

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio



# Schwefelhaltige Pincerkomplexe später Übergangsmetalle – Koordinationschemie und Anwendungen in der Katalyse

Dissertation

in kumulativer Form

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

**Patrick Hasche**

Geboren am 10.07.1992 in Husum

Rostock, den 14.08.2020



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2017 bis August 2020 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock unter der Betreuung von PD Dr. Torsten Beweries.

Gutachter 1: PD Dr. Torsten Beweries  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

Gutachter 2: Prof. Dr. Udo Radius  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Datum der Einreichung: 14.08.2020

Datum der Verteidigung: 17.11.2020

## **Erklärung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet. Die aus den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Patrick Hasche,

Rostock, den 14.08.2020

## Danksagung

Ich möchte mich in besonderem Maße bei Herrn PD Dr. Torsten Beweries für die Aufnahme in den Arbeitsbereich Koordinationschemische Katalyse und die damit verbundene Möglichkeit, dort meine Promotion anfertigen zu können, bedanken. Das darüber hinaus mir entgegengebrachte Vertrauen, die mir gegenüber eröffnete wissenschaftliche Freiheit und die zahlreichen konstruktiven Gespräche über Chemie haben mich sowohl menschlich als auch wissenschaftlich voran gebracht.

Ebenso gilt mein Dank all den ehemaligen und jetzigen Kollegen, die stets für eine angenehme und tolle Zeit im Labor und Büro sorgten und die mir mit Rat zur Seite standen, wenn dieser nötig war. Zu nennen sind: Dr. Felix Anke, Benjamin Andres, Dr. Delong Han, Dr. Michael Trose, Dr. Hemlata Agarwala, Dr. Sandeep Kaur-Ghumaan, Dr. Monica Ferro, Dr. Fabian Reiß, Kevin Lindenau, David Decker, Prof. Detlef Heller, Nora Janssen, Dr. Hans-Joachim Drexler, Cornelia Pribbenow, Dr. Bernd Müller, Dr. Martha Höhne und Claas Schünemann.

In besonderem Maße bedanken möchte ich mich außerdem bei Dr. Markus Heiko Joks, welcher von Beginn an versuchte, seinen Zweitnamen vor mir zu verheimlichen, Julia Haak, deren „Umarmungen“ mit der Glovebox mir auch heute noch in bester Erinnerung sind, und Fabian Fischer, dessen hervorragender Musikgeschmack und außergewöhnliche Gesangkünste LIKAT-weit ihresgleichen suchen. Ohne euch wäre meine Zeit am LIKAT deutlich weniger unterhaltsam gewesen.

Ich möchte mich außerdem bei allen KooperationspartnerInnen, bei der analytischen Abteilung, allen Mitarbeitern des LIKATs und insbesondere bei Dr. Anke Spannenberg, Dr. Wolfgang Baumann, Susann Buchholz, Andreas Koch, Dr. Christine Fischer, Susanne Schareina, Astrid Lehmann und Dr. Christoph Kubis für die wissenschaftliche Unterstützung herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Freunden, welche mich die vergangenen Jahre stets unterstützten. Bei allen Kommilitonen und ehemaligen Mitstreitern bedanke ich mich für eine schöne und ereignisreiche Studien- sowie eine spannende Promotionszeit. In besonderem Maße möchte ich mich bei meiner täglichen „Mittags-Selbsthilfe-Gruppe“ bestehend aus Dr. Lars Longwitz, Richy Hauptmann und Firas El-Hage bedanken. An unsere fast schon therapeutischen Mahlzeiten in der Mensa werde ich immer gerne zurückdenken. Moritz Scharnhölz und Dr. Lars Longwitz möchte ich dafür danken, dass sie es schafften, mich dazu zu bringen, auch außerhalb des Labors an meine körperlichen Grenzen zu gehen. Den Körner-Brüdern Jonathan und Frederick, vor denen sich die Schaffner der RSAG noch heute fürchten, danke ich dafür, den Dezember jeden Jahres immer zu einem besonderen Ereignis werden zu lassen. Den ehemaligen intactilis Mitgliedern Hendrik Lütt und Lukas Mühlenbrock, mit denen auch heute noch regelmäßig verschiedenste Welten gerettet werden, möchte ich ebenfalls ein Dankeschön ausrichten.

Zum Schluss gebührt der größte Dank meiner Familie, allen voran meinen wunderbaren Eltern und Großeltern und meinem Bruder Lennart. Ich möchte mich von ganzem Herzen für eure Unterstützung und den bedingungslosen Glauben an mich bedanken. Es fällt mir so unendlich viel leichter, meinen Weg zu gehen, wenn ich mir eures Rückhaltes sicher sein kann.

## Zusammenfassung

Übergangsmetallkomplexe sind gängige Katalysatoren für eine Vielzahl von chemischen Reaktionen. Die Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme ist daher Bestandteil aktueller Forschung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Nickel- und Rhodiumkomplexen basierend auf  $PE^1CE^2P$ -Pincerliganden ( $E = O, S$ ). Im besonderen Fokus stand dabei, welchen Einfluss die Substitution der Sauerstoffatome durch Schwefelatome in den Seitenarmen der Pincerliganden auf Darstellung, Eigenschaften und katalytische Aktivität der erhaltenen Komplexe hat. In diesem Zusammenhang zeigten PSCSP-Pincerkomplexe auf Basis von Nickel in einer Reihe isostruktureller Komplexe die höchste Aktivität in Kumada-Kreuzkupplungen und die geringste Überspannung in der elektrokatalytischen Protonenreduktion. In einer Reaktivitätsstudie zeigten sich die PSCSP-Komplexe in Anwesenheit von starken Basen als nicht stabil und S-P Bindungsspaltungen konnten nachgewiesen werden. Zudem konnte für Rhodium die Komplexbildung der PSCSP-Pincerliganden bereits bei Raumtemperatur ohne Zugabe von Base beobachtet werden. Einige der erhaltenen rhodiumbasierten Komplexe zeigten sich zudem als äußerst aktive Katalysatoren in der Dehydropolymerisation von Methylamin-Boran.

## Abstract

Transition metal complexes are common catalysts for a wide variety of chemical reactions. Therefore, new catalyst systems are constantly developed. The present work deals with the synthesis and characterization of nickel and rhodium complexes based on the  $PE^1CE^2P$  pincer ligand ( $E = O, S$ ). A special emphasis was placed on the influence of the substitution of the oxygen atoms by sulfur atoms on complex preparation, properties and catalytic activity. In this regard, nickel-based PSCSP complexes within a series of isostructural catalysts showed the best activity in Kumada coupling and the lowest overpotential in the electrocatalytic reduction of protons. Within a reactivity study PSCSP complexes were found to be not stable in the presence of strong bases as S-P bond cleavage could be noticed. Furthermore, especially for the preparation of rhodium-based PSCSP-complexes complexation to the metal center could be observed at room temperature without the addition of base. Besides, some of the prepared rhodium complexes were identified as highly active catalysts for the dehydropolymerisation of methylamine borane.

## Abkürzungsverzeichnis

9-BBN	9-Borabicyclo(3.3.1)nonan	NBD	Norbornadien
AA	Essigsäure	NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
AB	Ammoniak-Boran	NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
ACN	3-Amidocrotononitril-Gruppe	NMR	Kernspin-resonanzspektroskopie
Äquiv.	Äquivalente	OTf	Triflat-Gruppe
[BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Tetrakis(3,5-bis(trifluor-methyl)phenyl)borat	Ph	Phenyl
COA	Cyclooctan	ppm	parts per million
COD	1,5-Cyclooctadien	Py	Pyridin
COE	Cycloocten	Pyr	Pyrrrol
Cy	Cyclohexyl	R	Rest
DFT	Dichtefunktionaltheorie	RT	Raumtemperatur
DMAB	Dimethylamin-Boran	TBA	2,2-Dimethylbutan
DMAP	Dimethylaminopyridin	<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
DME	Ethylenglycoldimethylether	TBE	<i>tert</i> -Butylethylen
DMF	Dimethylformamid	TFA	Trifluoressigsäure
Et	Ethyl	THF	Tetrahydrofuran
FID	Flammenionisations-detektor	TMAB	Trimethylamin-Boran
ggf.	gegebenenfalls	TMEDA	Tetramethylethyldiamin
HBcat	Catecholboran	TON	Turnover Number
HSAB	Konzept der Harten und Weichen Säuren und Basen	Ts	Tosyl-Gruppe
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl	u.a.	unter ander[e]m
MAB	Methylamin-Boran	Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphin)-9,9-dimethylxanthen
		z.B.	zum Beispiel



## Inhaltsverzeichnis

1	Pincerkomplexe: Definition, Eigenschaften und ihre Rolle in der homogenen Katalyse	1
1.1	Pincerliganden in der metallorganischen Chemie	1
1.2	Einfluss von Linkeratomen O vs. S auf die Katalyse	6
1.2.1	Derzeitiger Kenntnisstand	6
1.2.2	Motivation und Zielsetzung	12
2	Nickelbasierte Pincerkomplexe	13
2.1	Nickelkomplexe in der homogenen Katalyse	13
2.2	Synthese von POCSP- und PSCSP-Ni(II)-Pincerkomplexen und ihre Anwendung in Kumada-Kreuzkupplungsreaktionen	20
2.3	Reaktivitätsstudie von PECEP-Ni(II)-Pincerkomplexen (E = O, S) anhand der Synthese von Cyanomethylkomplexen gegenüber Ligandenzersetzung	23
2.4	PECEP-Ni(II)-Pincerkomplexe (E = O, S) in der elektrokatalytischen Protonenreduktion	26
3	Rhodiumbasierte Pincerkomplexe	29
3.1	Rhodiumkomplexe in der homogenen Katalyse	29
3.2	Synthese von PSCSP-Rh(III)-Pincerkomplexen unter basenfreier C-H-Aktivierung bei Raumtemperatur	36
3.3	PSCSP-Rh(III)-Pincerkomplexe in der katalytischen Dehydropolymerisation von Methylaminboran	37
4	Zusammenfassung	39
5	Literaturverzeichnis	41
6	Anhang	46
6.1	Synthesis of Symmetric and Nonsymmetric Ni <sup>II</sup> Thiophosphinito PECSP (E = S, O) Pincer Complexes and Their Application in Kumada Coupling under Mild Conditions	i
6.2	Synthesis of Rh(III) thiophosphinito pincer hydrido complexes by base-free C-H bond activation at room temperature	ii
6.3	Study of the Reactivity of the [(PE <sup>1</sup> CE <sup>2</sup> P)Ni(II)] (E <sup>1</sup> , E <sup>2</sup> = O, S) Pincer System with Acetonitrile and Base: Formation of Cyanomethyl and Amidocrotonitrile Complexes versus Ligand Decomposition by P-S Bond Activation	iii
6.4	Nickel(II) PE <sup>1</sup> CE <sup>2</sup> P pincer complexes (E = O, S) for electrocatalytic proton reduction	iv
6.5	Dehydropolymerisation of methylamine borane using rhodium(III) bis(thiophosphinite) pincer complexes: catalytic and mechanistic studies	v

# 1 Pincerkomplexe: Definition, Eigenschaften und ihre Rolle in der homogenen Katalyse

## 1.1 Pincerliganden in der metallorganischen Chemie

Eine heutzutage viel untersuchte Ligandenklasse sind die sogenannten Pinzettenliganden (engl.: pincer ligand). Pincerliganden gehören zu den tridentaten Liganden, koordinieren also dreifach. Dabei umfasst der Ligand das zu koordinierende Zentralatom ähnlich einer Zange, was dem Pincerliganden seinen Namen einbringt. Der Ligand besteht aus einem organischen Gerüst, welches über eine  $\sigma$ -Bindung sowie zwei weitere Donoratome mittels sich ausbildender Metallacyclen an in der Regel Übergangsmetalle koordiniert.<sup>[1]</sup> Hauptgruppen-<sup>[2]</sup> oder Seltene-Erden-Metalle<sup>[3]</sup> können jedoch genauso als Zentralatome fungieren. Unter Verwendung des anionischen 2,6-Bis[(di-*tert*-butylphosphino)methyl]phenyl-Liganden wurden die ersten Pincerkomplexe im Jahr 1976 von Shaw *et al.* beschrieben.<sup>[4]</sup> Ausgehend von diesem PCP-System, wurden seitdem zahlreiche Modifikationen an diesem grundlegenden Ligandengerüst entwickelt, wie in der folgenden Abbildung 1 veranschaulicht wird.

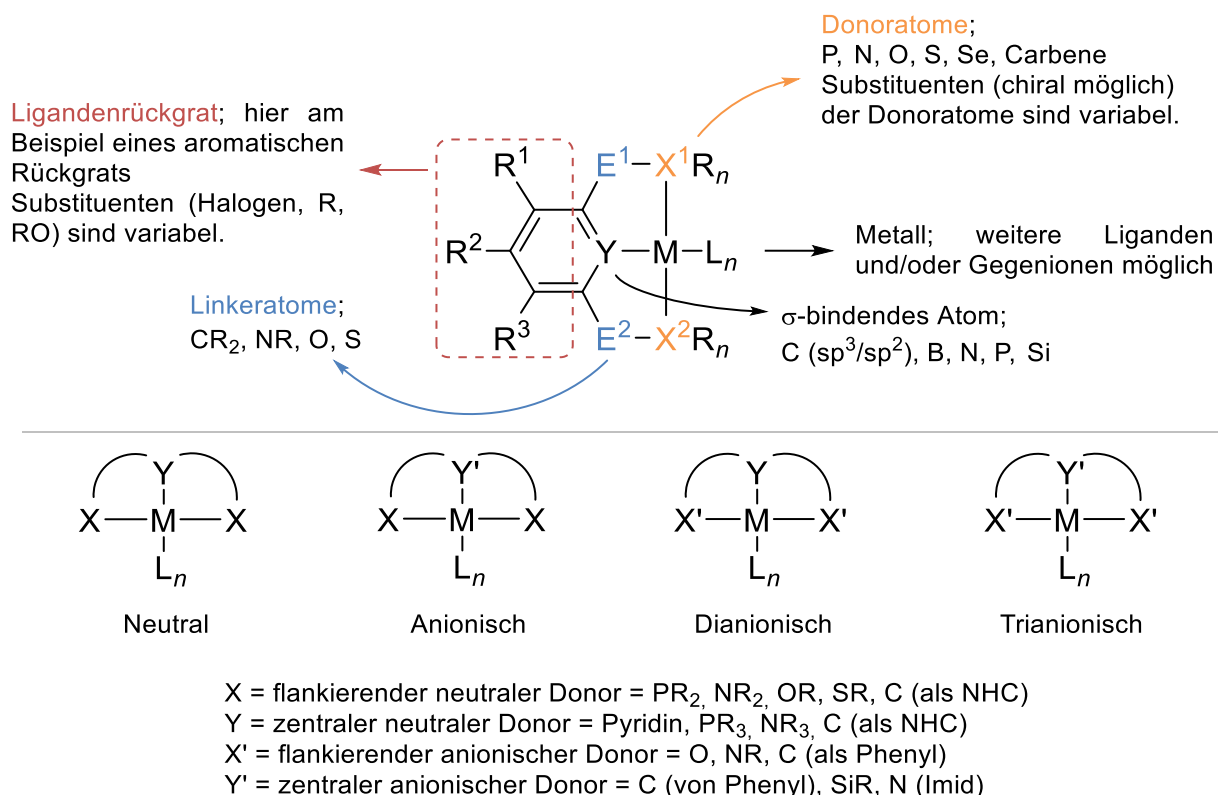


Abbildung 1: Auswahl von Variationsmöglichkeiten eines Pincerliganden.

Als Donoren werden meist Phosphane verwendet, da sich diese besonders leicht sterisch und elektronisch modifizieren lassen, was Pincerkomplexe zu äußerst flexibel einsetzbaren Verbindungen macht. Neben Phosphor gibt es allerdings auch Beispiele mit anderen Donoratomen, wie z.B. Stickstoff,<sup>[5]</sup> Schwefel,<sup>[6]</sup> Sauerstoff,<sup>[7]</sup> Selen<sup>[8]</sup> oder Carbenen.<sup>[9]</sup> Auch Einbindungen der Donoratome in Heterocyclen wie Oxazol<sup>[10]</sup> oder Pyrazol<sup>[11]</sup> sind bekannt.

Verfügt der Pincerligand über zwei Phosphor-Donatoren und eine Kohlenstoff-Metall  $\sigma$ -Bindung, spricht man von einem PCP-Liganden (Phosphor-Kohlenstoff-Phosphor) bzw. -Komplex. PCP-Systeme sind innerhalb der Pincerchemie häufige Vertreter, es gibt allerdings auch zahlreiche Beispiele für PNP-,<sup>[12]</sup> NCN-<sup>[13]</sup> und viele weitere Pincer-Ligandensysteme. Über die Donoratome lassen sich vor allem die elektronischen Eigenschaften des Pincerkomplexes beeinflussen, während durch Variation der Substituenten R maßgeblich Einfluss auf Sterik und Löslichkeit der entsprechenden Metallkomplexe genommen werden kann. Große organische Reste begünstigen dabei die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Obwohl es sich bei den Donoratomgruppen meist um neutrale Einheiten handelt, können diese genauso anionisch auftreten, so dass Pincerliganden auch di- oder sogar trianionisch vorliegen können.<sup>[14]</sup>

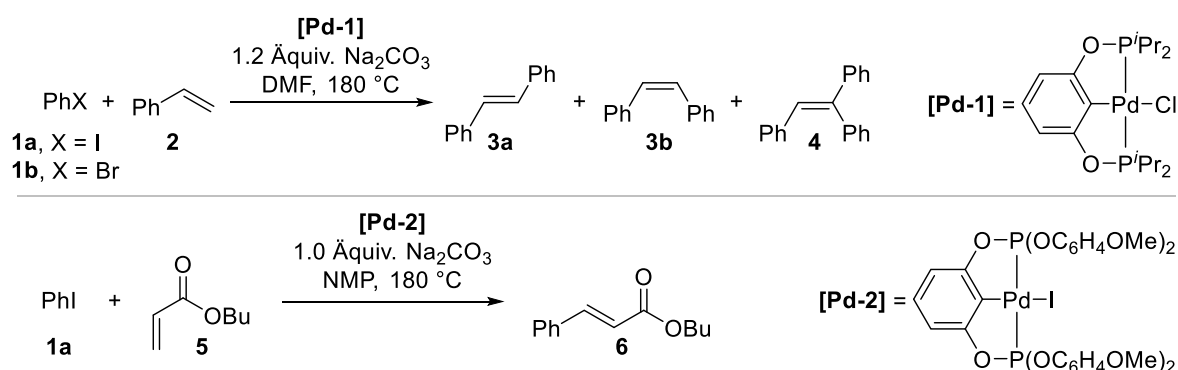
Das Ligandenrückgrat ist typischerweise ein einfaches Phenylsystem oder ein Heterocyclus wie beispielweise Pyridin, wobei aber auch einfache aliphatische Systeme bekannt und gut untersucht sind. Wie schon bei den Donoratomen kann auch hier durch Variation der Substituenten R im Ligandenrückgrat Sterik und Löslichkeit beeinflusst werden. Vor allem die Funktionalisierung mit polaren Gruppen erlaubt eine bessere Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln. Zusätzlich kann über das Anbringen von funktionellen Gruppen mit induktiven Effekten Einfluss auf die Elektronendichte des zentralen Atoms an Y-Position genommen werden.

Darüber hinaus können die Linkeratome E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> variiert werden, so dass neben den klassischen CH<sub>2</sub>-Einheiten auch Verknüpfungen über Sauerstoff,<sup>[15]</sup> Schwefel<sup>[16]</sup> oder NH-Einheiten<sup>[17]</sup> bekannt sind. Durch eine Verlängerung der Linkereinheiten kann zudem dafür gesorgt werden, dass sich die bei Koordination an ein Metallatom bildenden Metallacyklen um die entsprechend ergänzten Einheiten in den Seitenarmen vergrößern.<sup>[18]</sup> Entsprechend hat die Wahl der Linkereinheiten einen direkten Einfluss auf die Größe des Bisswinkels (engl.: bite angle), welcher sich zwischen Y-M-X<sup>1/2</sup> aufspannt. Da der bite angle eine Größe ist, die oft auch in Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität von Chelatkomplexen steht,<sup>[19]</sup> ist die Wahl der Linkereinheiten also keineswegs trivial.

Der  $\sigma$ -bindende Kohlenstoff kann sowohl sp<sup>2</sup>-hybridisiert (Arylrückgrat) als auch sp<sup>3</sup>-hybridisiert (aliphatisches Rückgrat)<sup>[20]</sup> vorliegen. Darüber hinaus sind auch Fälle mit den Elementen Stickstoff,<sup>[21]</sup> Phosphor,<sup>[22]</sup> Silicium<sup>[23]</sup> und Bor<sup>[24]</sup> an Y-Position bekannt. Je nach auftretendem Element kann es sinnvoll sein, der Metall-Y-Bindung einen eher koordinativen bzw. kovalenten Charakter zuzuordnen. Liegt eher eine koordinative Bindung vor, so tritt der Pincerligand neutral (wenn äußere Donoren auch neutral sind) statt einfach anionisch auf. Je nach Element an dieser Position können verschieden starke *trans*-Effekte beobachtet werden, welche die Substitutionsgeschwindigkeit von potentiellen *trans*-ständigen Liganden beeinflussen.<sup>[25]</sup>

Pincerliganden weisen typischerweise eine C<sub>2v</sub> Symmetrie auf, indem entsprechend identische Seitenarme an das Metallzentrum koordinieren. Solch symmetrische Pincerliganden sind vor allem aus präparativer Sicht attraktiv, da ihre Synthesen in der Regel weniger Reaktionschritte erfordern. Trotzdem ist es ohne weiteres möglich, auch unsymmetrische Pincerliganden herzustellen. Dies kann durch das Einführen von (verschiedenen) Substituenten im

Ligandenrückgrat, verschiedenen Donoratomen ( $X^1 \neq X^2$ ), verschieden substituierten Donoratomen, verschiedenen Linkeratomen ( $E^1 \neq E^2$ ) in den Seitenarmen der Liganden oder aber einer Kombinationen mehrerer dieser Herangehensweisen realisiert werden. Das bewusste Fehlen von Symmetrie ist damit eine weitere Eigenschaft im Hinblick auf die Synthese einer Vielzahl neuartiger Pincerliganden.<sup>[26]</sup> Gleichzeitig bietet es die Möglichkeit, Chiralität in den Komplex einzuführen. Unsymmetrische Pincerkomplexe sind daher vielversprechende Kandidaten für potentielle asymmetrische Induktionen in der Katalyse.<sup>[27]</sup> Koordiniert der Pincerligand an ein Metallatom, ergeben sich coplanare Systeme. Auch bei höheren Koordinationsgeometrien um das Zentralatom, wie z.B. bei einem Oktaeder, präferieren die Pincerliganden stets eine meridionale Geometrie, d.h. alle drei an das Metallatom koordinierenden Atome des Pincerliganden liegen äquatorial mit selbigem in einer Ebene. Diese Ebenen sind äußerst starr, was sich in einer hohen thermischen Stabilität der Metallkomplexe widerspiegelt. Aufgrund dieser Tatsache weisen Pincerkomplexe eine einzigartige Balance zwischen Stabilität und gleichzeitig Reaktivität in Bezug auf chemische Umsetzungen auf. Besonders die hohe Temperaturbeständigkeit der Komplexe ist mit anderen Ligandensystemen nahezu unerreicht (Schema 1).<sup>[15]</sup>

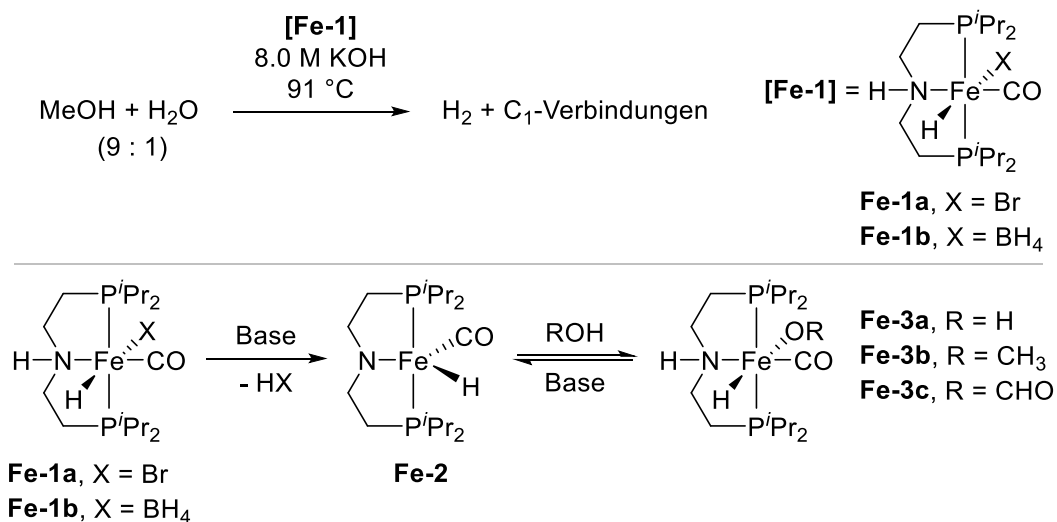


Schema 1: Auswahl von katalytischen Reaktionen bei hohen Temperaturen: Heck-Reaktionen katalysiert durch Pd(II)-Pincerkomplexe **Pd-1** und **Pd-2** nach Morales-Morales *et al.* (oben) und Shibasaki *et al.* (unten).<sup>[15, 28]</sup>

Ferner erreicht der Pincerligand durch seine zangenähnliche Chelatisierung an das Metallzentrum eine derart starke Koordination, dass etwaige Ligandenaustauschreaktionen stark vermindert werden. Beide Eigenschaften führen in der Theorie zu einer erhöhten Lebensdauer in katalytischen Prozessen. Gepaart mit den nahezu unbegrenzten Variationsmöglichkeiten an Donor- und Linkeratomern, im Ligandenrückgrat, den Atomen an Y-Position oder aber bei der Wahl des zentralen Metallatoms, ist es möglich, die Eigenschaften von Pincerkomplexen für entsprechende chemische Reaktionen gezielt einzustellen. Es verwundert daher nicht, dass Metallkomplexe auf Basis von Pincerliganden heute Anwendung in zahlreichen katalytischen Prozessen finden.<sup>[29]</sup> Bekannte Beispiele sind etwa palladiumbasierte Pincerkomplexe in der Heck-<sup>[28, 30]</sup> (Schema 1) und Stille-Reaktion<sup>[31]</sup> oder der Suzuki-Miyaura-Kupplung.<sup>[32]</sup> Systeme basierend auf Ruthenium werden in der Transferhydrierung von Ketonen zu den entsprechenden sekundären Alkoholen,<sup>[33]</sup> der Dehydrokupplung von primären Alkoholen zu Estern<sup>[34]</sup> oder der Synthese von Amiden aus Aminen und Alkoholen eingesetzt,<sup>[35]</sup> während iridiumbasierte Metallkomplexe in

