<sup>[142]</sup> Die Angabe der chemischen Verschiebungen  $\delta$  erfolgte in ppm und relativ zu  $\text{SiMe}_4$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}$ ),  $\text{NH}_3$  ( $^{15}\text{N}$ ) und  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ). Für die Kalibrierung der Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) wurde auf die protischen Rückstände des deuterierten Lösungsmittels referenziert.<sup>[143]</sup> Die Feinstrukturen der Resonanzen wurden wie folgt angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), m (Multiplet) und br (verbreitert).

Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Messung aller NMR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur. Für die Auswertung der NMR-Spektren wurde das Programm TopSpin (Version 4.3.0) der Firma Bruker genutzt.

### **5.3.2 Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)**

Die Aufnahme der ESR-Spektren (CW) erfolgte mit einem Bruker EMXplus Spektrometer im X-Frequenzband. Für die Kalibrierung des Experiments wurde 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH,  $g = 2.0036$ ) verwendet.<sup>[144]</sup> Die Simulationen der ESR-Spektren wurden in MatLab mit dem Zusatzprogramm EasySpin erstellt.

### **5.3.3 Infrarotspektroskopie (IR)**

Die Aufnahme der IR-Spektren wurde an einem ATR-IR-Spektrometer ALPHA der Firma Bruker in einer Glovebox der Firma MBraun (Typ UNILab LMF) unter Argonatmosphäre durchgeführt. Dafür wurde eine geringe Substanzmenge auf einen mit einem Diamanten versehenen Probenkopf gepresst. Die Banden wurden nach ihrer relativen Intensität in sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w) und sehr schwach (vw) unterteilt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software OPUS. Alternativ wurden die Daten in OriginPro 2023 geöffnet und abgebildet.

### **5.3.4 Elementaranalyse (EA)**

Die Elementaranalysen (C, H und N) wurden mit Hilfe eines Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Die Angabe erfolgte in Gewichtsprozent.

### 5.3.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem Spektralphotometer UV7 der Firma Mettler Toledo aufgenommen. Hierfür wurden Küvetten mit einer Weglänge von 1 cm verwendet. Die abgebildeten Absorptionsspektren zeigen die Differenz zwischen gemessener Probelösung und Blindlösung mit reinem Lösungsmittel.

### 5.3.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Zunächst wurden ausgewählte Einkristalle in perfluoriertem Polyetheröl für die Messung unter einem Polarisationsmikroskop selektiert. Anschließend wurde der zu messende Einkristall auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers platziert. Die Messungen wurden an einem STOE IPDS II (Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator oder einem STOE STADIVARI (Ga-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.34143 \text{ \AA}$ ) durchgeführt.

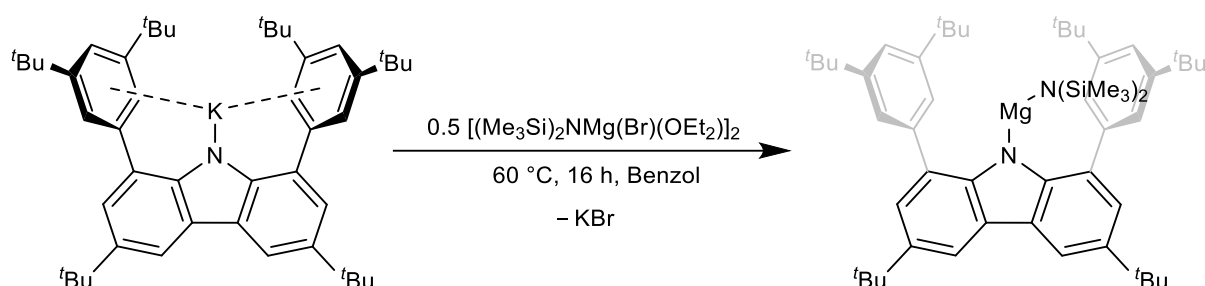
Die Strukturbestimmung erfolgte durch direkte Methoden mit den Programmen SHELXS und SHELXT.<sup>[145,146]</sup> Nachfolgende Verfeinerungen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die gesamte Matrix mit SHELXL-2018/3 und ShelXle GUI durchgeführt.<sup>[147,148]</sup>

### 5.3.7 Erstellung der Abbildungen

Die chemischen Strukturen wurden mit dem Programm ChemDraw Professional (Version 22.2.0.3300) der Firma PerkinElmer erstellt. Alle abgebildeten NMR-Spektren wurden zunächst aus TopSpin exportiert und anschließend in CorelDRAW 2020 (Version 22.0.0.412) oder CorelPHOTO-PAINT 2020 (Version 22.0.0.412) bearbeitet. Für die Darstellung der Molekülstrukturen wurden zuerst die Molekülbilder mit Diamond (Version 4.6.8) sowie im Anschluss POV-Ray (Version 3.7.0.msvc10.win64) erstellt. Anschließend wurde das Molekülbild in CorelPHOTO-PAINT 2020 (Version 22.0.0.412) bearbeitet.

## 5.4 Darstellung der Verbindungen

### <sup>dtbp</sup>CbzMgN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1)



Das Kaliumsalz <sup>dtbp</sup>CbzK wurde *in situ* dargestellt. Dazu wurden der protonierte Ligand <sup>dtbp</sup>CbzH (200 mg, 0.305 mmol, 1.00 Äq.) sowie Benzylkalium (40.7 mg, 0.312 mmol, 1.02 Äq.) eingewogen, mit 5 mL Benzol versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMg(*μ*-Br)(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (102 mg, 0.151 mmol, 0.495 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht im Ölbad bei 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 7.5 mL *n*-Hexan extrahiert und die Mischung spritzenfiltriert. Die resultierende gelbe Lösung wurde zur Kristallisation eingeeengt. Dabei wurden nach wenigen Tagen Kristalle erhalten, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Durch Einengen der Mutterlauge konnte eine zweite Fraktion erhalten werden. Die Kristalle wurden jeweils mit 0.3 mL *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Kristalline Ausbeute: 147 mg, 0.175 mmol, 57%.

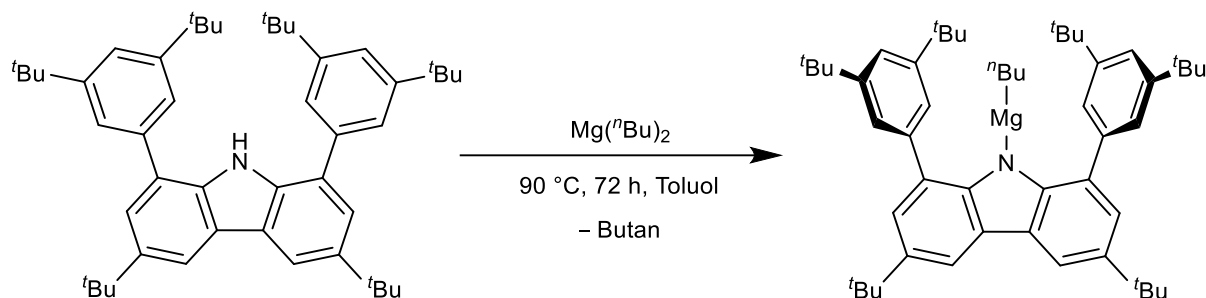
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = −0.35 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.34 (s, 36 H, Ar-<sup>t</sup>Bu), 1.51 (s, 18 H, Carb-<sup>t</sup>Bu), 7.59 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, C<sup>2,7</sup>H), 7.65 (t, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, *p*-CH), 7.91 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, *o*-CH), 8.59 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, C<sup>4,5</sup>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 5.14 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.70 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.42 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.87 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.39 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 116.83 (s, C<sup>4,5</sup>), 123.81 (s, *o*-CH), 124.38 (s, *p*-CH), 124.53 (s, C<sup>2,7</sup>), 126.95 (s, C<sup>1,8</sup>), 127.71 (s, C<sup>4a,4b</sup>), 140.72 (s, C<sup>3,6</sup>), 141.79 (s, *i*-C), 146.22 (s, C<sup>8a,9a</sup>), 154.45 (s, *m*-C).

<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = −8.2 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>−1</sup>) = 2953 (s), 2904 (w), 2867 (w), 2032 (vw), 1589 (w), 1476 (m), 1392 (w), 1362 (m), 1286 (w), 1271 (w), 1243 (vs), 1202 (w), 1152 (vw), 1000 (m), 927 (vw), 868 (vs), 840 (vs), 824 (vs), 790 (w), 772 (vw), 749 (w), 718 (m), 699 (vw), 669 (w), 645 (vw), 632 (vw), 612 (vw), 508 (w), 472 (vw), 450 (vw), 403 (w).

EA [C<sub>54</sub>H<sub>82</sub>MgN<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>] gefunden (berechnet): C 76.71 (77.24), H 9.06 (9.84), N 3.03 (3.34).

**dtbpCbzMgC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (2)**

dtbpCbzH (518 mg, 0.789 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 5.5 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden 0.82 mL einer Di-*n*-butylmagnesium-Lösung (1.0 M in *n*-Heptan, 0.820 mmol, 1.04 Äq.) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde entgast und für drei Tage im Ölbad bei 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch spritzenfiltriert und zur Kristallisation eingengt. Dabei bildeten sich über Nacht gelbe Kristalle, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Die Kristalle wurden zweimal mit 1.3 mL *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Kristalline Ausbeute: 171 mg, 0.232 mmol, 29%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = -1.16 (m, 2 H, C(1)H<sub>2</sub>), 0.89 (m, 5 H), 1.10 (m, 2 H, C(2)H<sub>2</sub>), 1.28 (s, 36 H, Ar-<sup>t</sup>Bu), 1.56 (s, 18 H, Carb-<sup>t</sup>Bu), 7.54 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, C<sup>2,7</sup>H), 7.59 (br, 6 H, *o/p*-CH), 8.62 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, C<sup>4,5</sup>H).

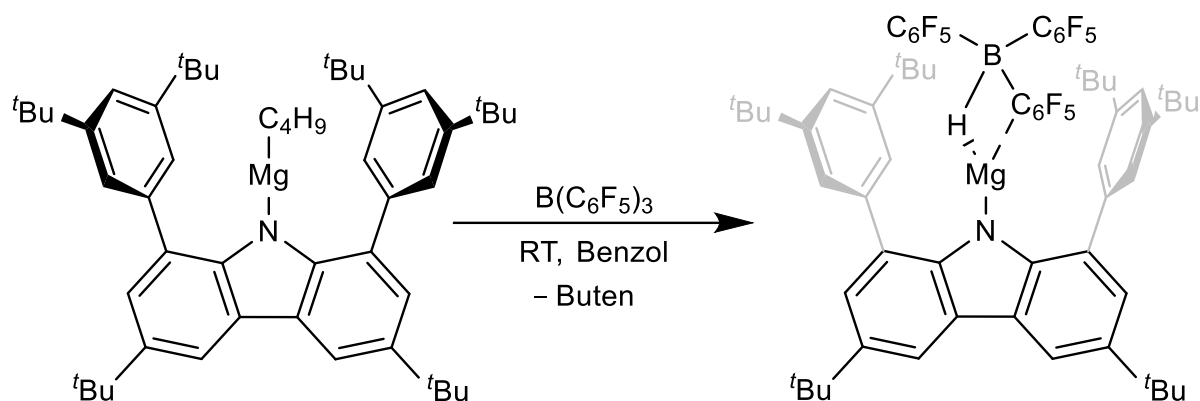
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4.39 (s, C(1)H<sub>2</sub>), 14.13 (s, C(4)H<sub>3</sub>), 31.23 (s, C(3)H<sub>2</sub>), 31.55 (s, C(2)H<sub>2</sub>), 31.60 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.57 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.96 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.28 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 116.35 (s, C<sup>4,5</sup>), 123.01 (s, C<sup>2,7</sup>), 123.05 (s, CH), 124.06 (s, CH), 126.84 (s, C<sup>4a,4b</sup>), 137.89 (s, C<sup>1,8</sup>), 140.28 (s, C<sup>3,6</sup>), 142.52 (s, *i*-C), 147.61 (s, C<sup>8a,9a</sup>), 154.60 (s, *m*-C).

**<sup>15</sup>N-NMR** (40.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 145.3 (s, N<sub>Carb</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955 (vs), 2904 (m), 2866 (m), 1588 (m), 1476 (m), 1393 (w), 1362 (s), 1286 (m), 1274 (m), 1237 (s), 1201 (w), 1153 (vw), 1072 (vw), 1024 (vw), 995 (vw), 926 (vw), 899 (vw), 867 (vs), 855 (m), 773 (vw), 721 (w), 705 (w), 648 (w), 580 (vw), 524 (w), 417 (vw), 384 (vw).

**EA** [C<sub>52</sub>H<sub>73</sub>MgN] gefunden (berechnet): C 84.62 (84.81), H 10.16 (9.99), N 2.00 (1.90).

$[(\text{dtbpCbz})\text{Mg}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (**3**)



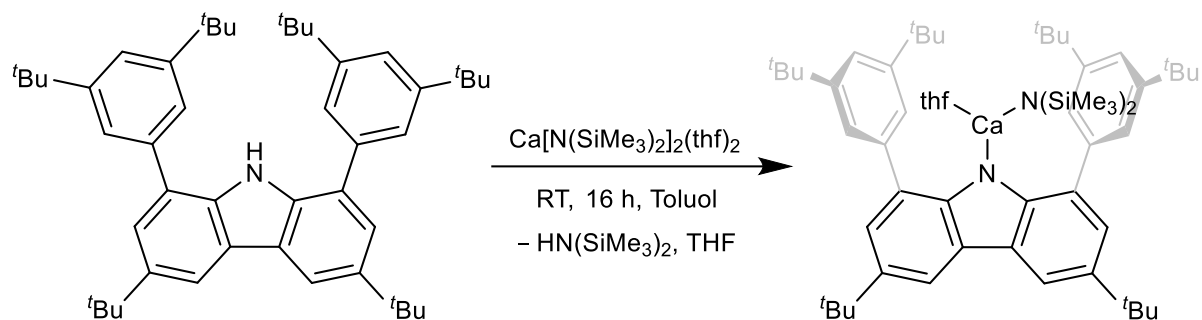
Das Magnesiumalkyl **2** (126 mg, 0.171 mmol, 1.00 Äq.) sowie Tris(pentafluorophenyl)boran (108 mg, 0.211 mmol, 1.23 Äq.) wurden eingewogen und mit 1.7 mL Benzol versetzt. Am nächsten Tag war die Bildung von wenig Niederschlag beobachtbar. Die überstehende Lösung wurde spritzenfiltriert und durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wurden Einkristalle von Verbindung **3** isoliert. Die Kristalle wurden mit *n*-Hexan gewaschen und für wenige Minuten getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.19 (s, 36 H, Ar- $^t\text{Bu}$ ), 1.54 (s, 18 H, Carb- $^t\text{Bu}$ ), 7.54 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ), 7.60 (t, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $p\text{-CH}$ ), 7.79 (br, 4 H,  $o\text{-CH}$ ), 8.52 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -23.5 (d,  $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,  $^1J_{\text{BH}} = 39.4$  Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -159.8 (m,  $m\text{-CF}$ ), -152.3 (t,  $p\text{-CF}$ ), -134.5 (br,  $o\text{-CF}$ ).

**dtbpCbzCaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(thf) (4)**



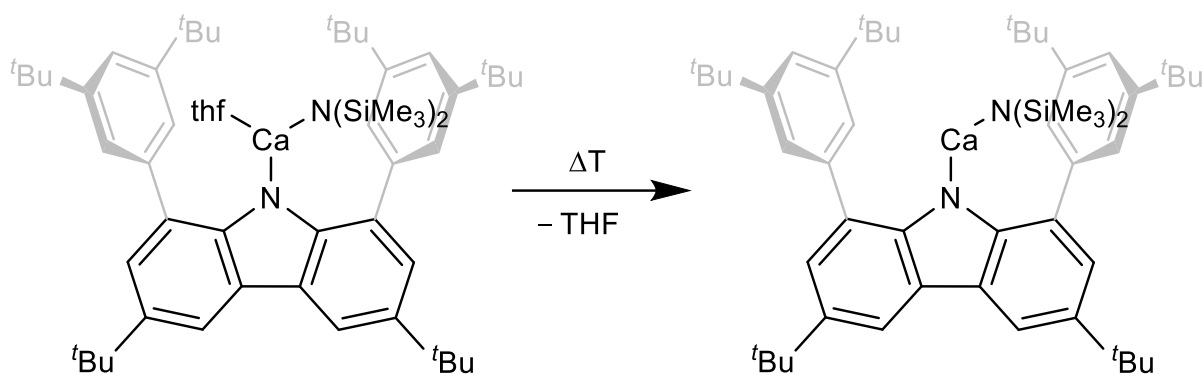
**dtbpCbzH** (400 mg, 0.610 mmol, 1.00 Äq.) und **Ca[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>** (296 mg, 0.586 mmol, 0.96 Äq.) wurden eingewogen und mit 9 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt mit 13 mL *n*-Hexan versetzt, filtriert und die Lösung bis zu einem Volumen von etwa 3 mL eingengt. Über Nacht bildeten sich dabei gelbe Kristalle, die zur Strukturbestimmung geeignet waren. Die Kristalle wurden mit 1 mL *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Eine zweite Fraktion konnte durch Einengen der Mutterlauge erhalten werden. Kristalline Ausbeute: 222 mg, 0.239 mmol, 39%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = -0.18 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.99 (br, 4 H, OCCH<sub>2</sub>), 1.43 (s, 36 H, Ar-<sup>t</sup>Bu), 1.52 (s, 18 H, Carb-<sup>t</sup>Bu), 2.83 (br, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.62 (t, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, *p*-CH), 7.64 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, C<sup>2,7</sup>H), 8.10 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, *o*-CH), 8.52 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, C<sup>4,5</sup>H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.26 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.72 (s, OCCH<sub>2</sub>), 31.97 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.46 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.76 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.32 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.04 (s, OCH<sub>2</sub>), 116.18 (s, CH), 123.29 (s, CH), 123.84 (s, CH), 125.42 (s, CH), 127.03 (s), 139.46 (s), 142.60 (s), 147.34 (s), 152.71 (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = -15.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**EA** [C<sub>58</sub>H<sub>90</sub>CaN<sub>2</sub>OSi<sub>2</sub>] gefunden (berechnet): C 74.66 (75.10), H 9.69 (9.78), N 2.69 (3.02).

**dtbpCbzCaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5)**

Eine gemörserte Probe von **4** (120 mg, 0.129 mmol) wurde im Hochvakuum für zwanzig Stunden bei 120 °C im Ölbad getrocknet. Geeignete Einkristalle wurden durch Rekristallisation in wenig *n*-Hexan erhalten. Alternativ kann **5** durch eine Transaminierung zwischen dtbpCbzH und Ca[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> erhalten werden: dtbpCbzH (562 mg, 0.857 mmol, 1.00 Äq.) und Ca[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (308 mg, 0.853 mmol, 0.99 Äq.) wurden eingewogen und mit 11 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 22 mL *n*-Hexan versetzt. Anschließend wurde das Gemisch spritzenfiltriert und die verbleibende Lösung auf ein Volumen von wenigen Millilitern eingeeengt. Über Nacht bildeten sich geeignete Einkristalle für eine Strukturbestimmung. Die Kristalle wurden mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Kristalline Ausbeute: 384 mg, 0.449 mmol, 53%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -0.26 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (s, 36 H, Ar-<sup>t</sup>Bu), 1.56 (s, 18 H, Carb-<sup>t</sup>Bu), 7.59 (t, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, *p*-CH), 7.67 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, C<sup>2,7</sup>H), 7.99 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, *o*-CH), 8.61 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, C<sup>4,5</sup>H).

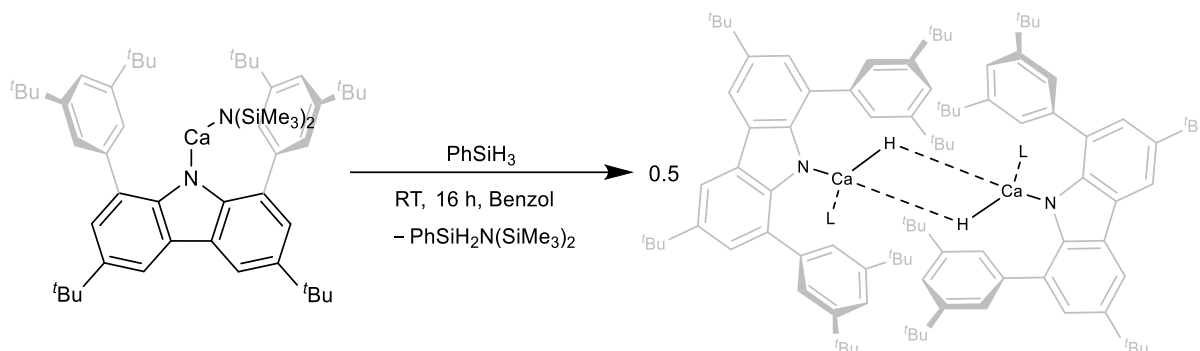
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 5.24 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.91 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.51 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.82 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.37 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 116.47 (s, CH), 123.31 (s, CH), 123.71 (s, CH), 124.60 (s, CH), 126.69 (s), 127.57 (s), 139.43 (s), 143.61 (s), 147.54 (s), 153.39 (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -15.5 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954 (s), 2867 (vw), 2229 (vw), 2199 (vw), 2180 (vw), 2123 (vw), 2083 (vw), 1990 (vw), 1978 (vw), 1966 (vw), 1589 (w), 1462 (w), 1391 (vw), 1362 (m), 1286 (w), 1237 (s), 1181 (vw), 1151 (vw), 1055 (m), 931 (vw), 867 (s), 821 (vs), 763 (w), 718 (m), 698 (vw), 664 (w), 643 (vw), 595 (w), 566 (vw), 544 (vw), 504 (vw), 467 (w), 426 (w), 411 (w), 390 (m).