Transferdehydrierungen von Alkanen<sup>[36]</sup> oder der Hydrierung von Estern zu den entsprechenden Alkoholen<sup>[37]</sup> ihre Anwendung finden. Neben Edelmetallen werden mittlerweile aber auch vermehrt häufiger vorkommende Metalle in katalytischen Reaktionen eingesetzt.<sup>[38]</sup> Beispiele dafür sind eisenbasierte Pincerkomplexe in der Hydrierung von Ketonen<sup>[39]</sup> oder Estern<sup>[40]</sup> oder Cobaltkomplexe als Katalysatoren in der Reduktion von Carbonsäureestern<sup>[41]</sup> und der Hydrierung von Nitrilen zu primären Aminen.<sup>[42]</sup>

Bei all den eben genannten Beispielen findet die eigentliche chemische Reaktion am Metallzentrum statt, ohne dass der Ligand direkt in den Prozess involviert ist. Dies hat zur Folge, dass sich formal für jeden Reaktionsschritt die genaue Oxidationsstufe des Metallatoms bestimmen lässt, da sich durch vorherige Annahme die Oxidationsstufe des Liganden während der chemischen Reaktion nicht verändert. Demgegenüber stehen Reaktionsverläufe, in denen das Ligandensystem selbst direkt in die Reaktion eingebunden ist. Solche Liganden werden nicht-unschuldige Liganden (engl.: non-innocent ligand) genannt. Auch innerhalb der Pincerchemie gibt es mittlerweile Beispiele für Metallkomplexe mit non-innocent Liganden, wie Beller *et al.* anhand der Methanoldehydrierung katalysiert durch einen Rutheniumkomplex auf Basis eines Aminophosphanliganden zeigen konnten.<sup>[43]</sup> Dort fungiert das aliphatische Ligandengerüst als Wasserstoffspeicher während der Reaktion und ist damit direkt in die Umsetzung des Alkohols eingebunden. Später gelang es den Autoren zusätzlich, das Reaktionsprinzip auf ein Eisensystem **Fe-1** zu übertragen (Schema 2).<sup>[44]</sup>

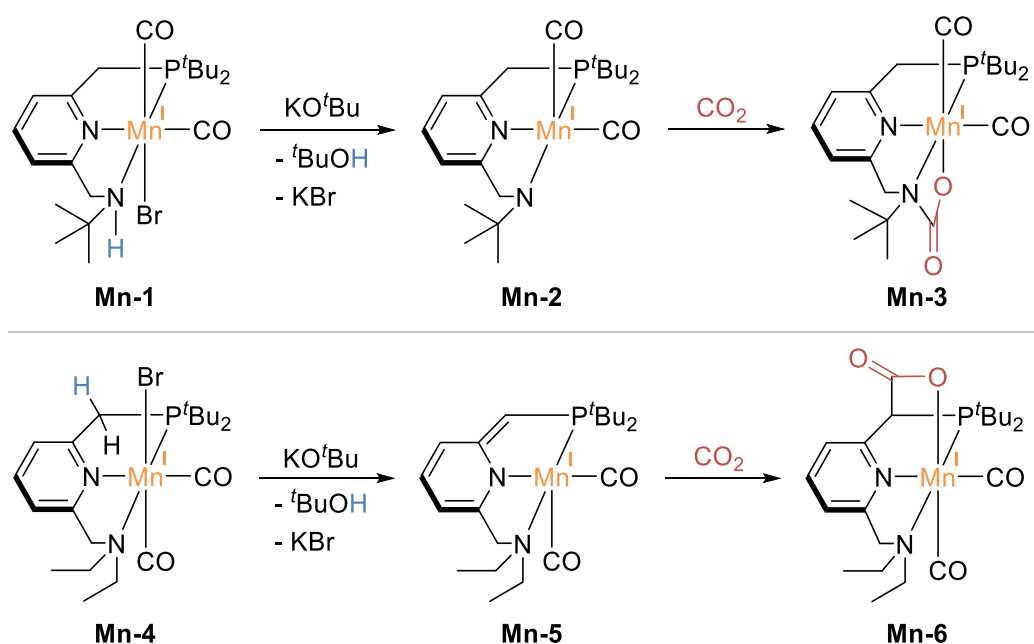


Schema 2: Katalytische Dehydrierung von Methanol durch einen PNP-Fe(II)-Pincerkomplex **Fe-1** nach Beller *et al.* (oben). Postulierter non-innocent-Charakter des Liganden generiert durch die Anwesenheit einer Base (unten).<sup>[44]</sup>

Beller *et al.* postulierten, dass sich der Aminkomplex **Fe-1** in Anwesenheit einer Base unter Abspaltung von HX (X = Br, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>) zu einem Amidkomplex **Fe-2** umwandelt, welcher die katalytisch aktive Spezies darstellt. Der Amidkomplex **Fe-2** sei nun in der Lage, Wasserstoff aus dem Substrat zu abstrahieren und damit eine Dihydridspezies zu bilden, aus der elementarer Wasserstoff in der Form H<sub>2</sub> einfach abgespalten werden kann. Gleichzeitig steht der Amidkomplex **Fe-2** über eine Additionsreaktion unter der Bildung eines Alkoholatkomplexes

**Fe-3b** im Gleichgewicht mit dem Substrat (Schema 2). Derartige Komplexe konnten bereits zuvor an Rutheniumkomplexen nachgewiesen werden.<sup>[43]</sup>

Neben Pincerliganden mit solch aliphatischem Rückgrat, sind auch Metall-Ligand-Kooperationen mit Liganden mit aromatischem Rückgrat bekannt. Vor allem die Gruppe um Milstein stellte zahlreiche Komplexe dar, deren Reaktivität auf einem einzigartigen Wechselspiel zwischen Dearomatisierung und anschließender Re-Aromatisierung des Ligandenrückgrates beruht.<sup>[45]</sup> Charakteristisch ist dabei die Deprotonierung der Methylengruppe in den Seitenarmen der Liganden durch z.B. eine Base oder einen einfachen Protonentransfer und die sich anschließende Ausbildung einer exocyclischen Doppelbindung unter vorübergehender Aufhebung der Aromatizität des Pincerliganden (Schema 3, unten). Im dearomatisierten Zustand ist der Pincerkomplex nun in der Lage, eine ganze Reihe von Bindungsarten zu aktivieren (H-H, O-H, N-H, C-H, C-O). Nach erfolgter Aktivierung bildet sich die Aromatizität des Liganden zurück, ohne dabei die formale Oxidationsstufe des Metalls zu ändern.



Schema 3: Reaktivität von PNN-Mn(I)-Pincerkomplexen gegenüber CO<sub>2</sub>: Metall-Ligand-Kooperation via Amin/Amid (oben) und Dearomatisierung/Aromatisierung (unten), Mechanismen nach Milstein *et al.*<sup>[45]</sup>

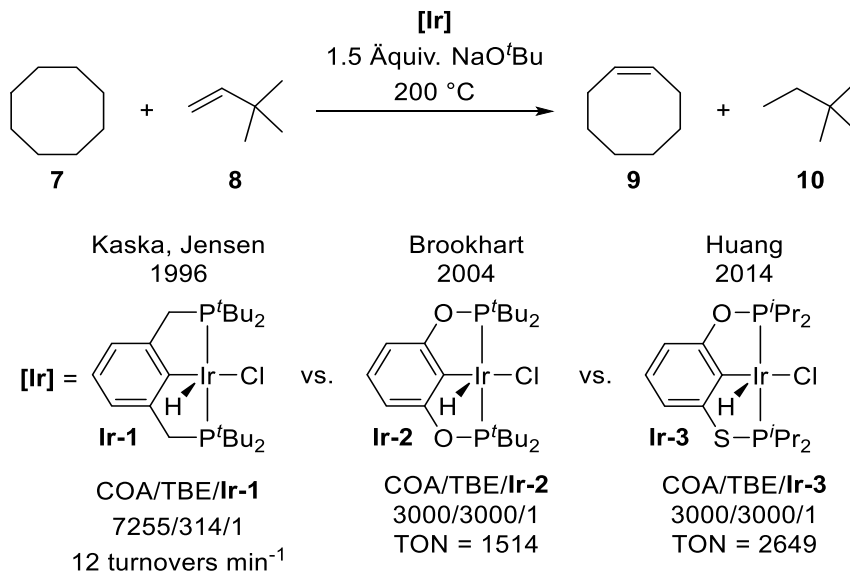
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Übergangsmetallkomplexe auf Basis von Pincerliganden aufgrund ihrer Balance zwischen Stabilität und Aktivität, eine etablierte und viel untersuchte Verbindungsklasse darstellen, welche vor allem durch ihre zahlreichen Variationsmöglichkeiten im Hinblick auf ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften auch in Zukunft noch Gegenstand aktueller Forschung sein werden.

Im folgenden Abschnitt soll gezielt auf eine dieser Variationsmöglichkeiten eingegangen werden, nämlich den Einfluss von verschiedenen Linkereinheiten in den Seitenarmen von Pincerliganden mit Arylrückgrat.

## 1.2 Einfluss von Linkeratomen O vs. S auf die Katalyse

### 1.2.1 Derzeitiger Kenntnisstand

Anhand der bereits genannten Transferdehydrierung von Alkanen lässt sich äußerst anschaulich aufzeigen, in welchem Maße bereits kleine Veränderungen am Pincerliganden Einfluss auf die katalytische Aktivität haben. So beschrieben die Gruppen von Kaska und Jensen bereits 1996 die katalytische Umsetzung von Cyclooctan (**7**, COA) in Anwesenheit von *tert*-Butylethylen (**8**, TBE) zu Cycloocten (**9**, COE) und *tert*-Butylethan (**10**, TBA) unter Verwendung eines PCP-Ir(III)-Hydrid-Chloridkomplexes **Ir-1**.<sup>[46]</sup> Acht Jahre später berichten Brookhart *et al.* über dieselbe Reaktion, verwendeten allerdings einen POCOP-Ir(III)-Hydrid-Chloridkomplex **Ir-2**, bei dem die beiden CH<sub>2</sub>-Linker-Einheiten aus Kaskas und Jensens Iridiumkomplex **Ir-1** durch zwei Sauerstoffatome ersetzt wurden.<sup>[36c-36e]</sup> Durch den simplen Austausch der Linkereinheiten konnte die katalytische Aktivität um Größenordnungen erhöht werden (Schema 4).



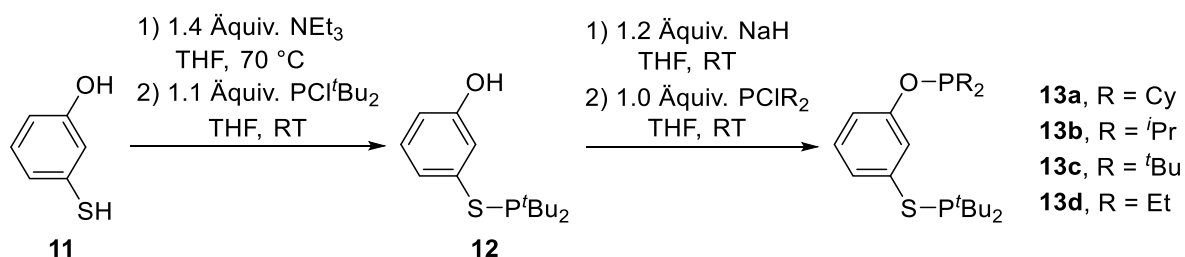
Schema 4: Transferdehydrierung von COA in Gegenwart von TBE katalysiert durch iridiumbasierte PCP-, POCOP- und POCSP-Pincerkomplexe nach Kaska und Jensen *et al.*, Brookhart *et al.* und Huang *et al.*<sup>[36d, 46-47]</sup>

Aufbauend auf den Arbeiten der Gruppe um Brookhart und in der Hoffnung, einen erneuten Sprung in der katalytischen Aktivität - wie er durch die Einführung der Sauerstoffatome erreicht werden konnte - zu finden, synthetisierten Huang *et al.* 2014 einen POCSP-Ir(III)-Hydrid-Chloridkomplex **Ir-3** des Typs [(<sup>*i*</sup>PrPOCSP<sup>*i*</sup>Pr)IrHCl] {<sup>*i*</sup>PrPOCSP<sup>*i*</sup>Pr = κ<sup>3</sup>-1-[OP<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>]-3-[SP<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>} und testeten diesen in der bekannten Transferdehydrierung von Alkanen.<sup>[47]</sup> Darin zeigte der unsymmetrische POCSP-Komplex **Ir-3** eine erneut deutlich höhere Aktivität [TON: 2649 (POCSP) vs. 1514 (POCOP)] nach 60 min unter identischen Bedingungen. Ferner war es den Autoren möglich, das Konzept der Transferdehydrierungen von Alkanen auf zahlreiche Heterocyclen zu erweitern. Es sei an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen, dass die unterschiedliche Aktivität zwischen Brookharts und Huangs Iridiumkomplexen

aufgrund von verschiedenen Substituenten an den Phosphoratomen des Pincerliganden nicht zwangsläufig auf die Einführung des Schwefelatoms zurück zu führen sein muss.

Aus diesem Grund kollaborierten beide Autoren zwei Jahre später miteinander und publizierten eine ausführliche Studie, in der diesmal isostrukturelle Ir(III)-Komplexe des Typs  $t\text{BuPOCOP}t\text{Bu}$  und  $t\text{BuPOCSP}t\text{Bu}$  miteinander verglichen wurden.<sup>[48]</sup> Es zeigte sich, dass der unsymmetrische schwefelhaltige Iridiumkomplex in diesem direkten Vergleich nun eine geringere Aktivität aufwies als der isostrukturelle schwefelfreie Komplex. Die zuvor beobachtete höhere Aktivität für den  $[(i\text{PrPOCSP}i\text{Pr})\text{IrHCl}]$ -Komplex **Ir-3** ist demnach auf den geringeren sterischen Anspruch der Isopropylgruppen im Vergleich zu den größeren *tert*-Butylgruppen zurück zu führen.

Dennoch gelang es Brookhart und Huang *et al.* den einfachen synthetischen Zugang zu derartigen unsymmetrischen POCSP-Pincerliganden zu zeigen. Ausgehend von *m*-Mercaptophenol (**11**) kann über den Einsatz einer vergleichsweise schwachen Base zunächst selektiv die Thiolgruppe deprotoniert und anschließend mit einem Chlorphosphan funktionalisiert werden, bevor mittels eines zweiten Äquivalents einer stärkeren Base der Reaktionsschritt an der Hydroxygruppe wiederholt wird (Schema 5). Aufgrund der erhöhten Acidität der Thiolgruppe gegenüber der Hydroxygruppe sind über diese Syntheseroute zahlreiche unsymmetrische POCSP-Pincerliganden zugänglich.<sup>[48]</sup> Sofern Liganden mit identischen Substituenten an den Phosphoratomen synthetisiert werden sollen, kann entsprechend von Beginn an mit einer stärkeren Base gearbeitet und ein Reaktionsschritt gespart werden.

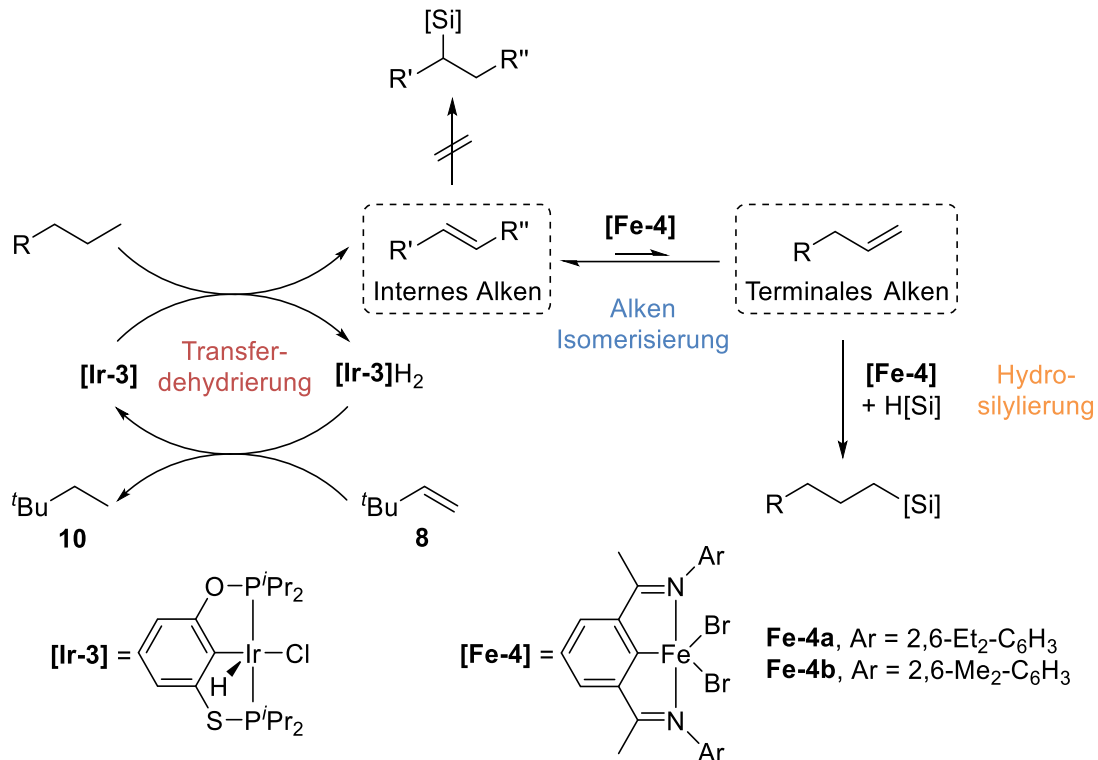


Schema 5: Darstellung unsymmetrischer POCSP-Pincerliganden **13a-d** nach Brookhart und Huang *et al.*<sup>[48]</sup>

Huang verwendete den  $[(i\text{PrPOCSP}i\text{Pr})\text{IrHCl}]$ -Komplex **Ir-3** darüber hinaus in Kombination mit einem Eisen-Katalysator **Fe-4** in einer Tandem-Reaktion, in welcher Dehydrierung, Isomerisierung und Hydrosilylierung sukzessive nacheinander ablaufen.<sup>[49]</sup> Im Verlauf der Reaktion werden auf diese Weise Alkane in lineare Alkylsilane umgewandelt (Schema 6). Dem POCSP-Ir(III)-Komplex **Ir-3** kommt dabei wie bekannt die Rolle des Katalysators für die Dehydrierung der Alkane in Anwesenheit von TBE (**8**) zu. Die entstehenden Alkene sind in der Regel nicht terminal, da interne Alkene die thermodynamisch favorisierten Produkte sind. Durch die Anwesenheit des Eisenkatalysators kann jedoch eine äußerst schnell ablaufende Isomerisierung zwischen internem und terminalem Alken beobachtet werden. Das terminale Alken wird nun wiederum regioselektiv mithilfe des Eisenkomplexes **Fe-4** als Katalysator in einer anti-Markovnikov-Hydrosilylierung funktionalisiert, während das gleichzeitig noch vorliegende interne Alken nicht umgesetzt wird. Neben der Hydrosilylierung konnten die



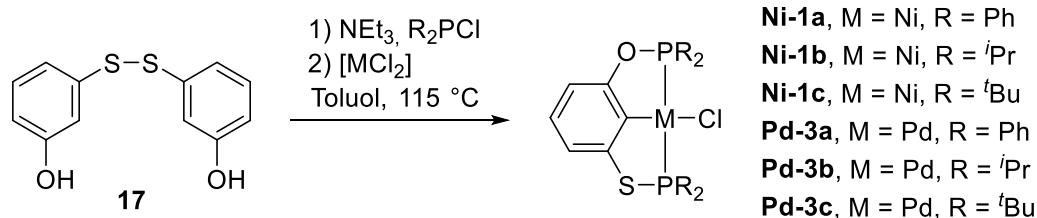
Autoren das Prinzip der Tandem-Reaktion mithilfe ihrer Katalysatoren auch auf eine sich der Dehydrierung anschließende Hydroborierung erweitern. Die Autoren betonen dabei die generell gute Vereinbarkeit der durch Pincerkomplexe katalysierten Dehydrierung von Alkanen mit sich anschließender Umsetzung der Alkene zu terminal funktionalisierten Verbindungen.



Schema 6: Transferdehydrierung mit anschließender Isomerisierung und Hydrosilylierung von Alkanen zu Alkylsilanen u.a. katalysiert durch einen POCSP-Ir(III)-Pincerkomplex **Ir-3** nach Huang *et al.*<sup>[49]</sup>

Neben den erwähnten Iridiumkomplexen präsentierten Huang *et al.* außerdem noch eine Serie an POCOP- und POCSP-Ru(II)-Olefinkomplexen **Ru-2**, die die Gruppe sowohl in der Transfer- als auch in der akzeptorfreen Dehydrierung von Alkanen einsetzte.<sup>[50]</sup> Während die Iridiumkomplexe noch darunter litten, keine Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zu zeigen, tolerieren die Rutheniumkomplexe Wasser, Ketone, Ester und Ether sowie Verunreinigungen der Startmaterialien. Im direkten Vergleich der Liganden zeigte sich allerdings, dass die synthetisierten POCSP-Komplexe auf Basis von Ruthenium im Gegensatz zu ihren schwefelfreien Analoga keinerlei katalytische Aktivität aufwiesen. Die Autoren liefern für dieses Verhalten jedoch keine Erklärung und führen die Effektivität der POCOP-Systeme auf ihre hohe thermische Stabilität zurück. In einer späteren Studie – diese wurde allerdings an Ir(III)-Komplexen durchgeführt – untersuchten Huang und Mitarbeiter u.a. die Stabilität verschiedener Pincerliganden bei 200 °C in Anwesenheit von COA und TBE.<sup>[51]</sup> Dabei zeigte sich vor allem für die Pincerliganden mit Schwefelatomen als Linkereinheiten, dass sich bereits nach fünf Minuten bis zu 20% des eingesetzten Katalysators zu nicht katalytisch aktiven Verbindungen zersetzt haben. Die Annahme, dass die rutheniumbasierten POCSP-Komplexe eine ähnliche Stabilität unter hohen Temperaturen aufweisen, mag eine Erklärung für die fehlende katalytische Aktivität sein. Die Tatsache, dass dennoch einige Iridium-Komplexe auf





Schema 8: Synthese von POCSP-Komplexen ausgehend von 3,3-Dihydroxydiphenyldisulfid (**17**) nach Morales-Morales *et al.*<sup>[53]</sup>

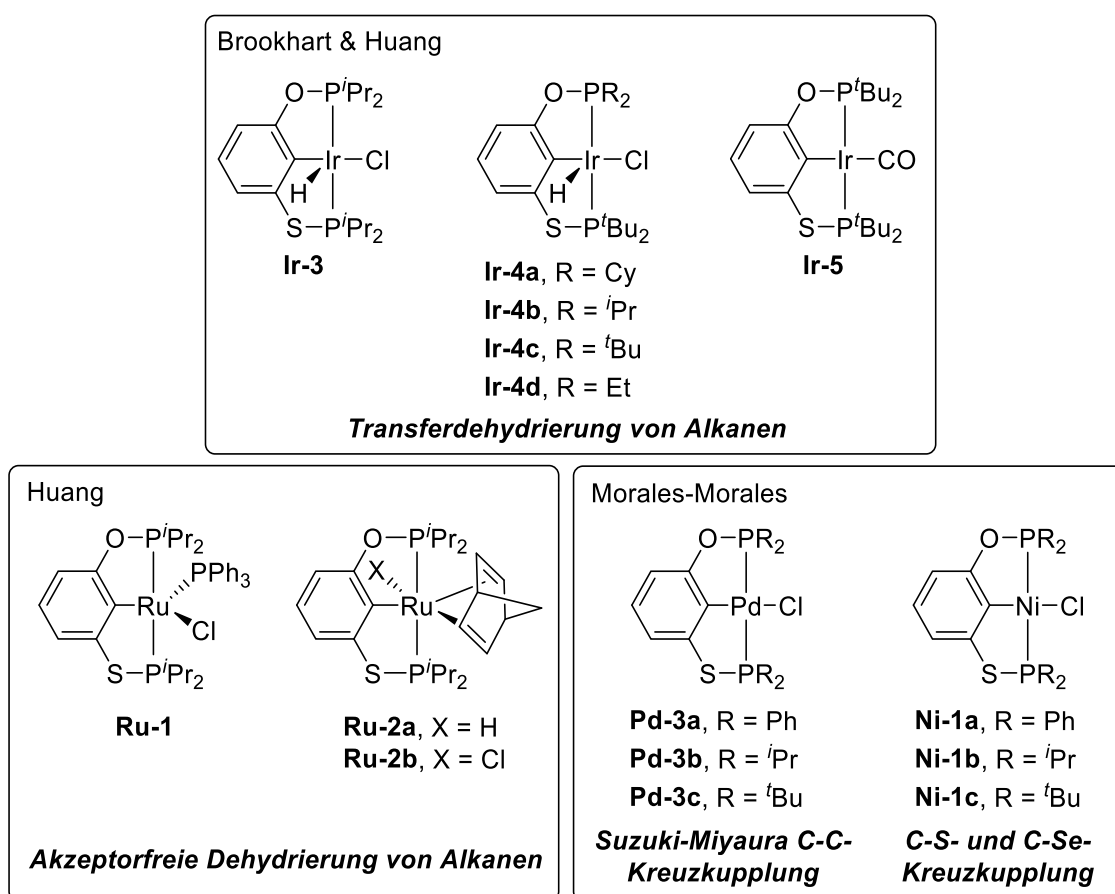
Weshalb sich die unsymmetrischen POCSP-Pincerliganden innerhalb der Katalyse gegenüber ihren symmetrischen, schwefelfreien Verbindungen anders verhalten, ist noch nicht vollends geklärt. In den häufigsten Fällen wird das Prinzip der Hemilabilität zur Erklärung herangezogen.<sup>[54]</sup> Hemilabilität bedeutet in diesem Zusammenhang, dass aufgrund der nicht vorhandenen Symmetrie in den Liganden, unterschiedliche Bindungsstärken zwischen Metallzentrum und den donierenden Atomen vorliegen. Für die entsprechend weniger stark gebundene, labile Gruppe ist es demnach wahrscheinlicher, dass diese vom Metallzentrum dissoziiert und somit eine Koordinationstelle am Metall frei gibt, während unter gleichen Bedingungen die entsprechend stärker gebundene Gruppe weiterhin an das Metallzentrum koordiniert. An der freien Koordinationstelle kann hingegen nun das Substrat koordiniert, aktiviert und umgesetzt werden, wobei ggf. entstehende Intermediate sogar noch stabilisiert werden. Hemilabilität wird vor allem bei Pincerkomplexen mit unterschiedlichen Donoratomen diskutiert.<sup>[55]</sup> Daneben ist es über verschiedene Substituenten oder Linkeratom an den Donoratomen möglich, dass gemäß dem HSAB-Konzept die elektronischen Eigenschaften der Lewis-Base derart beeinflusst werden, dass auch in Pincerkomplexen mit homonuklearen Donoratomen Hemilabilität beobachtet werden kann. Auch die Ringgröße, der sich aufspannenden Metallacyklen in den Pincerkomplexen und damit einhergehende sterische Eigenschaften können eine Rolle spielen. Nach dem HSAB-Konzept ist Schwefel im direkten Vergleich mit Sauerstoff vergleichsweise weich, während es aufgrund seiner Atomgröße zu ebenfalls größeren Metallacyklen führt.