**EA** [C<sub>54</sub>H<sub>82</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ca] gefunden (berechnet): C 75.94 (75.81), H 9.38 (9.66), N 3.12 (3.27).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{CaH}\cdot\text{L}]_2$ ; L = Tetrahydrofuran, Benzol (**6**)**



Das Amid **5** (388 mg, 0.454 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 1.6 mL Benzol gelöst. Anschließend wurde Phenylsilan (100  $\mu\text{L}$ , 87.7 mg, 0.810 mmol, 1.78 Äq.) über eine Spritze hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals geschwenkt und danach über Nacht zur Seite gelegt. Das Hydrid  $[(\text{dtbpCbz})\text{CaH}\cdot\text{C}_6\text{H}_6]_2$  (**6b**) kristallisierte innerhalb einer Nacht. Der Überstand wurde verworfen, die Kristalle mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen und für wenige Minuten getrocknet. Kristalline Ausbeute: 153 mg, 0.099 mmol, 44%.

Wird das Amid **4** als Edukt verwendet, kristallisiert das Solvat  $[(\text{dtbpCbz})\text{CaH}\cdot\text{thf}]_2$  (**6a**). Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Kristalle wurde für die NMR-Charakterisierung ausschließlich die  $^1\text{H}$ -NMR-Analytik durchgeführt. Es folgt die Analytik von **6b**:

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.46 (br, 36 H, Ar- $\text{tBu}$ ), 1.53 (s, 18 H, Carb- $\text{tBu}$ ), 2.07 (s, 1 H, CaH), 7.46 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ), 7.58 (br, 2 H, *p*-CH), 7.87 (br, 4 H, *o*-CH), 8.51 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

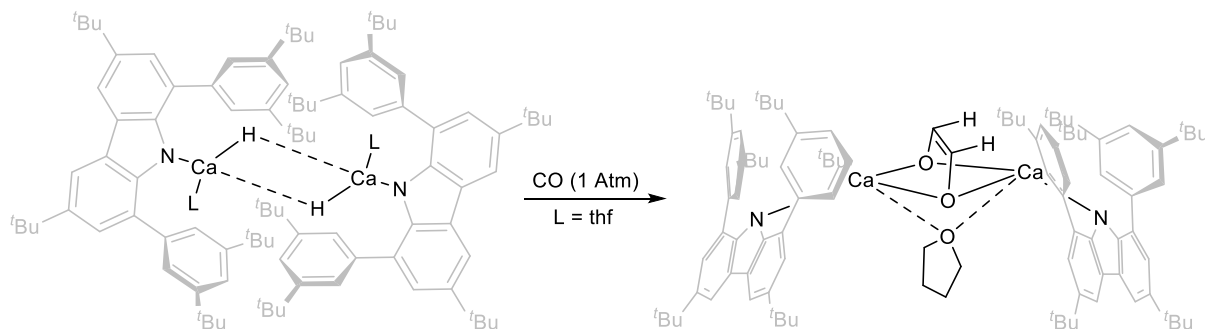
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3068 (vw), 3035 (vw), 2954 (s), 2903 (m), 2866 (m), 1588 (m), 1476 (m), 1463 (m), 1432 (w), 1392 (m), 1381 (w), 1361 (s), 1286 (m), 1267 (m), 1245 (m), 1230 (s), 1201 (m), 1182 (w), 1151 (w), **1069 (s)**, 1035 (m), 981 (w), 933 (w), 899 (w), 866 (s), 846 (m), 825 (w), **785 (m)**, 714 (s), 707 (s), 699 (s), 679 (s), 644 (m), **556 (vs)**, 519 (w), 500 (m), 459 (w), 417 (w), 404 (w), 386 (m).

## **[<sup>dtbp</sup>Cbz)CaD]<sub>2</sub> (6-D)**

Das Amid **5** (138 mg, 0.161 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 1.0 mL Benzol gelöst. Im Anschluss wurde Phenylsilan-*d*<sub>3</sub> (40 µL, 0.316 mmol, 1.96 Äq.) über eine Spritze hinzugegeben. Das Gemisch wurde geschüttelt und danach über Nacht zur Seite gelegt. Nach einer Nacht waren kleine Kristalle zu sehen. Die Lösung wurde auf die Hälfte des Volumens eingengt und für weitere fünf Stunden bei Raumtemperatur ruhen gelassen. In diesem Zeitraum bildete sich ausreichend kristalliner Feststoff. Der Überstand wurde verworfen, die Kristalle mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen und für wenige Minuten getrocknet.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954 (s), 2902 (m), 2865 (m), 1589 (m), 1569 (w), 1466 (m), 1430 (w), 1392 (m), 1382 (w), 1361 (s), 1338 (w), 1284 (m), 1269 (m), 1245 (s), 1232 (vs), 1201 (w), 1184 (w), 1150 (w), 1072 (vw), 1026 (w), 980 (vw), 931 (w), 921 (w), 899 (w), 865 (s), 848 (m), 825 (w), **774 (m)**, 716 (m), 699 (m), 676 (m), 646 (m), 617 (w), 602 (w), **571 (w)**, 556 (w), 547 (w), 519 (w), 499 (w), 456 (vw), **405 (s)**, 388 (s).

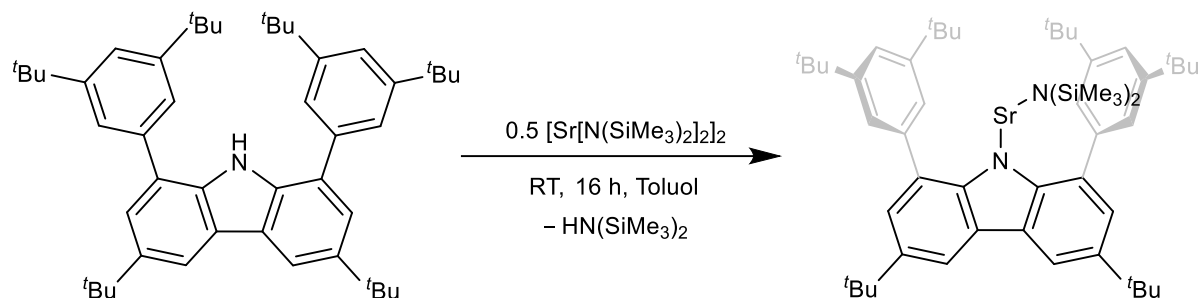
## $[(\text{dtbpCbz})\text{Ca}(\text{OCH})]_2 \cdot \text{thf}$ (**7**)



Das Calciumhydrid **6a** (94 mg, 0.061 mmol), wurde in 1.1 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  suspendiert, die Suspension entgast und im Anschluss einer Atmosphäre Kohlenstoffmonoxid ausgesetzt. Innerhalb weniger Minuten war eine Farbänderung zu orange beobachtbar und der gelbe Niederschlag des unlöslichen Hydrids **6a** löste sich langsam. Das Produkt kristallisierte aus der Reaktionslösung. Die verbleibende Lösung wurde für die NMR-Charakterisierung verwendet.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.35 (br, 36 H, Ar- $^t\text{Bu}$ ), 1.51 (s, 18 H, Carb- $^t\text{Bu}$ ), 2.39 (br, 1 H, OCH), 7.46 (br, 2 H,  $p\text{-CH}$ ), 7.49 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ), 7.85 (br, 4 H,  $o\text{-CH}$ ), 8.45 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 31.95 (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.59 (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.75 (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.24 (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 69.46 (s, OC(H)), 115.91 (s, CH), 121.83 (s, CH), 123.82 (s, CH), 124.36 (s, CH), 127.29 (s), 132.00 (s), 138.81 (s), 142.73 (s), 147.47 (s), 152.29 (s).

**dtbpCbzSrN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (8)**

Der Ligand **dtbpCbzH** (663 mg, 1.011 mmol, 1.00 Äq.) sowie **[Sr[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sub>2</sub>** (408 mg, 0.500 mmol, 0.49 Äq.) wurden eingewogen und mit 13 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt mit 22 mL *n*-Hexan versetzt, filtriert und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Über Nacht bildeten sich dabei gelbe Kristalle, die zur Strukturbestimmung geeignet waren. Die Kristalle wurden zweimal mit 2 mL *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Kristalline Ausbeute: 428 mg, 0.474 mmol, 47%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = -0.20 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.28 (s, 36 H, Ar-<sup>t</sup>Bu), 1.58 (s, 18 H, Carb-<sup>t</sup>Bu), 7.57 (t, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, *p*-CH), 7.69 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, C<sup>2,7</sup>H), 7.94 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, *o*-CH), 8.65 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, C<sup>4,5</sup>H).

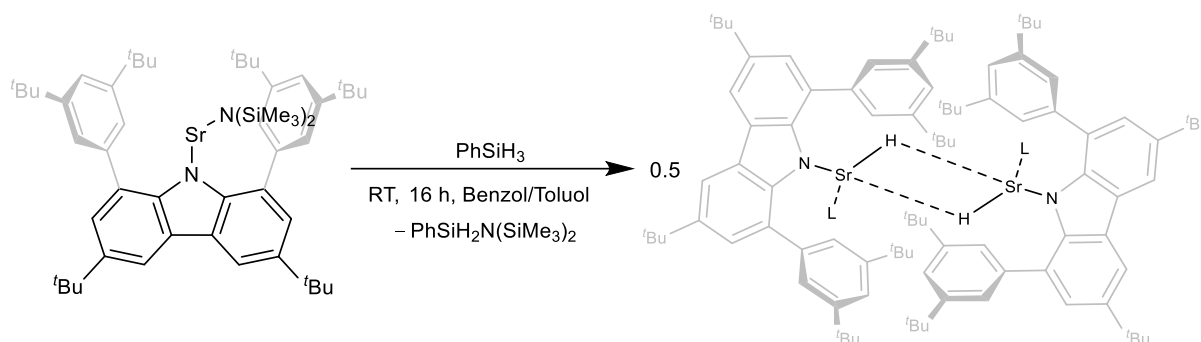
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.43 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.85 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.63 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.91 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.44 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 116.97 (s, C<sup>4,5</sup>), 122.79 (s, *p*-CH), 122.97 (s, C<sup>2,7</sup>), 124.09 (s, *o*-CH), 126.43 (s, C<sup>4a,4b</sup>), 126.72 (s, C<sup>1,8</sup>), 138.80 (s, C<sup>3,6</sup>), 146.63 (s, *i*-C), 148.90 (s, C<sup>8a,9a</sup>), 153.98 (s, *m*-C).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = -17.0 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954 (s), 2867 (vw), 2163 (vw), 1588 (w), 1462 (w), 1392 (w), 1362 (m), 1286 (w), 1271 (w), 1236 (vs), 1202 (vw), 1152 (vw), 1058 (vs), 968 (vw), 928 (w), 866 (s), 851 (m), 817 (vs), 759 (w), 722 (m), 702 (vw), 665 (w), 647 (w), 606 (vw), 584 (w), 498 (vw), 456 (vw), 431 (vw), 405 (vw), 544 (vw), 504 (vw), 467 (vw), 426 (vw), 411 (vw), 390 (w).

**EA** [C<sub>54</sub>H<sub>82</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr] gefunden (berechnet): C 71.16 (71.82), H 8.81 (9.15), N 3.43 (3.10).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{SrH}\cdot\text{L}]_2$ ; L = Benzol, Toluol (9)**



Das Amid **4** (248 mg, 0.275 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 2 mL Benzol gelöst. Im Anschluss wurde Phenylsilan (64  $\mu\text{L}$ , 56.1 mg, 0.518 mmol, 1.88 Äq.) über eine Spritze hinzugegeben. Das Gemisch wurde mehrmals geschwenkt und danach über Nacht zur Seite gelegt. Das Hydrid kristallisierte innerhalb einer Nacht. Der Überstand wurde verworfen, die Kristalle mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen und für wenige Minuten getrocknet. Kristalline Ausbeute: 119 mg, 80  $\mu\text{mol}$ , 58%.

Wird Toluol als Lösungsmittel verwendet, kristallisiert das entsprechende Solvat  $[(\text{dtbpCbz})\text{SrH}\cdot\text{toluol}]_2$ . Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung wurde für die NMR-Charakterisierung ausschließlich die  $^1\text{H}$ -NMR-Analytik durchgeführt.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.47 (br, 36 H, Ar- $^t\text{Bu}$ ), 1.55 (s, 18 H, Carb- $^t\text{Bu}$ ), 3.42 (s, 1 H, SrH), 7.49 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ), 7.55 (t, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, *p*-CH), 7.89 (br, 2 H, *o*-CH), 8.51 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.31 (s, 36 H, Ar- $^t\text{Bu}$ ), 1.41 (s, 18 H, Carb- $^t\text{Bu}$ ), 7.22 (br, 2 H, *p*-CH), 7.30 (s, 4 H, *o*-CH), 7.91 (br, 4 H,  $\text{C}^{2,7/4,5}\text{H}$ ), das Hydrid konnte nicht zugeordnet werden.

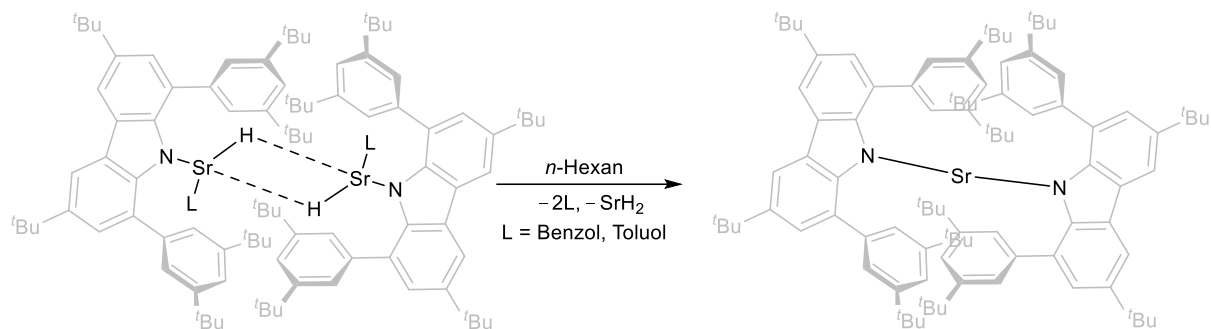
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2953 (m), 2903 (vw), 2866 (vw), 1589 (w), 1475 (w), 1392 (w), 1361 (m), 1286 (w), 1269 (w), 1234 (s), 1201 (vw), 1181 (vw), 1151 (vw), **1012 (m)**, 980 (vw), 933 (vw), 899 (vw), 866 (m), 848 (w), 775 (vw), **726 (w)**, 713 (s), 702 (vs), 644 (vw), **506 (s)**, 408 (vw), 385 (vw).

### **[(<sup>dtbp</sup>Cbz)SrD]<sub>2</sub> (9-D)**

Das Amid **8** (98 mg, 0.109 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 0.9 mL Benzol gelöst. Im Anschluss wurde Phenylsilan-*d*<sub>3</sub> (32 µL, 0.252 mmol, 2.31 Äq.) über eine Spritze hinzugegeben. Das Gemisch wurde mehrmals geschwenkt und danach bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Das Deuterid kristallisierte innerhalb einer Nacht. Der Überstand wurde verworfen, die Kristalle mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen und für wenige Minuten getrocknet. Kristalline Ausbeute: 32 mg, 21 µmol, 39%.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954 (m), 2864 (vw), 1588 (w), 1476 (w), 1392 (w), 1361 (m), 1285 (w), 1234 (s), 1201 (vw), 867 (m), 846 (w), 774 (vw), **729 (w)**, 715 (m), 700 (vs), 676 (vs), 644 (w), 545 (vw), **519 (w)**, 457 (vw).

**(dtbpCbz)<sub>2</sub>Sr (10)**



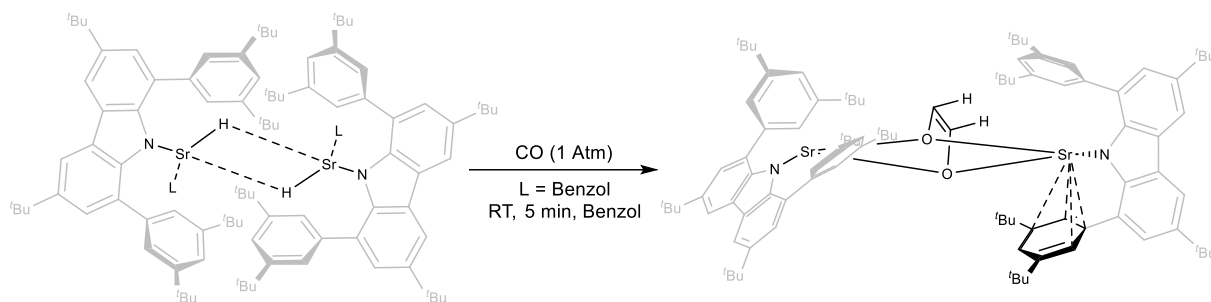
Das Hydrid **9** (120 mg, 0.072 mmol, 1.00 Äq.) wurde mit 10 mL *n*-Hexan versetzt und für eine Woche bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Im Anschluss wurde die Hexanlösung auf ein Volumen von etwa 1 mL eingengt, wodurch sich gelbe Kristalle von **10** bildeten. Der Überstand wurde abdekantiert und die Kristalle im Hochvakuum getrocknet. Kristalline Ausbeute: 44 mg, 31  $\mu\text{mol}$ , 43%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.25 (s, 36 H, Ar-<sup>t</sup>Bu), 1.53 (s, 18 H, Carb-<sup>t</sup>Bu), 7.38 (br, 2 H, *p*-CH), 7.41 (br, 2 H, C<sup>2,7</sup>H), 7.65 (br, 4 H, *o*-CH), 8.29 (br, 2 H, C<sup>4,5</sup>H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 31.97 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.59 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.87 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.20 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 116.91 (s, C<sup>4,5</sup>), 121.81 (s, *p*-CH), 123.25 (s, *o*-CH), 125.43 (s, C<sup>2,7</sup>), 126.54 (s, C<sup>1,8</sup>), 127.23 (s, C<sup>4a,4b</sup>), 138.99 (s, C<sup>3,6</sup>), 143.99 (s, *i*-C), 148.04 (s, C<sup>8a,9a</sup>), 152.19 (s, *m*-C).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954 (s), 2866 (w), 1589 (m), 1462 (w), 1392 (w), 1361 (m), 1287 (m), 1228 (vs), 1202 (w), 1181 (w), 1115 (w), 982 (w), 932 (vw), 899 (vw), 866 (m), 845 (m), 762 (vw), 718 (m), 698 (w), 676 (vw), 645 (w), 518 (vw), 499 (vw), 463 (vw), 418 (vw).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{Sr}(\text{OCH})]_2$  (11)**



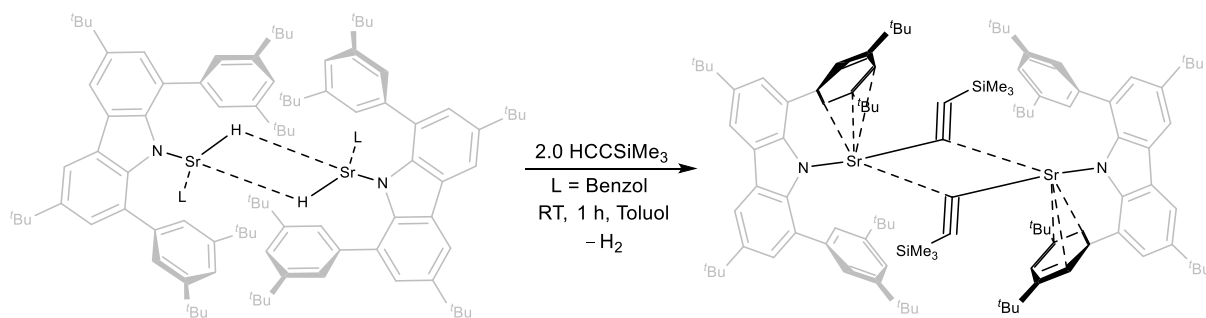
Frisch dargestelltes Hydrid **9a** (80.0 mg, 0.054 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 4 mL Benzol suspendiert. Die Suspension wurde zweimal entgast und im Anschluss wurde die Atmosphäre mit Kohlenstoffmonoxid gefüllt. Innerhalb weniger Minuten ist eine Farbänderung zu orange beobachtbar. Weiterhin ist der Umsatz des Hydrids durch das Verschwinden des Niederschlags erkennbar. Langsames Einengen der Reaktionslösung lieferte geeignete Kristalle für die Strukturbestimmung. Der Überstand wurde verworfen, die Kristalle mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen und für wenige Minuten getrocknet. Kristalline Ausbeute: 27 mg, 17  $\mu\text{mol}$ , 31%.