Da bisher jedoch keine Intermediate, welche das Vorhandensein von Hemilabilität bei POCSP-Pincerkomplexen beweisen würden, isoliert werden konnten, bleibt es bisher eine theoretische Erklärung.

In einem kurzen Resümee kann festgehalten werden, dass bisher erst eine vergleichsweise kleine Anzahl an Pincerkomplexen basierend auf POCSP-Liganden synthetisiert und publiziert wurden. Komplexe basierend auf PSCSP-Pincerliganden, in denen beide Linkeratom durch Schwefel ersetzt wurden, sind bisher gänzlich unbekannt. Schema 9 fasst die bereits bekannten Komplexe auf diesem Gebiet noch einmal zusammen.

Über die katalytische Aktivität lassen sich auf Grundlage der nur wenigen Publikationen noch keine endgültigen Aussagen treffen. Während Huang zwar mit einem POCSP-Ir(III)-Komplex **Ir-3** bessere TON in der Transferdehydrierung von Alkanen erzielen konnte als Brookharts entsprechender schwefelfreier Komplex **Ir-2**, zeigten spätere Studien, dass dieser Effekt eher auf den Einfluss der Substituenten an den donierenden Phosphoratomen zurück zu führen

war. Bei Verwendung von Ru(II)-Olefinkomplexen **Ru-2** in der (akzeptorfreen) Alkandehydrierung zeigten POCSP-Komplexe keine katalytische Aktivität. Dem gegenüber steht die Aussage von Morales-Morales *et al.*, die in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung einen POCSP-Pd(II)-Pincerkomplex **Pd-3a** als besseren und schnelleren Katalysator gegenüber dem isostrukturellen POCOP-Komplex bezeichneten. Als Erklärung für die unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften der schwefelhaltigen Systeme wurde das Prinzip der Hemilabilität herangezogen, nach dem in der Theorie die Seitenarme mit Schwefelatomen als Linkereinheiten eher in der Lage sind, ihre Koordinationsstelle für Substrate frei zu geben. Bisher konnte diese Annahme allerdings noch nicht bestätigt werden.



Schema 9: Übersicht publizierter POCSP-Pincerkomplexe.

Ferner liefern einige der vorgestellten Publikationen keinen direkten Vergleich von isostrukturellen POCOP- und POCSP-Systemen, aus denen der Einfluss von Schwefel als Linkeratom ersichtlich wäre. Auch sind die bekannten Anwendungen bisher nicht allzu vielfältig, beschränken sie sich bisher auf Dehydrierungen von Alkanen und einige Kupplungsreaktionen. Inwiefern sich die Anwendung von POCSP-Pincerkomplexen beispielsweise auf Dehydrierungsreaktionen von NH- oder BH-Spezies oder andere wichtige Kupplungsreaktionen wie die Kumada-Kreuzkupplung oder Heck-Reaktion erweitern lässt, ist derzeit nicht bekannt.

## 1.2.2 Motivation und Zielsetzung

Während heutzutage mittlerweile eine Vielzahl Pincerkomplexe basierend auf dem POCOP-Ligandensystem bekannt sind und auch bereits in der Katalyse verwendet werden, sind lediglich eine Handvoll Komplexe basierend auf dem unsymmetrischen POCSP-Pincerliganden publiziert. Systematische Studien, welche Synthese, Eigenschaften und katalytische Aktivität von isostrukturellen Komplexen dieses Ligandensystems gegenüberstellen, sind noch rarer. Untersuchungen über den Einfluss von Schwefel als Linkeratom sind demnach noch stark limitiert. Ferner sind PSCSP-Systeme, in denen beide Linkereinheiten durch Schwefelatome ersetzt wurden, wodurch das System in der Theorie wieder symmetrisch wäre, bisher sowohl in Form von Komplexen als auch Liganden gänzlich unbekannt.

Ferner existieren bis heute keine Studien darüber, ob das Vorhandensein von Schwefel in den Seitenarmen der Pincerliganden einen Einfluss auf Darstellung und eventuelle Folgechemie der entsprechenden Komplexe hat. So sind für die Darstellung von POCOP-Pincerkomplexen zum Teil recht harsche Bedingungen wie hohe Temperaturen oder das Vorhandensein von starken Basen zur Unterstützung der C-H-Aktivierung nicht unüblich. Da speziell für PSCSP-Systeme sinnvolle Syntheserouten erst noch entwickelt werden müssen, stellt sich die Frage, wie zugänglich entsprechende Komplexe bei der Verwendung von POCSP- oder PSCSP-Ligandensystemen sind.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die vorgestellten Probleme bzw. Fragestellungen im Hinblick auf PECEP-Ligandensysteme (E = O, S) zu bewältigen bzw. zu klären. Dazu zählen die folgenden Aufgaben:

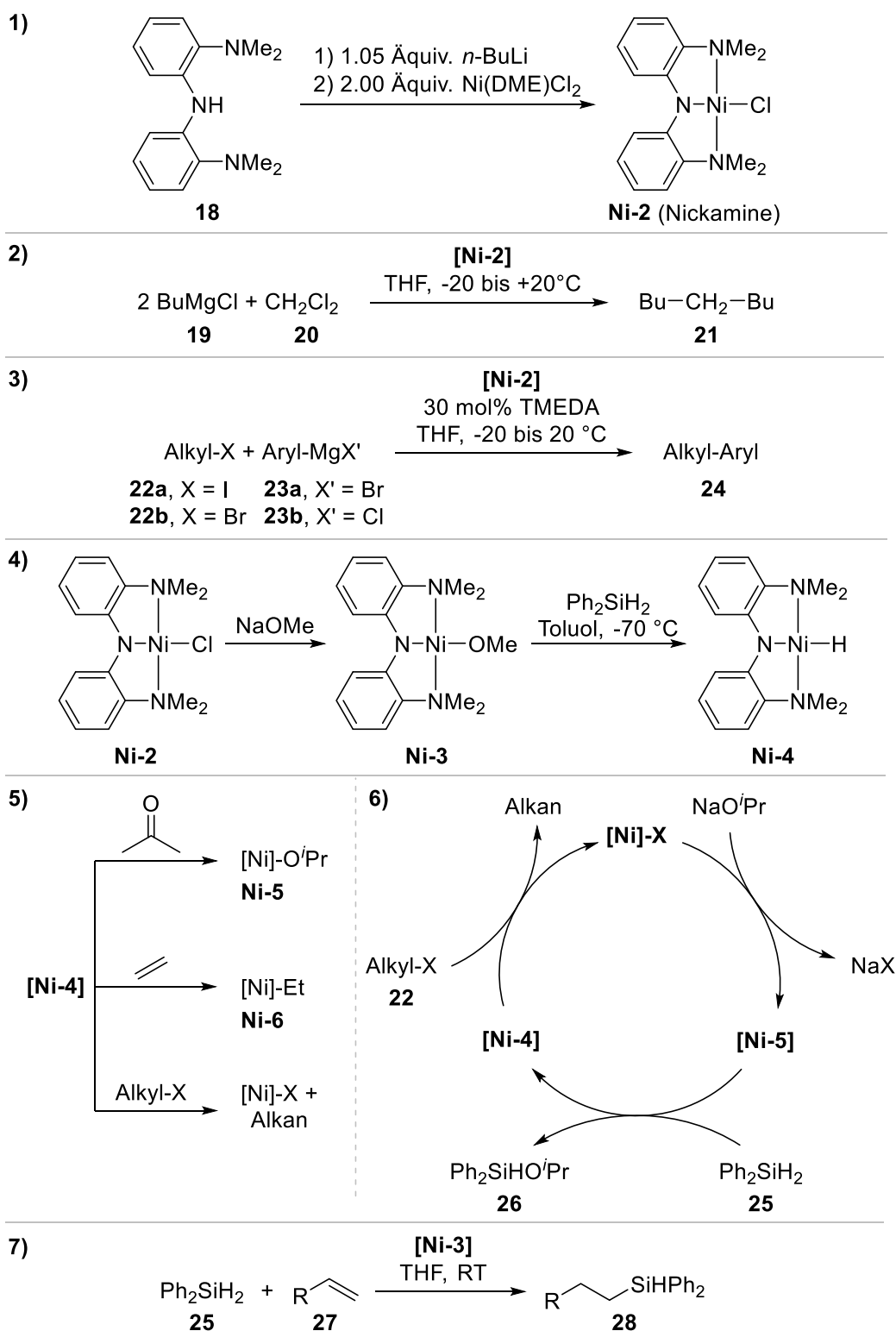
- 1) Die Erweiterung um PSCSP-Systeme, was zuerst die Synthese entsprechender Liganden und anschließend die Synthese von Pincerkomplexen basierend auf diesen Liganden einschließt. Dies beinhaltet Design und Durchführung einer neuen Syntheseroute und die Fragestellung, ob sich bei der Darstellung derartiger Liganden und Komplexe Unterschiede zu den schwefelfreien Verbindungen ergeben.
- 2) Die Durchführung von systematischen Studien, in denen isostrukturelle POCOP-, POCSP- und PSCSP-Pincerkomplexe unter identischen Bedingungen sowohl hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität als auch ihrer Reaktivität gegenüber weiteren Reaktionspartnern im Hinblick auf eine potentielle Folgechemie untersucht werden. Vor allem durch die Erweiterung um PSCSP-Systeme sollte sich ein eindeutigeres Bild ergeben, inwiefern die Einführung von Schwefel einen Einfluss auf Aktivität und Reaktivität derartiger Systeme hat.
- 3) Aufgrund der zum Teil bereits vielversprechenden katalytischen Aktivität von POCSP-Systemen, sind PSCSP-Komplexe attraktive Kandidaten in der homogenen Katalyse. Ziel war es somit auch, neue Anwendungsbereiche für derartige Komplexe innerhalb der Katalyse zu finden und ggf. zu optimieren.

## 2 Nickelbasierte Pincerkomplexe

### 2.1 Nickelkomplexe in der homogenen Katalyse

Während viele Pincerkomplexe auf Edelmetallen basieren, hat in den letzten Jahrzehnten das Interesse an Komplexen auf Basis von besser verfügbaren und damit günstigeren Metallen stetig zugenommen. Dazu zählen die sogenannten 3d-Metalle, also die Übergangsmetalle der vierten Periode. Die für Pincerkomplexe in diesem Zusammenhang meist verwendeten Metalle sind Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel.<sup>[56]</sup>

Innerhalb der Katalyse müssen sich metallorganische Nickelverbindungen immer dem Vergleich mit den Verbindungen basierend auf den anderen Metallen der Gruppe 10, Palladium und Platin, stellen. Vor allem palladiumkatalysierte Reaktionen wurden in den letzten Dekaden im Bereich der organischen Synthese stark erforscht und weiterentwickelt. Dies liegt vor allem daran, dass metallorganische Palladiumverbindungen eine einzigartige Balance bezüglich effizienter Katalyse sowie Kontrollierbarkeit und Toleranz funktioneller Gruppen bieten. Nickelkomplexe sind im Kontrast dazu zwar reaktiver, erfordern in ihrem Design und der Kontrollierbarkeit der zu katalysierenden Reaktion aber auch mehr Aufmerksamkeit.<sup>[57]</sup> Das Auftreten von zum Teil mehreren Nebenprodukten, eine allgemein niedrige Selektivität sowie eine eher geringe Toleranz von funktionellen Gruppen sind daher gängige Probleme in der Nickelkatalyse. Dies spiegelt sich vor allem auch darin wider, dass in vielen Fällen, in denen metallorganische Verbindungen basierend auf Nickel in der Lage sind, eine katalytische Reaktion durchzuführen, die eigentlich katalytisch aktive Spezies unbekannt ist. Wagt man hier erneut den Vergleich zu Palladium und Platin, bietet bereits die Oxidationsstufe ein anschauliches Beispiel, warum Nickel in dieser Hinsicht besonders ist. Für Palladium und Platin ist eine zwei-Elektronen-Chemie zu erwarten, die im katalytischen Zyklus typischerweise Transformationen  $M(0)/M(II)$  und  $M(II)/M(IV)$  zeigt. Nickelkomplexe sind dazu zwar auch in der Lage, allerdings sind diese nicht darauf limitiert, da auch  $M(I)$ - und  $M(III)$ -Zustände auftreten können und Transformationen wie  $Ni(I)/Ni(III)$  oder  $Ni(0)/Ni(I)/Ni(II)$  denkbar sind. Treten derartige Ein-Elektronen-Übergänge auf, bilden sich häufig paramagnetische Verbindungen, also Komplexe mit ungepaarten Elektronen, welche Messung und Interpretation von NMR-Spektren deutlich verkomplizieren. Da die NMR-Spektroskopie häufig zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen genutzt wird, ist das Auftreten von paramagnetischen Verbindungen in diesen Fällen besonders problematisch, weil ggf. existierende Intermediate nicht erkannt werden. Für die Darstellung von metallorganischen Nickelverbindungen ist es deshalb von besonderer Wichtigkeit, potentielle Liganden für solche Systeme maßzuschneidern, da Reaktionen katalysiert durch Nickelverbindungen ansonsten keine Konkurrenz zur Katalyse mit Edelmetallen darstellen. Die in Kapitel 1 angesprochene einzigartige Balance zwischen Stabilität und Reaktivität von Pincerliganden macht diese Ligandenklasse damit zu einem vielversprechenden Kandidaten für das Design und die Darstellung neuartiger Nickelkomplexe. Als nächstes soll daher nun ein Überblick, der allerdings keineswegs erschöpfend ist, auf bekannte Pincersysteme basierend auf Nickel und ihre potentielle Anwendung in der Katalyse folgen.



Schema 10: Darstellung von Nickamine (**Ni-2**, Eintrag 1) und eines auf Nickamine basierten Methoxy- und Hydridkomplexes (**Ni-3** & **Ni-4**, Eintrag 4), sowie eine Auswahl von katalytischen Reaktion nach Hu *et al.*<sup>[58]</sup>

Ein besonders anschauliches Beispiel ist dabei ein von Hu *et al.* entwickelter Ni(II)-Pincerkomplex **Ni-2**, weil dieser in seiner Anwendbarkeit nicht nur die hohe Reaktivität von Nickel widerspiegelt, sondern auch durch veränderte Reaktivitäten nach Änderungen am Liganden die Variabilität und Anpassungsfähigkeit von Pincersystemen aufzeigt. Bei dem

verwendeten Liganden handelt es sich um Bis[(2-dimethylamino)phenyl]amin (**18**), also einen NNN-Pincerliganden. Der nach Deprotonierung des Liganden und Koordination entstehende Komplex wird „Nickamine“ genannt.<sup>[59]</sup> Schema 10 fasst die Synthese (Eintrag 1) sowie einige katalytische Reaktionen zusammen.

Die katalytischen Eigenschaften von Nickamine (**Ni-2**) wurden erstmals an der Alkyl-Alkyl-Kupplung von Di- oder Trichlormethan **20** und Grignard-Reagenzien **19** beobachtet (Eintrag 2).<sup>[58a, 60]</sup> Unter Abspaltung des Magnesiumhalogenids koordiniert dabei zuerst der Organylrest an das Nickelatom, was in Form von Methyl-, Ethyl und Phenylkomplexen nachgewiesen werden konnte. Anschließend findet die C-C-Kupplung statt. Die Gruppe um Hu zeigte wenig später, dass diese Art der Kupplung allerdings nur an Dichlor- bzw. Trichlormethan auftritt. Andere di- oder polychlorierte Alkane zeigten keine zwei- bzw. mehrfach alkylierten Verbindungen, sondern lieferten Produkte, die auf eine radikalische Dimerisierung mit teilweise anschließender Dehalogenisierung schließen lassen.<sup>[61]</sup>

Zusätzlich zeigte sich Nickamine (**Ni-2**) als vielversprechender Katalysator in der Kumada-Corriu-Tamao-Kupplung (Eintrag 3). Die C-C-Kreuzkupplung wurde dabei zunächst klassisch zwischen einem primären Halogenalkan **22** und einem Arylmagnesiumhalogenid **23** beobachtet. Bemerkenswert ist dabei, dass mit Estern, Amiden, Ethern und Thioethern, Alkoholen, Nitrilen, Indolen sowie konjugierten Enonen eine große Bandbreite an funktionellen Gruppen am Halogenalkan **22** toleriert wird.<sup>[58b, 60]</sup> Weitere Untersuchungen zeigten später sogar, dass selbst Kumada-Kreuzkupplungen zwischen nicht aktivierten primären Halogenalkanen und Alkynyl-Grignard-Reagenzien in guten Ausbeuten umgesetzt werden können.<sup>[58c]</sup> Durch Substitution der Methyleinheiten zu Pyrrolidin an einem der Stickstoffdonoren<sup>[62]</sup> konnten zudem cyclische als auch acyclische sekundäre Halogenalkane in sowohl der Kumada- als auch der Suzuki-Miyaura-kreuzkupplung mit Ausbeuten von bis zu 87% bzw. 93% umgesetzt werden.<sup>[63]</sup>

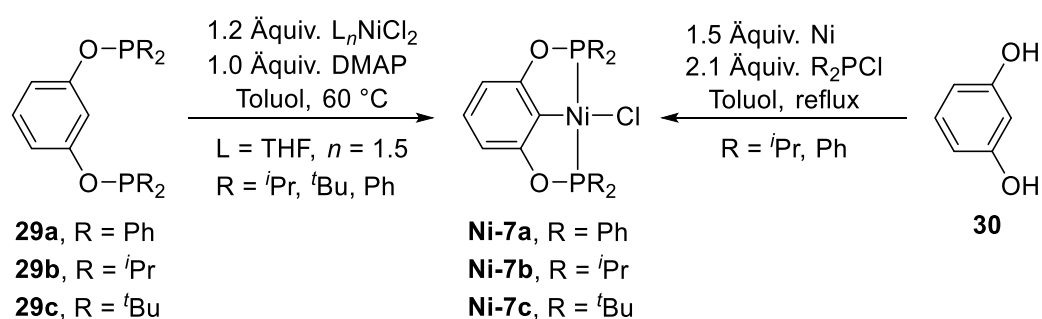
Da speziell Hydridkomplexe auf Basis von Übergangsmetallen oft eine vielversprechende katalytische Aktivität aufweisen,<sup>[64]</sup> versuchten Hu *et al.* auch im Falle von Nickamine eine Hydridverbindung zu synthetisieren. Über einen Ni(II)-Methoxykomplex **Ni-3** mit sich anschließender Reaktion mit Diphenylsilan gelang die Synthese eines auf Nickamine basierten Ni(II)-Hydridkomplexes **Ni-4** (Eintrag 4). Dieser ist allerdings nur bei tiefen Temperaturen in hohen Ausbeuten zu synthetisieren und auch dann lediglich in Lösung stabil, da er in den Pincerliganden und Nickelpartikel zerfällt, während sich der Methoxykomplex **Ni-3** problemlos isolieren lässt.<sup>[58d]</sup>

Von vielen Nickel-Hydrid-Pincerkomplexen ist bekannt, dass diese in der Lage sind, in C=C und C=O Doppelbindungen zu insertieren. Auch Hu's Ni(II)-Hydridkomplex **Ni-4** zeigt dieses Verhalten (Eintrag 5). Dabei ist die Reaktion mit Aceton noch sehr langsam und das entsprechende Produkt **Ni-5** bildet sich lediglich zu ca. 50%. Ethen dagegen ist bereits nach wenigen Minuten vollständig zum Ethylkomplex **Ni-6** umgesetzt. Die Reaktion mit Halogenalkanen findet unter Bildung der Halogenidkomplexe praktisch augenblicklich statt. Auf Grundlage dieser Reaktivitäten zeigten Hu *et al.* eine katalytische Hydrodehalogenierung von Halogenalkanen in Anwesenheit einer Base (Eintrag 6).<sup>[58d]</sup>



Mit dem Wissen um die Synthese des Hydridkomplexes **Ni-4** und der außerordentlichen Reaktivität des Methoxykomplexes **Ni-3** gegenüber Diphenylsilan (**25**), präsentierte die Gruppe um Hu später eine Studie zur Hydrosilylierung von funktionalisierten Alkenen **27** (Eintrag 7). Bemerkenswert ist dabei erneut, dass mit Amino-, Ester-, Amido-, Keto- und Formylgruppen eine große Bandbreite an funktionellen Gruppen toleriert wird.<sup>[58e]</sup>

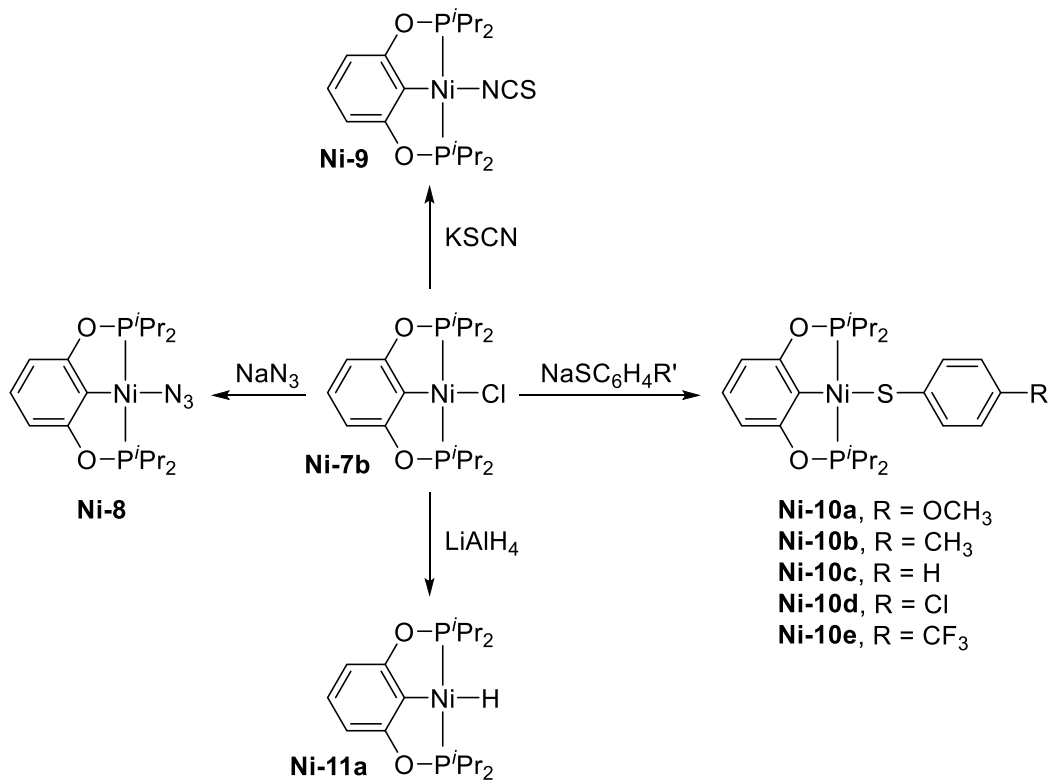
Im zweiten Teil des Ausblickes soll nun speziell auf Nickelkomplexe basierend auf dem POCOP-Pincerliganden **29** eingegangen werden, da derartige Systeme später am ehesten Rückschlüsse auf potentielle Chemie und Reaktivitäten von POCSP- und PSCSP-Systemen zulassen. Entsprechende POCOP-Ni(II)-Komplexe **Ni-7** wurden erstmals von Zargarian *et al.* im Jahr 2007 dargestellt.<sup>[65]</sup> Wie bereits bei den analogen Iridiumkomplexen von Brookhart, wurde auch hier Resorcin (**30**) mittels Base zuerst doppelt deprotoniert und anschließend mit Chlorphosphan umgesetzt. Der erhaltene Ligand **29** wird dann mit einem Ni(II)-Halogenid als Metallpräkursor in Anwesenheit einer Base, welche die C-H Bindung am *ipso*-Kohlenstoff zusätzlich aktiviert, umgesetzt (Schema 11). Die Gruppe um Zargarian publizierte außerdem einige Jahre später eine alternative, verbesserte Syntheseroute. Dabei werden Ligandensynthese und Komplexierung direkt in einem Reaktionsschritt vereint, indem elementares Nickel in Form von Nickelpulver, Resorcin (**30**) und das entsprechende Chlorphosphan direkt miteinander umgesetzt werden (Schema 11).<sup>[66]</sup> Da bei der Reaktion *in situ* entstehendes HCl mit dem Nickelpulver reagiert, darf bei dieser Methode keine Base hinzugefügt werden. Die Direktsynthese bietet damit den Vorteil, einen Reaktionsschritt einzusparen und gleichzeitig die günstigere Nickelquelle zu verwenden. Der einzige Nachteil besteht darin, dass die Direktsynthese keine allzu sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Phosphordonoren zulässt. So lässt sich der *i*Pr-substituierte Komplex **Ni-7b** in sehr guten und der Ph-substituierte Komplex **Ni-7a** noch in moderaten Ausbeuten darstellen, während der *t*Bu-substituierte Komplex **Ni-7c** über diese Syntheseroute nicht mehr zugänglich ist.



Schema 11: Synthese von  $[(^R\text{POCOP}^R)\text{NiCl}]$  (**Ni-7**): Klassische Synthese über den Liganden **29** mit anschließender Komplexierung an einen Metallpräkursor (links) und Direktsynthese ausgehend von elementarem Nickel nach Zargarian *et al.* (rechts).<sup>[65-66]</sup>

Ausgehend von Zargarians Komplexen  $[(^R\text{POCOP}^R)\text{NiCl}]$  **Ni-7** als Startmaterial wurden seitdem zahlreiche Umsetzungen zu weiteren Nickel-Pincerkomplexen basierend auf dem POCOP-Ligandenmotiv publiziert. Bei vielen Transformationen zu neuen Komplexen handelt es sich um Salzmetathesen. Beispiele dafür sind die Umsetzungen von Chloridkomplexen zu Azid-**Ni-8**,<sup>[67]</sup> Thiocyanat- **Ni-9**,<sup>[67]</sup> Thiolat-<sup>[68]</sup> **Ni-10** oder Hydridkomplexen<sup>[69]</sup> **Ni-11** (Schema 12).

Die Triebkraft dieser Reaktion ist dabei die Bildung von Metallhalogeniden. Salze basierend auf Alkalimetallen oder Silber werden deshalb häufig für derartige Reaktionen verwendet.



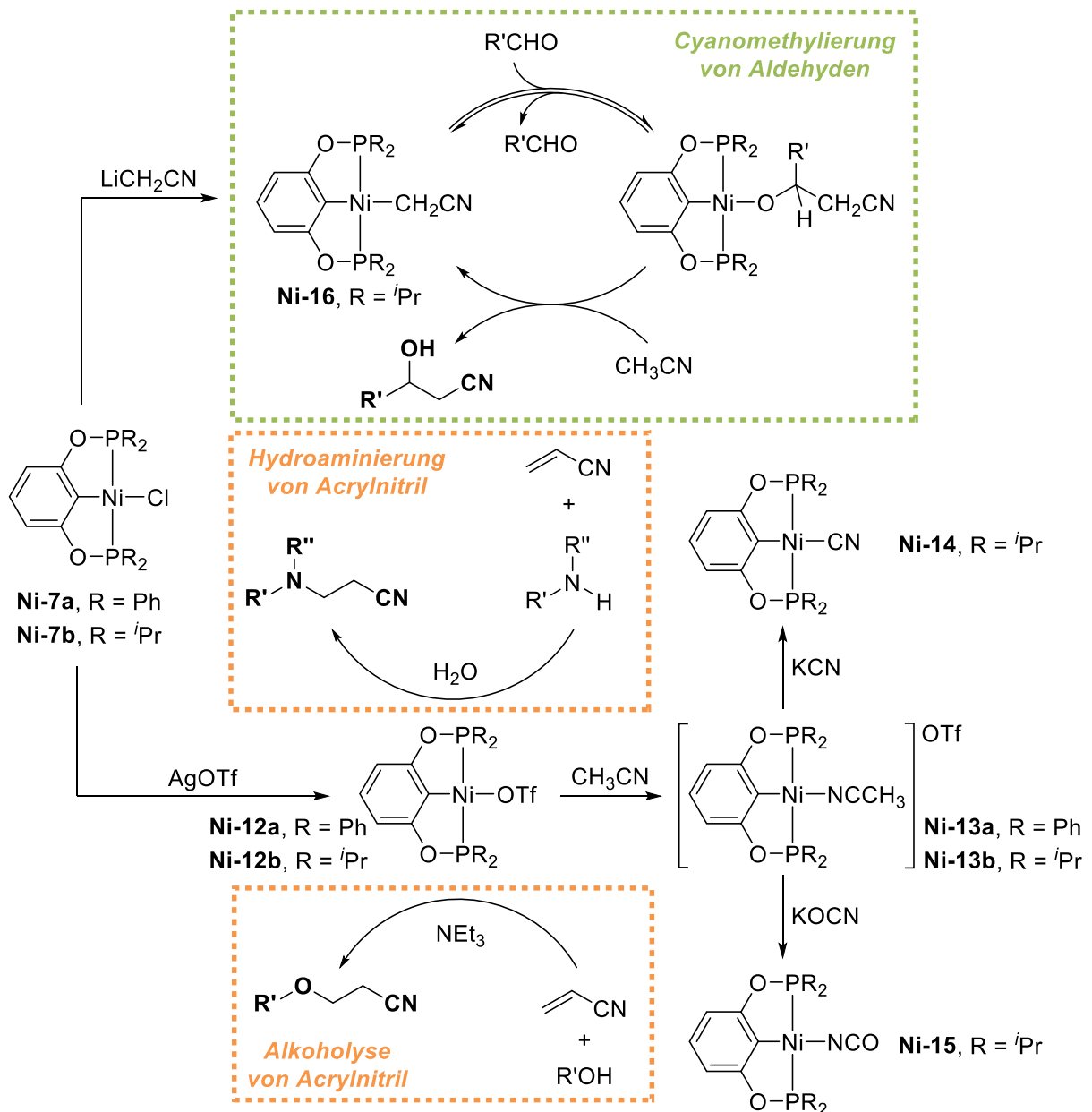
Schema 12: Übersicht ausgewählter Umsetzungen von nickelbasierten POCOP-Pincerkomplexen nach Guan *et al.*<sup>[67-69]</sup>

Eine weitere Metathesereaktion ist die Umsetzung mit Silbertriflat zu einem Ni(II)-Triflatkomplex **Ni-12**. Zargarian *et al.* konnten zeigen, dass solche Triflatkomplexe als Katalysatoren in der Hydroaminierung und Alkoholyse von Acrylnitril eingesetzt werden können (Schema 13, orange Kästen). Die Autoren verglichen dabei vor allem die mit Isopropyl- und Phenylgruppen am Phosphoratom substituierten Komplexe **Ni-12b** und **Ni-12a**. Es zeigte sich, dass der *i*Pr-substituierte Komplex **Ni-12b** bessere Ergebnisse in der Hydroaminierung und der Ph-substituierte Komplex **Ni-12a** hingegen bessere Ergebnisse in der Alkoholyse erzielten, was noch einmal die Wichtigkeit derartiger Einflüsse der Liganden und allgemein deren Anpassungsfähigkeit hervorhebt.<sup>[70]</sup>

Da der Triflatligand selbst nur äußerst schwach an das Metallzentrum bindet, ist es durch die Zugabe eines zur Koordination fähigen Lösungsmittels wie Acetonitril möglich, einen formal einfach positiv geladenen kationischen Ni(II)-Komplex **Ni-13** darzustellen. Dabei verdrängt das Acetonitril den Triflatliganden, welcher in der Folge als Anion vorliegt.<sup>[71]</sup> Da im entstehenden Acetonitril-Addukt-Komplex **Ni-13** das Acetonitril selber auch nur schwach an das Metallzentrum bindet, eignet sich dieser Komplex als Präkursor für weitere Umsetzungen wie z.B. zu Cyanid- **Ni-14** oder Cyanatkomplexen **Ni-15** (Schema 13).<sup>[72]</sup>

Eine weitere bekannte Transformation ausgehend vom Chloridkomplex wurde 2013 von Guan *et al.* publiziert. Die Autoren behandelten stöchiometrische Mengen an Acetonitril mit der starken Base *n*-Butyllithium und brachten das auf diese Weise entstehende LiCH<sub>2</sub>CN in

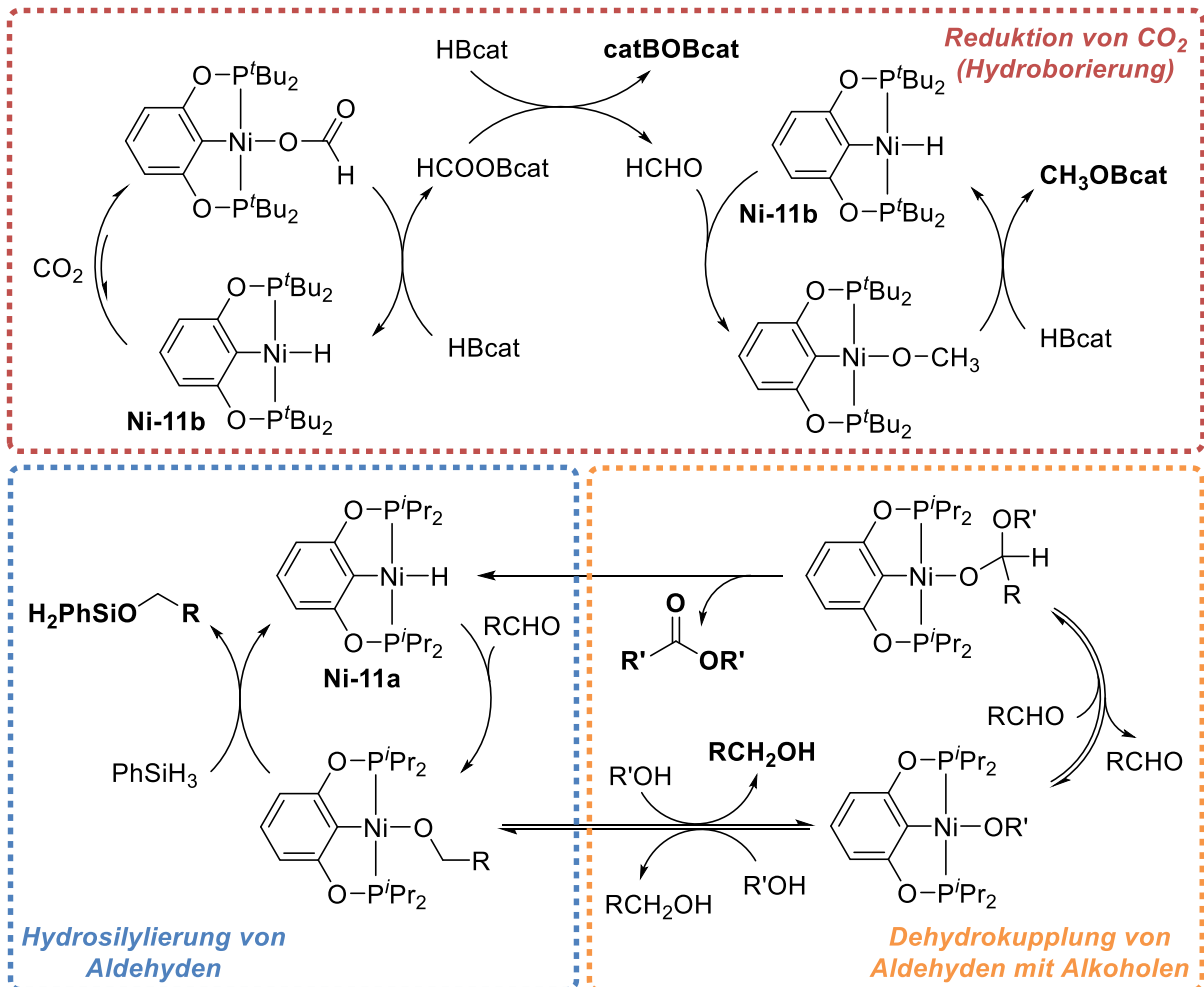
Reaktion mit dem Chloridkomplex **Ni-7b**, um einen Ni(II)-Cyanomethylkomplex **Ni-16** zu erhalten. Dieser Nickelkomplex war sowohl als Feststoff als auch in Lösung stabil gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit und nicht getrockneten Lösungsmitteln. Ferner konnte die Gruppe um Guan zeigen, dass es sich bei dem Cyanomethylkomplex **Ni-16** um einen äußerst reaktiven Katalysator für die Cyanomethylierung von Aldehyden handelt (Schema 13, grüner Kasten). Die Reaktion läuft dabei über die reversible Insertion des Aldehyds in die Nickel-Kohlenstoff Bindung des CH<sub>2</sub>CN-Liganden unter sich anschließender Bildung eines Ni(II)-Alkoholatkomplexes als Intermediat.<sup>[73]</sup>



Schema 13: Übersicht ausgewählter Umsetzungen und katalytischer Reaktionen von nickelbasierten POCOP-Pincerkomplexen nach Guan *et al.* und Zargarian *et al.*<sup>[70, 72-73]</sup>

Eine besonders häufig beschriebene Umsetzung des Chloridkomplexes auf Basis des POCOP-Ligandensystems ist die Darstellung eines Ni(II)-Hydridkomplexes **Ni-11**. Dieser lässt

sich direkt durch Zugabe eines Reduktionsmittels als Hydriddonor, wie z.B.  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{NaBH}_4$ , synthetisieren, wie Guan *et al.* 2009 erstmals beschrieben.<sup>[69]</sup> Das folgende Schema 14 zeigt gesondert einige ausgewählte Anwendungen des Hydridkomplexes **Ni-11** im Bereich der homogenen Katalyse.



Schema 14: Ausgewählte Reaktionen katalysiert durch einen POCOP-Ni(II)-Hydridkomplex **Ni-11** nach Guan *et al.*<sup>[69, 74]</sup>

Nickelhydride sind vor allem gegenüber  $\text{C}=\text{O}$  Doppelbindungen affin, weshalb Reaktionen mit  $\text{CO}_2$  möglich sind. Derartige Reaktionen sind vor allem deshalb äußerst interessant, weil mit dem Treibhausgas  $\text{CO}_2$  ein gut verfügbarer, günstiger  $\text{C}_1$ -Baustein zur Verfügung stünde. Zusätzlich stehen katalytische Umsetzungen von  $\text{CO}_2$  vor allem vor dem Gedanken der Nachhaltigkeit seit Jahren im Fokus der Wissenschaft. Bringt man den  $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{NiH}]$ -Komplex **Ni-11b** nun mit  $\text{CO}_2$  zur Reaktion, so entsteht ein Ni(II)-Formiatkomplex. Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, bei der das Gleichgewicht fast vollständig auf Seiten des Formiatkomplexes liegt. Durch Entfernen des  $\text{CO}_2$ , z.B. im Vakuum, kann jedoch der Hydridkomplex **Ni-11b** in quantitativer Menge zurückgebildet werden. Guan *et al.* zeigten, dass der Formiatkomplex mit Boranen wie Catecholboran ( $\text{HBCat}$ ) reagiert und  $\text{CO}_2$  auf diese Weise hydroboriert werden kann (Schema 14, roter Kasten).<sup>[74a, 75]</sup>

Wie CO<sub>2</sub> sind demnach auch Aldehyde passende Reaktionspartner für Nickel-Hydridkomplexe. Guan *et al.* konnten an einer Reihe an Aldehyden die Insertion der Carbonylgruppe in die Nickel-Wasserstoff Bindung und die damit verbundene Bildung eines Ni(II)-Alkoholatkomplexes nachweisen. Dieser kann nun mit einem Silan reagieren, was in der Rückbildung des Hydridkomplexes **Ni-11a** und der Freisetzung des Silylethers resultiert (Schema 14, blauer Kasten). Die auf diese Weise ablaufende Hydrosilylierung von Aldehyden erzielte Ausbeuten von bis zu 92%, ferner liefen viele Umsetzungen bereits bei Raumtemperatur ab.<sup>[69]</sup>

Neben Silanen demonstrierten Guan *et al.*, dass der sich nach Insertion der Carbonylgruppe von Aldehyden bildende Alkoholatkomplex auch mit zahlreichen Alkoholen reagiert (Schema 14, oranger Kasten). Dabei findet zunächst ein Alkoholataustausch, indem sich ein neuer Alkoholatkomplex basierend auf dem als Substrat gewählten Alkohol bildet, statt. Daraufhin folgt ein weiteres Mal die Insertion des Aldehyds, bevor über eine  $\beta$ -Hydrid Eliminierung eine Esterverbindung freigesetzt wird. Die auf diese Art beschriebene Dehydrokupplung von Aldehyden und Alkoholen toleriert funktionelle Gruppen wie CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Cl, Br, NHCOMe und NMe<sub>2</sub>. Phenole werden hingegen nicht toleriert. Ein weiterer Nachteil ist, dass jeweils ein Äquivalent an Aldehyd nicht katalytisch umgesetzt werden kann, da dieses als Opferreagenz in Form eines Wasserstoffakzeptors auftritt.<sup>[74b]</sup>

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass metallorganische Nickelkomplexe gerade aufgrund immer weiter steigender Preise von Edelmetallen eine günstige Alternative bieten. Speziell Komplexe auf Basis von Pincerliganden ergeben eine hervorragende Kombination, da das sonst sehr reaktive Nickel einerseits durch den Pincerliganden stabilisiert wird und die vielseitigen Variationsmöglichkeiten der Liganden es dennoch erlauben, das System auf etwaige Reaktionen abzustimmen. Die stetige Entwicklung neuer Liganden ist deshalb ein zentraler Bestandteil der Forschung.

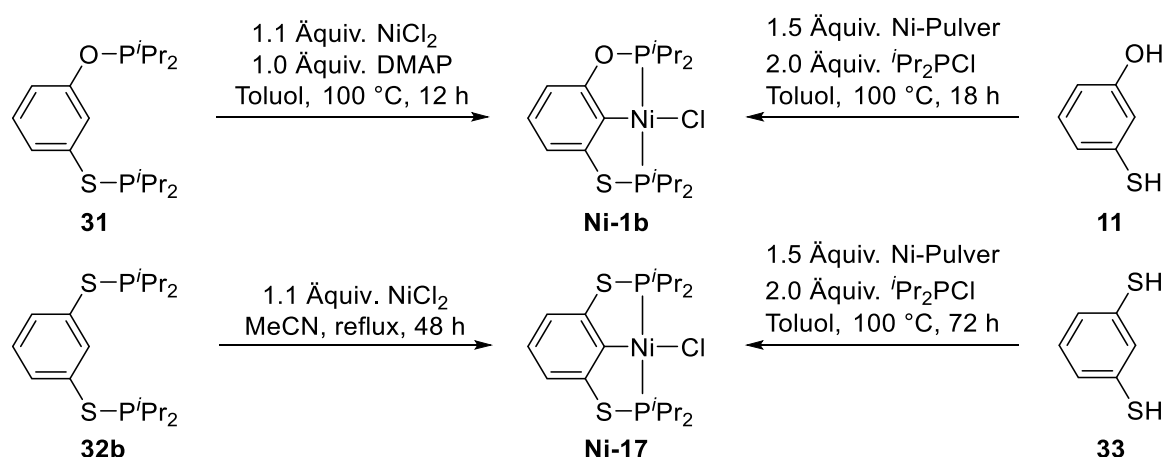
Ein solches System sind z.B. die Nickelkomplexe auf Basis des POCOP-Ligandenmotivs wie an den Arbeiten von Guan und Zargarian *et al.* gezeigt wurde. Ausgehend von [(<sup>R</sup>POCOP<sup>R</sup>)NiC] (**Ni-7**) wurden mittlerweile eine Vielzahl weiterer Komplexe synthetisiert und zum Teil auch in der Katalyse angewendet. Als Erweiterung dieses Systems sollen nun im Folgenden POCSP- und PSCSP-Komplexe auf Basis von Nickel vorgestellt werden.

## 2.2 Synthese von POCSP- und PSCSP-Ni(II)-Pincerkomplexen und ihre Anwendung in Kumada-Kreuzkupplungsreaktionen

*Der folgende Abschnitt bezieht sich auf eine eigene Publikation, weitere Details können Anlage 1 entnommen werden.*<sup>[76]</sup>

Die Synthese der POCSP- und PSCSP-Ni(II)-Komplexe **Ni-1b** und **Ni-17** erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Zargarian.<sup>[65-66]</sup> Es ist einerseits möglich, zuerst die Pincerliganden ausgehend von *m*-Mercaptophenol (**11**) bzw. 1,3-Dimercaptobenzol (**33**) darzustellen und diese dann mit wasserfreiem Nickeldichlorid zu komplexieren. Erstaunlich ist dabei, dass während für die Synthese des POCSP-Komplexes **Ni-1b** noch die Anwesenheit eines

Äquivalentes Base zur C-H Aktivierung des *ipso*-Kohlenstoffes nötig ist, diese bei der Darstellung des PSCSP-Komplexes **Ni-17** nicht mehr nötig war und es ausreichte, NiCl<sub>2</sub> und Ligand zu refluxieren. Die besten Ergebnisse konnten dabei in koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril erzielt werden (Schema 15). Darüber hinaus war es auch möglich, beide Komplexe über eine Direktsynthese in Anlehnung an die Vorschrift von Zargarian darzustellen.<sup>[66]</sup> Es handelt sich hierbei um den ersten publizierten nickelbasierten Komplex auf Basis des POCSP-Pincerliganden **31** sowie den ersten Pincerkomplex auf Basis des PSCSP-Pincerliganden **32b** (Anmerkung: Die in Kapitel 1.2.1 von Morales-Morales *et al.* vorgestellten nickelbasierten POCSP-Ni(II)-Komplexe **Ni-1** wurden erst nach der Veröffentlichung der hier vorgestellten Publikation publiziert).



Schema 15: Synthese von nickelbasierten POCSP- und PSCSP-Ni(II)-Pincerkomplexen **Ni-1b** und **Ni-17**.

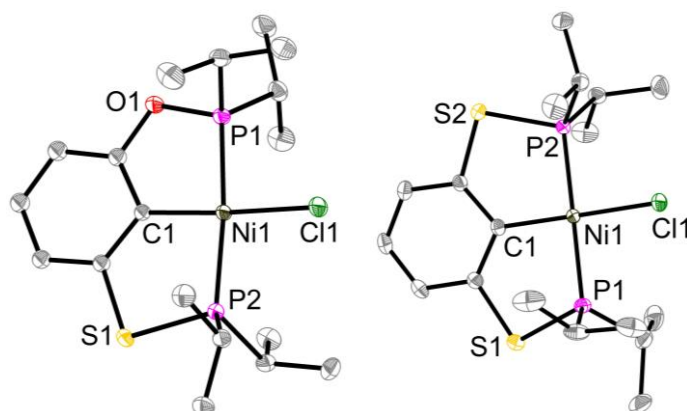


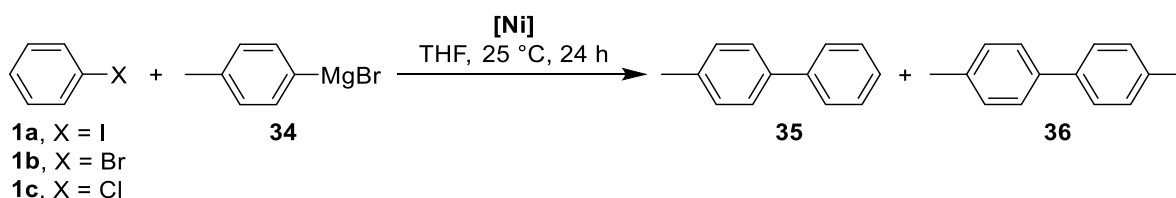
Abbildung 2: Molekülstrukturen von [(*i*PrPOCSP<sup>*i*Pr</sup>)NiCl] **Ni-1b** (links) und [(*i*PrPSCSP<sup>*i*Pr</sup>)NiCl] **Ni-17** (rechts). Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 30% abgebildet. Wasserstoffatome sowie die zweite Lage an Atomen für den fehlgeordneten Liganden (*i*PrPOCSP<sup>*i*Pr</sup>) **31** sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Beide schwefelhaltigen Komplexe konnten darüber hinaus kristallisiert werden und Molekülstrukturen konnten ermittelt werden (Abbildung 2). Während die Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum beim POCOP-Komplex **Ni-7b** verzerrt quadratisch planar ist, verändert sich diese durch Einführung von Schwefel zu einer fast perfekt quadratisch planaren Umgebung beim PSCSP-Komplex **Ni-17**. Da Schwefel im Vergleich zu Sauerstoff einen deutlich größeren Atomradius hat, steigt damit auch die Größe

der fünfgliedrigen Metallacyclen der Seitenarme im Pincerliganden, was zu einer Verringerung der Ringspannung führt und in der Konsequenz die Koordinationsgeometrie ändert. Ein weiteres Resultat der Größe von Schwefel ist, dass sich die beiden Schwefelatome ober- und unterhalb der sich zwischen Arylring und Nickelzentrum aufspannenden Ebene lokalisieren lassen.

Um einen Eindruck über die katalytische Aktivität des POCSP- und PSCSP-Komplexes gegenüber dem schwefelfreien Analog zu erhalten, wurden alle drei Chloridkomplexe als Präkatalysatoren in der Kumada-Kreuzkupplung von verschiedenen Arylhalogeniden (**1**) und Phenylmagnesiumbromid (**34**) getestet. Alle Komplexe zeigten katalytische Aktivität, wobei der POCOP-Pincerkomplex **Ni-7b** lediglich vergleichsweise geringe Ausbeuten erzielte (Tabelle 1, Einträge 1-3). Die besten Ergebnisse konnten beim Einsatz des PSCSP-Komplexes **Ni-17** mit Ausbeuten von bis zu 69% (Eintrag 9) beobachtet werden. Selbst bei Verwendung von Chlorbenzol konnten mit **Ni-17** als Katalysator Ausbeuten von über 60% an Kupplungsprodukt erzielt werden (Eintrag 7).

Tabelle 1: Evaluation isostruktureller nickelbasierter POCOP-, POCSP- und PSCSP-Pincerkomplexe in der Kumada-Kreuzkupplung.



Eintrag	Arylhalogenid	Katalysator	Ausbeute <b>35</b> [%]	Ausbeute <b>36</b> [%]	<b>35/36</b>
1	PhCl	<b>Ni-7b</b>	14	1	14.0
2	PhBr	<b>Ni-7b</b>	6	1	6.0
3	PhI	<b>Ni-7b</b>	8	1	8.0
4	PhCl	<b>Ni-1b</b>	19	2	9.5
5	PhBr	<b>Ni-1b</b>	51	23	2.2
6	PhI	<b>Ni-1b</b>	41	21	2.0
7	PhCl	<b>Ni-17</b>	62	7	8.9
8	PhBr	<b>Ni-17</b>	58	18	3.2
9	PhI	<b>Ni-17</b>	69	17	4.1

Reaktionsbedingungen: 3.5 mol% Katalysator, 0.6 mmol Grignard-Reagenz, 0.5 mmol Arylhalogenid, THF, RT, 24 h. 50  $\mu$ L *n*-Dodecan wurden als interner Standard verwendet. Ausbeuten wurden über Gaschromatographie (FID) bestimmt.