Die Daten der NMR-Analytik stammen aus einer NMR-Reaktion mit frischem Hydrid und der direkt anschließenden Messung des Reaktionsgemisches.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.14 (s, 36 H, Ar- $\text{tBu}$ ), 1.61 (s, 18 H, Carb- $\text{tBu}$ ), 3.05 (br, 1 H, OCH), 7.36 (br, 2 H, *p*-CH), 7.56 (br, 2 H,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ), 7.73 (br, 4 H, *o*-CH), 8.61 (br, 2 H,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 31.64 (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.74 (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.07 (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.25 (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 77.17 (s, OC(H)=C(H)O), 116.22 (s,  $\text{C}^{4,5}$ ), 122.04 (s, *p*-CH), 123.26 (s,  $\text{C}^{2,7}$ ), 123.85 (s, *o*-CH), 126.64 (s,  $\text{C}^{4a,4b}$ ), 127.09 (s,  $\text{C}^{1,8}$ ), 138.18 (s,  $\text{C}^{3,6}$ ), 145.19 (s, *i*-C), 149.02 (s,  $\text{C}^{8a,9a}$ ), 152.99 (s, *m*-C).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{SrCC}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**12**)**

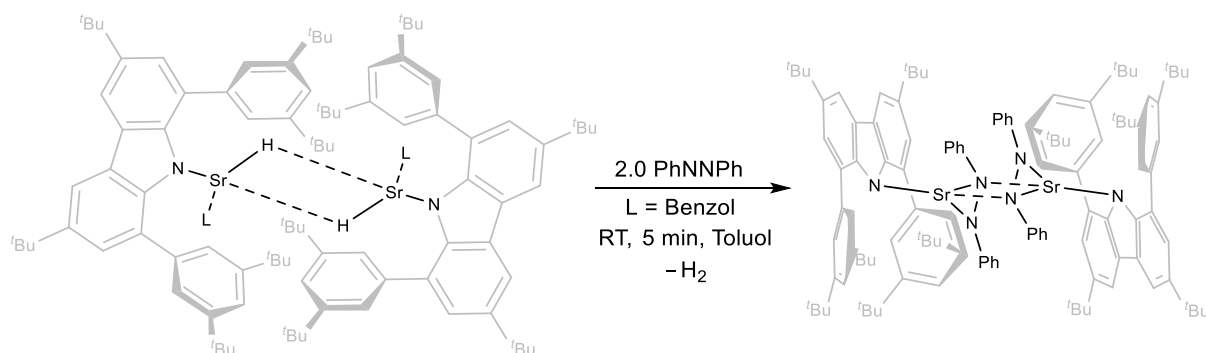


Frisch dargestelltes Hydrid **9a** (97.0 mg, 0.065 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 8 mL Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension wurde Trimethylsilylacetylen (18  $\mu\text{L}$ , 12.8 mg, 0.130 mmol, 2.00 Äq.) in 1 mL Toluol zugetropft. Dabei wurde die Bildung einer klaren Lösung beobachtet und die Reaktionsmischung wurde für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung zur Kristallisation bei ca. 40 °C eingengt. Über Nacht bildeten sich gelbe Kristalle, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde verworfen und die Kristalle getrocknet. Kristalline Ausbeute: 27 mg, 16  $\mu\text{mol}$ , 25%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-0.38$  (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $1.35$  (s, 36 H, Ar- $^t\text{Bu}$ ),  $1.58$  (s, 18 H, Carb- $^t\text{Bu}$ ),  $7.53$  (t, 2 H,  $p\text{-CH}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz),  $7.66$  (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ),  $8.00$  (d, 4 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $o\text{-CH}$ ),  $8.53$  (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $0.31$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $31.95$  (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $32.63$  (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $35.01$  (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $35.48$  (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $116.63$  (s,  $\text{C}^{4,5}$ ),  $122.14$  (s,  $p\text{-CH}$ ),  $123.43$  (s,  $\text{C}^{2,7}$ ),  $124.28$  (s,  $o\text{-CH}$ ),  $126.93$  (s,  $\text{C}^{4a,4b}$ ),  $127.05$  (s,  $\text{C}^{1,8}$ ),  $130.50$  (s,  $\text{CC}_\beta(\text{SiMe}_3)$ ),  $138.90$  (s,  $\text{C}^{3,6}$ ),  $144.05$  (s,  $i\text{-C}$ ),  $148.54$  (s,  $\text{C}^{8a,9a}$ ),  $152.39$  (s,  $m\text{-C}$ ),  $174.23$  (s,  $\text{C}_\alpha\text{C}(\text{SiMe}_3)$ ).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{Sr}(\text{PhNNPh})]_2$  (13)**



Frisch dargestelltes Hydrid **9a** (139 mg, 0.094 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 8 mL Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension wurde Azobenzol (36.1 mg, 0.198 mmol, 2.11 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung färbte sich sofort intensiv grün und wurde für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch durch einen Spritzenfilter filtriert und zur Kristallisation eingengt. Innerhalb von drei Tagen bildeten sich grüne Kristalle, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde verworfen, die Kristalle mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Kristalline Ausbeute: 47 mg, 25  $\mu\text{mol}$ , 27%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.26 (s, 36 H, Ar-Bu), 1.54 (s, 18 H, Carb-Bu), 7.07-7.20 (m, 6 H, ArH), 7.47 (br, 2 H, *p*-CH), 7.65 (br, 2 H,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ), 8.00-8.06 (m, 4 H, ArH), 8.28 (br, 4 H, *o*-CH), 8.65 (br, 2 H,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 31.90 (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.56 (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.74 (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.30 (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 116.04 (s,  $\text{C}^{4,5}$ ), 121.26 (s, *p*-CH), 123.35 (s, CH), 124.58 (s, *o*-CH), 125.47 (s,  $\text{C}^{2,7}$ ), 126.63 (s,  $\text{C}^{4a,4b}$ ), 129.30 (s, CH), 131.14 (s, CH), 139.51 (s,  $\text{C}^{3,6}$ ), 143.58 (s, *i*-C), 147.04 (s,  $\text{C}^{8a,9a}$ ), 152.28 (s, *m*-C), 153.24 (s, *i*-C).

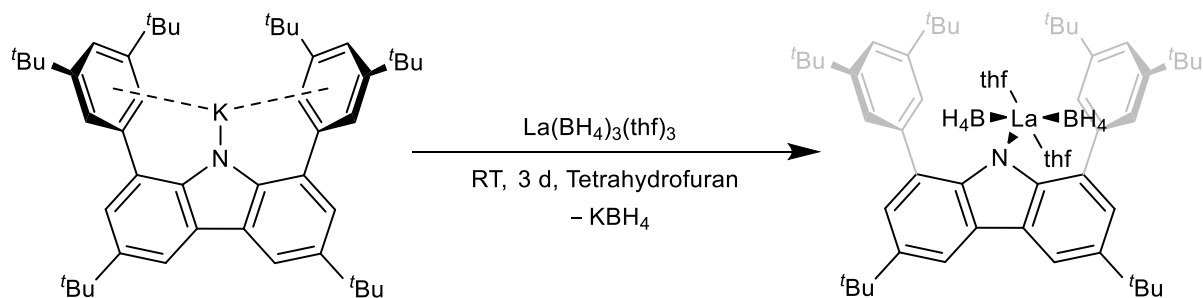
**$^{15}\text{N-NMR}$**  (40.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 110.1 (s, NPh).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3056 (vw), 2950 (s), 2902 (vw), 2863 (vw), 1587 (m), 1553 (vw), 1466 (vs), 1388 (w), 1360 (s), 1287 (m), 1242 (vs), 1225 (vs), 1177 (vw), 1158 (m), 1123 (vw), 1072 (vw), 1018 (vw), 980 (vw), 932 (vw), 898 (w), 882 (w), 864 (s), 852 (w), 840 (w), 822 (w), 795 (vw), 771 (vw), 750 (s), 726 (vs), 717 (m), 696 (vs), 676 (vw), 644 (w), 619 (vw), 565 (vw), 546 (vw), 535 (vw), 523 (m), 503 (vw), 464 (w), 431 (vw), 397 (vw).

**UV/Vis:** Toluene,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 569 ( $\epsilon = 5.54 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),

732 ( $\epsilon = 4.00 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

**EA** [ $\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{N}_3\text{Sr}$ ] gefunden (berechnet): C 77.79 (77.92), H 7.49 (8.06), N 4.18 (4.54).

**dtbpCbzLa(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> (15)**

Eine frisch hergestellte Lösung des Kaliumsalzes <sup>dtbp</sup>CbzK (575 mg, 0.828 mmol, 1.00 Äq.) in 16 mL Tetrahydrofuran wurde mit La(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> (366 mg, 0.915 mmol, 1.11 Äq.) versetzt, woraufhin die Reaktionsmischung für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde die Mischung spritzenfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **15** wurde im amorphen Zustand als gelbes Pulver erhalten (695 mg, 0.718 mmol, 87%). 263 mg des Rohprodukts wurden mit 18 mL *n*-Hexan versetzt, spritzenfiltriert und das Volumen der verbleibenden Lösung auf ca. 1.5 mL reduziert. Über Nacht bildeten sich Kristalle, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und die Kristalle getrocknet. Kristalline Ausbeute: 81 mg, 84 μmol, 31% (bezogen auf 263 mg verwendetes Rohprodukt).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 1.11 (br, 8 H, OCCH<sub>2</sub>), 1.41 (s, 18 H, Carb-Bu), 1.42 (s, 36 H, Ar-Bu), 3.11 (br, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 7.58 (t, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, *p*-CH), 7.74 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, C<sup>2,7</sup>H), 8.07 (d, 4 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, *o*-CH), 8.27 (d, 2 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, C<sup>4,5</sup>H).

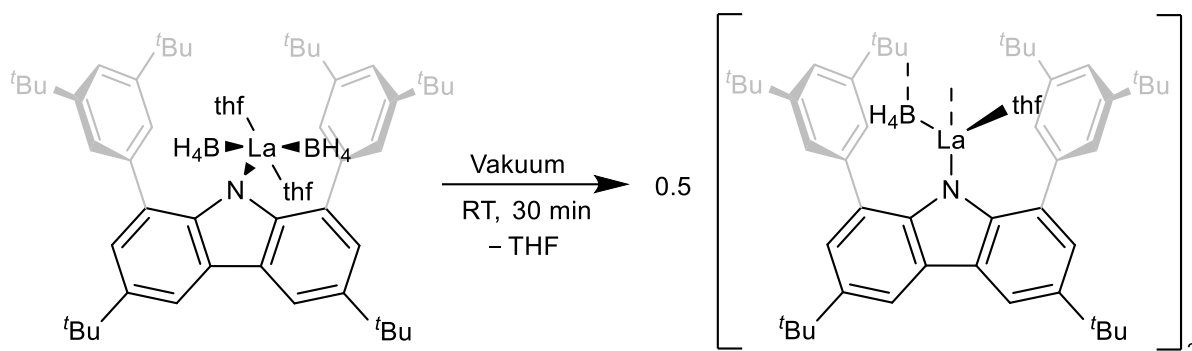
<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -19.6 (s, BH<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 25.4 (s, C(3,4)), 31.93 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.11 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.82 (s, Carb-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.19 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 70.44 (s, C(2,5)), 115.96 (s, C<sup>4,5</sup>), 122.55 (s, *p*-CH), 125.78 (s, *o*-CH), 127.89 (s, C<sup>2,7</sup>), 130.28 (s, C<sup>4a,4b</sup>), 131.75 (s, C<sup>1,8</sup>), 140.62 (s, *i*-C), 142.89 (s, C<sup>3,6</sup>), 143.55 (s, C<sup>8a,9a</sup>), 150.69 (s, *m*-C).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2956 (s), 2903 (m), 2868 (m), **2435 (w)**, **2279 (m)**, **2216 (m)**, 2160 (w), 1590 (m), 1491 (w), 1477 (m), 1460 (m), 1427 (m), 1392 (m), 1362 (s), 1287 (m), 1263 (m), 1246 (s), 1223 (m), 1202 (m), 1152 (s), 1120 (m), 1094 (m), 1016 (s), 978 (w), 961 (m), 921 (m), 899 (m), 867 (vs), 795 (w), 780 (w), 765 (w), 754 (w), 741 (w), 716 (s), 699 (m), 672 (m), 655 (m), 645 (m), 622 (w), 600 (m), 578 (w), 567 (w), 549 (w), 536 (w), 526 (w), 515 (m), 502 (m), 481 (m), 462 (m), 451 (m), 427 (m), 418 (m), 407 (m), 391 (s), 378 (s).

EA [C<sub>56</sub>H<sub>88</sub>B<sub>2</sub>LaNO<sub>2</sub>] gefunden (berechnet): C 70.34 (69.49), H 8.763 (9.16), N 1.08 (1.45).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{La}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2]$  (**16**)**



Verbindung **15** in kristalliner Form (150 mg, 0.155 mmol) wurde für die Dauer von 30 Minuten im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde der Rückstand mit 10 mL *n*-Hexan versetzt, spritzenfiltriert und das Volumen des Filtrats auf etwa 1 mL reduziert. Innerhalb einer Nacht wurden geeignete Einkristalle von **16** erhalten. Der Überstand wurde verworfen und die Kristalle getrocknet. Kristalline Ausbeute: 22 mg, 12  $\mu\text{mol}$ , 15%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.14 (br, 4 H,  $\text{OCCCH}_2$ ), 1.40 (s, 18 H, Carb- $^t\text{Bu}$ ), 1.43 (s, 36 H, Ar- $^t\text{Bu}$ ), 3.16 (br, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.55 (br, 2 H, *p*-CH), 7.74 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ), 8.08 (br, 4 H, *o*-CH), 8.24 (br, 2 H,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

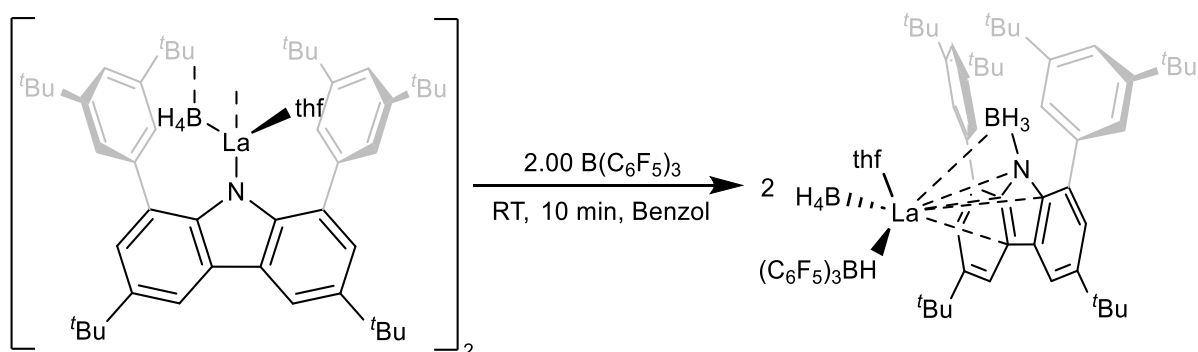
**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-19.4$  (s,  $\text{BH}_4$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 25.25 (s,  $\text{C}(3,4)$ ), 31.91 (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.12 (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.85 (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.21 (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 71.29 (s,  $\text{C}(2,5)$ ), 116.01 (s,  $\text{C}^{4,5}$ ), 122.67 (s, *p*-CH), 125.71 (s, *o*-CH), 127.94 (s,  $\text{C}^{2,7}$ ), 130.17 (s,  $\text{C}^{4a,4b}$ ), 131.62 (s,  $\text{C}^{1,8}$ ), 140.70 (s, *i*-C), 142.89 (s,  $\text{C}^{3,6}$ ), 143.61 (s,  $\text{C}^{8a,9a}$ ), 150.68 (s, *m*-C).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3055 (vw), 2954 (s), 2903 (m), 2866 (m), **2445 (w)**, 2328 (w), **2214 (w)**, **2153 (w)**, 1590 (m), 1477 (m), 1460 (m), 1392 (m), 1381 (m), 1361 (s), 1286 (m), 1266 (m), 1246 (s), 1223 (s), 1202 (m), 1157 (s), 1094 (m), 1018 (m), 921 (m), 899 (m), 869 (vs), 842 (s), 797 (w), 780 (w), 714 (s), 697 (m), 675 (m), 649 (m), 644 (m), 549 (w), 498 (m), 483 (w), 464 (w), 437 (w), 427 (m), 415 (m), 397 (m).

**EA** [ $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{LaNO}$ ] gefunden (berechnet): C 69.49 (69.73), H 9.01 (9.00), N 1.08 (1.56).

**$[(\text{dtbpCbz-BH}_3)\text{La}(\text{BH}_4)(\text{thf})][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (17)**



85 mg von Verbindung **16** (0.047 mmol) wurden in 2 mL Benzol gelöst. Tris(pentafluorophenyl)boran (48.6 mg, 0.095 mmol, 2.02 Äq.) wurde hinzugefügt und die resultierende Lösung wurde mehrmals geschüttelt. Nach wenigen Minuten war die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtbar. Der Überstand wurde abdekantiert, mit Benzol gewaschen und getrocknet (40 mg, 30%). Die amorphe Substanz wurde für die NMR-Charakterisierung verwendet. Geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.23 (s, 36 H, Ar-<sup>*t*</sup>Bu), 6.45 (d, 4 H, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, *o*-CH), 6.77 (br, 2 H, *p*-CH).

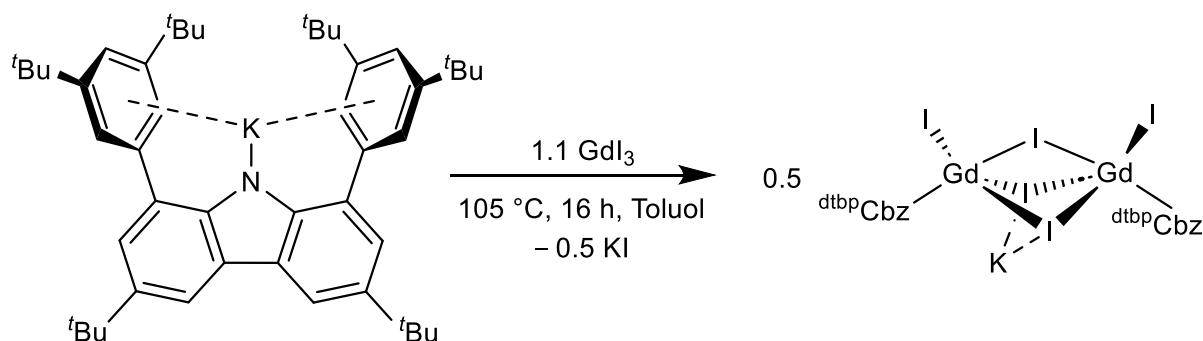
**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = -24.7 (d, HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>BH</sub> = 74.5 Hz), -19.2 (br, BH<sub>4</sub>), -8.1 (br, N-BH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.7 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) = 31.84 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.20 (s, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 112.76 (s, *p*-CH), 113.85 (s, *o*-CH), 128.49 (s, *i*-C), 129.07 (s, *i*-C), 136.9 (dm, CF), 138.5 (dm, CF), 149.2 (dm, CF), 152.52 (s, *m*-C).