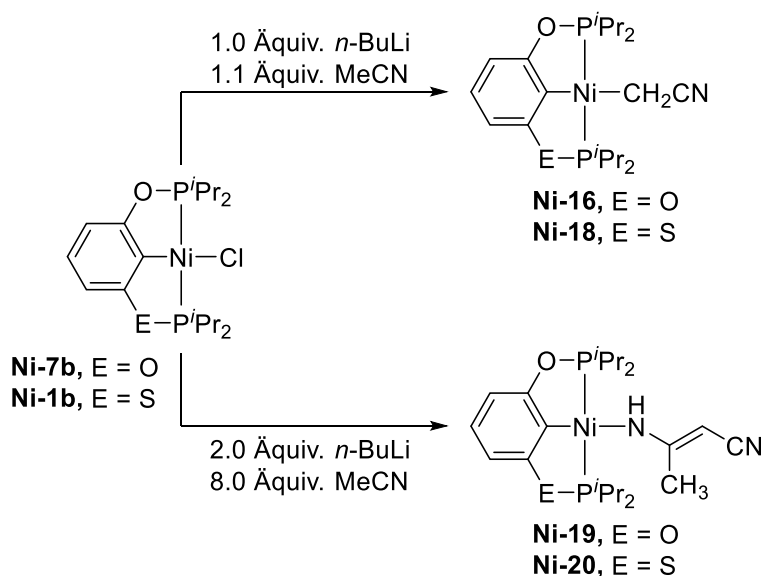
Mechanistische Untersuchungen zeigten in der Umsetzung von stöchiometrischen Mengen an Komplex **Ni-7b**, **Ni-1b** und **Ni-17** und Grignard-Reagenz zudem unterschiedliche Ergebnisse. Bei Verwendung von Komplex **Ni-7b** und **Ni-17** formten sich die entsprechenden

Alkylkomplexe, wobei dieser nur im Fall von **Ni-7b** langzeitstabil war und sich isolieren ließ. Beim Einsatz von Komplex **Ni-1b** konnte die Bildung des Alkylkomplexes zwar im zugehörigen NMR Spektrum beobachtet werden, der Komplex ließ sich jedoch nicht isolieren und zersetzte sich nach 24 h nahezu vollständig. Im Falle von Komplex **Ni-17** bildete sich sofort eine unbekannte Spezies unter Zersetzung des Liganden. Dieses Verhalten deutet auf eine erhöhte Stabilität der POCOP- gegenüber der PSCSP-Komplexe hin. Dennoch ließ sich mit der Einführung von Schwefel in den Pincerliganden der Aktivitätstrend POCOP < POCSP < PSCSP beobachten. Mit zunehmender Aktivität stieg allerdings auch die Ausbeute an Homokupplungsprodukt **36** aus zwei Einheiten des Grignard-Reagenzes **34**. Die Homokupplung ließ sich zudem nicht durch eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur von 25 °C auf 0 °C unterdrücken.

### 2.3 Reaktivitätsstudie von PECEP-Ni(II)-Pincerkomplexen (E = O, S) anhand der Synthese von Cyanomethylkomplexen gegenüber Ligandenzersetzung

Der folgende Abschnitt bezieht sich auf eine eigene Publikation, weitere Details können Anlage 3 entnommen werden.<sup>[77]</sup>

Um die Eigenschaften von Nickelkomplexen koordiniert durch POCSP- und PSCSP-Pincerliganden und deren Folgechemie weiter zu erforschen, wurde Guans Studie zum POCOP-Ni(II)-Cyanomethylkomplex **Ni-16** gewählt (siehe Kapitel 2.1, Schema 13, grüner Kasten).<sup>[73]</sup> Die Intention lag dabei auf den Fragen, ob die Einführung von Schwefel in die Seitenarme der Pincerliganden einen bemerkbaren Einfluss auf Darstellung und Eigenschaften möglicher Zielkomplexe hat.



Schema 16: Darstellung von Ni(II)-Cyanomethyl- und Ni(II)-Amidocrotononitrilkomplexen.

In Analogie an Guans Vorschrift, wurde der entsprechende Cyanomethylkomplex **Ni-18** auf Basis des POCSP-Pincerliganden synthetisiert (Schema 16, oben). Für die Synthese der Komplexe **Ni-16** und **Ni-18** wurden zudem verschiedene Konzentrationen an Base getestet.



Während Guan *et al.* in ihrem Bericht lediglich mit einem Äquivalent an *n*-BuLi arbeiteten, zeigten sich in eigenen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit bei Verwendung eines Überschusses an Base neue, definierte Signale in den zugehörigen NMR-Spektren. Diese konnten entsprechenden Ni(II)-Amidocrotononitrilkomplexen **Ni-19** und **Ni-20** zugeordnet werden (Schema 16, unten). Das Auftreten derartiger Komplexe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wurde zuvor nicht berichtet.

Beide Amidocrotononitrilkomplexe konnten zudem kristallisiert werden und die Molekülstrukturen konnten ermittelt werden (Abbildung 3). Obwohl 3-Amidocrotononitril ein eher ungewöhnlicher Ligand für Übergangsmetallkomplexe ist, existieren einige literaturbekannte Beispiele.<sup>[78]</sup> Bis auf eine Ausnahme,<sup>[79]</sup> koordinieren dabei immer zwei dieser Liganden über die Amid- und Aminstickstoffatome überbrückend an zwei Metallzentren. Für die Komplexe **Ni-19** und **Ni-20** ist dies nicht der Fall, 3-Amidocrotononitril tritt hier als monodentater Ligand auf. Die Komplexe **Ni-19** und **Ni-20** sind damit die ersten Beispiele für vollständig charakterisierte Pincerkomplexe mit diesem Koordinationsverhalten. Eine mögliche Erklärung dafür ist das Vorhandensein von schwachen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der NH-Gruppe und einem Stickstoffatom der CN-Gruppe eines zweiten Komplexes.

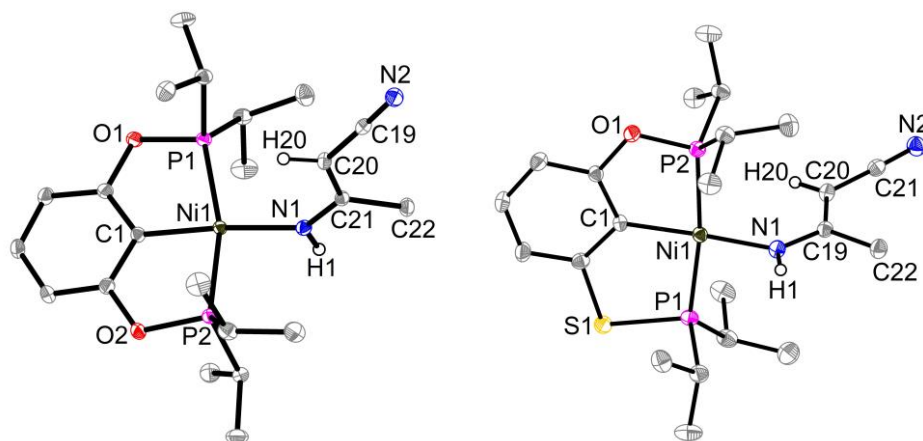
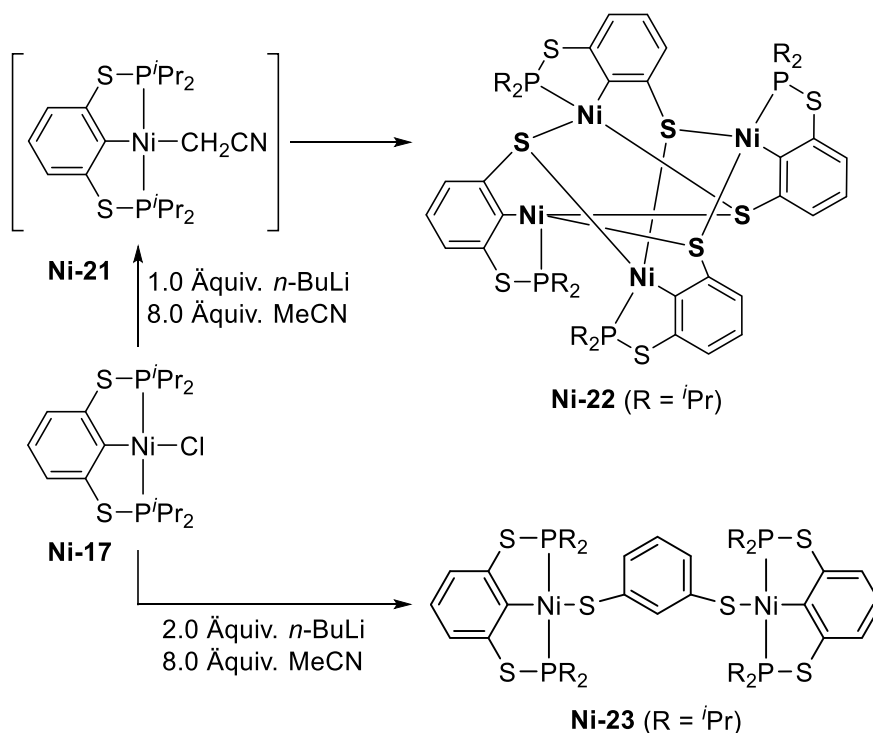


Abbildung 3: Molekülstrukturen von  $[(iPr)POCOP(iPr)Ni-ACN]$  **Ni-19** (links) und  $[(iPr)POCSP(iPr)Ni-ACN]$  **Ni-20** (rechts). Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 30% abgebildet. Wasserstoffatome, mit Ausnahme des Amido- und Methin-Wasserstoffs, sowie die zweite Lage an Atomen für den fehlgeordneten Liganden  $(iPr)POCSP(iPr)$  **31** sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Das in Schema 16 dargestellte Reaktionsverhalten ließ sich für den PSCSP-Komplex **Ni-17** weder mit stöchiometrischen Mengen noch einem Überschuss an Base reproduzieren. Der entsprechende Ni(II)-Cyanomethylkomplex **Ni-21** auf Basis des PSCSP-Pincerliganden kann zwar mittels NMR-Spektroskopie in Lösung nachgewiesen werden, er lässt sich jedoch nicht isolieren, da sofort eine Zersetzungsreaktion zu einer schwarzen Verbindung auftritt. Diese konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse als ein vierkerniger Nickelcluster **Ni-22** identifiziert werden, der sich aus vier Komplexfragmenten, bei denen jeweils ein  $P^iPr_2$ -Fragment abgespalten wurde, so dass das zurückbleibende freie Schwefelatom überbrückend an zwei benachbarte Nickelzentren koordinieren kann, zusammensetzt (Schema 17, oben). Abbildung 4 zeigt die gemessene Molekülstruktur.



Schema 17: Verwendung von stöchiometrischen Mengen Base (oben) und eines Überschusses an Base (unten) in Gegenwart des PSCSP-Ni(II)-Chloridkomplexes **Ni-17**.

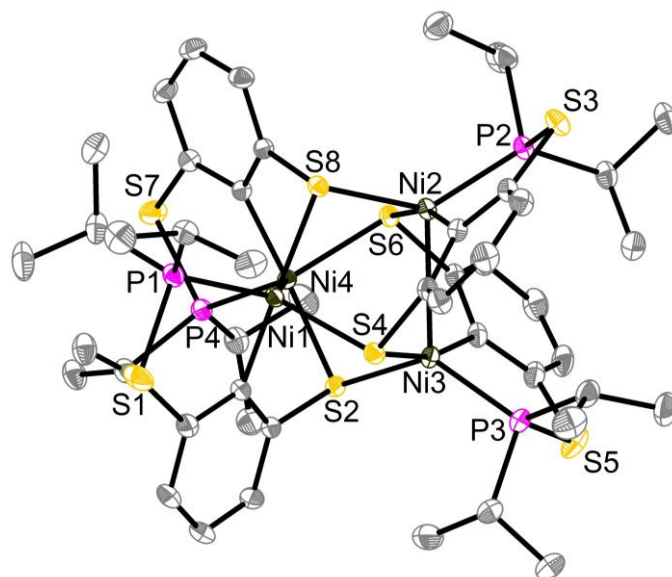


Abbildung 4: Molekülstruktur von **Ni-22**. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 30% abgebildet. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Bei Verwendung eines Überschusses an Base bildet sich hingegen ein roter Feststoff, welcher als ein dinuklearer Komplex **Ni-23** identifiziert werden konnte (Schema 17, unten). Dabei werden zwei intakte PSCSP-Ni(II)-Komplexfragmente über einen überbrückenden 1,3-Dithiolatliganden miteinander verbunden. Das überbrückende Dithiolat bildet sich durch Aktivierung der P-S Bindungen eines dritten PSCSP-Ni(II)-Chloridkomplexes. Derartige Ligandenzersetzung wie sie bei der Bildung von Verbindung **Ni-22** und **Ni-23** beobachtet werden konnte, tritt nicht für analoge POCOP- und POCSP-Verbindungen auf, was auf eine

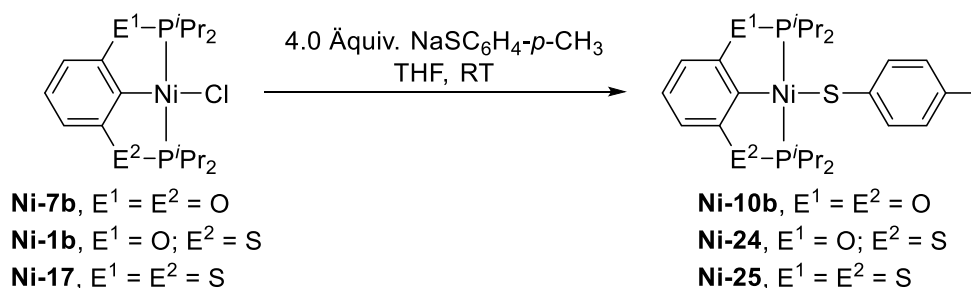
erhöhte Stabilität der P-O Bindungen im Vergleich zu P-S Bindungen in der Anwesenheit von starken Basen hindeutet. Das beschriebene Reaktionsverhalten deckt sich dabei mit den in Kapitel 2.2 beschriebenen Beobachtungen bezüglich der stöchiometrischen Umsetzung mit Grignard-Verbindungen.

## 2.4 PECEP-Ni(II)-Pincerkomplexe (E = O, S) in der elektrokatalytischen Protonenreduktion

Der folgende Abschnitt bezieht sich auf eine eigene Publikation, weitere Details können Anlage 4 entnommen werden.<sup>[80]</sup>

Neben den in Kapitel 2.2 erwähnten Experimenten zur Kumada-Kreuzkupplung, war es von Interesse, nickelbasierte POCSP- und PSCSP-Pincerkomplexe in einer anderen Art von katalytischer Reaktion einzusetzen und die Ergebnisse mit den bekannten POCOP-Komplexen zu vergleichen. Für die folgende Studie wurde dazu die elektrokatalytische Protonenreduktion gewählt. Zwar existieren für diese Reaktion zahlreiche Publikationen, welche unterschiedliche Metalle und Liganden als Katalysatoren vorstellen, Berichte mit nickelbasierten Pincerkomplexen sind allerdings vergleichsweise rar.<sup>[81]</sup>

Untersucht wurden die katalytischen Eigenschaften von jeweils drei isostrukturellen Ni(II)-Chloridkomplexen **Ni-7b**, **Ni-1b** und **Ni-17** sowie drei isostrukturellen Ni(II)-Thiolatkomplexen **Ni-10b**, **Ni-24** und **Ni-25**, welche in Anlehnung an eine Vorschrift von Guan *et al.* synthetisiert wurden (Schema 18).<sup>[68]</sup> Als Protonenquelle dienten Essigsäure (AA) und Trifluoressigsäure (TFA), als Lösungsmittel wurde Acetonitril gewählt.



Schema 18: Darstellung von Ni(II)-Thiolatkomplexen.

Den aufgenommenen Cyclovoltammogrammen konnte entnommen werden, dass bei allen sechs untersuchten Komplexen ein Ein-Elektronen-Reduktionsprozess für ein Ni(II)/Ni(I)-Paar auftritt. Die Reduktionspotentiale für diese Paare verschoben sich durch die Einführung von Schwefel in die Seitenarme der Pincerliganden sowohl bei den Chlorid- als auch bei den Thiolatkomplexen zu merklich positiveren Werten.

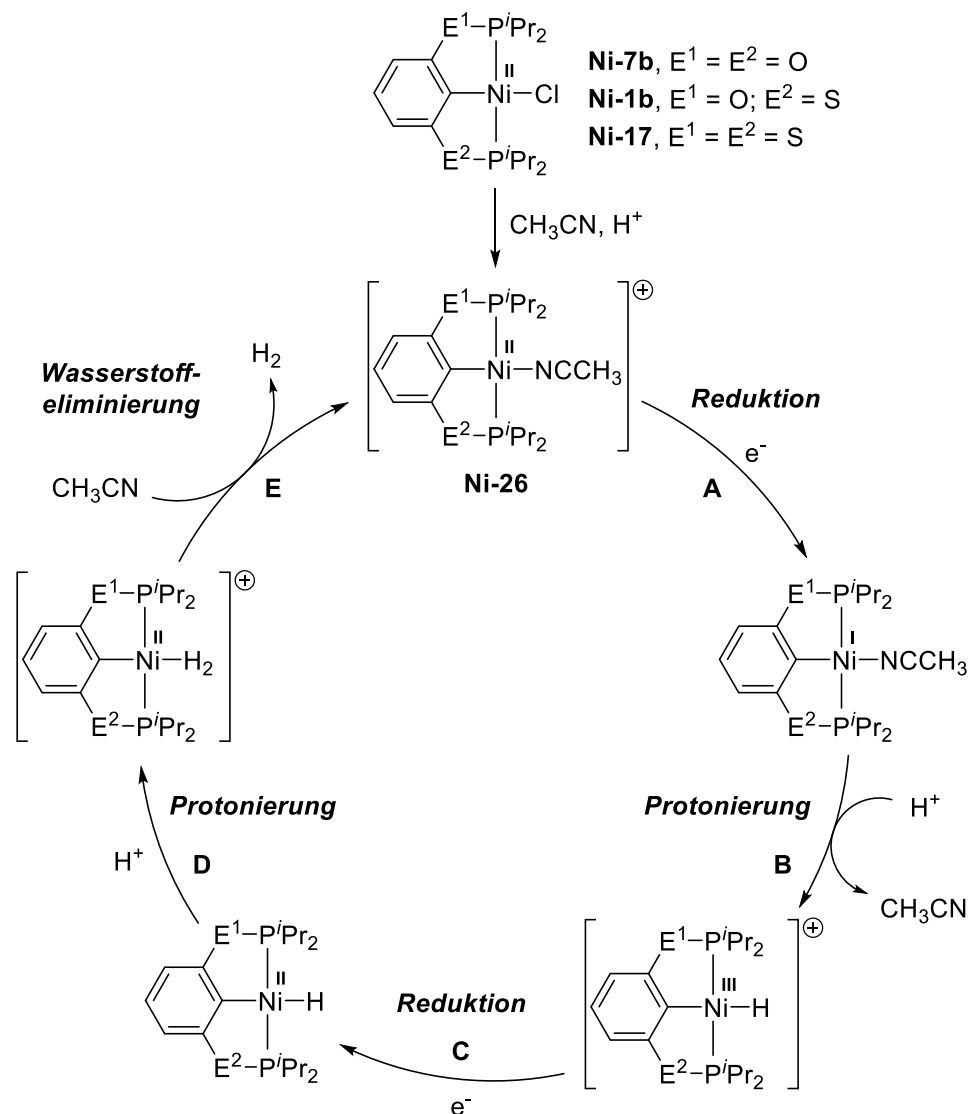
Das Hinzufügen von geringen Mengen von AA (~ 2 Äquivalente) führt zu keiner Veränderung der Reduktionspotentiale der Komplexe. Erst durch Zugabe von größeren Menge Säure verschoben sich die Spannungen zu größeren Werten. Die Tatsache, dass die Werte in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Stromfluss der Kathode in Abwesenheit von AA stehen, legt nahe, dass die Reduktion mit einhergehender Abspaltung des Chlorid- bzw.

Thiolatliganden vor der Katalyse stattfindet. Coulometrieversuche bestätigten diese Annahme.

In Anwesenheit von TFA hingegen liegen die gemessenen katalytischen Reduktionspotentiale bei höheren Werten. Ähnliche Spannungen konnten außerdem beobachtet werden, wenn den Chloridkomplexen zusätzlich zu Essigsäure  $\text{AgNO}_3$  hinzugefügt wurde. Die Zugabe des Silbersalzes erzwingt dabei die Abspaltung des Chloridliganden. Ausgehend von diesen Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass sich nach reduktiver Abspaltung der Liganden in Anwesenheit von starken Säuren wie TFA oder dem Hinzufügen von  $\text{AgNO}_3$  im Falle der Chloridkomplexe kationische Ni(II)-Solvenskomplexe des Typs  $[(^i\text{PrPECEP}^i\text{Pr})\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+$  **Ni-26** bilden. Das Vorhandensein dieser Spezies konnte durch LC-MS Experimente nachgewiesen werden.

Um einen besseren Einblick in den Mechanismus der elektrokatalytischen Protonenreduktion zu erhalten, wurden UV-vis Experimente, in denen die entsprechenden Ni(II)-Komplexe mit Säure titriert wurden, durchgeführt. Durch Titration mit TFA verschoben sich die Absorptionsmaxima zu geringeren Wellenlängen und isobestische Punkte konnten erhalten werden. Das Vorhandensein dieser deutet auf die Bildung einer einzelnen Spezies bei allen Säurekonzentrationen hin. Ferner konnte für das Komplexpaar **Ni-7b/Ni-10b** aufgrund von identischem isobestischem Punkt und Absorptionsmaximum die Bildung einer identischen Spezies nachgewiesen werden. Der Unterschied liegt hier lediglich in der deutlich geringeren Konzentration an Säure am isobestischen Punkt für Komplex **Ni-10b**. Dies ist jedoch in Einklang mit der Tatsache, dass der Thiolatligand durch Protonierung deutlich einfacher zu entfernen ist. Vergleichbares Verhalten in den UV-vis Experimenten zeigte auch das Komplexpaar **Ni-1b/Ni-24**. Bei den auftretenden Spezies handelt es sich um die zuvor erwähnten kationischen Solvenskomplexe  $[(^i\text{PrPECEP}^i\text{Pr})\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+$  **Ni-26**. NMR-Experimente zeigten zudem, dass sich der Solvenskomplex ausschließlich bei Zugabe von Säure bildet, da sich keine zugehörigen Resonanzen in den entsprechenden Spektren nach einfachem Lösen der Komplexe in Acetonitril detektieren ließen.

Auf Grundlage der elektrochemischen, UV-vis, NMR- und MS-Experimente und in Anlehnung an bereits in der Literatur beschriebene Mechanismen unter Verwendung von Nickelkomplexen wurde ein Mechanismus für die elektrokatalytische Protonenreduktion postuliert (Schema 19). Dieser beinhaltet die säure-initiierte Abspaltung des Chloridliganden vom Präkatalysator unter Bildung eines Solvenskomplexes als Intermediat. Obwohl die zuvor beschriebenen spektroskopischen Daten für die Komplexpaare **Ni-7b/Ni-10b** und **Ni-1b/Ni-24** jeweils übereinstimmen, deuten die verschiedenen gemessenen katalytischen Potentiale für Komplexe mit identischen Pincerliganden darauf hin, dass die Chlorid- und Thiolatkomplexe nicht nach demselben Mechanismus operieren. Der in Schema 19 gezeigte Mechanismus ist also nur für die Chloridkomplexe in Betracht zu ziehen. Dass derartige Unterschiede bei identischen Pincerliganden auftreten können, zeigten bereits Fan *et al.* an Ni(II)-Chlorid-, -Nitrat- und -Thiolatkomplexen.<sup>[82]</sup> Der Grund für die unterschiedlichen Potentiale und damit auch für die unterschiedlichen Mechanismen könnte in den unterschiedlichen Prozessen zur Abspaltung der Chlorid- bzw. Thiolatliganden begründet sein.



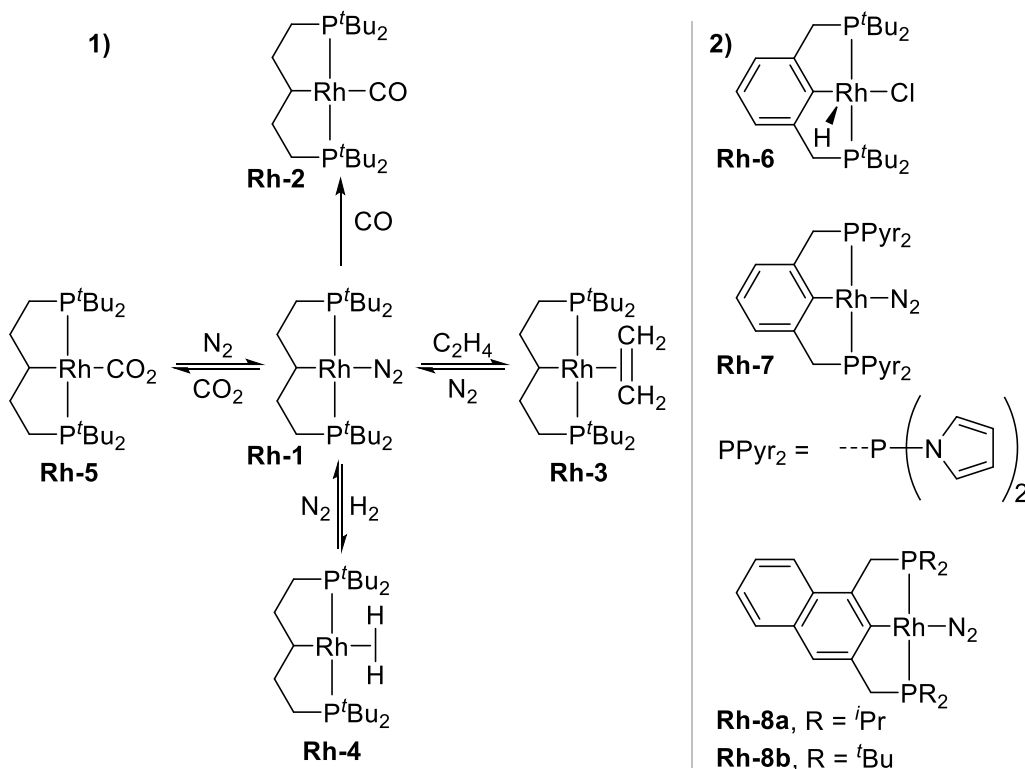
Schema 19: Vorgeschlagener Mechanismus für die elektrokatalytische Protonenreduktion mit Ni(II)-Chloridkomplexen in Anwesenheit von TFA.