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (376.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) = -169.0 (m, *m*-CF), -166.6 (t, *p*-CF), -133.5 (d, *o*-CF).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2965 (w), 2908 (vw), 2869 (vw), **2445 (vw)**, **2324 (vw)**, 2249 (w), **2146 (vw)**, **2119 (vw)**, 1640 (w), 1591 (vw), 1507 (m), 1460 (vs), 1366 (w), 1296 (w), 1272 (w), 1206 (w), 1151 (w), 1096 (m), 1071 (w), 1026 (w), 987 (m), 963 (s), 907 (w), 819 (w), 747 (w), 715 (vw), 661 (vw), 647 (vw), 600 (vw), 567 (vw).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{GdI}_2]_2 \cdot \text{KI}$  (19)**

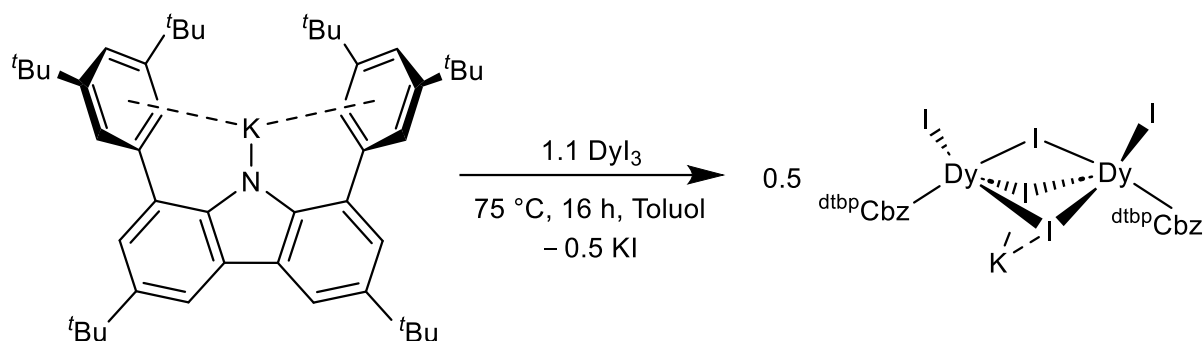


Das Kaliumsalz  $\text{dtbpCbzK}$  wurde *in situ* dargestellt. Dazu wurde  $\text{dtbpCbzH}$  (509 mg, 0.776 mmol, 1.00 Äq.) sowie Benzylkalium (99.2 mg, 0.761 mmol, 0.98 Äq.) eingewogen, mit 20 mL Toluol versetzt und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde  $\text{GdI}_3$  (453 mg, 0.842 mmol, 1.09 Äq.) hinzugefügt und die resultierende Suspension über Nacht im Ölbad bei 105 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 10 mL *n*-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wurde spritzenfiltriert und bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Dabei bildeten sich über Nacht gelbe Kristalle, die zur Strukturbestimmung des Produkts geeignet waren. Die Mutterlauge wurde abgenommen, die Kristalle mit 1 mL *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Kristalline Ausbeute: 306 mg, 0.133 mmol, 35%.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2956 (vs), 2904 (w), 2866 (w), 1585 (w), 1477 (m), 1461 (m), 1391 (m), 1363 (vs), 1339 (vw), 1287 (m), 1269 (vw), 1246 (m), 1225 (vs), 1202 (w), 1151 (vw), 925 (vw), 868 (vs), 843 (m), 783 (vw), 769 (vw), 760 (vw), 716 (m), 698 (w), 665 (vw), 645 (vw), 502 (w), 458 (vw), 438 (vw), 418 (vw), 404 (vw), 385 (vw).

**EA** [ $\text{C}_{96}\text{H}_{128}\text{Gd}_2\text{I}_5\text{KN}_2$ ] gefunden (berechnet): C 51.00 (50.17), H 5.39 (5.61), N 0.79 (1.22).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{DyI}_2]_2 \cdot \text{KI}$  (20)**

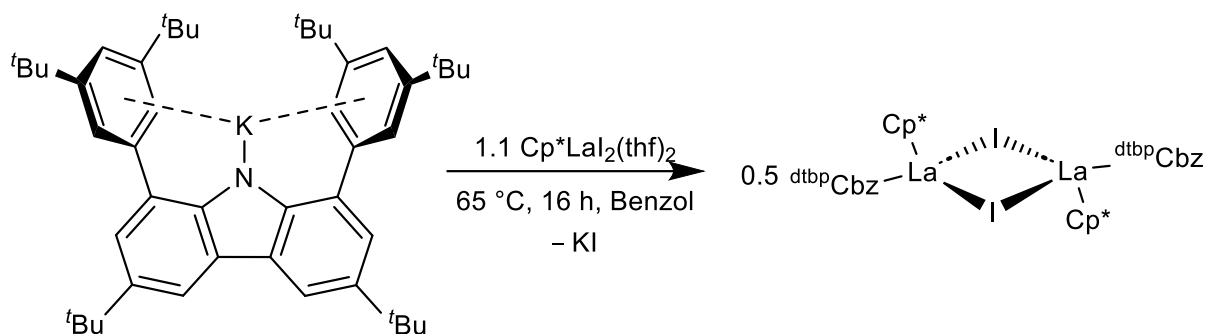


Das Kaliumsalz  $\text{dtbpCbzK}$  wurde *in situ* dargestellt. Dazu wurde  $\text{dtbpCbzH}$  (404 mg, 0.616 mmol, 1.00 Äq.) sowie Benzylkalium (83.0 mg, 0.637 mmol, 1.03 Äq.) eingewogen, mit 10 mL Toluol versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde  $\text{DyI}_3$  (368 mg, 0.677 mmol, 1.10 Äq.) hinzugefügt und die resultierende Suspension über Nacht im Ölbad bei 75 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 11 mL *n*-Hexan versetzt. Die überstehende Lösung wurde spritzenfiltriert und für drei Tage zur Seite gelegt. Dabei bildeten sich gelbe Kristalle, die zur Strukturbestimmung des Produkts geeignet waren. Die Mutterlauge wurde abgenommen, die Kristalle zweimal mit 0.5 mL *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Kristalline Ausbeute: 39 mg, 17  $\mu\text{mol}$ , 6%.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2953 (vs), 2904 (m), 2866 (w), 2130 (vw), 1591 (m), 1477 (m), 1463 (m), 1392 (w), 1362 (vs), 1287 (w), 1246 (s), 1222 (m), 1202 (m), 1151 (vw), 1026 (vw), 924 (vw), 897 (vw), 867 (vs), 841 (w), 758 (vw), 714 (s), 698 (m), 674 (vw), 644 (vw), 605 (vw), 504 (w), 463 (w), 417 (w), 394 (w).

**EA** [ $\text{C}_{96}\text{H}_{128}\text{Dy}_2\text{I}_5\text{KN}_2$ ] gefunden (berechnet): C 48.72 (49.94), H 5.87 (5.59), N 1.22 (1.21).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{I}]_2$  (21)**

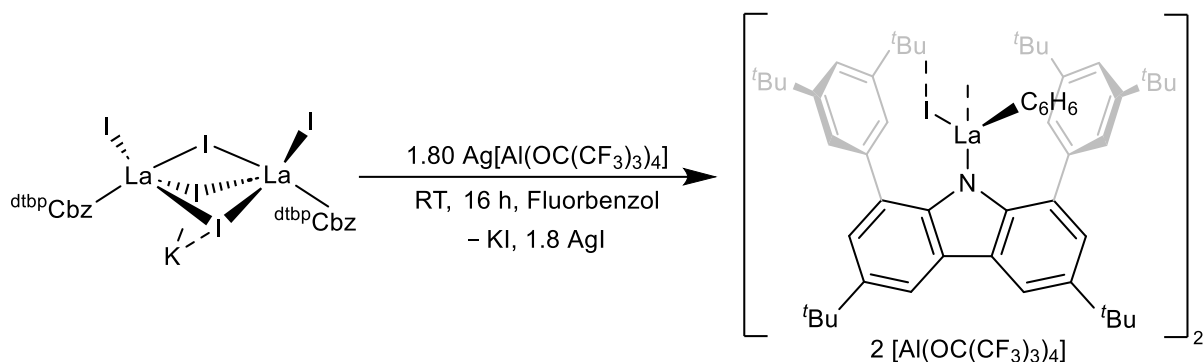


Das Kaliumsalz  $\text{dtbpCbzK}$  wurde *in situ* dargestellt. Dazu wurde  $\text{dtbpCbzH}$  (307 mg, 0.468 mmol, 1.00 Äq.) sowie Benzylkalium (65.0 mg, 0.499 mmol, 1.07 Äq.) eingewogen, mit 12 mL Benzol versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde  $\text{Cp}^*\text{LaI}_2(\text{thf})_2$  (336 mg, 0.500 mmol, 1.07 Äq.) hinzugefügt und die resultierende Suspension über Nacht im Ölbad bei 65 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung spritzenfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 11 mL *n*-Hexan versetzt und die überstehende Lösung spritzenfiltriert. Innerhalb von zwei Wochen bildeten sich gelbe Kristalle, die zur Strukturbestimmung des Produkts geeignet waren. Die Mutterlauge wurde abgenommen, die Kristalle zweimal mit 0.5 mL *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Kristalline Ausbeute: 44 mg, 21  $\mu\text{mol}$ , 9%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.45 (s, 36 H, Ar-*t*Bu), 1.49 (s, 18 H, Carb-*t*Bu), 1.58 (s, 15 H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 7.70 (br, 4 H), 7.87 (br, 4 H, *o*-CH), 8.54 (br, 2 H,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

**EA** [ $\text{C}_{58}\text{H}_{79}\text{ILa}_2\text{N}$ ] gefunden (berechnet): C 65.98 (65.96), H 7.36 (7.54), N 1.29 (1.33).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{La}(\text{benzol})\text{I}]_2[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$  (22)**

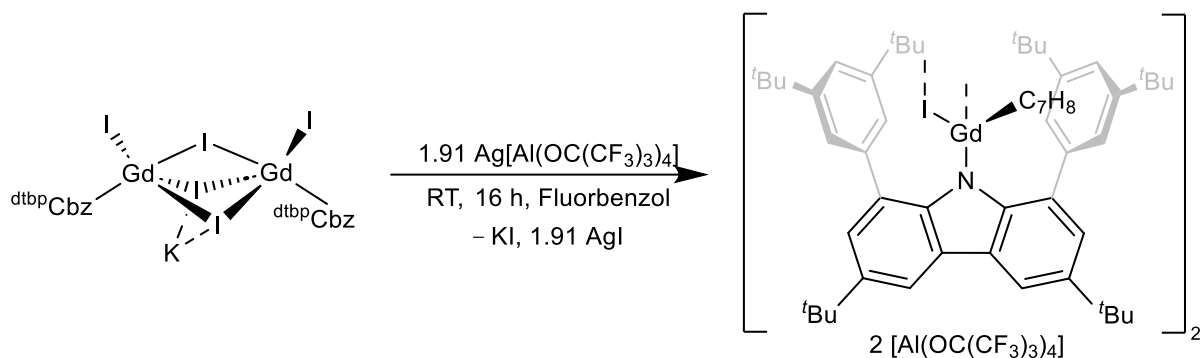


Das Diiodid **18** (505 mg, 0.223 mmol, 1.00 Äq.) sowie  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  (431 mg, 0.401 mmol, 1.80 Äq.) wurden eingewogen und mit 8 mL Fluorbenzol versetzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Dabei war die Bildung einer tiefgelben Suspension beobachtbar. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Spritzenfilter filtriert und die resultierende Lösung auf ca. 3.0 mL eingengt. Anschließend wurde mit ca. 0.5 mL Benzol überschichtet, woraufhin sich gelbe Kristalle bildeten, die eine Strukturbestimmung erlaubten. Die Mutterlauge wurde abgenommen, die Kristalle mit wenig *n*-Hexan gewaschen und für zehn Minuten getrocknet. Kristalline Ausbeute: 41 mg, 10  $\mu\text{mol}$ , 5%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.39 (s, 36 H, Ar- $^t\text{Bu}$ ), 1.51 (s, 18 H, Carb- $^t\text{Bu}$ ), 7.57 (br, 2 H, *p*-CH), 7.66 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ), 7.87 (d, 4 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$ , *o*-CH), 8.36 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2967 (vw), 1591 (vw), 1480 (vw), 1352 (vw), 1298 (m), 1275 (s), 1239 (s), 1215 (vs), 1166 (w), 972 (vs), 878 (vw), 833 (vw), 770 (vw), 755 (vw), 727 (s), 560 (vw), 536 (w), 443 (w).

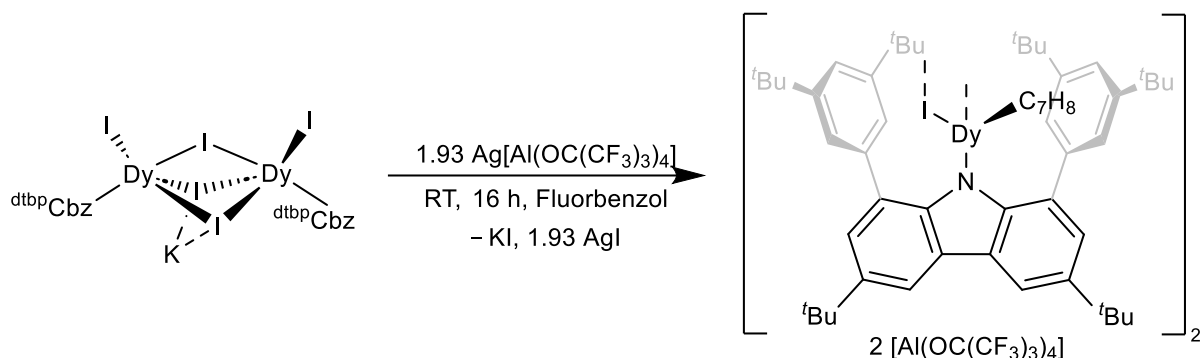
**$[(\text{dtbpCbz})\text{Gd}(\text{toluol})\text{I}]_2[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$  (23)**



Das Diiodid **19** (470 mg, 0.205 mmol, 1.00 Äq.), dargestellt in Toluol, sowie  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  (421 mg, 0.392 mmol, 1.91 Äq.) wurden eingewogen und mit 9 mL Fluorbenzol versetzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mittels Spritzenfilter filtriert und die resultierende Lösung eingeeengt. Über Nacht bildeten sich rote Kristalle, die eine Strukturbestimmung erlaubten. Die Mutterlauge wurde nochmals spritzenfiltriert und mit *n*-Hexan (2.5 mL) überschichtet, wodurch eine zweite Fraktion Kristalle erhalten werden konnte. Die Kristalle wurden mit *n*-Hexan gewaschen und kurz getrocknet. Kristalline Ausbeute: 135 mg, 34  $\mu\text{mol}$ , 17%.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2967 (vw), 1593 (vw), 1480 (vw), 1352 (vw), 1298 (m), 1276 (s), 1239 (s), 1216 (vs), 1167 (w), 972 (vs), 878 (vw), 834 (vw), 796 (vw), 775 (vw), 756 (vw), 727 (s), 560 (vw), 536 (w), 443 (w).

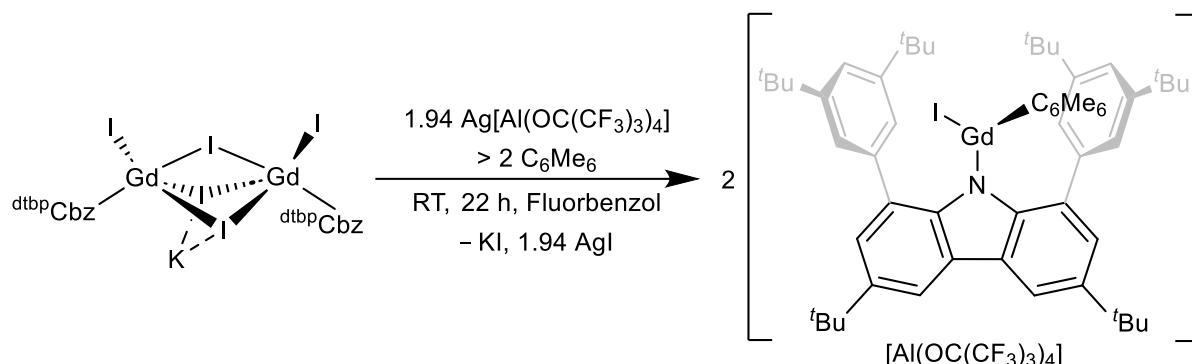
**$[(\text{dtbpCbz})\text{Dy}(\text{toluol})\text{I}]_2[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$  (**24**)**



Das Diiodid **20** (529 mg, 0.229 mmol, 1.00 Äq.), dargestellt in Toluol, sowie  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  (474 mg, 0.441 mmol, 1.93 Äq.) wurden eingewogen und mit 8.5 mL Fluorbenzol versetzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Dabei war die Bildung einer braunen Suspension beobachtbar. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Spritzenfilter filtriert und die resultierende Lösung auf ca. 1.5 mL eingengt. Über Nacht bildeten sich dunkelrote Kristalle, die eine Strukturbestimmung erlaubten. Die Mutterlauge wurde abgenommen, die Kristalle mit wenig *n*-Hexan gewaschen und für zehn Minuten getrocknet. Kristalline Ausbeute: 82 mg, 20  $\mu\text{mol}$ , 9%.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2966 (vw), 1479 (vw), 1352 (vw), 1298 (m), 1276 (s), 1239 (s), 1215 (vs), 1166 (w), 972 (vs), 872 (vw), 832 (vw), 776 (vw), 755 (vw), 727 (s), 560 (vw), 536 (w), 445 (w).

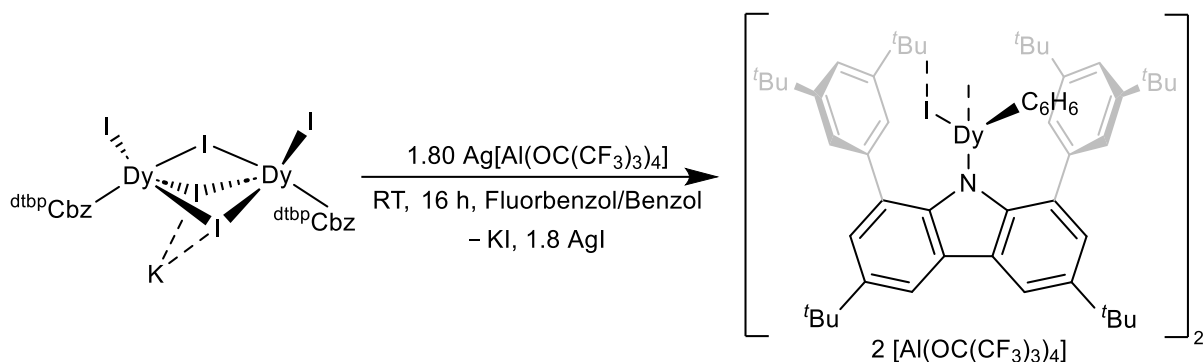
**[(<sup>dtbp</sup>Cbz)Gd(hexamethylbenzol)I][Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (25)**



Das Diiodid **19** (569 mg, 0.246 mmol, 1.00 Äq.), Ag[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (513 mg, 0.478 mmol, 1.94 Äq.) sowie Hexamethylbenzol (102 mg, 0.630 mmol, 2.56 Äq.) wurden eingewogen und mit 9 mL Fluorbenzol versetzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die entstandene Suspension wurde mittels Spritzenfilter filtriert und die resultierende Lösung stark eingengt. Es wurde mit 3 mL *n*-Hexan überschichtet, woraufhin sich farblose Kristalle bildeten. Die farblosen Kristalle wurden verworfen. Daraufhin wurde die Mutterlauge abgenommen, spritzenfiltriert und erneut mit 3 mL *n*-Hexan überschichtet. Es bildeten sich zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle, die mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute: 164 mg, 0.079 mmol, 16%.

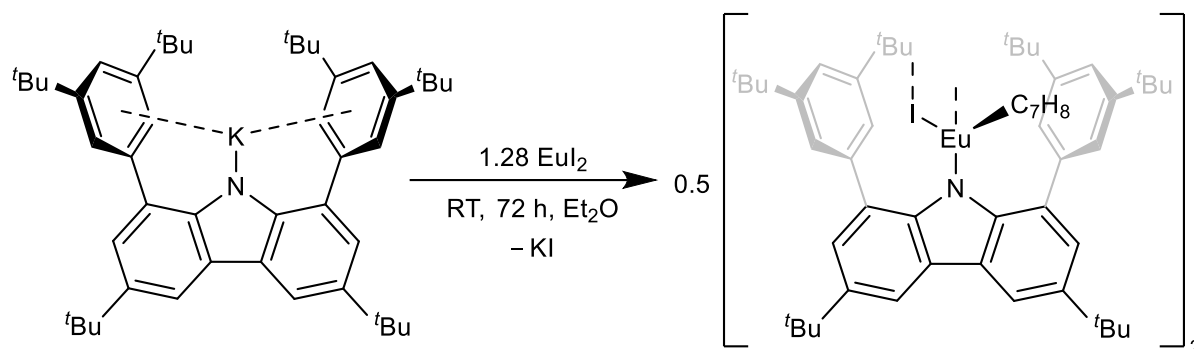
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2966 (vw), 1591 (vw), 1474 (vw), 1352 (vw), 1298 (w), 1275 (s), 1239 (m), 1214 (vs), 1167 (w), 972 (vs), 877 (vw), 834 (vw), 774 (vw), 756 (vw), 726 (s), 561 (vw), 536 (w), 445 (w), 402 (vw).