Es konnte anhand elektrokatalytischer Untersuchungen zudem gezeigt werden, dass die Ni(II)-Thiolatkomplexe **Ni-10b**, **Ni-24** und **Ni-25** gegenüber den Ni(II)-Chloridkomplexen **Ni-7b**, **Ni-1b** und **Ni-17** effizienter in der elektrokatalytischen Protonenreduktion waren. Im direkten Vergleich der Chloridkomplexe zeigte der PSCSP-Komplex **Ni-17** in Form der niedrigsten Überspannung die besten Ergebnisse. Die gemessenen katalytischen Reduktionspotentiale für verschiedene Komplexe mit identischen Pincerliganden zeigen zudem anschaulich, wie sehr sowohl die Wahl eines geeigneten Pincerliganden als auch des dazu *trans*-ständigen X-Liganden für diese Reaktionen eine Rolle spielt.

### 3 Rhodiumbasierte Pincerkomplexe

#### 3.1 Rhodiumkomplexe in der homogenen Katalyse

Rhodium gehört als Element der Gruppe 8 der 5. Periode zu den sogenannten Platinmetallen und besitzt damit die für derartige Edelmetalle typischen Eigenschaften wie eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit oder hohe katalytische Aktivität. Es ist deshalb nicht überraschend, dass Rhodium in zahlreichen katalytischen Prozessen eingesetzt wird. Als heterogener Katalysator ist das Edelmetall z.B. Bestandteil des Fahrzeugkatalysators, welcher in sämtlichen modernen Kraftfahrzeugen zum Einsatz kommt, um die Emission von Stickoxiden zu reduzieren. In industriellen Prozessen wie dem Ostwald-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure<sup>[83]</sup> oder dem Andrusow-Verfahren zur Herstellung von Blausäure<sup>[84]</sup> werden heterogene rhodiumbasierte Katalysatoren eingesetzt. Doch auch in der homogenen Katalyse kommen zahlreiche Rhodiumverbindungen zum Einsatz. Ein bekannter Vertreter ist der sogenannte Wilkinson-Katalysator. Dabei handelt es sich um einen quadratisch-planaren Rh(I)-Komplex, an den ein Chlorid- und drei Triphenylphosphanliganden koordinieren.<sup>[85]</sup> Der Wilkinson-Katalysator wird in der Hydrierung, Hydroformylierung,<sup>[86]</sup> Hydrosilylierung und zur Isomerisierung von Allylgruppen eingesetzt.<sup>[87]</sup> Ein weiterer Prozess, in dem ein Rh(I)-Komplex eingesetzt wird, ist der Monsanto-Prozess zur industriellen Darstellung von Essigsäure durch Carbonylierung von Methanol.<sup>[88]</sup>



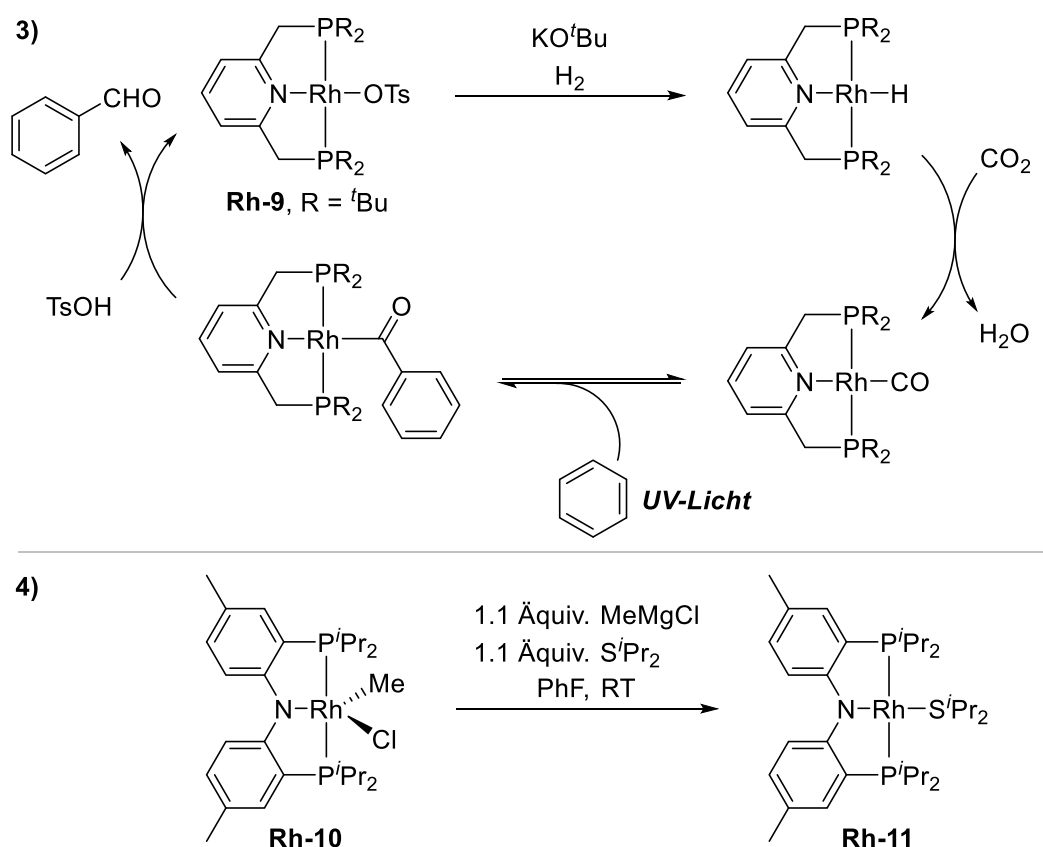
Schema 20: Auswahl von PCP-basierten Rhodium-Pincerkomplexen nach Kaska *et al.* und Milstein *et al.*<sup>[89]</sup>

Im folgenden Abschnitt soll nun eine Auswahl von rhodiumbasierten Pincerkomplexen vorgestellt werden. Auf Basis des PCP-Pincerliganden präsentierten Milstein *et al.*

beispielsweise einen quadratisch planaren Rh(I)-Distickstoffkomplex **Rh-1** mit aliphatischem Rückgrat, der in der Lage ist, kleine Moleküle wie CO oder H<sub>2</sub> zu aktivieren (Schema 20, Eintrag 1).<sup>[89a, 89b]</sup>

Derartige Komplexe sind allerdings auch für Pincerliganden basierend auf dem Arylrückgrat bekannt (Eintrag 2), wie Kaska *et al.* bereits 1983 publizierten.<sup>[89c]</sup> Daneben existieren noch Beispiele für Komplexe mit eher ungewöhnlichen Substituenten an den Phosphoratomen, wie Milstein *et al.* mit Pyrroleinheiten zeigten und einen Rh(I)-Distickstoffkomplex **Rh-7** präsentierten, der sich durch seine vergleichsweise stark elektronenziehenden Substituenten auszeichnete.<sup>[89d, 89e]</sup> Auch ungewöhnliche Ligandenbausteine wie im Eintrag 2 gezeigten Pincerliganden basierend auf einer Naphthyleinheit sind bekannt.<sup>[89f-89h]</sup>

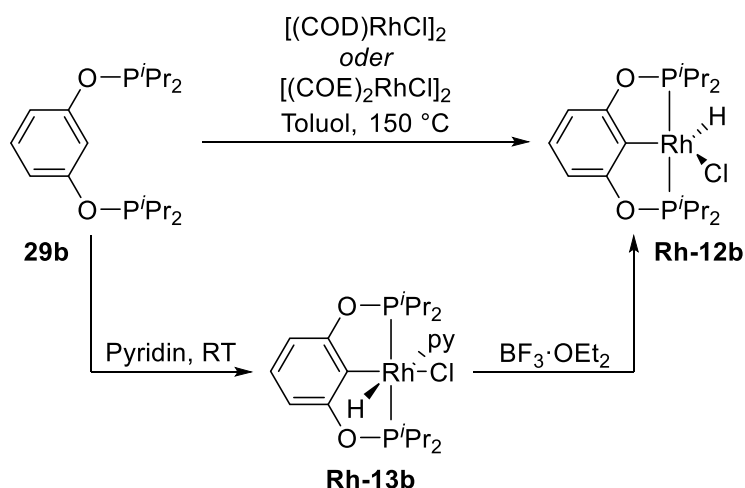
Komplexe auf Basis des PNP-Pincerliganden sind ebenfalls zahlreich publiziert. So präsentierte erneut die Gruppe um Milstein unter Verwendung eines PNP-Rh(I)-Tosylatkomplexes **Rh-9** die Photocarbonylierung von Benzol mit CO<sub>2</sub> (Schema 21, Eintrag 3).<sup>[90]</sup> Für Rhodiumkomplexe basierend auf PNP-Pincerliganden mit Pyridinrückgrat sind zudem auch Beispiele bekannt, in denen durch Metall-Ligand-Kooperation C-H- oder H-H-Bindungen aktiviert werden können.<sup>[91]</sup> Daneben berichteten Ozerov *et al.* über Rhodiumkomplexe basierend auf dem Bis(phosphino)diarylamin-Liganden.<sup>[92]</sup> Ausgehend vom Chloridkomplex **Rh-10** konnte die Gruppe zahlreiche Rhodium(I)-Verbindungen wie Thioether- **Rh-11** (Eintrag 4), Distickstoff- oder Olefinkomplexe synthetisieren.<sup>[93]</sup> Die von Ozerov *et al.* präsentierten Komplexe zeigten sich darüber hinaus in oxidativen Additionsreaktionen als äußerst reaktiv.<sup>[94]</sup>



Schema 21: Auswahl von PNP-basierten Rhodium-Pincerkomplexen: Photocarbonylierung von Benzol mit CO<sub>2</sub> nach Milstein *et al.* (oben) und Darstellung von Rh(I)-Thioetherkomplexen **Rh-11** nach Ozerov *et al.* (unten).<sup>[90, 93]</sup>

Neben der Verwendung von bekannteren Vertretern an Pincerliganden existieren für Rhodium außerdem kationische Pincerkomplexe, die durch schwach koordinierende Anionen wie  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  oder  $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$  stabilisiert werden.<sup>[95]</sup> Zusätzlich sind Rhodiumverbindungen auf Basis von eher ungewöhnlichen Pincerligandmotiven wie beispielsweise PBP,<sup>[96]</sup> PNSb,<sup>[97]</sup> S(O)NN,<sup>[98]</sup> SCS,<sup>[99]</sup> SiNN<sup>[100]</sup> oder SNS<sup>[101]</sup> bekannt.

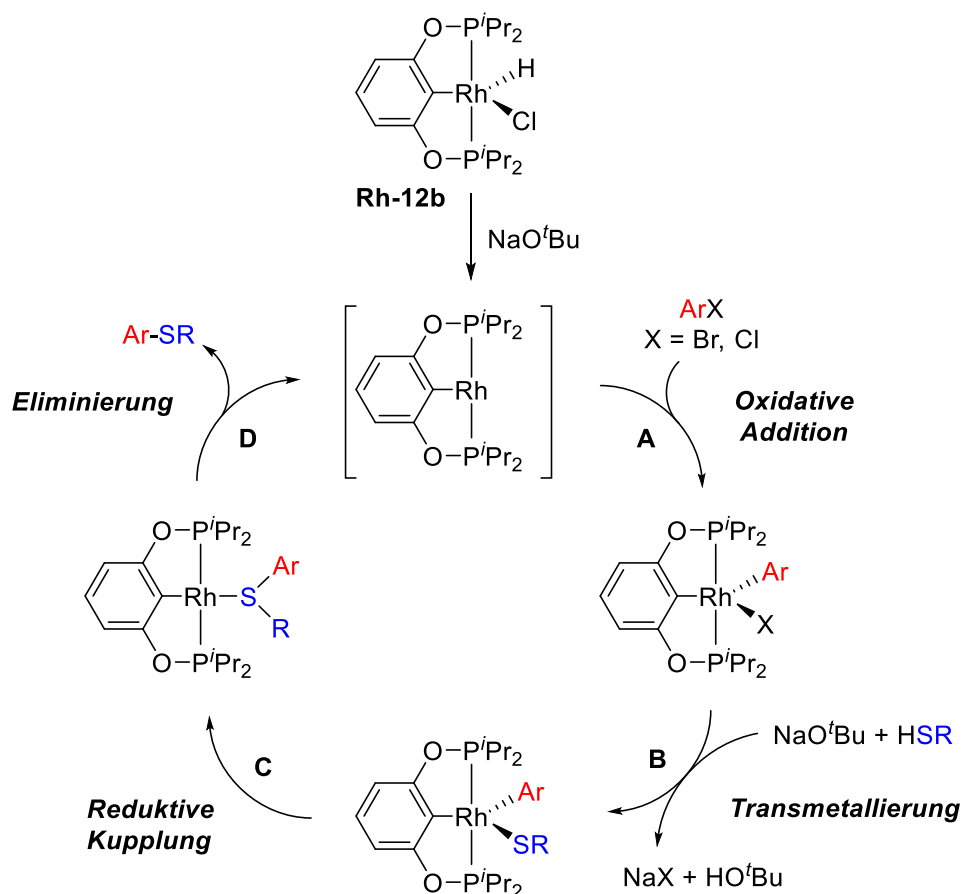
Rhodiumkomplexe basierend auf dem POCOP-Pincerliganden wurden erstmals von Milstein *et al.* publiziert.<sup>[102]</sup> Zusätzlich veröffentlichten vor allem die Gruppen um Brookhart und Ozerov Studien über diese Art Übergangsmetallkomplexe.<sup>[103]</sup> Ausgehend vom POCOP-Pincerliganden **29b** zeigten Milstein und Mitarbeiter zuerst eine direkte Syntheseroute, in der lediglich Ligand und Rhodiumpräkursor bei hoher Temperatur zur Reaktion gebracht werden (Schema 22).<sup>[104]</sup> Der erhaltene Rh(III)-Hydrid-Chloridkomplex **Rh-12b** ist dabei allerdings deutlich verunreinigt. Ozerov *et al.* publizierten daraufhin eine angepasste Synthesevorschrift, in der zuvor in quantitativem Maßstab ein Pyridin-stabilisierter Rh(III)-Hydrid-Chlorid-Komplex **Rh-13b** dargestellt wird. Durch Abstraktion des schwach koordinierenden Pyridins mittels  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  bildet sich daraufhin der fünffach-koordinierte Chloridkomplex **Rh-12b** in guter Reinheit. Dieser zeigte sich beispielsweise als aktiver Katalysator in der Kumada-Tamao-Corriu-Kreuzkupplung von Aryl- und Alkyl-Grignard-Reagenzien und Aryliodiden.<sup>[105]</sup>



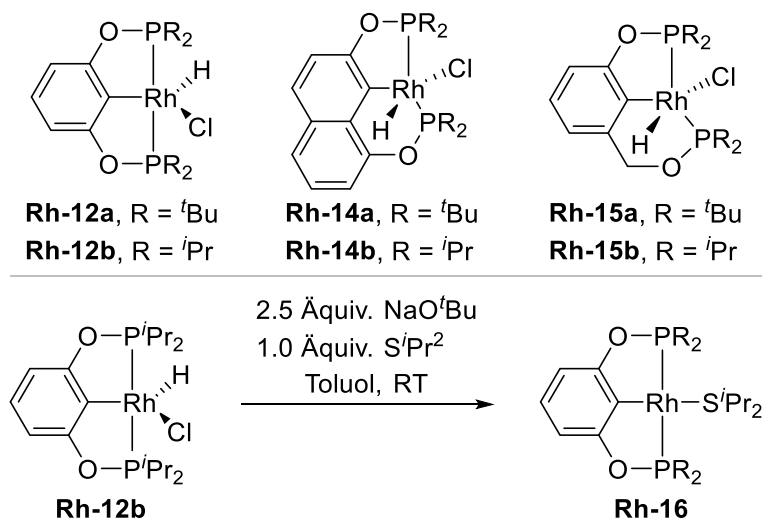
Schema 22: Darstellung von Rh(III)-Hydrid-Chloridkomplexen basierend auf dem POCOP-Pincerliganden **29b** nach Milstein *et al.* und Ozerov *et al.*<sup>[104-105]</sup>

Darüber hinaus berichtete die Gruppe um Ozerov über katalytische Aktivität des fünffach-koordinierten POCOP-Komplexes **Rh-12b** in der Kupplung von Arylhalogeniden mit Alkylthiolen (Schema 23). Dabei zeigten sich POCOP-Komplexe deutlich effektiver als entsprechende PNP-Komplexe für die reduktive Eliminierung der Aryl-Schwefel-Spezies.<sup>[106]</sup> Weitere mit dem POCOP-Ligandenmotiv eng verwandte Rh(III)-Pincerkomplexe **Rh-12**, **Rh-14** und **Rh-15** wurden ebenfalls von Ozerov *et al.* publiziert (Schema 24). Durch Umsetzung der Hydrid-Chloridkomplexe mit Diisopropylsulfid konnten Rh(I)-Thioetherkomplexe **Rh-16** dargestellt werden, welche aktive Katalysatoren in der Dimerisierung von Alkinen zu Eninen sind. Die <sup>i</sup>Pr-substituierten Komplexe sorgten dabei für schnellere Umsetzungen als die <sup>t</sup>Bu-substituierten Komplexe.<sup>[107]</sup>





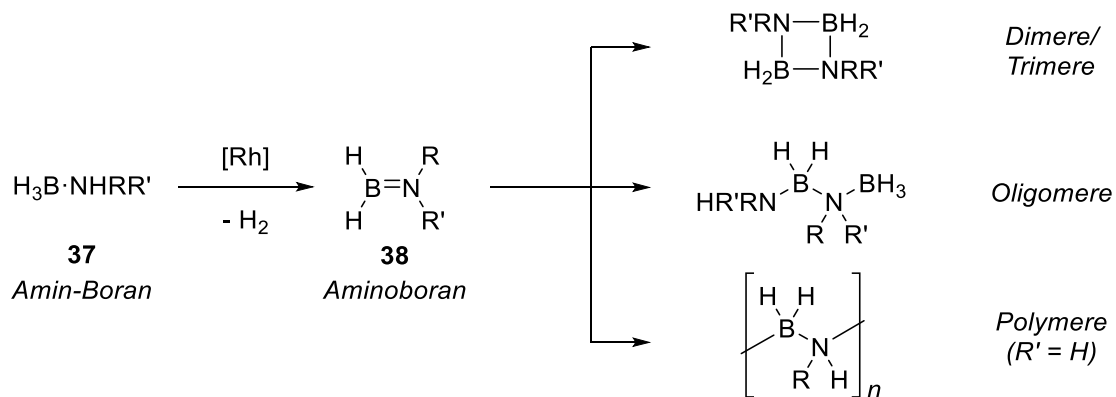
Schema 23: Kupplung von Arylhalogeniden und Alkylthiolen katalysiert durch einen POCOP-Rh(III)-Pincerkomplex **Rh-12b** nach Ozerov *et al.*<sup>[106]</sup>



Schema 24: Auswahl von weiteren rhodiumbasierten POCOP-verwandten Pincerkomplexen nach Ozerov *et al.* (oben). Umsetzung zum Rh(I)-Thioetherkomplex **Rh-16** am Beispiel von Komplex **Rh-12b** (unten).<sup>[107]</sup>

Des Weiteren wurde ein dem POCOP-Ligandenmotiv sehr ähnlicher Rh(I)-Komplex basierend auf einem PONOP-Pincerliganden mit Pyridinrückgrat von Weller *et al.* beschrieben. Der vorgestellte kationische PONOP-Pincerkomplex **Rh-17** zeigte sich als äußerst aktiver Katalysator in der Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten.<sup>[108]</sup> Dabei handelt es

sich dabei um eine Reaktion, in der zwei Reaktionstypen unmittelbar nacheinander ablaufen: Zuerst wird das eingesetzte Substrat **37** dehydriert, bevor das sich intermediär bildende Aminoboran **38** in einer sich anschließenden Polymerisation zu einem oligomeren oder polymeren Material umgesetzt wird (Schema 25). Vor allem kationische Rhodiumkomplexe sind bekannt dafür, diese Art von Reaktion zu katalysieren.



Schema 25: Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten.

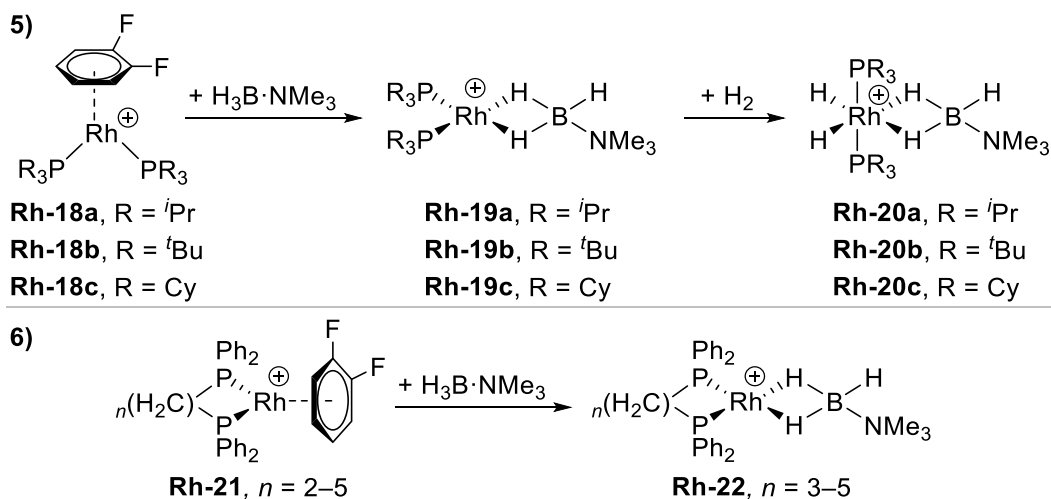
Die auf diese Weise zugänglichen Poly(aminoborane)  $[\text{H}_2\text{B-NRH}]_n$  sind isoelektronisch zu Polyolefinen und stellen damit als organisch-anorganisches Hybrid-Material eine äußerst interessante Stoffklasse dar. So werden sie z.B. als Vorstufe für B-N-Keramiken,<sup>[109]</sup> hexagonales Bornitrid<sup>[110]</sup> oder für die Anwendung in piezoelektrischen Materialien diskutiert.<sup>[111]</sup> Vor allem die Verwendung von Ammoniak-Boran (AB) als Ausgangsstoff für die Synthese von Aminoboranen rückte in den vergangenen Jahren aufgrund des hohen gravimetrischen Wasserstoffanteils von 19.6 Gew.% in den Fokus der Wissenschaft. Man erhoffte sich auf diesem Wege Zugang zu Wasserstoffspeicher-Materialien zu erhalten.<sup>[112]</sup> Die nach vollständiger Dehydrierung erhaltenen Produkte von sowohl AB wie auch anderen Amin-Boran-Addukten, wie beispielsweise Methylamin-Boran (MAB), sind aus thermodynamischer Sicht allerdings derart stark favorisiert, dass es äußerst schwer ist, die erhaltenen Dehydrierungsprodukte durch Hydrierung zu regenerieren.<sup>[113]</sup> Derartige B-N-Verbindungen sind daher als Wasserstoffspeicher eher uninteressant.

Poly(aminoborane) sind aufgrund ihrer potentiellen Materialeigenschaften jedoch weiterhin interessante Verbindungen und deshalb Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[114]</sup> Die Herausforderung beim Katalysatordesign für die Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten liegt dabei in der Tatsache begründet, dass – im Gegensatz zur Olefinpolymerisation – der Katalysator bifunktional agieren muss, also sowohl Dehydrierung als auch Polymerisation katalysieren muss. Dabei stellt meist die selektive B-N-Kupplung zu polymeren Verbindungen eine Hürde dar. Um die Eigenschaften sowie die Entstehung dieser Verbindungen untersuchen zu können, müssen gewisse physikalische Gegebenheiten vorliegen. Die wichtigste Eigenschaft der polymeren B-N-Verbindung ist dabei die vorhandene Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Dadurch ist gewährleistet, dass gängige analytische Methoden für Untersuchungen herangezogen werden können.