$[(\text{dtbpCbz})\text{Dy}(\text{benzol})\text{I}]_2[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$  (**26**)



Das Diiodid **20** (552 mg, 0.239 mmol, 1.00 Äq.), dargestellt in Benzol, sowie  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  (463 mg, 0.431 mmol, 1.80 Äq.) wurden eingewogen und mit 7 mL Fluorbenzol sowie 0.4 mL Benzol versetzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die entstandene Suspension wurde mittels Spritzenfilter filtriert und die resultierende Lösung auf ca. 2 mL eingengt. Die Lösung wurde mit 8.5 mL *n*-Hexan überschichtet und in einem Zeitraum von fünf Tagen bildeten sich dunkelrote Kristalle, die eine Strukturbestimmung erlaubten. Der Überstand wurde vom Lösungsmittel befreit, in etwa 5 mL Fluorbenzol gelöst und ebenfalls eingengt. Überschichten mit wenig Benzol (0.35 mL) und anschließend *n*-Hexan (8 mL) lieferte eine zweite Fraktion Kristalle. Beide Fraktionen wurden mit kaltem Fluorbenzol gewaschen und kurz im Hochvakuum getrocknet. Kristalline Ausbeute: 58 mg, 20  $\mu\text{mol}$ , 9%.

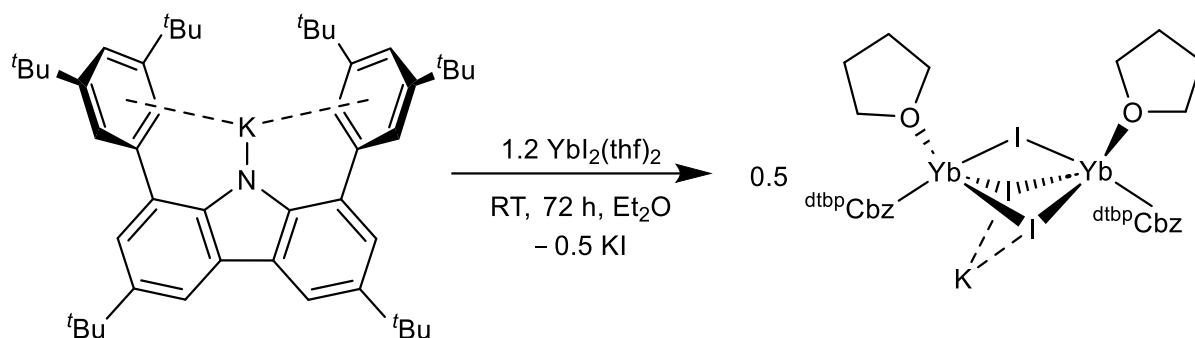
**$[(\text{dtbpCbz})\text{Eu}(\text{toluol})\text{I}]_2$  (27)**



Das Kaliumsalz  $\text{dtbpCbzK}$  wurde *in situ* dargestellt. Dazu wurden  $\text{dtbpCbzH}$  (605 mg, 0.992 mmol, 1.00 Äq.) sowie Benzylkalium (120 mg, 0.921 mmol, 0.99 Äq.) eingewogen, mit 12 mL Diethylether versetzt und die Reaktionsmischung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde  $\text{EuI}_2$  (479 mg, 1.18 mmol, 1.28 Äq.) hinzugefügt und die resultierende Suspension für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand für eine Stunde getrocknet. Anschließend wurde dieser mit 9 mL *n*-Hexan extrahiert und die Mischung spritzenfiltriert. Die verbleibende orangefarbene Lösung wurde auf ein Volumen von etwa 1.5 mL reduziert. Innerhalb einer Woche bildeten sich Einkristalle, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Die Mutterlauge wurde abgenommen und die Kristalle für wenige Minuten im Hochvakuum getrocknet. Kristalline Ausbeute: 7 mg, 3.41  $\mu\text{mol}$ , 1%.

**EA**  $[\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{EuIN}]$  gefunden (berechnet): C 62.15 (64.38), H 7.67 (7.07), N 1.41 (1.37).

**$[(\text{dtbpCbz})\text{Yb}(\text{thf})\text{I}]_2 \cdot \text{KI}$  (28)**



Das Kaliumsalz  $\text{dtbpCbzK}$  wurde *in situ* dargestellt. Dazu wurden der Ligand  $\text{dtbpCbzH}$  (340 mg, 0.518 mmol, 1.00 Äq.) sowie Benzylkalium (65.0 mg, 0.499 mmol, 0.96 Äq.) eingewogen, mit 18 mL Diethylether versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde  $\text{YbI}_2(\text{THF})_2$  (362 mg, 0.634 mmol, 1.22 Äq.) hinzugefügt und die resultierende Suspension für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Toluol extrahiert und getrocknet. Der ölige Rückstand wurde mit 12 mL *n*-Hexan versetzt. Über Nacht war die Bildung orangefarbener Kristalle beobachtbar, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Diese wurden zweimal mit 1 mL *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Eine weitere Fraktion Kristalle konnte durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden. Kristalline Ausbeute: 84 mg, 38  $\mu\text{mol}$ , 15%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.38 (br, 36 H, Ar- $\text{tBu}$ ), 1.46 (s, 18 H, Carb- $\text{tBu}$ ), 1.77 (m, 4 H,  $\text{OCCH}_2$ ), 3.61 (m, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.22 (br, 2 H,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ), 7.39 (br, 2 H, *p*-CH), 7.82 (d, 4 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, *o*-CH), 8.07 (br, 2 H,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.7 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 26.37 (s,  $\text{OCCH}_2$ ), 32.22 (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.87 (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.07 (s, Carb- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.59 (s, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 68.22 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 115.28 (s,  $\text{C}^{4,5}$ ), 123.53 (s, *p*-CH), 124.86 (s, *o*-CH), 150.58 (s, *m*-C).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2953 (vs), 2904 (w), 2866 (w), 1588 (m), 1461 (m), 1393 (w), 1380 (w), 1362 (s), 1289 (w), 1269 (w), 1231 (vs), 1202 (w), 1183 (vw), 1152 (vw), 1025 (w), 925 (vw), 899 (vw), 866 (vs), 847 (s), 797 (vw), 773 (vw), 762 (vw), 716 (m), 698 (w), 677 (vw), 666 (vw), 644 (w), 619 (vw), 575 (vw), 548 (vw), 499 (w), 462 (vw), 441 (vw), 412 (vw), 399 (vw).

## 6. Kristallographischer Anhang

|  | $[(\text{dtbpCbz})\text{Mg}(\text{thf})\text{Br}]_2$ ( <b>1-I</b> )     | $\text{dtbpCbzMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ ( <b>1</b> )   | $\text{dtbpCbzMg}^n\text{Bu}$ ( <b>2</b> )                           |
|--|---|---|--|
| CCDC#                                      | -   | -   | -  |
| Summenformel                               | $\text{C}_{52}\text{H}_{72}\text{BrMgNO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ | $\text{C}_{54}\text{H}_{82}\text{MgN}_2\text{Si}_2$ | $\text{C}_{52}\text{H}_{73}\text{MgN} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]        | 917.49  | 839.70  | 782.49   |
| Wellenlänge [Å]                            | 1.34143   | 0.71073   | 1.34143  |
| Temperatur [K]                             | 150(2)  | 100(2)  | 180(2)   |
| Kristallsystem                             | Triklin   | Monoklin  | Triklin  |
| Raumgruppe                                 | $P\bar{1}$  | $P2_1/n$  | $P\bar{1}$   |
| a [Å]                                      | 13.9426(12)   | 16.6159(9)  | 13.1716(3)   |
| b [Å]                                      | 15.0396(7)  | 15.9104(8)  | 13.2580(3)   |
| c [Å]                                      | 15.3333(9)  | 20.1022(11)   | 14.8830(4)   |
| $\alpha$ [°]                               | 71.812(4)   | 90  | 77.301(2)  |
| $\beta$ [°]                                | 64.445(5)   | 90.617(5)   | 88.667(2)  |
| $\gamma$ [°]                               | 79.099(5)   | 90  | 76.243(2)  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 2750.2(3)   | 5314.0(5)   | 2461.54(11)  |
| Z  | 2   | 4   | 2  |
| $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.108   | 1.050   | 1.056  |
| $\mu$                                      | 0.913   | 0.113   | 0.358  |
| F(000)                                     | 992   | 1840  | 858  |
| Gemessene Reflexe                          | 31427   | 34518   | 31912  |
| Unabhängige Reflexe                        | 11998   | 12157   | 10884  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$               | 8540  | 8876  | 7175   |
| $R_{\text{int}}$                           | 0.0221  | 0.0460  | 0.0265   |
| Parameter                                  | 746   | 556   | 665  |
| Beschränkungen                             | 768   | 0   | 435  |
| GooF                                       | 1.048   | 1.017   | 1.046  |
| $R_1$                                      | 0.0431  | 0.0538  | 0.0502   |
| $R_1$ (alle Daten)                         | 0.0637  | 0.0812  | 0.0778   |
| w $R_2$                                    | 0.1259  | 0.1316  | 0.1448   |
| w $R_2$ (alle Daten)                       | 0.1349  | 0.1504  | 0.1556   |
| Gewichtungsfaktoren                        | 0.0852 / 0  | 0.0778 / 2.7641                                     | 0.0946 / 0   |

|   | [dtbpCbzMg][HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] (3)                      | dtbpCbzCaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (thf) (4)             | dtbpCbzCaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (5)                  |
|---|--|---|--|
| CCDC#                                   | -  | 2145430   | 2145432  |
| Summenformel                            | C <sub>66</sub> H <sub>65</sub> BF <sub>15</sub> MgN·0.5C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | C <sub>58</sub> H <sub>90</sub> CaN <sub>2</sub> OSi <sub>2</sub> | C <sub>54</sub> H <sub>82</sub> CaN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]     | 1242.40  | 927.57  | 855.47   |
| Wellenlänge [Å]                         | 0.71073  | 0.71073   | 0.71073  |
| Temperatur [K]                          | 100(2)   | 200(2)  | 200(2)   |
| Kristallsystem                          | Triklin  | Monoklin  | Monoklin   |
| Raumgruppe                              | <i>P</i> $\bar{1}$   | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                                | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                               |
| a [Å]                                   | 13.4146(19)  | 16.1404(4)  | 16.4998(8)   |
| b [Å]                                   | 13.367(2)  | 18.4014(3)  | 16.2635(10)  |
| c [Å]                                   | 18.084(3)  | 19.6125(5)  | 20.1945(10)  |
| α [°]                                   | 87.640(13)   | 90  | 90   |
| β [°]                                   | 76.815(11)   | 97.612(2)   | 91.354(4)  |
| γ [°]                                   | 73.586(13)   | 90  | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                     | 3027.6(8)  | 5773.7(2)   | 5417.6(5)  |
| Z                                       | 2  | 4   | 4  |
| ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.363  | 1.067   | 1.049  |
| μ                                       | 0.119  | 0.187   | 0.194  |
| F(000)                                  | 1298   | 2032  | 1872   |
| Gemessene Reflexe                       | 38343  | 51714   | 36337  |
| Unabhängige Reflexe                     | 13825  | 15576   | 14389  |
| Reflexe mit I>2σ(I)                     | 9569   | 11636   | 10093  |
| R <sub>int</sub>                        | 0.0318   | 0.0238  | 0.0312   |
| Parameter                               | 844  | 737   | 793  |
| Beschränkungen                          | 101  | 690   | 1321   |
| GooF                                    | 1.034  | 1.025   | 1.035  |
| R <sub>1</sub>                          | 0.0492   | 0.0459  | 0.0497   |
| R <sub>1</sub> (alle Daten)             | 0.0790   | 0.0675  | 0.0756   |
| wR <sub>2</sub>                         | 0.1266   | 0.1162  | 0.1292   |
| wR <sub>2</sub> (alle Daten)            | 0.1398   | 0.1311  | 0.1465   |
| Gewichtungsfaktoren                     | 0.0725 / 0.8816  | 0.0629 / 1.7805   | 0.0705 / 1.2183  |

|  | $[(\text{dtbpCbz})\text{CaH}\cdot\text{thf}]_2$ ( <b>6a</b> ) | $[(\text{dtbpCbz})\text{CaH}\cdot\text{C}_6\text{H}_6]_2$ ( <b>6b</b> ) | $[(\text{dtbpCbz})\text{Ca}(\text{OCH})]_2\cdot\text{thf}$ ( <b>7</b> ) |
|--|---|---|---|
| CCDC#                                      | 2145438   | 2145437   | 2372502   |
| Summenformel                               | $\text{C}_{52}\text{H}_{73}\text{CaNO}$                       | $\text{C}_{54}\text{H}_{71}\text{CaN}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$       | $\text{C}_{102}\text{H}_{138}\text{Ca}_2\text{N}_2\text{O}_3$           |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]        | 768.19  | 930.41  | 1520.30   |
| Wellenlänge [Å]                            | 0.71073   | 1.34143   | 1.34143   |
| Temperatur [K]                             | 200(2)  | 150(2)  | 180(2)  |
| Kristallsystem                             | Triklin   | Triklin   | Monoklin  |
| Raumgruppe                                 | $P\bar{1}$  | $P\bar{1}$  | $C2/c$  |
| a [Å]                                      | 13.1101(5)  | 13.7368(8)  | 17.5438(5)  |
| b [Å]                                      | 13.6268(5)  | 16.0770(8)  | 21.5053(4)  |
| c [Å]                                      | 14.1886(6)  | 16.7076(11)   | 26.0497(7)  |
| $\alpha$ [°]                               | 74.213(3)   | 103.641(4)  | 90  |
| $\beta$ [°]                                | 86.447(3)   | 110.348(5)  | 106.954(2)  |
| $\gamma$ [°]                               | 76.820(3)   | 113.208(4)  | 90  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 2374.91(17)   | 2866.6(3)   | 9401.0(4)   |
| Z  | 2   | 2   | 4   |
| $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.074   | 1.078   | 1.074   |
| $\mu$                                      | 0.167   | 0.800   | 0.926   |
| F(000)                                     | 840   | 1012  | 3312  |
| Gemessene Reflexe                          | 21167   | 35762   | 31824   |
| Unabhängige Reflexe                        | 10846   | 13326   | 10346   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$               | 7775  | 10810   | 7308  |
| $R_{\text{int}}$                           | 0.0243  | 0.0160  | 0.0249  |
| Parameter                                  | 692   | 813   | 578   |
| Beschränkungen                             | 985   | 1381  | 330   |
| GooF                                       | 1.063   | 1.098   | 1.111   |
| $R_1$                                      | 0.0554  | 0.0508  | 0.0478  |
| $R_1$ (alle Daten)                         | 0.0864  | 0.0603  | 0.0688  |
| w $R_2$                                    | 0.1260  | 0.1521  | 0.1338  |
| w $R_2$ (alle Daten)                       | 0.1450  | 0.1578  | 0.1411  |
| Gewichtungsfaktoren                        | 0.0538 / 1.4404   | 0.0971 / 0.4752   | 0.0788 / 0.648  |

|   | dtbpCbzSrN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8a</b> )  | [(dtbpCbz)SrN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>8b</b> ) | [(dtbpCbz)SrH·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>9a</b> ) |
|---|--|---|--|
| CCDC#                                   | 2145433  | 2145434   | 2145440  |
| Summenformel                            | C <sub>54</sub> H <sub>82</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Sr·4.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>54</sub> H <sub>82</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Sr           | C <sub>54</sub> H <sub>71</sub> NSr·1.5C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>     |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]     | 1254.50  | 903.01  | 938.90   |
| Wellenlänge [Å]                         | 0.71073  | 1.34143   | 1.34143  |
| Temperatur [K]                          | 200(2)   | 150(2)  | 150(2)   |
| Kristallsystem                          | Monoklin   | Triklin   | Monoklin   |
| Raumgruppe                              | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>   | <i>P</i> $\bar{1}$  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                       |
| a [Å]                                   | 13.8836(3)   | 12.5734(6)  | 15.9544(7)   |
| b [Å]                                   | 19.8053(3)   | 14.6523(9)  | 28.6490(6)   |
| c [Å]                                   | 27.8348(6)   | 16.0992(7)  | 25.2050(11)  |
| α [°]                                   | 90   | 64.730(4)   | 90   |
| β [°]                                   | 101.851(2)   | 79.464(3)   | 104.834(3)   |
| γ [°]                                   | 90   | 79.177(4)   | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                     | 7490.6(3)  | 2616.7(2)   | 11136.7(7)   |
| Z                                       | 4  | 2   | 8  |
| ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.112  | 1.146   | 1.120  |
| μ                                       | 0.793  | 1.393   | 1.062  |
| F(000)                                  | 2700   | 972   | 4024   |
| Gemessene Reflexe                       | 64650  | 31538   | 69974  |
| Unabhängige Reflexe                     | 19883  | 10740   | 24380  |
| Reflexe mit I>2σ(I)                     | 13569  | 7937  | 17679  |
| R <sub>int</sub>                        | 0.0377   | 0.0320  | 0.0230   |
| Parameter                               | 1086   | 672   | 1602   |
| Beschränkungen                          | 1801   | 490   | 1852   |
| Goof                                    | 1.058  | 0.988   | 1.026  |
| R <sub>1</sub>                          | 0.0538   | 0.0448  | 0.0490   |
| R <sub>1</sub> (alle Daten)             | 0.0943   | 0.0631  | 0.0695   |
| wR <sub>2</sub>                         | 0.1110   | 0.1211  | 0.1357   |
| wR <sub>2</sub> (alle Daten)            | 0.1323   | 0.1272  | 0.1447   |
| Gewichtungsfaktoren                     | 0.0454 / 5.5638  | 0.0843 / 0  | 0.0761 / 4.8886  |

|  | $[(\text{dtbpCbz})\text{SrH}\cdot\text{C}_7\text{H}_8]_2$ ( <b>9b</b> )          | $(\text{dtbpCbz})_2\text{Sr}$ ( <b>10</b> )                                  | $[(\text{dtbpCbz})\text{Sr}(\text{OCH})]_2$ ( <b>11</b> )          |
|--|--|--|--|
| CCDC#                                      | 2145439  | 2145441  | 2385469  |
| Summenformel                               | $\text{C}_{110}\text{H}_{146}\text{N}_2\text{Sr}_2\cdot 2.5\text{C}_7\text{H}_8$ | $\text{C}_{96}\text{H}_{128}\text{N}_2\text{Sr}\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$ | $\text{C}_{49}\text{H}_{65}\text{NOSr}\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]        | 1901.85  | 1483.79  | 955.90   |
| Wellenlänge [Å]                            | 0.71073  | 0.71073  | 1.34143  |
| Temperatur [K]                             | 200(2)   | 200(2)   | 150(2)   |
| Kristallsystem                             | Triklin  | Monoklin   | Triklin  |
| Raumgruppe                                 | $P\bar{1}$   | $P2_1/n$   | $P\bar{1}$   |
| a [Å]                                      | 15.9716(9)   | 23.7938(8)   | 15.7030(8)   |
| b [Å]                                      | 16.8511(9)   | 16.4259(4)   | 16.3140(10)  |
| c [Å]                                      | 21.9341(10)  | 25.5830(8)   | 22.8463(14)  |
| $\alpha$ [°]                               | 83.745(4)  | 90   | 82.007(5)  |
| $\beta$ [°]                                | 75.838(4)  | 110.783(3)   | 82.007(4)  |
| $\gamma$ [°]                               | 82.605(4)  | 90   | 70.494(5)  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 5657.8(5)  | 9348.1(5)  | 5436.3(6)  |
| Z  | 2  | 4  | 4  |
| $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.116  | 1.054  | 1.168  |
| $\mu$                                      | 0.990  | 0.620  | 1.102  |
| F(000)                                     | 2042   | 3224   | 2048   |
| Gemessene Reflexe                          | 41309  | 52887  | 60407  |
| Unabhängige Reflexe                        | 22028  | 18356  | 21802  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$               | 12583  | 12354  | 16950  |
| $R_{\text{int}}$                           | 0.0541   | 0.0448   | 0.0283   |
| Parameter                                  | 1439   | 1064   | 1451   |
| Beschränkungen                             | 1340   | 636  | 1488   |
| GooF                                       | 1.018  | 1.052  | 1.063  |
| $R_1$                                      | 0.0594   | 0.0612   | 0.0471   |
| $R_1$ (alle Daten)                         | 0.1193   | 0.1013   | 0.0614   |
| w $R_2$                                    | 0.1364   | 0.1363   | 0.1225   |
| w $R_2$ (alle Daten)                       | 0.1663   | 0.1563   | 0.1264   |
| Gewichtungsfaktoren                        | 0.0748 / 1.8255  | 0.0476 / 13.207399   | 0.0436 / 8.169203  |