Über eine Metall-katalysierte Synthese eines löslichen Poly(N-aminoboran) berichteten 2008 erstmals Manners *et al.*, indem sie einen Ir(III)-Dihydrid-Pincerkomplex als Katalysator in der

Dehydropolymerisation von MAB einsetzen. Das von Manners *et al.* isolierte Produkt wurde dabei als lineares Polymer beschreiben und zeigte in entsprechenden  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren die typischen breiten Signale.<sup>[115]</sup>

Im Falle von Rhodium zeigten  $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$  oder Rh(III)-Verbindungen wie  $\text{RhCl}_3$  zwar Aktivität in der Bildung von cyclischen Aminoboranen oder Borazin, Poly(aminoborane) ließen sich mit diesen allerdings nicht darstellen.<sup>[116]</sup> Auf den Arbeiten von Manners und Mitarbeitern aufbauend, berichteten Weller *et al.* über weitere Rhodium-Verbindungen, welche in der katalytischen Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten Aktivität zeigten. Es handelte sich dabei um kationische Rhodium(I)-Bis(phosphan)-Komplexe, die durch schwach koordinierende Anionen stabilisiert werden.<sup>[117]</sup> Der Gruppe um Weller gelang es,  $\sigma$ -B-H-Komplexe mit an das Rhodiumzentrum koordinierenden Amin-Boran-Liganden experimentell nachzuweisen. Dies geschah durch Umsetzung von kationischen Rh(I)-Komplexen **Rh-18** mit Trimethylamin-Boran (TMAB), da durch die fehlenden Wasserstoffatome am tertiären Amin keine Polymerisation möglich ist, die Reaktion so auf dieser Stufe stehen bleibt und damit wichtige Informationen über potentiell auftretende Intermediate während der Dehydropolymerisation anderer Amin-Boran-Addukte liefert (Schema 26, Eintrag 5).<sup>[118]</sup>

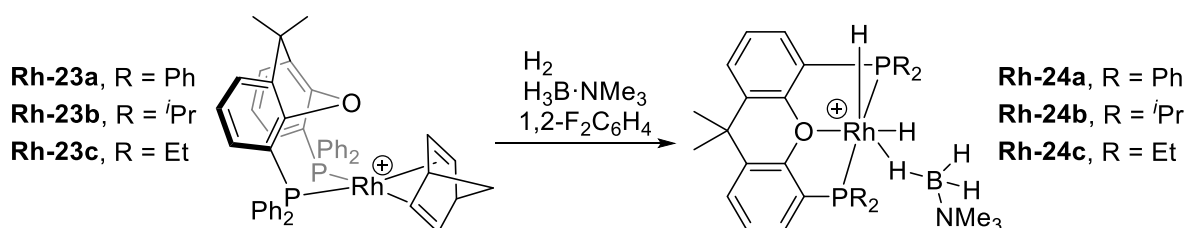


Schema 26: Kationische Rh(I)- und Rh(III)-Komplexe mit Amin-Boran-Liganden nach Weller und Hall *et al.*  $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ -Anionen sind nicht mit abgebildet.<sup>[118-119]</sup>

Die vorgestellten Komplexe wurden vor allem in der Dehydrokupplung von Dimethylamin-Boran (DMAB) zum cyclischen Diborazan  $[\text{H}_2\text{B-NMe}_2]_2$  eingesetzt.<sup>[120]</sup> Später stellten Manners, Weller und Mitarbeiter in einer weiteren Arbeit kationische Rh(I)-Komplexe **Rh-21** auf Basis von bidentaten Phosphanliganden vor (Schema 26, Eintrag 6), welche sowohl MAB als auch DMAB katalytisch umsetzen. Dabei konnten die Autoren zeigen, dass der Bisswinkel P-Rh-P einen direkten Einfluss auf die Reaktion hat: So sorgt ein großer Winkel zwar für eine stabilere Rh-B Wechselwirkung, bringt aber eine langsamere katalytische Umsetzung mit sich.<sup>[119]</sup>

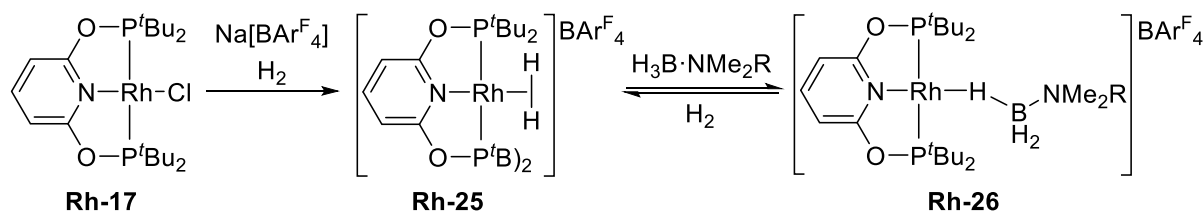
Das Konzept der Nutzung bidentater Phosphanliganden wurde von Weller *et al.* später um den Xantphos-Liganden erweitert. Durch Hydrierung von  $[\text{Rh}(\text{Xantphos})(\text{NBD})][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  **Rh-23** in Anwesenheit von  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$  bilden sich kationische Rh(III)-Komplexe **Rh-24**, bei denen Xantphos nicht länger als bidentater, sondern tridentater Ligand auftritt, indem zusätzlich das

zentrale Sauerstoffatom an das Metallzentrum koordiniert (Schema 27). Die Koordination durch den Xantphos-Liganden ähnelt damit stark der von Pincerliganden. Die auf diese Weise synthetisierten Komplexe sind alle aktive Katalysatoren in der Dehydropolymerisation von MAB, wobei der Ph-substituierte Komplex wenig praktikabel ist, da er lediglich unter einer Wasserstoffatmosphäre stabil ist.<sup>[121]</sup>



Schema 27: Kationische Rh(III)-Komplexe **Rh-23** basierend auf <sup>R</sup>Xantphos-Fragmenten für die Dehydropolymerisation von MAB nach Weller *et al.* [BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]-Anionen sind nicht mit abgebildet.<sup>[121]</sup>

Auf den Befunden der Arbeiten mit dem Xantphos-Liganden aufbauend, publizierte die Gruppe um Weller eine weitere Studie, in der sie die katalytischen Eigenschaften des Eingangs bereits erwähnten kationischen PONOP-Rh(I)-Pincerkomplexes **Rh-17** untersuchten. Durch Abstraktion eines Chloridliganden unter einer Wasserstoffatmosphäre konnten Weller *et al.* einen Diwasserstoff- $\sigma$ -Komplex **Rh-25** darstellen. Dieser bildet unter Reaktion mit TMAB oder DMAB entsprechende  $\sigma$ -Komplexe **Rh-26** mit Amin-Boran-Liganden (Schema 28).<sup>[108]</sup>



Schema 28: Darstellung eines kationischen PONOP-Rh(I)-Diwasserstoffkomplexes **Rh-25** für die Dehydrokupplung von DMAB nach Weller *et al.*<sup>[108]</sup>

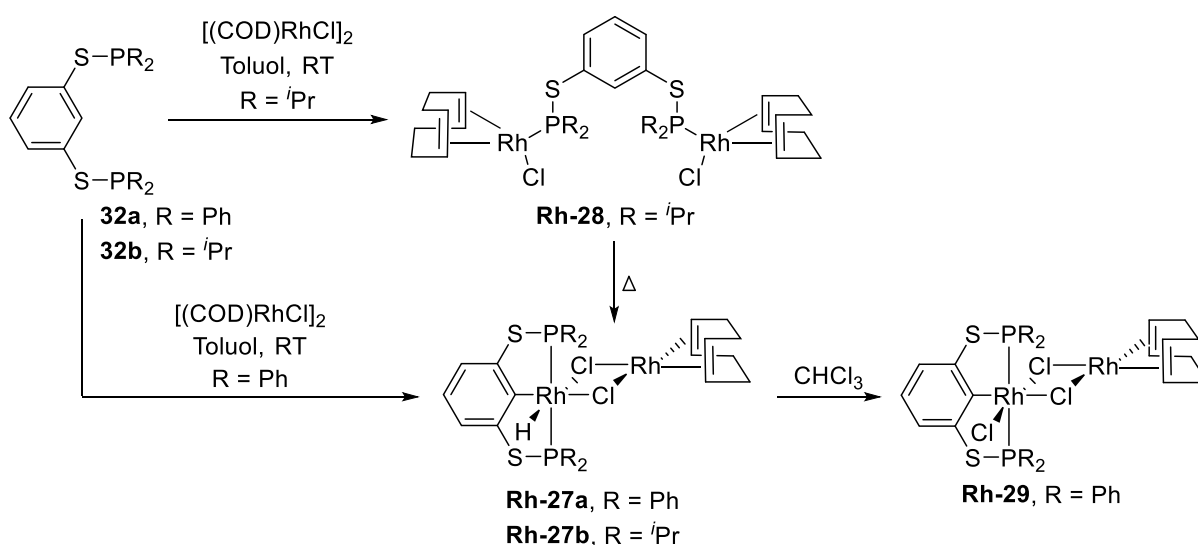
Der Diwasserstoffkomplex **Rh-25** zeigte sich darüber hinaus als aktiver Katalysator für die Dehydrokupplung von DMAB. Die Autoren konnten mittels NMR-Spektroskopie die Bildung von Aminoboran gefolgt von Dimerisierung zum Produkt [H<sub>2</sub>B-NMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> beobachten. Der  $\sigma$ -Amin-Boran-Komplex **Rh-26** tritt dabei als Intermediat auf. Zusätzlich zeigte sich in den Versuchen eine Induktionsperiode, welche jedoch durch Zugabe eines Äquivalentes des Amins NMe<sub>2</sub>H entfernt werden kann. Die Produktbildung wird von der Aminzugabe nicht beeinflusst.

Es lässt sich festhalten, dass metallorganische Rhodiumverbindungen äußerst aktive Komplexe darstellen und deshalb zahlreiche Beispiele bekannt sind, in denen diese als Katalysatoren eingesetzt werden können. Rhodiumverbindungen basierend auf Pincerliganden sind diesbezüglich keine Ausnahme wie anhand der Arbeiten von Milstein, Weller und Ozerov *et al.* gezeigt wurde. Auf diesen Arbeiten aufbauend sollen im Folgenden PSCSP-Komplexe auf Basis von Rhodium vorgestellt werden.

### 3.2 Synthese von PSCSP-Rh(III)-Pincerkomplexen unter basenfreier C-H-Aktivierung bei Raumtemperatur

Der folgende Abschnitt bezieht sich auf eine eigene Publikation, weitere Details können Anlage 2 entnommen werden.<sup>[122]</sup>

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, wurden POCOP-Rh(III)-Pincerkomplexe zuvor von Milstein *et al.* und Ozerov *et al.* beschrieben. Mit Ausnahme der vorherigen Synthese des Pyridinkomplexes (s. Schema 22) werden die Reaktionen bei hohen Temperaturen durchgeführt. Erste Versuche mit PSCSP-Pincerliganden **32** und  $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$  unter diesen Bedingungen – 2:1 Verhältnis von Ligand zu Rhodiumpräkursor und refluxierendes Toluol oder Xylol – lieferten keine definierten Komplexe. Durch Änderung zu einem 1:1 Verhältnis Ligand zu Rhodiumpräkursor und Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur konnte in den entsprechenden NMR-Spektren die Bildung definierter Spezies beobachtet werden. Das folgende Schema 29 fasst die Ergebnisse zusammen.



Schema 29: Darstellung von gemischt valenten rhodiumbasierten PSCSP-Pincerkomplexen.

So bildet der Ph-substituierte PSCSP-Pincerligand **32a** einen dinuklearen Rh(III)/Rh(I)-Komplex **Rh-27a**, in dem das Rh(III)-Zentrum durch den PSCSP-Liganden und das Rh(I)-Zentrum durch ein COD-Fragment koordiniert werden. Beide Rhodiumzentren werden dabei über Chloridliganden miteinander verbrückt. Komplex **Rh-27a** ist ferner in chlorierten Lösungsmitteln nicht stabil, da der Hydridligand abstrahiert wird und durch einen Chloridliganden ersetzt wird (Komplex **Rh-29**). Derartige gemischt valente Komplexe sind vergleichsweise rar.

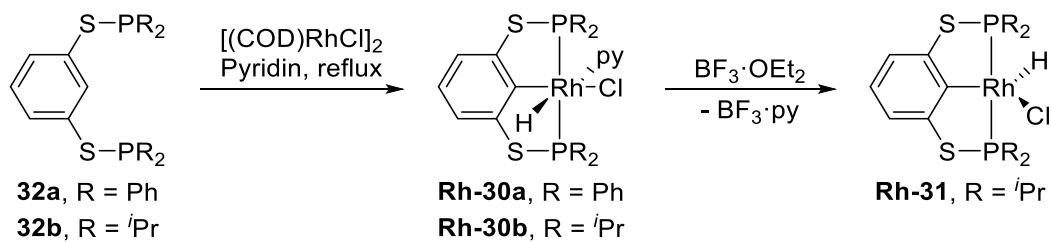
In einer identischen Reaktion mit dem *i*Pr-substituierten PSCSP-Pincerliganden **32b** bildet sich hingegen ein Komplex, in dem zwei Rh(I)-Zentren durch einen Pincerliganden verbrückt werden (**Rh-28**). Die verbleibenden Koordinationsstellen werden von je einem Chloridliganden und einem COD-Fragment abgesättigt. Durch Erhitzen von Komplex **Rh-28** bildet sich ein zu **Rh-27a** analoger Komplex **Rh-27b**.

Bemerkenswert ist vor allem, dass die zur Bildung von Komplex **Rh-27a** nötige C-H-Aktivierung des *ipso*-Kohlenstoffes des Pincerliganden bei Raumtemperatur und ohne die Anwesenheit einer Base oder durch Bestrahlung stattfindet, da typischerweise Temperaturen von bis zu 150 °C nötig sind, um entsprechende cyclometallierte Komplexe mit POCOP-Liganden zu erhalten. Dieser Unterschied in der Reaktivität der Liganden ist demnach der Substitution der Sauerstoffatome durch Schwefel zuzuschreiben.

### 3.3 PSCSP-Rh(III)-Pincerkomplexe in der katalytischen Dehydropolymerisation von Methylamin-Boran

Der folgende Abschnitt bezieht sich auf eine eigene, bisher unveröffentlichte Arbeit, weitere Details können Anlage 5 entnommen werden.

Auf den Arbeiten aus Kapitel 3.2 aufbauend, wurden zunächst in Anlehnung an die Vorschrift von Ozerov *et al.* mononukleare PSCSP-Rh(III)-Pincerkomplexe synthetisiert (Schema 30). Die drei Molekülstrukturen sind in Abbildung 5 dargestellt.



Schema 30: Synthese von mononuklearen PSCSP-Rh(III)-Pincerkomplexen.

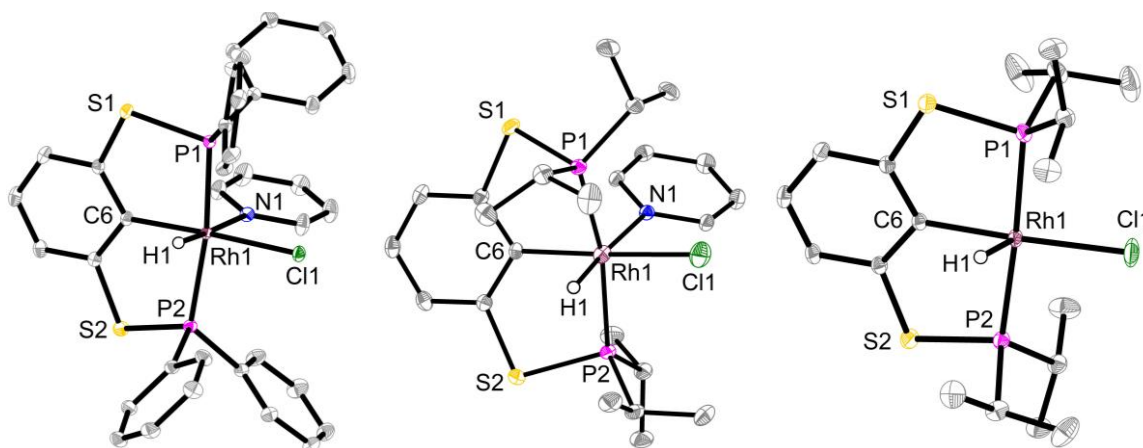


Abbildung 5: Molekülstrukturen von **Rh-30a** (links), **Rh-30b** (mitte) und **Rh-31** (rechts). Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 30% abgebildet. Wasserstoffatome, mit Ausnahme der Hydridliganden, sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Die erhaltenen Komplexe wurden daraufhin in der Dehydropolymerisation von MAB eingesetzt. Dort zeigten zwar alle Komplexe Aktivität, allerdings mit deutlichen Unterschieden. Beide Pyridinkomplexe **Rh-30a** und **Rh-30b** erreichten jeweils vollen Umsatz, während der fünffach koordinierte Komplex **Rh-31** lediglich ca. 25% Umsatz lieferte. Komplex **Rh-31a** war mit einer Reaktionszeit von wenigen Minuten zudem sehr aktiv, so dass für weitere

Untersuchungen der Reaktion Komplex **Rh-30b** als Referenz gewählt wurde, dessen Reaktionszeiten in der Dehydropolymerisation bei 75-90 Minuten lagen und damit Reaktionsverfolgungen und nachfolgende mechanistische Betrachtungen möglich waren. Komplex **Rh-30b** zeigte in der Dehydropolymerisation von MAB unter den optimierten Reaktionsbedingungen zudem eine Induktionsperiode von ca. zwei Minuten in Toluol. Durch Zugabe von zwei Äquivalenten NMeH<sub>2</sub> konnte die Induktionsperiode entfernt werden und die Reaktion startet sofort. Bei Zugabe von einem Äquivalent Boran (als BH<sub>3</sub>·THF) verlängert sich die Induktionsperiode hingegen um mehrere Minuten. Die Reaktion verläuft danach außerdem langsamer und erreicht zudem keinen vollen Umsatz. Ein Überschuss an Boran inhibiert die Reaktion indessen vollkommen. Ein weiteres Additiv sind Boronium-Salze, deren Rolle innerhalb des Kettenwachstums der Polymerisation erst kürzlich in der Literatur diskutiert wurde.<sup>[123]</sup> Die Reaktion in Gegenwart von dem Boronium-Salz [BH<sub>2</sub>(NMeH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl zeigte allerdings ein quasi identisches volumetrisches Profil im direkten Vergleich zu der Messung ohne Additiv. Die entsprechenden Gasentwicklungskurven sind in Abbildung 6 dargestellt. Der Effekt verschiedener Additive auf das Vorliegen einer Induktionsperiode wurde zuvor von Weller *et al.* beschrieben.<sup>[108, 124]</sup>

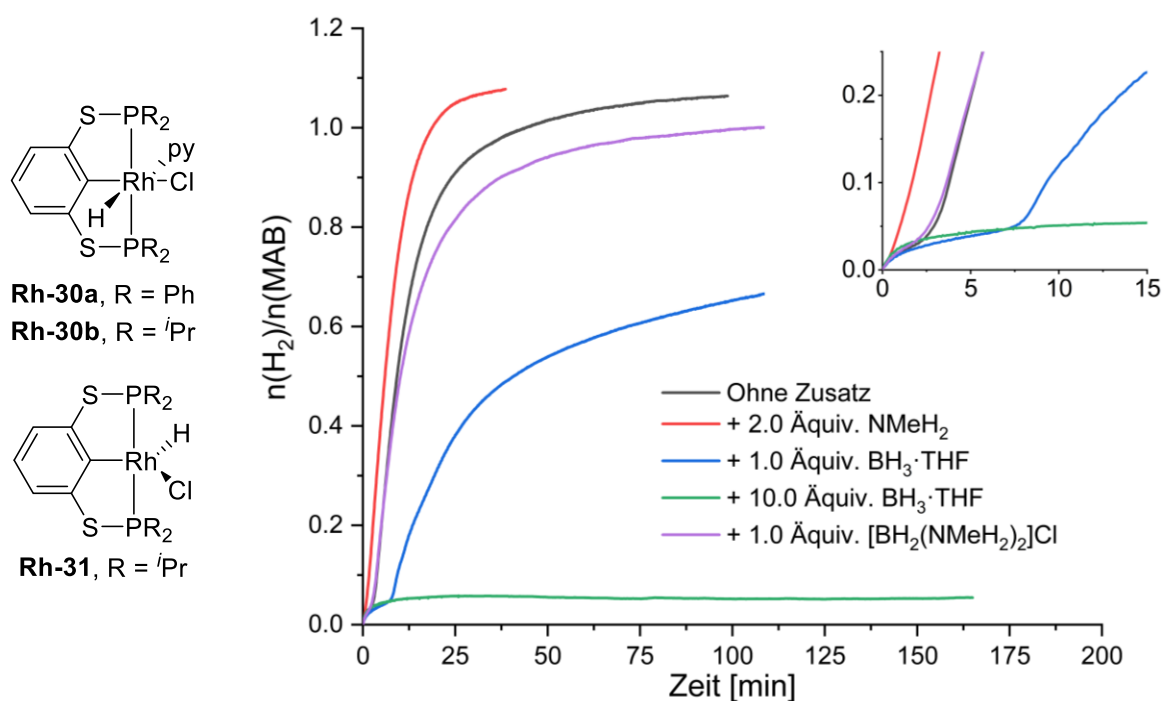
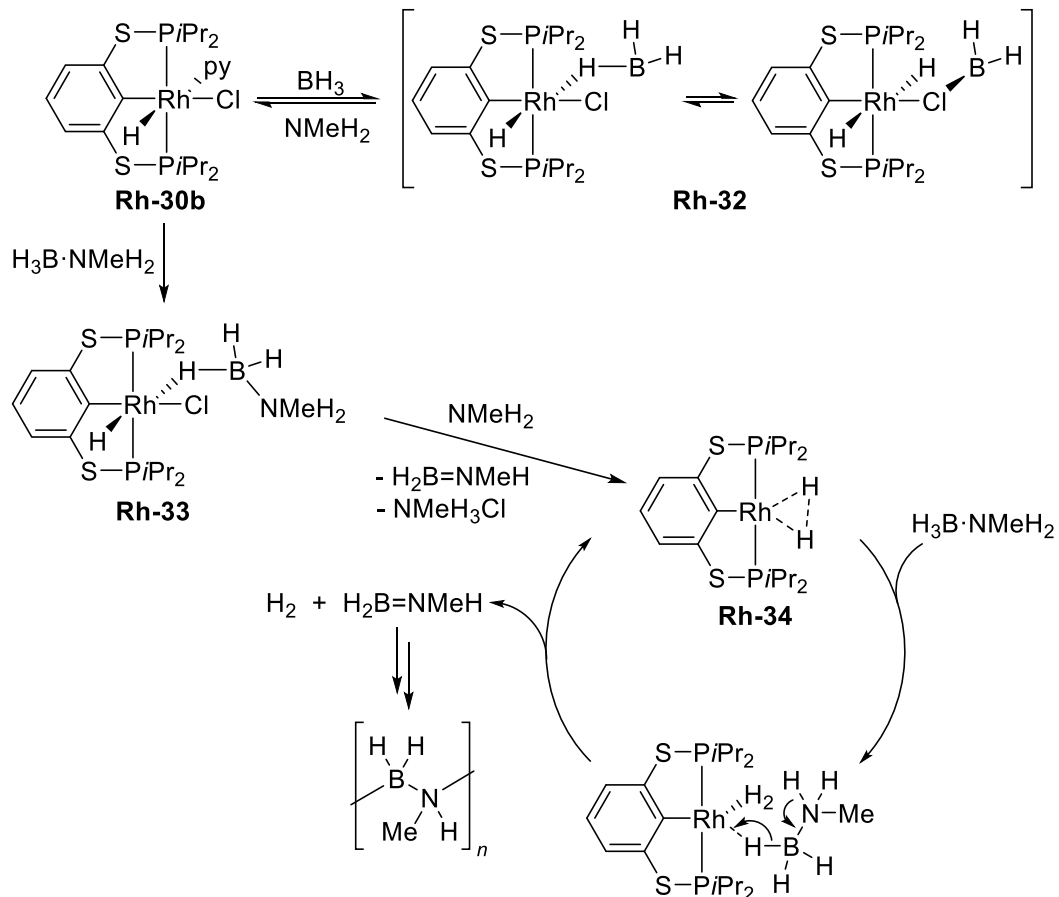


Abbildung 6: Gasentwicklungskurven von MAB-Dehydropolymerisationen bei Nutzung von 1 mol% **Rh-30b** in Toluol in Gegenwart ausgewählter Additive.

NMR-Experimente zeigten bei Zugabe von NMeH<sub>2</sub> zu Komplex **Rh-30b** indes keinerlei Veränderung innerhalb der Spektren. In Gegenwart von BH<sub>3</sub>·THF konnte für sowohl Komplex **Rh-30b** als auch **Rh-31** die Bildung derselben neuen Spezies beobachtet werden. Im Falle von Komplex **Rh-30b** konnte zudem das Pyridin-Boran-Addukt als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Es ist daher naheliegend, dass das Boran in beiden Fällen die freie Koordinationsstelle absättigt und die sich bildende Spezies nicht länger katalytisch aktiv ist, so dass die Zugabe von BH<sub>3</sub>·THF deaktivierend wird. Dieselbe Spezies wurde zudem nach erfolgter katalytischer

Reaktion mit MAB gefunden. Es könnte sich dabei um ein Boran-Addukt **Rh-32** handeln, in welchem eine BH<sub>2</sub>-Einheit aufgrund schnellen Austausches entweder über einen überbrückenden Hydrid- oder Chloridliganden an das Metallzentrum koordiniert. Die Zugabe von Amin zu **Rh-32** zeigte die Rückbildung einer Spezies, die sich wiederum am ehesten dem bekannten Komplex **Rh-30b** zuordnen lässt, so dass es scheint, als würde NMeH<sub>2</sub> das Katalysatorgift entfernen und damit den Katalysator reaktivieren. (Schema 31).



Schema 31: Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydrogenative Polymerisation von H<sub>3</sub>B·NMeH<sub>2</sub> in Gegenwart von **Rh-30b**.

Experimente zur Reaktionsverfolgung mittels Tieftemperatur-NMR und DFT-Rechnungen liefern indes deutliche Hinweise auf das Vorhandensein eines Rh(I)-Diwasserstoffkomplexes **Rh-34** als katalytisch aktive Spezies. Komplex **Rh-34** könnte sich nach erfolgter Koordination des Substrates an das Metallzentrum mittels Dehydrierung aus dem entstehenden  $\sigma$ -Amin-Boran-Komplex **Rh-33** bilden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde der in Schema 31 abgebildete Mechanismus vorgeschlagen.

## 4 Zusammenfassung

Pincerkomplexe basierend auf PSCSP-Liganden stellen eine interessante neue Klasse an Komplexverbindungen dar, deren Eigenschaften und Reaktivität sich – gerade im Unterschied zu den gut untersuchten isostrukturellen POCOP-Pincerkomplexen – zum Teil stark von



strukturell ähnlichen Übergangmetallkomplexen abheben. So erhält man durch die Einführung von Schwefel als Linkeratom zum Teil aktivere Katalysatoren, die ihren POCOP-Analoga überlegen sind. Dabei sind einige der schwefelhaltigen Pincerkomplexe allerdings weniger stabil als die schwefelfreien Verbindungen. Aufgrund dieser Tatsache weisen einige PSCSP-Komplexe mitunter andere Reaktivitäten als isostrukturelle POCOP-Pincerkomplexe auf.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bedeutsame Fortschritte innerhalb der Synthese und Erforschung solcher Systeme erzielt werden. Unter Bezugnahme auf Kapitel 1.2.2 sollen diese kurz zusammengefasst werden:

1) Es konnten erfolgreich erste POCSP- und PSCSP-Pincerliganden synthetisiert und für Komplexierungsreaktion an Nickel und Rhodium eingesetzt werden. Dabei zeigte sich für beide Metalle, dass für die C-H-Aktivierung des *ipso*-Kohlenstoffatoms des PSCSP-Liganden keine Base nötig ist. Im Falle von Rhodium konnten sogar Komplexe bei Raumtemperatur erhalten werden. Für analoge POCOP-Systeme sind deutlich harschere Bedingungen für die Komplexierung nötig.

2) Die in Kapitel 2.3 vorgestellte Studie zeigte deutliche Unterschiede innerhalb des Reaktionsverhaltens von isostrukturellen POCOP-, POCSP- und PSCSP-Ni(II)-Komplexen. Während der POCOP- und POCSP-Komplex zu entsprechend analogen Verbindungen in der Umsetzung zu Cyanomethylkomplexen reagieren, zeigte der PSCSP-Komplex unter identischen Bedingungen ein komplett anderes Reaktionsverhalten. Der PSCSP-Cyanomethylkomplex ließ sich zwar mittels NMR-Spektroskopie in Lösung nachweisen, zersetzte sich dann allerdings unter Abspaltung von  $P'Pr_2$ -Fragmenten in einen vierkernigen Nickelcluster. Auch die bei POCOP- und POCSP-Komplexen beobachtete Bildung von Amidocrotonitrilkomplexen konnte mit dem PSCSP-Komplex nicht nachgestellt werden, hier bildete sich ein Thiolat-verbrückter dinuklearer Komplex. Es lässt sich festhalten, dass PSCSP-Komplexe unter identischen Bedingungen komplett unterschiedliche Produkte liefern können als isostrukturelle Analoga auf Basis von POCOP- und POCSP-Pincerliganden. Gerade bei Anwesenheit von Basen scheinen solche Fälle für PSCSP-Komplexe keine Seltenheit zu sein.