|  | $[(\text{dtbpCbz})\text{SrCC}(\text{SiMe}_3)_2]$ ( <b>12</b> )    | $[(\text{dtbpCbz})\text{Sr}(\text{PhNNPh})_2]$ ( <b>13</b> )             | $[(\text{dtbpCbzSr})_2(\text{N}_2\text{Ph}_2)]$ ( <b>14</b> )                  |
|--|---|--|--|
| CCDC#                                      | 2385471   | 2385470  | 2403487  |
| Summenformel                               | $\text{C}_{53}\text{H}_{73}\text{NSiSr}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ | $\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{N}_3\text{Sr}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ | $\text{C}_{108}\text{H}_{138}\text{N}_4\text{Sr}_2\cdot 8\text{C}_6\text{H}_6$ |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]        | 931.96  | 1016.97  | 2292.32  |
| Wellenlänge [Å]                            | 0.71073   | 0.71073  | 0.71073  |
| Temperatur [K]                             | 100(2)  | 100(2)   | 100(2)   |
| Kristallsystem                             | Triklin   | Monoklin   | Monoklin   |
| Raumgruppe                                 | $P\bar{1}$  | $Cc$   | $P2_1$   |
| a [Å]                                      | 13.455(3)   | 22.5852(6)   | 15.3524(3)   |
| b [Å]                                      | 14.395(3)   | 18.8182(4)   | 27.5497(5)   |
| c [Å]                                      | 15.382(4)   | 27.9700(8)   | 15.8014(3)   |
| $\alpha$ [°]                               | 115.702(16)   | 90   | 90   |
| $\beta$ [°]                                | 90.42(2)  | 105.864(2)   | 93.272(2)  |
| $\gamma$ [°]                               | 101.619(18)   | 90   | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 2614.3(11)  | 11434.8(5)   | 6672.4(2)  |
| Z  | 2   | 8  | 2  |
| $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.184   | 1.181  | 1.141  |
| $\mu$                                      | 1.092   | 0.985  | 0.851  |
| F(000)                                     | 1000  | 4344   | 2452   |
| Gemessene Reflexe                          | 24599   | 49542  | 133223   |
| Unabhängige Reflexe                        | 10162   | 19956  | 133223   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$               | 7616  | 16581  | 83894  |
| $R_{\text{int}}$                           | 0.0442  | 0.0324   | 0.1220   |
| Parameter                                  | 699   | 1352   | 1655   |
| Beschränkungen                             | 741   | 158  | 1357   |
| GooF                                       | 1.015   | 1.059  | 0.938  |
| $R_1$                                      | 0.0571  | 0.0409   | 0.0554   |
| $R_1$ (alle Daten)                         | 0.0866  | 0.0584   | 0.1075   |
| w $R_2$                                    | 0.1253  | 0.0912   | 0.0930   |
| w $R_2$ (alle Daten)                       | 0.1420  | 0.1001   | 0.1057   |
| Gewichtungsfaktoren                        | 0.0566 / 5.0562   | 0.0449 / 15.5106   | 0.0432 / 0   |

|  | dtbpCbzLa(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ( <b>15</b> ) | [(dtbpCbz)La(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (thf)] <sub>2</sub> ( <b>16</b> )      | [(dtbpCbz-BH <sub>3</sub> )La(BH <sub>4</sub> )(thf)]<br>[HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] ( <b>17</b> ) |
|--|---|--|---|
| CCDC#                                      | 2329133   | 2329134  | 2329135   |
| Summenformel                               | C <sub>56</sub> H <sub>88</sub> B <sub>2</sub> LaNO <sub>2</sub>          | C <sub>52</sub> H <sub>80</sub> B <sub>2</sub> LaNO·C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | C <sub>70</sub> H <sub>80</sub> B <sub>3</sub> F <sub>15</sub> LaNO   |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]        | 967.80  | 981.87   | 1407.69   |
| Wellenlänge [Å]                            | 1.34143   | 1.34143  | 1.34143   |
| Temperatur [K]                             | 150(2)  | 150(2)   | 150(2)  |
| Kristallsystem                             | Triklin   | Triklin  | Trigonal  |
| Raumgruppe                                 | <i>P</i> $\bar{1}$  | <i>P</i> $\bar{1}$   | R3  |
| a [Å]                                      | 12.69(4)  | 11.8662(8)   | 34.8361(17)   |
| b [Å]                                      | 13.328(17)  | 15.5563(11)  | 34.8361(17)   |
| c [Å]                                      | 16.944(14)  | 16.3290(17)  | 15.2403(7)  |
| $\alpha$ [°]                               | 101.52(9)   | 75.631(7)  | 90  |
| $\beta$ [°]                                | 99.6(2)   | 80.291(7)  | 90  |
| $\gamma$ [°]                               | 98.4(2)   | 74.698(5)  | 120   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 2720(11)  | 2799.2(4)  | 16017.1(17)   |
| Z  | 2   | 2  | 9   |
| $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.182   | 1.165  | 1.313   |
| $\mu$                                      | 4.349   | 4.222  | 3.454   |
| F(000)                                     | 1028  | 1048   | 6498  |
| Gemessene Reflexe                          | 33813   | 33437  | 18593   |
| Unabhängige Reflexe                        | 12857   | 12275  | 8261  |
| Reflexe mit I>2 $\sigma$ (I)               | 11147   | 9328   | 5079  |
| R <sub>int</sub>                           | 0.0304  | 0.0435   | 0.0895  |
| Parameter                                  | 640   | 649  | 1213  |
| Beschränkungen                             | 168   | 300  | 2533  |
| GooF                                       | 1.076   | 0.893  | 0.805   |
| R <sub>1</sub>                             | 0.0398  | 0.0335   | 0.0430  |
| R <sub>1</sub> (alle Daten)                | 0.0465  | 0.0488   | 0.0863  |
| wR <sub>2</sub>                            | 0.1077  | 0.0684   | 0.0777  |
| wR <sub>2</sub> (alle Daten)               | 0.1116  | 0.0711   | 0.0855  |
| Gewichtungsfaktoren                        | 0.0698 / 0.6491   | 0.0353 / 0   | 0.0397 / 0  |

|  | [( <sup>dtbP</sup> Cbz)GdI <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·KI (19)  | [( <sup>dtbP</sup> Cbz)DyI <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·KI (20)  | [( <sup>dtbP</sup> Cbz)La(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )I] <sub>2</sub> (21) |
|--|--|--|--|
| CCDC#                                      | -  | -  | -  |
| Summenformel                               | C <sub>96</sub> H <sub>128</sub> Gd <sub>2</sub> I <sub>5</sub> KN <sub>2</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | C <sub>96</sub> H <sub>128</sub> Dy <sub>2</sub> I <sub>5</sub> KN <sub>2</sub> ·2C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | C <sub>58</sub> H <sub>79</sub> ILaN   |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]        | 2470.44  | 2480.94  | 1056.03  |
| Wellenlänge [Å]                            | 0.71073  | 0.71073  | 0.71073  |
| Temperatur [K]                             | 100(2)   | 110(2)   | 100(2)   |
| Kristallsystem                             | Monoklin   | Monoklin   | Triklin  |
| Raumgruppe                                 | <i>C2/c</i>  | <i>C2/c</i>  | <i>P</i> $\bar{1}$   |
| a [Å]                                      | 28.3921(4)   | 28.4225(4)   | 11.8477(4)   |
| b [Å]                                      | 13.8701(2)   | 13.8318(2)   | 13.6581(5)   |
| c [Å]                                      | 27.9128(3)   | 27.9079(5)   | 17.0865(6)   |
| $\alpha$ [°]                               | 90   | 90   | 79.892(3)  |
| $\beta$ [°]                                | 97.1030(10)  | 96.8510(10)  | 77.674(3)  |
| $\gamma$ [°]                               | 90   | 90   | 84.784(3)  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 10907.7(3)   | 10893.2(3)   | 2655.12(17)  |
| Z  | 4  | 4  | 2  |
| $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.504  | 1.513  | 1.321  |
| $\mu$                                      | 2.702  | 2.860  | 1.421  |
| F(000)                                     | 4920   | 4936   | 1088   |
| Gemessene Reflexe                          | 56448  | 55913  | 26130  |
| Unabhängige Reflexe                        | 12522  | 12514  | 10331  |
| Reflexe mit I>2 $\sigma$ (I)               | 11498  | 11031  | 8925   |
| R <sub>int</sub>                           | 0.0184   | 0.0211   | 0.0221   |
| Parameter                                  | 610  | 610  | 580  |
| Beschränkungen                             | 195  | 45   | 0  |
| GooF                                       | 1.072  | 1.020  | 1.042  |
| R <sub>1</sub>                             | 0.0220   | 0.0242   | 0.0392   |
| R <sub>1</sub> (alle Daten)                | 0.0255   | 0.0302   | 0.0474   |
| wR <sub>2</sub>                            | 0.0503   | 0.0564   | 0.1057   |
| wR <sub>2</sub> (alle Daten)               | 0.0516   | 0.0588   | 0.1109   |
| Gewichtungsfaktoren                        | 0.0215 / 29.660999   | 0.0301 / 22.163099   | 0.0557 / 9.340301  |

|  | $[(\text{dtbpCbz})\text{La}(\text{benzol})\text{I}]_2^{2+}$ ,<br>$2[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ ( <b>22</b> ) | $[(\text{dtbpCbz})\text{Gd}(\text{toluol})\text{I}]_2^{2+}$ ,<br>$2[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ ( <b>23</b> ) | $[(\text{dtbpCbz})\text{Dy}(\text{toluol})\text{I}]_2^{2+}$ ,<br>$2[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ ( <b>24</b> ) |
|--|---|---|---|
| CCDC#                                      | -   | -   | -   |
| Summenformel                               | $\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{AlF}_{36}\text{ILaNO}_4$   | $\text{C}_{71}\text{H}_{72}\text{AlF}_{36}\text{IGdNO}_4$   | $\text{C}_{71}\text{H}_{72}\text{AlDyF}_{36}\text{INO}_4$   |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]        | 1966.04   | 1998.41   | 2003.67   |
| Wellenlänge [Å]                            | 0.71073   | 0.71073   | 0.71073   |
| Temperatur [K]                             | 100(2)  | 100(2)  | 110(2)  |
| Kristallsystem                             | Monoklin  | Monoklin  | Monoklin  |
| Raumgruppe                                 | $P2_1/n$  | $P2_1/n$  | $P2_1/n$  |
| a [Å]                                      | 15.1018(4)  | 15.0490(3)  | 15.501(6)   |
| b [Å]                                      | 28.6853(12)   | 28.5126(6)  | 18.066(2)   |
| c [Å]                                      | 19.8053(6)  | 20.0226(4)  | 28.230(6)   |
| $\alpha$ [°]                               | 90  | 90  | 90  |
| $\beta$ [°]                                | 104.053(2)  | 104.5990(10)  | 90.41(3)  |
| $\gamma$ [°]                               | 90  | 90  | 90  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 8322.9(5)   | 8314.0(3)   | 7905(4)   |
| Z  | 4   | 4   | 4   |
| $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.631   | 1.670   | 1.684   |
| $\mu$                                      | 1.023   | 1.309   | 1.479   |
| F(000)                                     | 4072  | 4164  | 3972  |
| Gemessene Reflexe                          | 52445   | 43178   | 67474   |
| Unabhängige Reflexe                        | 18511   | 15458   | 18027   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$               | 10145   | 12313   | 13602   |
| $R_{\text{int}}$                           | 0.0444  | 0.0315  | 0.0388  |
| Parameter                                  | 1936  | 742   | 1946  |
| Beschränkungen                             | 9238  | 1249  | 7072  |
| GooF                                       | 0.912   | 1.043   | 1.045   |
| $R_1$                                      | 0.0459  | 0.0586  | 0.0371  |
| $R_1$ (alle Daten)                         | 0.1010  | 0.0708  | 0.0582  |
| w $R_2$                                    | 0.0940  | 0.1757  | 0.0820  |
| w $R_2$ (alle Daten)                       | 0.1036  | 0.1862  | 0.0885  |
| Gewichtungsfaktoren                        | 0.0482 / 0  | 0.1024 / 18.302401  | 0.0468 / 0  |

|  | $[(\text{dtbpCbz})\text{Gd}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{I}]_2^{2+}$ ,<br>$2[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ ( <b>25</b> ) | $[(\text{dtbpCbz})\text{Dy}(\text{benzol})\text{I}]_2^{2+}$ ,<br>$2[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ ( <b>26</b> ) | $[(\text{dtbpCbz})\text{Eu}(\text{toluol})\text{I}]_2$ ( <b>27</b> )     |
|--|---|---|--|
| CCDC#                                      | -   | -   | -  |
| Summenformel                               | $\text{C}_{76}\text{H}_{82}\text{AlF}_{36}\text{GdINO}_4 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_{14}$  | $\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{AlDyF}_{36}\text{INO}_4$   | $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{EuIN} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]        | 2197.81   | 1989.65   | 1069.08  |
| Wellenlänge [Å]                            | 0.71073   | 0.71073   | 0.71073  |
| Temperatur [K]                             | 100(2)  | 100(2)  | 200(2)   |
| Kristallsystem                             | Monoklin  | Monoklin  | Triklin  |
| Raumgruppe                                 | $P2_1/n$  | $P2_1/c$  | $P\bar{1}$   |
| a [Å]                                      | 17.6909(4)  | 16.9039(3)  | 13.8167(8)   |
| b [Å]                                      | 20.0927(3)  | 23.1424(4)  | 14.3595(9)   |
| c [Å]                                      | 26.9146(5)  | 21.0675(4)  | 14.5356(7)   |
| $\alpha$ [°]                               | 90  | 90  | 111.262(4)   |
| $\beta$ [°]                                | 99.030(2)   | 108.613(2)  | 93.038(4)  |
| $\gamma$ [°]                               | 90  | 90  | 95.693(5)  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 9448.4(3)   | 7810.5(3)   | 2662.0(3)  |
| Z  | 4   | 4   | 2  |
| $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ] | 1.545   | 1.692   | 1.334  |
| $\mu$                                      | 1.156   | 1.496   | 1.793  |
| F(000)                                     | 4424  | 3940  | 1100   |
| Gemessene Reflexe                          | 68258   | 54368   | 32900  |
| Unabhängige Reflexe                        | 21623   | 17896   | 11919  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$               | 16428   | 14482   | 5537   |
| $R_{\text{int}}$                           | 0.0425  | 0.0290  | 0.0542   |
| Parameter                                  | 1970  | 1287  | 723  |
| Beschränkungen                             | 6788  | 1870  | 754  |
| GooF                                       | 1.047   | 1.052   | 0.892  |
| $R_1$                                      | 0.0614  | 0.0545  | 0.0500   |
| $R_1$ (alle Daten)                         | 0.0841  | 0.0696  | 0.1315   |
| w $R_2$                                    | 0.1480  | 0.1336  | 0.1207   |
| w $R_2$ (alle Daten)                       | 0.1632  | 0.1433  | 0.1471   |
| Gewichtungsfaktoren                        | 0.0682 / 35.423599  | 0.0631 / 41.111595  | 0.0809 / 0   |

| [( <sup>dtbp</sup> Cbz)Yb(thf)I] <sub>2</sub> ·KI ( <b>28</b> ) |   |
|---|---|
| CCDC#   | -   |
| Summenformel  | C <sub>104</sub> H <sub>144</sub> I <sub>3</sub> KN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> |
| Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]                             | 2306.36   |
| Wellenlänge [Å]   | 0.71073   |
| Temperatur [K]  | 100(2)  |
| Kristallsystem  | Monoklin  |
| Raumgruppe  | <i>Cc</i>   |
| a [Å]   | 21.4923(5)  |
| b [Å]   | 23.6004(4)  |
| c [Å]   | 21.7490(5)  |
| α [°]   | 90  |
| β [°]   | 92.219(2)   |
| γ [°]   | 90  |
| V [Å <sup>3</sup> ]   | 11023.4(4)  |
| Z   | 4   |
| ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]                         | 1.388   |
| μ   | 2.609   |
| F(000)  | 4656  |
| Gemessene Reflexe   | 117276  |
| Unabhängige Reflexe   | 25327   |
| Reflexe mit I>2σ(I)   | 21595   |
| R <sub>int</sub>  | 0.0384  |
| Parameter   | 1478  |
| Beschränkungen  | 2205  |
| Goof  | 1.023   |
| R <sub>1</sub>  | 0.0444  |
| R <sub>1</sub> (alle Daten)                                     | 0.0601  |
| wR <sub>2</sub>   | 0.0921  |
| wR <sub>2</sub> (alle Daten)                                    | 0.0997  |
| Gewichtungsfaktoren   | 0.0396 / 93.910202  |



## Literaturverzeichnis

- [1] D. Gudat, in *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2023**, pp. 1–182.
- [2] R. L. Melen, *Science* **2019**, *363*, 479–484.
- [3] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [4] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 480–482.
- [5] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261–262.
- [6] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939–2951.
- [7] D. J. Liptrot, P. P. Power, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 1–12.
- [8] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 302–303.
- [9] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 79–80.
- [10] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 14–15.
- [11] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1380–1381.
- [12] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, C. Schulzke, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2023**.
- [13] P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3904–3919.
- [14] K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353–11357.
- [15] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettingner, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844–847.
- [16] T. Matsuo, K. Suzuki, T. Fukawa, B. Li, M. Ito, Y. Shoji, T. Otani, L. Li, M. Kobayashi, M. Hachiya, Y. Tahara, D. Hashizume, T. Fukunaga, A. Fukazawa, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1178–1191.
- [17] Y. He, C. Dai, D. Wang, J. Zhu, G. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5126–5135.
- [18] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, J. Cornella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, 1–5.

- [19] Y. Pang, N. Nöthling, M. Leutzsch, L. Kang, E. Bill, M. van Gastel, E. Reijerse, R. Goddard, L. Wagner, D. SantaLucia, S. DeBeer, F. Neese, J. Cornella, *Science* **2023**, *380*, 1043–1048.
- [20] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94*, 1007–1012.
- [21] C. Knüpfer, L. Klerner, J. Mai, J. Langer, S. Harder, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 4386–4395.
- [22] J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10448–10456.
- [23] T. Ochiai, D. Franz, S. Inoue, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6327–6344.
- [24] N. D. Coombs, A. Stasch, A. Cowley, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2008**, 332–337.
- [25] F. Ortu, G. J. Moxey, A. J. Blake, W. Lewis, D. L. Kays, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6949–6956.
- [26] D. L. Kays, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1004–1018.
- [27] A. Hinz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3267–3271.
- [28] M. Kaiser, M. P. Müller, F. Krätschmer, M. Rutschmann, A. Hinz, *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 2987–2994.
- [29] M. P. Müller, A. Hinz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, 1–7.
- [30] M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972–988.
- [31] H. Bauer, M. Alonso, C. Färber, H. Elsen, J. Pahl, A. Causero, G. Ballmann, F. De Proft, S. Harder, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 40–47.
- [32] M. M. D. Roy, A. A. Omaña, A. S. S. Wilson, M. S. Hill, S. Aldridge, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 12784–12965.
- [33] D. Schuhknecht, T. P. Spaniol, Y. Yang, L. Maron, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9406–9415.
- [34] B. Maitland, M. Wiesinger, J. Langer, G. Ballmann, J. Pahl, H. Elsen, C. Färber, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11880–11884.
- [35] T. Höllerhage, A. Carpentier, T. P. Spaniol, L. Maron, U. Englert, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6316–6319.
- [36] T. Höllerhage, T. P. Spaniol, A. Carpentier, L. Maron, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 3309–3316.
- [37] M. J. Evans, C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 5054–5082.
- [38] Y. Sarazin, P. M. Chapple, in *Comprehensive Organometallic Chemistry IV*, Elsevier, **2022**, pp. 104–192.
- [39] S. Harder, J. Langer, *Nat. Rev. Chem.* **2023**, *7*, 843–853.

- [40] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9079–9083.
- [41] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474–3478.
- [42] C. N. de Bruin-Dickason, T. Sutcliffe, C. Alvarez Lamsfus, G. B. Deacon, L. Maron, C. Jones, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 786–789.
- [43] X. Shi, C. Hou, C. Zhou, Y. Song, J. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16650–16653.
- [44] X. Shi, G. Qin, Y. Wang, L. Zhao, Z. Liu, J. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4356–4360.
- [45] D. B. Kennedy, M. J. Evans, D. D. L. Jones, J. M. Parr, M. S. Hill, C. Jones, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 10894–10897.
- [46] J. Spielmann, D. E. J. Piesik, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8307–8318.
- [47] L. Garcia, C. Dinoi, M. F. Mahon, L. Maron, M. S. Hill, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8108–8118.
- [48] A. S. S. Wilson, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Organometallics* **2019**, *38*, 351–360.
- [49] J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8928–8938.
- [50] A. S. S. Wilson, M. S. Hill, M. F. Mahon, C. Dinoi, L. Maron, *Science* **2017**, *358*, 1168–1171.
- [51] B. Rösch, T. X. Gentner, H. Elsen, C. A. Fischer, J. Langer, M. Wiesinger, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5396–5401.
- [52] X. Gong, X. Shi, P. Deng, J. Cheng, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 20654–20663.
- [53] P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404–2433.
- [54] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature* **2017**, *548*, 439–442.
- [55] C. A. P. Goodwin, D. Reta, F. Ortu, N. F. Chilton, D. P. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18714–18724.
- [56] C. A. P. Goodwin, D. Reta, F. Ortu, J. Liu, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9182–9185.
- [57] J. Liu, D. Reta, J. A. Cleghorn, Y. X. Yeoh, F. Ortu, C. A. P. Goodwin, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7749–7758.
- [58] B. M. Day, F. S. Guo, R. A. Layfield, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1880–1889.
- [59] T. Pugh, N. F. Chilton, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11082–11085.
- [60] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Science* **2018**, *362*, 1400–1403.

- [61] S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine, *Organometallics* **1998**, *17*, 786–788.
- [62] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, D. Alvarez, *Organometallics* **1990**, *9*, 2124–2130.
- [63] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4657–4658.
- [64] F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851–1896.
- [65] S. S. Liu, J. W. Ziller, Y. Q. Zhang, B. W. Wang, W. J. Evans, S. Gao, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11418–11420.
- [66] M. E. Hossain, Z. Guo, J. Wang, G. B. Deacon, P. C. Junk, *Polyhedron* **2022**, *217*, 115737.
- [67] M. E. Hossain, Z. Guo, J. Wang, G. B. Deacon, P. C. Junk, D. Diether, R. Anwender, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202101009.
- [68] M. N. Bochkarev, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2089–2118.
- [69] R. E. MacKenzie, T. Hajdu, J. A. Seed, G. F. S. Whitehead, R. W. Adams, N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, C. A. P. Goodwin, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 15160–15169.
- [70] K. Gilbert-Bass, C. R. Stennett, R. Grotjahn, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 4601–4604.
- [71] F. Benner, R. Jena, A. L. Odom, S. Demir, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 8156–8167.
- [72] K. R. D. Johnson, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, *28*, 6352–6361.
- [73] J. Zou, D. J. Berg, D. Stuart, R. McDonald, B. Twamley, *Organometallics* **2011**, *30*, 4958–4967.
- [74] J. Zou, D. J. Berg, A. Oliver, B. Twamley, *Organometallics* **2013**, *32*, 6532–6540.
- [75] K. R. D. Johnson, B. L. Kamenz, P. G. Hayes, *Organometallics* **2014**, *33*, 3005–3011.
- [76] L. Gajecki, D. J. Berg, J. Hoenisch, A. G. Oliver, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 15487–15496.
- [77] I. V. Basalov, S. C. Roşca, D. M. Lyubov, A. N. Selikhov, G. K. Fukin, Y. Sarazin, J. F. Carpentier, A. A. Trifonov, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1654–1661.
- [78] A. N. Selikhov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, I. Del Rosal, L. Maron, *Organometallics* **2015**, *34*, 555–562.
- [79] A. N. Selikhov, T. V. Mahrova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, L. Maron, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1436–1443.

- [80] A. N. Selikhov, P. V. Pechenkina, A. V. Cherkasov, Y. V. Nelyubina, T. A. Kovylyna, A. A. Trifonov, *Dalton Trans.* **2022**, 9127–9137.
- [81] D. M. Lyubov, H. Zakaria, Y. V. Nelyubina, R. R. Aysin, S. S. Bukalov, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202303533.
- [82] K.-C. Yang, C.-C. Chang, J.-Y. Huang, C.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, M. Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 176–187.
- [83] J. Pan, L. Zhang, Y. He, Q. Yu, G. Tan, *Organometallics* **2021**, *40*, 3365–3369.
- [84] A. Hinz, L. Winkler, X. Sun, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 11291–11294.
- [85] L. Winkler, A. Hinz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202418558.
- [86] X. Sun, A. Hinz, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 10249–10255.
- [87] N. Li, B. Guan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 2231–2235.
- [88] M. Itoh, K. Inoue, J. I. Ishikawa, K. Iwata, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *629*, 1–6.
- [89] C. C. Almquist, N. Removski, T. Rajeshkumar, B. S. Gelfand, L. Maron, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203576.
- [90] J. E. Hoskins-Harris, K. Kotera, D. A. Hoilette, W. E. Apostolou, V. A. Osenga, J. I. Thomas, N. D. Schley, K. J. Donald, M. W. Johnson, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 1132–1138.
- [91] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.
- [92] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7120–7121.
- [93] A. P. Dove, V. C. Gibson, P. Hormnirun, E. L. Marshall, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 3088–3097.
- [94] D. J. Gallagher, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, C. T. O'hara, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2002**, *2*, 376–377.
- [95] M. D. Anker, M. Arrowsmith, R. L. Arrowsmith, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5976–5983.
- [96] S. Banerjee, Ankur, A. Andrews, A. Venugopal, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5788–5791.
- [97] F. Kong, P. Ríos, C. Hauck, F. J. Fernández-De-Córdova, D. A. Dickie, L. G. Habgood, A. Rodríguez, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 179–193.
- [98] M. Arrowsmith, M. S. Hill, A. L. Johnson, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7882–7885.
- [99] W. Ren, S. Zhang, Z. Xu, X. Ma, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3109–3115.
- [100] W. Ren, D. Gu, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11962–11970.

- [101] Y. Liu, K. Zhu, L. Chen, S. Liu, W. Ren, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 20373–20384.
- [102] M. J. Frisch, et al., *Gaussian 16, Revision B.01*, **2016**.
- [103] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. L. Lomas, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, K. Suntharalingam, *Organometallics* **2008**, *27*, 6300–6306.
- [104] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, *15*, 4971–4976.
- [105] E. Lu, Y. Chen, X. Leng, *Organometallics* **2011**, *30*, 5433–5441.
- [106] A. Stasch, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7078–7086.
- [107] N. M. Hein, F. S. Pick, M. D. Fryzuk, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14513–14523.
- [108] D. Dhara, D. Scheschkewitz, V. Chandrasekhar, C. B. Yildiz, A. Jana, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 809–812.
- [109] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276–7281.
- [110] E. Diana, K. Gatterer, S. F. A. Kettle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 414–425.
- [111] P. Hädinger, A. Hinz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202101112.
- [112] L. Winkler, E. Stapf, A. Hinz, *Organometallics* **2024**, *43*, 2387–2391.
- [113] F. Ortu, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 6040–6116.
- [114] N. Meyer, J. Jenter, P. W. Roesky, G. Eickerling, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2009**, 4693–4695.
- [115] F. Ortu, D. Packer, J. Liu, M. Burton, A. Formanuk, D. P. Mills, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *857*, 45–51.
- [116] P. N. Hazin, J. C. Huffman, J. W. Bruno, *Organometallics* **1987**, *6*, 23–27.
- [117] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263–293.
- [118] N. Rad'kova, V. Rad'kov, A. Cherkasov, T. Kovylyna, A. Trifonov, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *489*, 132–139.
- [119] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 206–207.
- [120] H. Schumann, I. Albrecht, J. Loebel, E. Hahn, M. B. Hossain, D. Van der Helm, *Organometallics* **1986**, *5*, 1296–1304.
- [121] K. A. Tupper, T. D. Tilley, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1689–1698.
- [122] W. J. Evans, T. M. Champagne, B. L. Davis, N. T. Allen, G. W. Nyce, M. A. Johnston, Y. C. Lin, A. Khvostov, J. W. Ziller, *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 1069–1087.

- [123] D. A. Buschmann, D. Schneider, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202100862.
- [124] C. A. Gould, K. R. McClain, D. Reta, J. G. C. Kragsskow, D. A. Marchiori, E. Lachman, E. S. Choi, J. G. Analytis, R. D. Britt, N. F. Chilton, B. G. Harvey, J. R. Long, *Science* **2022**, *375*, 198–202.
- [125] J. Long, A. N. Selikhov, N. Y. Rad'kova, A. V. Cherkasov, Y. Guari, J. Larionova, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 3008–3012.
- [126] J. Hicks, M. Juckel, A. Paparo, D. Dange, C. Jones, *Organometallics* **2018**, *37*, 4810–4813.
- [127] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986.
- [128] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2022**.
- [129] D. Heitmann, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2007**, 187–189.
- [130] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalton Trans.* **2009**, 2383.
- [131] G. M. Richardson, M. J. Evans, T. Rajeshkumar, J. A. J. McCone, S. A. Cameron, L. Maron, C. Jones, M. D. Anker, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, 18–19.
- [132] S. Kundu, S. Sinhababu, M. M. Siddiqui, A. V. Luebben, B. Dittrich, T. Yang, G. Frenking, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9409–9412.
- [133] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444–7447.
- [134] T. K. Panda, C. G. Hrib, P. G. Jones, J. Jenter, P. W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4270–4279.
- [135] X. Wu, G. Ding, W. Lu, L. Yang, J. Wang, Y. Zhang, X. Xie, Z. Zhang, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1434–1439.
- [136] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96–101.
- [137] W. Li, M. Xue, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1455–1461.
- [138] M. Schorpp, T. Heizmann, M. Schmucker, S. Rein, S. Weber, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9453–9459.
- [139] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698.
- [140] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 1447–1455.
- [141] E. Stapf, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, **2023**.

- [142] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 489–505.
- [143] 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.
- [144] L. Van Gerven, J. Talpe, A. Van Itterbeek, *Physica* **1967**, *33*, 207–211.
- [145] G. M. Sheldrick, **1997**, SHELXS-97.
- [146] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [147] G. M. Sheldrick, **2018**, SHELXL-2018.
- [148] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.

## Anhang

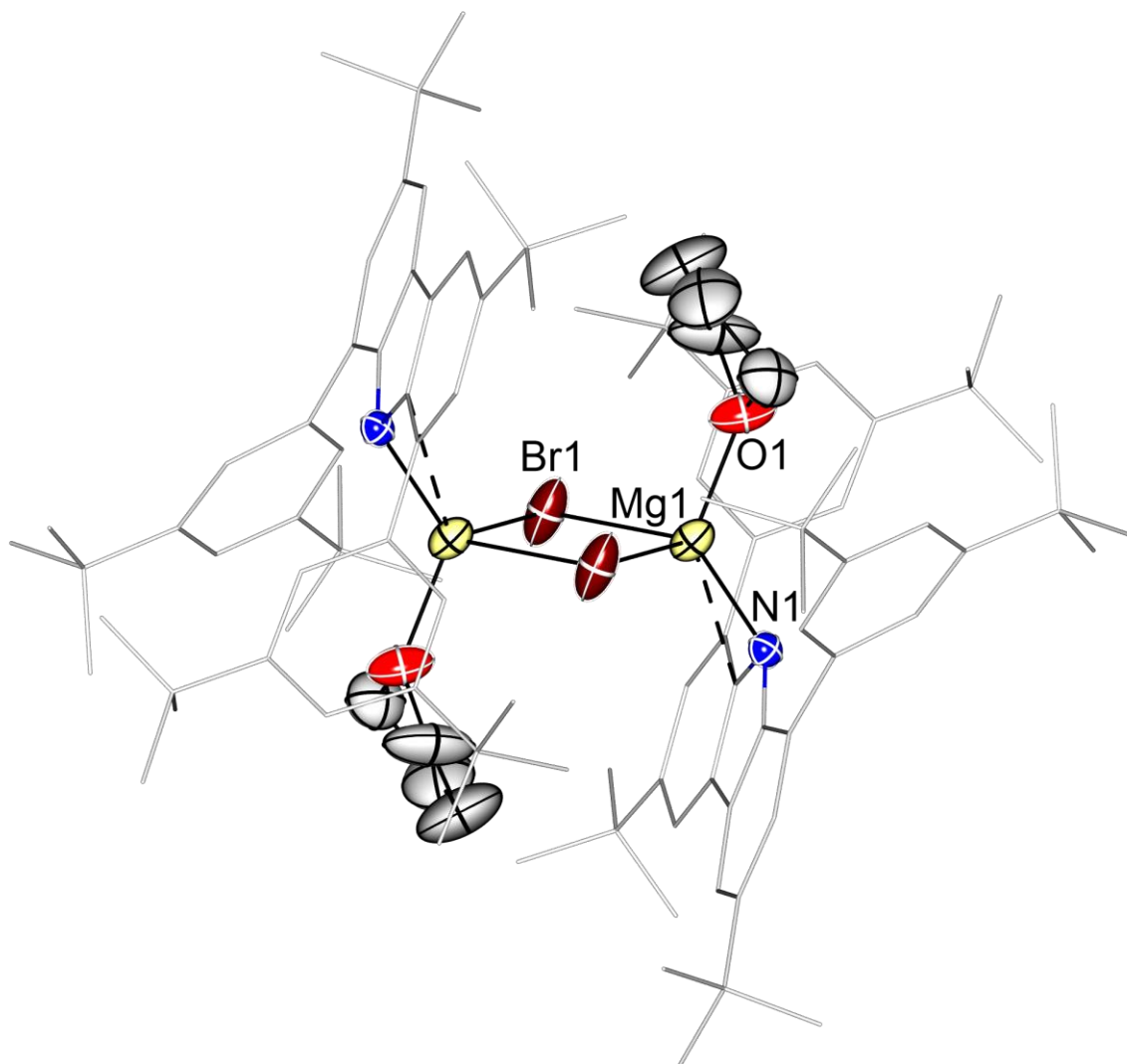


Abbildung A.1: Molekülstruktur von Verbindung **1-I** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å: Mg1-N1 2.0011(15), Mg1-O1 1.9903(18), Br1-Mg1 2.5346(7), Mg1 $\cdots$ C1 2.8582(18).

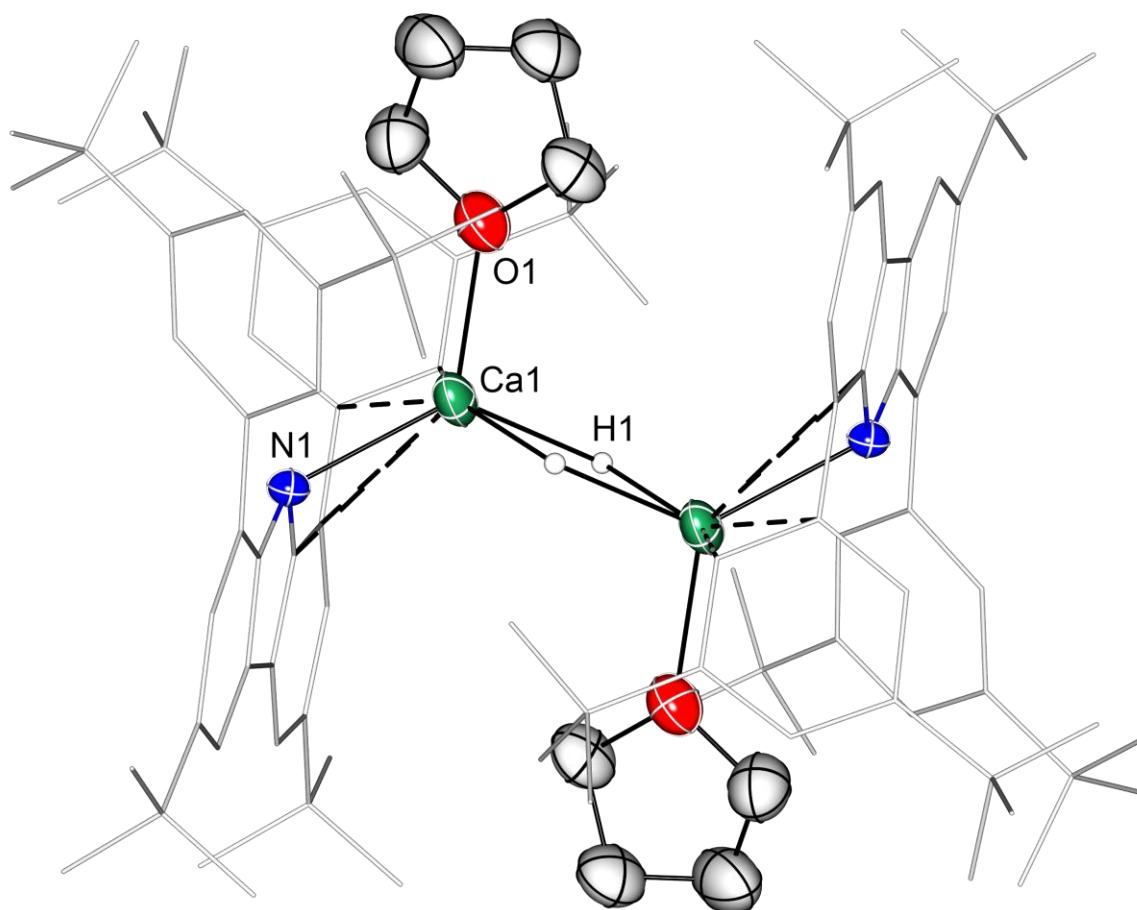


Abbildung A.2: Molekülstruktur von Verbindung **6a** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å: Ca1-N1 2.3244(16), Ca1-H1 2.15(3), Ca1-O1 2.3106(19).

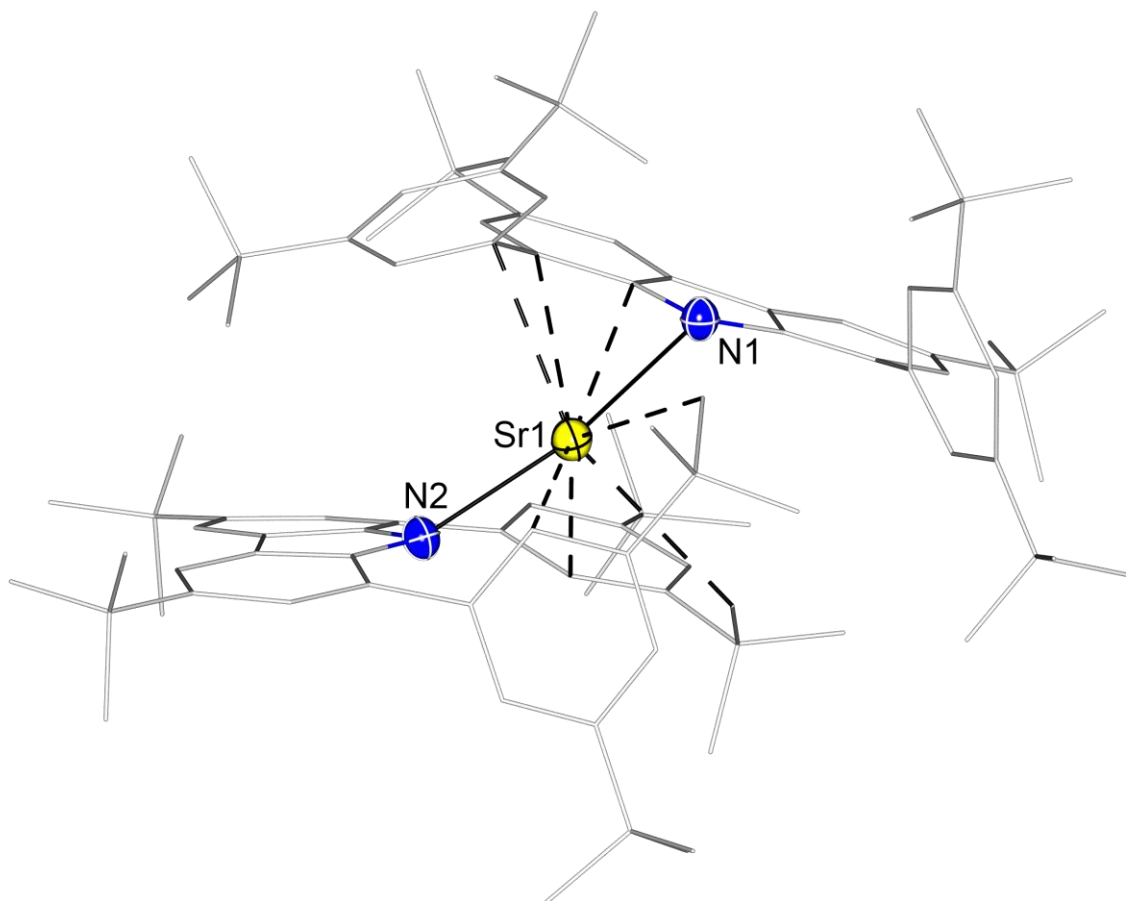


Abbildung A.3: Molekülstruktur von Verbindung **10** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungswinkel in °: Sr1-N1 2.558(3), Sr1-N2 2.499(3), N2-Sr1-N1 153.03(8).

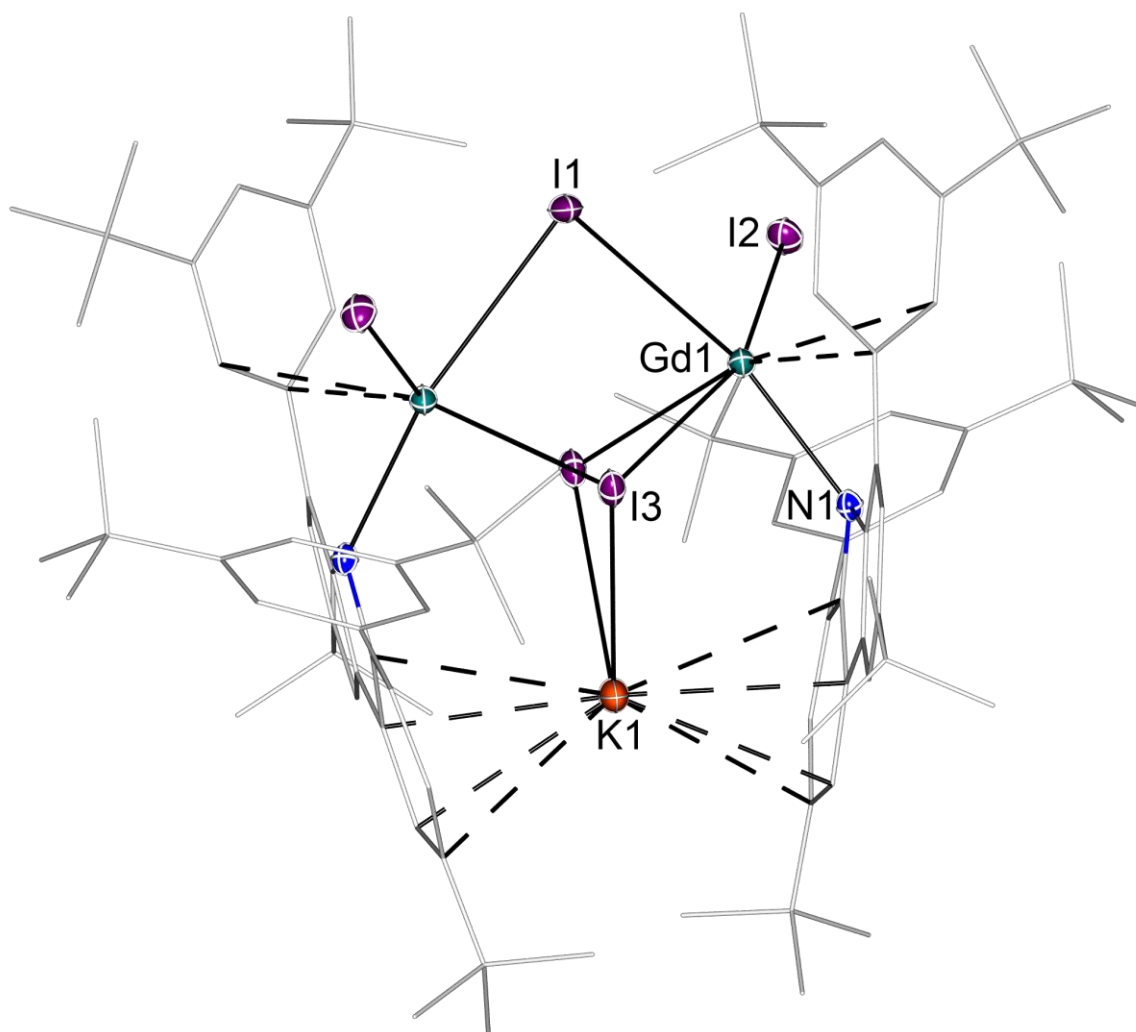


Abbildung A.4: Molekülstruktur von Verbindung **19** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å sowie Bindungswinkel in °: Gd1-I1 3.12453(18), Gd1-I2 2.91323(18), Gd1-N1 2.3428(18), Gd1⋯C13 2.880(2), Gd1-I2-Gd1 86.5.

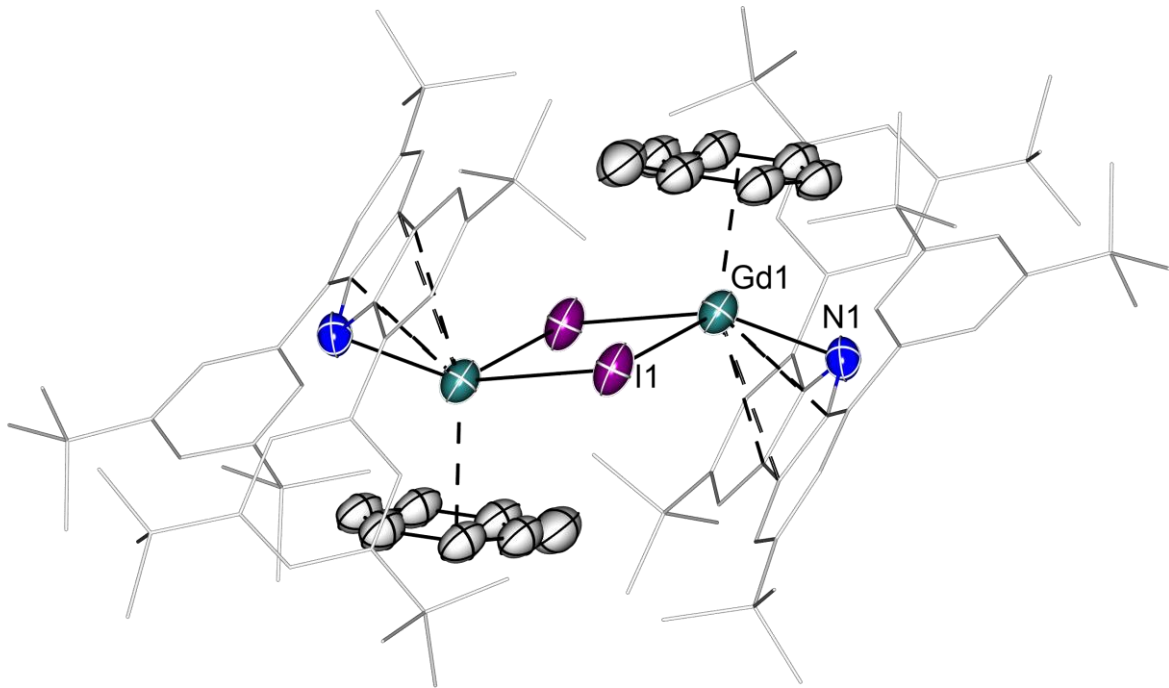


Abbildung A.5: Molekülstruktur von Verbindung **23** im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome sowie das schwach koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å: Gd1-N1 2.294(4), Gd1 $\cdots$ C12 2.548(5), Gd1 $\cdots$ C1 2.575(5), Gd1 $\cdots$ Arenz. centroid 2.4642(6).

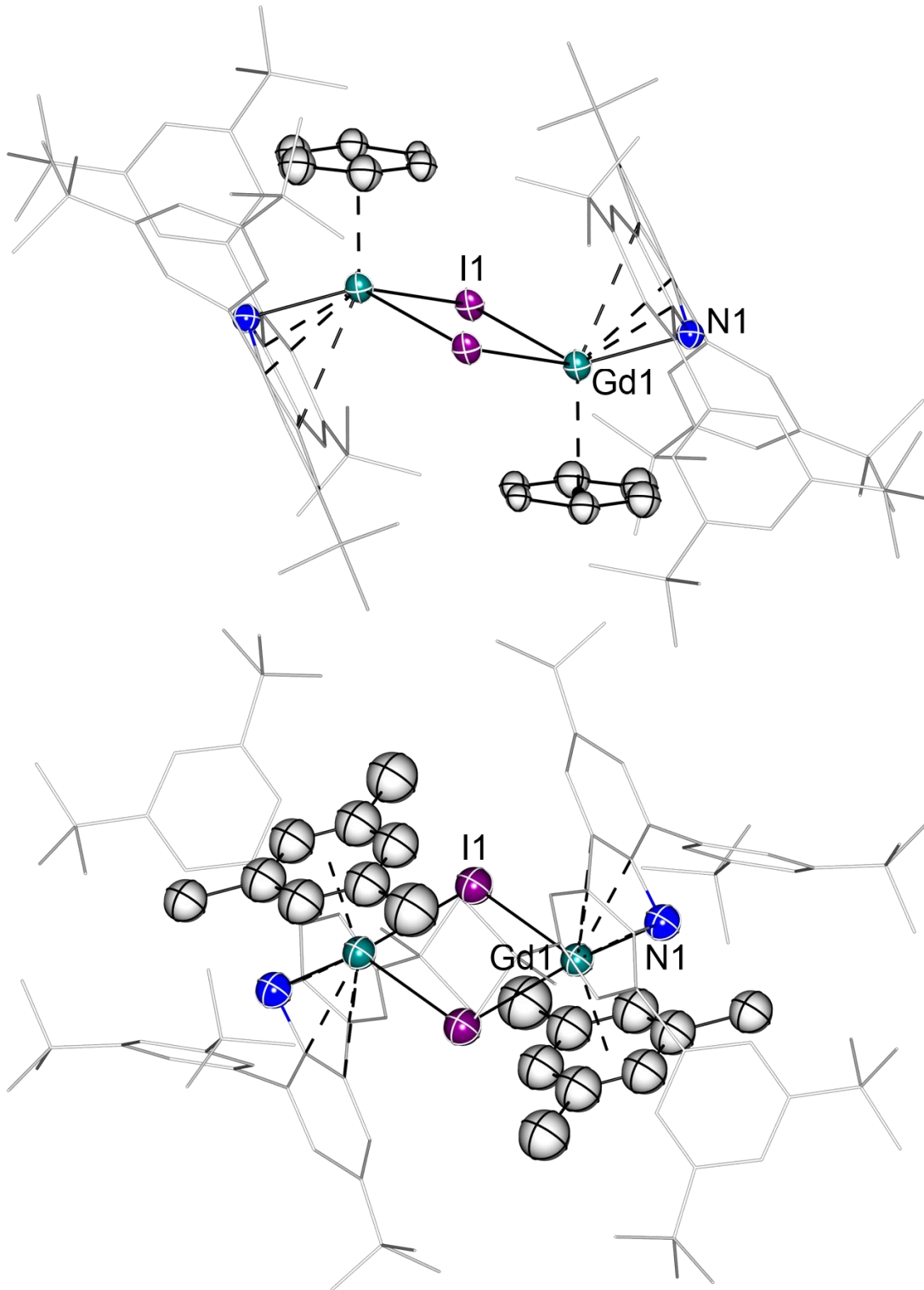


Abbildung A.6: Molekülstrukturen des kationischen Benzol- (oben) und Mesitylen-Addukts (unten) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 33% dargestellt. Wasserstoffatome sowie das schwach koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

## Abkürzungsverzeichnis

|             |  |
|-------------|--|
| A           | Hyperfeinkopplungskonstante  |
| Ad          | 1-Adamantyl  |
| Ar          | Aryl   |
| ATR         | Abgeschwächte Totalreflexion (engl.: <i>attenuated total reflexion</i> ) |
| a.u.        | willkürliche Einheit (engl.: <i>arbitrary unit</i> )                     |
| Äq.         | Äquivalente  |
| BDI         | $\beta$ -Diketiminat   |
| br          | verbreitertes Signal   |
| COSY        | <i>correlation spectroscopy</i> (engl.)                                  |
| Cp          | Cyclopentadienyl   |
| Cp*         | Pentamethylcyclopentadienyl  |
| CW          | kontinuierliche Welle (engl.: <i>continuous wave</i> )                   |
| Cy          | Cyclohexyl   |
| DIPeP       | Di- <i>iso</i> -pentylphenyl   |
| Dipp        | Di- <i>iso</i> -propylphenyl   |
| DMAP        | <i>N,N</i> -Dimethylpyridin-4-amin                                       |
| DPPH        | 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl  |
| EA          | Elementaranalyse   |
| ESR         | Elektronenspinresonanz   |
| Et          | Ethyl  |
| HSQC        | <i>heteronuclear single quantum correlation</i>                          |
| <i>i</i> Pr | <i>iso</i> -Propyl   |
| IR          | Infrarot   |
| <i>J</i>    | Kopplungskonstante   |

|               |  |
|---------------|--|
| KZ            | Koordinationszahl  |
| lw            | Linienbreite (engl.: <i>linewidth</i> )                                  |
| Me            | Methyl   |
| Mes           | Mesityl  |
| NacNac        | N-Acetyl-N-Acetonat  |
| NMR           | Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i> )             |
| <i>o</i> -DFB | <i>ortho</i> -Difluorbenzol  |
| Ph            | Phenyl   |
| Pipp          | <i>para-iso</i> -propylphenyl  |
| ppm           | <i>parts per million</i> (engl.)   |
| RT            | Raumtemperatur   |
| SMM           | Einzelmolekülmagnet (engl.: <i>Single-Molecule Magnet</i> )              |
| <i>t</i> Bu   | <i>tert</i> -Butyl   |
| THF           | Tetrahydrofuran  |
| Tp            | Tris(pyrazolyl)borat   |
| Trip          | <i>Tri-iso</i> -propylphenyl   |
| UV/Vis        | Ultraviolettes und sichtbares Licht                                      |
| wca           | schwach koordinierendes Anion (engl.: <i>weakly coordinating anion</i> ) |

## Publikationsliste

### 1. Complexes of 3d Metals with a Bulky Carbazolyl Ligand.

M. Kaiser, L. Winkler, A. Hinz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, *648*, e202200131.

### 2. Hydride Abstraction from a $\text{BH}_4^-$ Anion in a Carbazolyl Lanthanum Boranate.

L. Winkler, E. Stapf, A. Hinz, *Organometallics* **2024** *43* (20), 2387-2391.

DOI: 10.1021/acs.organomet.4c00095

### 3. CO reduction by calcium and ytterbium hydride complexes with a bulky monodentate carbazolyl ligand.

A. Hinz, L. Winkler, X. Sun, *Chem. Commun.*, 2024, **60**, 11291-11294.

### 4a. Stabilisation of a Strontium Hydride with a Monodentate Carbazolyl Ligand and its Reactivity.

L. Winkler, A. Hinz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202418558.

### 4b, deutsche Übersetzung: Stabilisierung eines Strontiumhydridkomplexes mit einem Einzähnigen Carbazolyl-Liganden und dessen Reaktivität.

L. Winkler, A. Hinz, *Angew. Chem.* **2025**, *137*, e202418558.



## Danksagung

Nachfolgend möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich im Laufe der Promotion im Labor sowie abseits des Labors unterstützt haben.

An erster Stelle bedanke ich mich bei Dr. Alexander Hinz für die Betreuung meiner Doktorarbeit sowie das entgegengebrachte Vertrauen und die Wiederaufnahme bei den Hinzions im Anschluss an meine Masterarbeit. Im Rahmen unserer Zusammenarbeit haben sich meine Kenntnisse in der Chemie kontinuierlich weiterentwickelt und ich bin mir sicher, dass ich davon noch profitieren werde. Ich danke Dir für das Messen und Lösen der Einkristalle (sofern der Datensatz es hergegeben hat...) und die hilfreichen Diskussionen, wenn ich beispielsweise meinen Syntheseweg mal wieder überdenken musste. Die Arbeit bei den Hinzions hat mir oft viel Freude verbreitet. Dir und Deiner Familie wünsche ich für die Zukunft alles Gute!

Bei Prof. Dr. Frank Breher möchte ich mich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes sowie der Nutzung sämtlicher Geräte, beispielsweise des ESR-Spektrometers, bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. Peter Roesky für die Anfertigung des Korreferats sowie die Zeit im Rahmen der TAC-Meetings.

An meine Kollegen des AK Hinz/AK Breher: Zunächst gilt mein Dank allen Ehemaligen, die mich gerade zu Beginn meiner Promotion herzlich (wieder) aufgenommen haben: Bernhard, Felix, Michelle, Lea, Pauline, Max, Perrine, Verena und Melina. Danke für die gute Zusammenarbeit und auch bei Damnbrüchen im Modulbau war stets auf Euch Verlass. Besonders die Arbeitskreisausflüge, Weihnachts- und Doktorfeiern waren oft von Spaß, Vergnügen und Heiterkeit geprägt.

Max, es hat mich gefreut, dass wir uns nach dem ACF wieder im Labor 003 über den Weg gelaufen sind. Du warst (und bist wahrscheinlich jetzt für die anderen angehenden Patentanwälte) ein toller Kollege. Unsere wöchentlichen Laufeinheiten waren ein guter Ausgleich zu der Arbeit im Labor und gleichzeitig eine angemessene Vorbereitung für die Badische Meile. Auch den fachlichen Austausch im Labor über unsere aktuellen Synthesen fand ich oft erfrischend. Ich freue mich auf einen gemeinsamen Lauf in Berlin!

Bei Michelle, Max, Pauline, Chenxin und Emma möchte ich mich für die kollegiale Zusammenarbeit in Labor 003 bedanken, egal ob helle oder dunkle Seite. Der Laboralltag war oft vergnüglich und abwechslungsreich.

Emma, wir haben uns - mit einer gewissen Unterbrechung - etwa zwei Jahre lang eine Laborseite geteilt und ich bin froh, dass du 2023 in den Arbeitskreis gekommen und geblieben bist. Ich schätze Dein Engagement in jeglicher Hinsicht und freue mich noch auf die weitere Zusammenarbeit im Laufe des Jahres. Viel Erfolg beim zukünftigen Verlauf Deiner Promotion!

Jonas, danke Dir, dass Du Dich neben den üblichen Laboraufgaben um so viel anderes (im Modulbau) gekümmert hast. Du bist immer ein guter Ansprechpartner, sei es bezüglich Bestellungen, fachlichen Fragen oder Messungen am ESR... Ich bin gespannt, wie die Reise nach Madrid und Heidelberg für Dich weitergeht und was Du im chemischen Kontext noch alles bewerkstelligen wirst. Ich wünsche Dir einen weiterhin erfolgreichen Verlauf deiner akademischen Karriere!

To the entire people of my research group: Chenxin, Ben, Jose, Johannes, Pascal and Ulrich. I am thankful for your support in any regard of my PhD and for creating a nice working environment in „The Modulbau“.

An alle StudentInnen, mit denen ich zusammenarbeiten durfte: Danke an Sophia, Pascal und Tom für die Unterstützung bei den synthetischen Arbeiten im Labor, wobei ich Nutznießer von signifikanten Mengen des Carbazols wurde. Verena, es hat mir Spaß gemacht, Deine Vertieferarbeit zu betreuen, da ich von der Zusammenarbeit und den Resultaten sehr überzeugt war.

Arjun, my man... i am glad we met each other in the context of chemistry. I won't stop making fun of you by taking our styrene and getting numerous publications out of it... You are a decent friend, i am looking forward to our entire time at KIT together and hopefully this friendship goes beyond borders in the future.

Ohne sinnvolle und hilfreiche Anregungen kann kein gutes Textdokument entstehen. Vielen Dank an Pascal, Jonas, Emma und Sophia für Eure Zeit beim Korrekturlesen meiner Arbeit!

Weiterhin möchte ich mich bei den folgenden MitarbeiterInnen des Hauses bedanken: Mein Dank gilt Frau Anette Baust, Frau Angela Pendl und Herr Maisch für die oft unkomplizierte Abwicklung sämtlicher Formulare und Dokumente. Ich danke Helga Berberich für die Hilfe bei NMR-spektroskopischen Messungen und Fragen sowie Kalam Munshi für das zuverlässige Instandsetzen der Glasgeräte. Bei Gabriele Leichle und der Werkstatt bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die Hilfe bei jeder meiner Anfragen. An alle DoktorandInnen der AOC: Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Praktika, die ich betreut habe.

An meine Familie, Axel, Christine, Alexander und Henry: Ich bin dankbar für jegliche Unterstützung in den vergangenen Jahren, in denen ich mich der Chemie seit Beginn meines Studiums gewidmet habe. Danke für die finanzielle Unterstützung bis hin zur Promotion sowie den kontinuierlichen Zuspruch in meine Fähigkeiten und mein Durchhaltevermögen.

Sophia, das Beste kommt nach Redensart zum Schluss. Seitdem wir uns kennen, habe ich immer deine Unterstützung gespürt, egal in welchem Kontext und vor allem in den vergangenen finalen Wochen. Du bist eine verständnisvolle PartnerIn und ich bin im Nachhinein sehr froh, dass Du im wahrsten Sinne Teil meiner Promotion wurdest. Ich freue mich noch auf viele gemeinsame Momente mit Dir!! Danke, dass Du da bist.

Die gezielte Stabilisierung reaktiver Moleküle ist essentiell für die Isolierung neuartiger Bindungsmotive in der Molekülchemie. Das Konzept der kinetischen Stabilisierung bietet einen Ansatz, indem durch geeignete Liganden unerwünschte Folgereaktionen unterdrückt werden. Die vorliegende Dissertation untersucht in diesem Zusammenhang die Synthese und Reaktivität von zwei bestimmten Molekülklassen: Hydridkomplexe der Erdalkalimetalle sowie niedrigkoordinierte Verbindungen der Lanthanoide. In beiden Fällen wird ein sterisch anspruchsvoller Carbazolyl-Ligand für die kinetische Stabilisierung eingesetzt.

Die ersten drei Kapitel behandeln die Synthese, Charakterisierung sowie Reaktivität von Carbazolyl-Verbindungen des Magnesiums, Calciums und Strontiums. Für das Strontiumhydrid sind neuartige Reaktivitäten beschrieben, die die bisherige Literatur erweitert. Weiterhin sind die Schwingungsmoden der dimeren  $[M_2H_2]^{2+}$ -Einheit (M = Ca, Sr) erstmals identifiziert.

In den weiteren Kapiteln wird die erstmalige Darstellung von Koordinationsverbindungen der Lanthanoide mit dem Carbazolyl-Liganden sowie deren Folgechemie gezeigt. Zusätzlich konnten durch Abstraktion der Koliganden verschiedene kationische Molekülverbindungen isoliert werden. Diese werden in Anwesenheit eines Aromaten intermolekular koordiniert, was ein selten beschriebenes Strukturmotiv darstellt.