3) PSCSP-Pincerkomplexe können geeignete Katalysatoren für eine Vielzahl verschiedener Reaktionen sein. So zeigte Kapitel 2.2 einen nickelbasierten PSCSP-Komplex als besten Katalysator in der Kumada-Kreuzkupplung, mit dem sogar Chlorbenzol bei Raumtemperatur umgesetzt werden konnte. Kapitel 2.4 behandelt den PSCSP-Komplex im Vergleich zu seinen POCOP- und POCSP-Analoga als den Katalysator mit der geringsten Überspannung in der elektrokatalytischen Protonenreduktion. In Kapitel 3.3 werden verschiedene rhodiumbasierte PSCSP-Komplexe als aktive Katalysatoren in der Dehydropolymerisation von MAB vorgestellt.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781; b) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792; c) S. Murugesan, K. Kirchner, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 416-439; d) E. Peris, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959-1968.
- [2] R. Jambor, L. Dostál, in *Organometallic Pincer Chemistry* (Eds.: G. van Koten, D. Milstein), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 175-202.
- [3] a) W. Gao, D. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4984-4991; b) K. Lv, D. Cui, *Organometallics* **2008**, *27*, 5438-5440; c) X. Gu, X. Zhu, Y. Wei, S. Wang, S. Zhou, G. Zhang, X. Mu, *Organometallics* **2014**, *33*, 2372-2379.
- [4] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
- [5] a) G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, A. L. Spek, J. C. Schoone, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 233-245; b) G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 250-252; c) V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745-1776.
- [6] a) J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2312-2314; b) A. S. Gruber, D. Zim, G. Ebeling, A. L. Monteiro, J. Dupont, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1287-1290.
- [7] a) R. Jambor, L. Dostál, A. Růžička, I. Císařová, J. Brus, M. Holčapek, J. Holeček, *Organometallics* **2002**, *21*, 3996-4004; b) L. Dostál, P. Novák, R. Jambor, A. Růžička, I. Císařová, R. Jirásko, J. Holeček, *Organometallics* **2007**, *26*, 2911-2917.
- [8] a) O. A. Wallner, K. J. Szabó, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9215-9221; b) B. J. Charette, J. S. Ritch, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6344-6350.
- [9] J. Cho, T. K. Hollis, E. J. Valente, J. M. Trate, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 373-377.
- [10] H. Nishiyama, J.-i. Ito, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 203-212.
- [11] a) D. Gong, W. Jia, T. Chen, K.-W. Huang, *Appl. Catal., A* **2013**, *464-465*, 35-42; b) N. S. Labrum, J. Seo, C.-H. Chen, M. Pink, D. M. Beagan, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *486*, 483-491.
- [12] D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201-213.
- [13] a) J. S. Fossey, C. J. Richards, *Organometallics* **2002**, *21*, 5259-5264; b) I. G. Jung, S. U. Son, K. H. Park, K.-C. Chung, J. W. Lee, Y. K. Chung, *Organometallics* **2003**, *22*, 4715-4720; c) A. Bugarin, B. T. Connell, *Organometallics* **2008**, *27*, 4357-4369.
- [14] M. E. O'Reilly, A. S. Veige, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6325-6369.
- [15] D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. o. Redón, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 958-963.
- [16] J. M. Serrano-Becerra, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1306-1310.
- [17] D. Benito-Garagorri, V. Bocokić, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2006**, *25*, 3817-3823.
- [18] Z. Wang, M. R. Eberhard, C. M. Jensen, S. Matsukawa, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 189-195.
- [19] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741-2770.
- [20] R. Gerber, O. Blacque, C. M. Frech, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 393-400.
- [21] a) J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8832-8846; b) S. R. M. M. de Aguiar, B. Stöger, E. Pittenauer, M. Puchberger, G. Allmaier, L. F. Veiros, K. Kirchner, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *760*, 74-83.
- [22] M. Mazzeo, M. Strianese, O. Kühn, J. C. Peters, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9026-9033.
- [23] Z. Xiong, X. Li, S. Zhang, Y. Shi, H. Sun, *Organometallics* **2016**, *35*, 357-363.
- [24] E. H. Kwan, Y. J. Kawai, S. Kamakura, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15931-15941.
- [25] a) B. Pinter, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, P. Geerlings, F. De Proft, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17354-17365; b) D. Schuhknecht, F. Ritter, M. E. Tauchert, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11823-11826.
- [26] M. Asay, D. Morales-Morales, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17432-17447.
- [27] Q.-H. Deng, R. L. Melen, L. H. Gade, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3162-3173.

- [28] F. Miyazaki, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7379-7383.
- [29] a) A. Mukherjee, D. Milstein, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435-11469; b) H. Valdés, E. Rufino-Felipe, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *898*, 120864.
- [30] M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687-11688.
- [31] D. Olsson, P. Nilsson, M. El Masnaouy, O. F. Wendt, *Dalton Trans.* **2005**, 1924-1929.
- [32] J. L. Bolliger, O. Blacque, C. M. Frech, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6514-6517.
- [33] P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 743-745.
- [34] a) J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840-10841; b) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Dalton Trans.* **2007**, 107-113.
- [35] a) C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024-12087; b) H. A. Younus, W. Su, N. Ahmad, S. Chen, F. Verpoort, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 283-330.
- [36] a) J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779; b) A. Kumar, T. M. Bhatti, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357-12384; c) I. Göttker-Schnetmann, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9330-9338; d) I. Göttker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804-1811; e) I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766-1776.
- [37] K. Junge, B. Wendt, H. Jiao, M. Beller, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2810-2814.
- [38] a) K. Junge, V. Papa, M. Beller, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 122-143; b) G. Bauer, X. Hu, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 741-765.
- [39] R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2120-2124.
- [40] T. Zell, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4685-4689.
- [41] K. Junge, B. Wendt, A. Cingolani, A. Spannenberg, Z. Wei, H. Jiao, M. Beller, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 1046-1052.
- [42] A. Mukherjee, D. Srimani, S. Chakraborty, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8888-8891.
- [43] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* **2013**, *495*, 85-89.
- [44] E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H.-J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 14162-14166.
- [45] A. Kumar, P. Daw, N. A. Espinosa-Jalapa, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14580-14584.
- [46] M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1996**, 2083-2084.
- [47] W. Yao, Y. Zhang, X. Jia, Z. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1390-1394.
- [48] W. Yao, X. Jia, X. Leng, A. S. Goldman, M. Brookhart, Z. Huang, *Polyhedron* **2016**, *116*, 12-19.
- [49] X. Jia, Z. Huang, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 157-161.
- [50] Y. Zhang, H. Fang, W. Yao, X. Leng, Z. Huang, *Organometallics* **2016**, *35*, 181-188.
- [51] X. Zhang, S.-B. Wu, X. Leng, L. W. Chung, G. Liu, Z. Huang, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6475-6487.
- [52] J. M. Serrano-Becerra, H. Valdés, D. Canseco-González, V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3377-3380.
- [53] B. X. Valderrama-García, E. Rufino-Felipe, H. Valdés, S. Hernández-Ortega, B. A. Aguilar-Castillo, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *502*, 119283.
- [54] a) E. Poverenov, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 4673-4684; b) E. Poverenov, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **2005**, *24*, 1082-1090; c) E. Poverenov, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2005**, *24*, 5937-5944; d) J.-L. Niu, X.-Q. Hao, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5135-5150.
- [55] a) D. Vuzman, E. Poverenov, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, *27*, 2627-2634; b) G. R. Fulmer, W. Kaminsky, R. A. Kemp, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2011**, *30*, 1627-1636.
- [56] S. Chakraborty, P. Bhattacharya, H. Dai, H. Guan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1995-2003.
- [57] V. P. Ananikov, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1964-1971.

- [58] a) Z. Csok, O. Vechorkin, S. B. Harkins, R. Scopelliti, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8156-8157; b) O. Vechorkin, V. Proust, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9756-9766; c) O. Vechorkin, A. Godinat, R. Scopelliti, X. Hu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11777-11781; d) J. Breitenfeld, R. Scopelliti, X. Hu, *Organometallics* **2012**, *31*, 2128-2136; e) I. Buslov, J. Becouse, S. Mazza, M. Montandon-Clerc, X. Hu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14523-14526.
- [59] R. Shi, Z. Zhang, X. Hu, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1471-1483.
- [60] X. Hu, *CHIMIA* **2010**, *64*, 231-234.
- [61] O. Vechorkin, Z. Csok, R. Scopelliti, X. Hu, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 3889-3899.
- [62] T. Di Franco, M. Stojanovic, S. C. Keller, R. Scopelliti, X. Hu, *Helv. Chim. Acta* **2016**, *99*, 830-847.
- [63] P. M. Perez Garcia, T. Di Franco, A. Epenoy, R. Scopelliti, X. Hu, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 258-261.
- [64] N. A. Eberhardt, H. Guan, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8373-8426.
- [65] V. Pandarus, D. Zargarian, *Organometallics* **2007**, *26*, 4321-4334.
- [66] B. Vabre, F. Lindeperg, D. Zargarian, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3188-3194.
- [67] H. Li, W. Meng, A. Adhikary, S. Li, N. Ma, Q. Zhao, Q. Yang, N. A. Eberhardt, K. M. Leahy, J. A. Krause, J. Zhang, X. Chen, H. Guan, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *804*, 132-141.
- [68] J. Zhang, A. Adhikary, K. M. King, J. A. Krause, H. Guan, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7959-7968.
- [69] S. Chakraborty, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2009**, *28*, 582-586.
- [70] A. B. Salah, C. Offenstein, D. Zargarian, *Organometallics* **2011**, *30*, 5352-5364.
- [71] S. Lapointe, B. Vabre, D. Zargarian, *Organometallics* **2015**, *34*, 3520-3531.
- [72] X. Lefèvre, D. M. Spasyuk, D. Zargarian, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 864-870.
- [73] S. Chakraborty, Y. J. Patel, J. A. Krause, H. Guan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7523-7526.
- [74] a) S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872-8873; b) N. A. Eberhardt, N. P. N. Wellala, Y. Li, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2019**, *38*, 1468-1478.
- [75] a) F. Huang, C. Zhang, J. Jiang, Z.-X. Wang, H. Guan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3816-3825; b) S. Chakraborty, J. Zhang, Y. J. Patel, J. A. Krause, H. Guan, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 37-47.
- [76] P. Hasche, M. Joksich, G. Vlachopoulou, H. Agarwala, A. Spannenberg, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 676-680.
- [77] P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Organometallics* **2019**, *38*, 4508-4515.
- [78] a) A. G. Avent, A. D. Frankland, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1996**, 2433-2434; b) R. Duchateau, T. Tuinstra, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, P. T. van Duijnen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 3511-3522; c) V. Wing-Wah Yam, K. Man-Chung Wong, *Chem. Commun.* **1998**, 135-136; d) G. Zi, H.-W. Li, Z. Xie, *Organometallics* **2002**, *21*, 5415-5427; e) I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, O. V. Rassadin, G. K. Fukin, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 5749-5757; f) M.-M. Sit, H.-S. Chan, Z. Xie, *Dalton Trans.* **2008**, 1454-1464; g) K. D. Wells, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics* **2011**, *30*, 815-825; h) X. Zhang, C. Wang, M. Xue, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 86-94; i) C. Wang, X. Zhang, M. Xue, Y. Zhang, Q. Shen, *Organometallics* **2013**, *32*, 3618-3624.
- [79] M. Frick, J. Horn, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 16983-16986.
- [80] S. Kaur-Ghumaan, P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16322-16329.
- [81] a) O. R. Luca, J. D. Blakemore, S. J. Konezny, J. M. Praetorius, T. J. Schmeier, G. B. Hunsinger, V. S. Batista, G. W. Brudvig, N. Hazari, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8704-8709; b) O. R. Luca, S. J. Konezny, J. D. Blakemore, D. M. Colosi, S. Saha, G. W. Brudvig, V. S. Batista, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1149-1152; c) A. Mondragón, M. Flores-Alamo, P. R. Martínez-Alanis, G. Aullón, V. M. Ugalde-Saldívar, I. Castillo, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 619-627; d) S. Ramakrishnan, S. Chakraborty, W. W. Brennessel, C. E. D. Chidsey, W. D. Jones, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 117-127.
- [82] C. P. Yap, Y. Y. Chong, T. S. Chwee, W. Y. Fan, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 8483-8488.
- [83] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn, *Appl. Catal., B* **2003**, *44*, 117-151.
- [84] L. Andrussov, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 2005-2018.
- [85] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711-1732.

- [86] a) P. C. J. Kamer, A. van Rooy, G. C. Schoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2409-2424; b) W. Gil, A. M. Trzeciak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 473-483; c) S. H. Chikkali, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *262*, 1-15.
- [87] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133-3142.
- [88] a) D. Forster, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 17* (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, **1979**, pp. 255-267; b) C. M. Thomas, G. Süß-Fink, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 125-142.
- [89] a) A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 1839-1844; b) A. Vigalok, D. Milstein, *Organometallics* **2000**, *19*, 2061-2064; c) S. Nemeh, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, *2*, 1442-1447; d) E. Kossoy, M. A. Iron, B. Rybtchinski, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 2319-2326; e) E. Kossoy, B. Rybtchinski, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, G. Leitius, D. Milstein, *Organometallics* **2009**, *28*, 523-533; f) C. M. Frech, Y. Ben-David, L. Weiner, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7128-7129; g) C. M. Frech, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12434-12435; h) C. M. Frech, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 7501-7509.
- [90] A. Anaby, M. Feller, Y. Ben-David, G. Leitius, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9941-9950.
- [91] L. Schwartzburd, M. A. Iron, L. Konstantinovski, E. Ben-Ari, D. Milstein, *Organometallics* **2011**, *30*, 2721-2729.
- [92] S. Gatard, R. Çelenligil-Çetin, C. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2808-2809.
- [93] S. Gatard, C. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2007**, *26*, 6066-6075.
- [94] S. Gatard, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2008**, *27*, 6257-6263.
- [95] a) M. Montag, L. Schwartzburd, R. Cohen, G. Leitius, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1901-1904; b) C. Gaviglio, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, F. Doctorovich, D. Milstein, *Organometallics* **2009**, *28*, 1917-1926; c) M. R. Gyton, T. M. Hood, A. B. Chaplin, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 2877-2880.
- [96] W.-C. Shih, W. Gu, M. C. MacInnis, S. D. Timpa, N. Bhuvanesh, J. Zhou, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2086-2089.
- [97] A. J. Kosanovich, A. M. Jordan, N. Bhuvanesh, O. V. Ozerov, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11619-11624.
- [98] T. Schaub, U. Radius, Y. Diskin-Posner, G. Leitius, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, *27*, 1892-1901.
- [99] a) M. Montag, I. Efremenko, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Organometallics* **2012**, *31*, 505-512; b) M. Montag, I. Efremenko, G. Leitius, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Organometallics* **2013**, *32*, 7163-7180.
- [100] C.-I. Lee, N. A. Hirscher, J. Zhou, N. Bhuvanesh, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2015**, *34*, 3099-3102.
- [101] Y. Klerman, E. Ben-Ari, Y. Diskin-Posner, G. Leitius, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Dalton Trans.* **2008**, 3226-3234.
- [102] H. Salem, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2006**, *25*, 2292-2300.
- [103] a) M. Findlater, K. M. Schultz, W. H. Bernskoetter, A. Cartwright-Sykes, D. M. Heinekey, M. Brookhart, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4672-4678; b) S. D. Timpa, C. J. Pell, J. Zhou, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2014**, *33*, 5254-5262; c) S. D. Timpa, J. Zhou, N. Bhuvanesh, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2014**, *33*, 6210-6217.
- [104] H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitius, L. Weiner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, *27*, 2293-2299.
- [105] S. D. Timpa, C. M. Fafard, D. E. Herbert, O. V. Ozerov, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5426-5429.
- [106] S. D. Timpa, C. J. Pell, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14772-14779.
- [107] C. J. Pell, O. V. Ozerov, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3470-3480.

- [108] E. A. K. Spearing-Ewyn, N. A. Beattie, A. L. Colebatch, A. J. Martinez-Martinez, A. Docker, T. M. Boyd, G. Baillie, R. Reed, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14724-14736.
- [109] S. Bernard, P. Miele, *Materials* **2014**, *7*, 7436-7459.
- [110] a) Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2032-2037; b) V. A. Du, T. Jurca, G. R. Whittell, I. Manners, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1055-1062; c) X. Wang, T. N. Hooper, A. Kumar, I. K. Priest, Y. Sheng, T. O. M. Samuels, S. Wang, A. W. Robertson, M. Pacios, H. Bhaskaran, A. S. Weller, J. H. Warner, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 285-294.
- [111] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 115504.
- [112] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279-293.
- [113] a) F. H. Stephens, V. Pons, R. Tom Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613-2626; b) H. Li, Q. Yang, X. Chen, S. G. Shore, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 60-66; c) A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848-8872.
- [114] a) H. C. Johnson, T. N. Hooper, A. S. Weller, in *Synthesis and Application of Organoboron Compounds* (Eds.: E. Fernández, A. Whiting), Springer International Publishing, Cham, **2015**, pp. 153-220; b) D. Han, F. Anke, M. Trose, T. Beweries, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 260-286; c) A. L. Colebatch, A. S. Weller, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 1379-1390.
- [115] A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212-6215.
- [116] a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962-963; b) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424-9434; c) C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776-9785.
- [117] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14432-14433.
- [118] a) T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15440-15456; b) A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1111-1121; c) L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3598-3610.
- [119] R. Dallanegra, A. P. M. Robertson, A. B. Chaplin, I. Manners, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3763-3765.
- [120] a) A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2011**, *67*, m355-m358; b) L. J. Sewell, M. A. Huertos, M. E. Dickinson, A. S. Weller, G. C. Lloyd-Jones, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4509-4516.
- [121] a) H. C. Johnson, E. M. Leitaó, G. R. Whittell, I. Manners, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9078-9093; b) H. C. Johnson, A. S. Weller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 10173-10177; c) G. M. Adams, A. L. Colebatch, J. T. Skornia, A. I. McKay, H. C. Johnson, G. C. Lloyd-Jones, S. A. Macgregor, N. A. Beattie, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1481-1495.
- [122] G. Vlahopoulou, S. Möller, J. Haak, P. Hasche, H. J. Drexler, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6292-6295.
- [123] D. E. Ryan, K. A. Andrea, J. J. Race, T. M. Boyd, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7443-7448.
- [124] G. M. Adams, D. E. Ryan, N. A. Beattie, A. I. McKay, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3657-3666.

## 6 Anhang

Das folgende Kapitel beinhaltet die Originalpublikationen, in denen die vorgestellten Ergebnisse veröffentlicht wurden. Der eigene Beitrag ist bei den betreffenden Publikationen jeweils gesondert angegeben.

**Anlage 1:** P. Hasche, M. Joksch, G. Vlachopoulou, H. Agarwala, A. Spannenberg, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 676-680.

*„Synthesis of Symmetric and Nonsymmetric Ni<sup>II</sup> Thiophosphinito PECSP (E = S, O) Pincer Complexes and Their Application in Kumada Coupling under Mild Conditions“*

Die experimentellen Arbeiten und die Auswertung von analytischen Daten, mit Ausnahme der Röntgenkristallstrukturanalyse und der DFT-Rechnungen, wurde von mir durchgeführt. Ein Teil des Manuskripts wurde von mir verfasst. Der eigene Anteil liegt bei 75%.

**Anlage 2:** V. Vlachopoulou, S. Möller, J. Haak, P. Hasche, H.-J. Drexler, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6292-6295.

*„Synthesis of Rh(III) thiophosphinito pincer hydrido complexes by base-free C-H bond activation at room temperature“*

Der eigene Beitrag beschränkt sich auf die Synthese der Liganden. Der eigene Anteil liegt bei 10%.

**Anlage 3:** P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Organometallics* **2019**, 38, 4508-4515.

*„Study of the Reactivity of the [(PE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P)Ni(II)] (E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup> = O, S) Pincer System with Acetonitrile and Base: Formation of Cyanomethyl and Amidocrotonitrile Complexes versus Ligand Decomposition by P-S Bond Activation“*

Die experimentellen Arbeiten und die Auswertung von analytischen Daten, mit Ausnahme der Röntgenkristallstrukturanalyse, wurden von mir durchgeführt. Ein Großteil des Manuskripts wurde von mir verfasst. Der eigene Anteil liegt bei 90%.

**Anlage 4:** S. Kaur-Ghumaan, P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 16322-16329.

*„Nickel(II) PE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P pincer complexes (E =O, S) for electrocatalytic proton reduction“*

Ein Teil der experimentellen Arbeiten und der Auswertung der analytischen Daten wurde von mir durchgeführt. Der eigene Anteil liegt bei 40%.

**Anlage 5:** P. Hasche, J. Haak, F. Anke, C. Kubis, H.-J. Drexler, T. Beweries

*„Dehydropolymerisation of methylamine borane using rhodium(III) bis(thiophosphinite) pincer complexes: catalytic and mechanistic studies“*

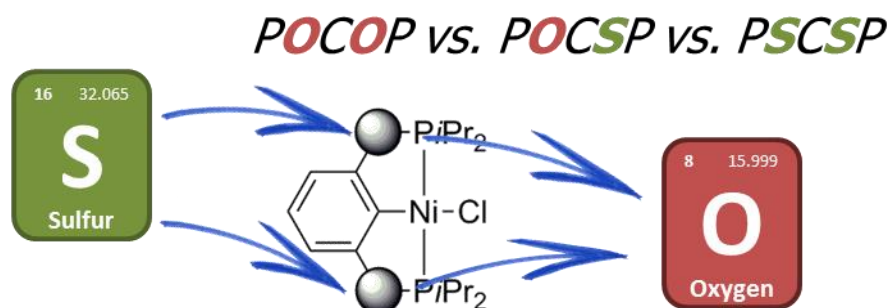
Ein Großteil der experimentellen Arbeiten sowie der Auswertung von analytischen Daten wurde von mir durchgeführt. Ein Teil des Manuskripts wurde von mir verfasst. Der eigene Anteil liegt bei 75%.



## 6.1 Synthesis of Symmetric and Nonsymmetric Ni<sup>II</sup> Thiophosphinito PECSP (E = S, O) Pincer Complexes and Their Application in Kumada Coupling under Mild Conditions

P. Hasche, M. Joksch, G. Vlachopoulou, H. Agarwala, A. Spannenberg, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 676-680.

DOI: 10.1002/ejic.201701442



**Abstract:** The reaction of 1,3-dimercaptobenzene with  $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Cl})$  in the presence of the base NaH, furnishes the symmetric ligand  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(SP}i\text{Pr}_2)_2]$ . The direct reaction of this ligand as well as of the literature-known nonsymmetric ligand  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(SP}i\text{Pr}_2\text{)-3-(OP}i\text{Pr}_2)]$  with  $\text{NiCl}_2$  affords the symmetric bis(thiophosphinito) PSCSP pincer complex  $[\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(SP}i\text{Pr}_2)_2\}\text{NiCl}]$  as well as the phosphinito–thiophosphinito POCSP pincer complex  $[\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(SP}i\text{Pr}_2\text{)-6-(OP}i\text{Pr}_2)\}\text{NiCl}]$ . Both complexes were fully characterised and their catalytic performance in Kumada coupling of aryl halides and *p*-tolylmagnesium bromide under mild conditions was evaluated.

## Pincer Ligands

Synthesis of Symmetric and Nonsymmetric Ni<sup>II</sup> Thiophosphinito PECSP (E = S, O) Pincer Complexes and Their Applications in Kumada Coupling under Mild ConditionsPatrick Hasche,<sup>[a]</sup> Markus Joksch,<sup>[a]</sup> Georgia Vlachopoulou,<sup>[a]</sup> Hemlata Agarwala,<sup>[a,b]</sup> Anke Spannenberg,<sup>[a]</sup> and Torsten Beweries\*<sup>[a]</sup>

**Abstract:** The reaction of 1,3-dimercaptobenzene with *i*Pr<sub>2</sub>PCl in the presence of the base NaH, furnishes the symmetric ligand [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(SPiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**1a**). The direct reaction of this ligand as well as of the literature-known nonsymmetric ligand [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(SPiPr<sub>2</sub>)-3-(OPiPr<sub>2</sub>)] (**1b**) with NiCl<sub>2</sub> affords the symmetric bis-(thiophosphinito) PSCSP pincer complex [(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(SPiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

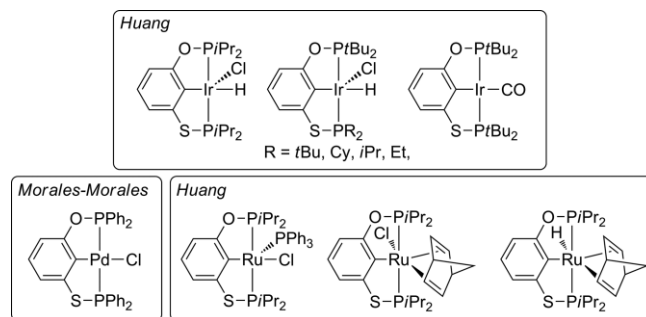
NiCl] (**2a**) as well as the phosphinito–thiophosphinito POCSP pincer complex [(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-(SPiPr<sub>2</sub>)-6-(OPiPr<sub>2</sub>))NiCl] (**2b**). Both complexes were fully characterised and their catalytic performance in Kumada coupling of aryl halides and *p*-tolylmagnesium bromide under mild conditions was evaluated.

## Introduction

Transition metal pincer complexes represent a group of compounds with very unique and interesting properties, among which their high thermal stability and robustness as well as the readily tuneable nature of the tridentate ligand should be the most highlighted.<sup>[1]</sup> As a consequence, pincer compounds have attracted considerable attention of the chemistry community for a variety of applications, particularly in homogeneous catalysis.<sup>[2]</sup> Depending on the field of interest, organometallic chemists have developed different types of pincer complexes, containing a wide range of donor/acceptor groups, backbone structures, or side-arm moieties that allow for a rational control of steric and electronic properties of the catalysts.<sup>[3]</sup> Moreover, enantiomerically pure complexes have been employed in asymmetric catalysis and enantioselective synthesis.<sup>[4]</sup>

As one of the most notable variations of pincer compounds, Jensen<sup>[5]</sup> and Brookhart<sup>[6]</sup> presented bis(phosphinite) Ir complexes of the type [(<sup>R</sup>POCOP<sup>R</sup>)IrHX] {<sup>R</sup>POCOP<sup>R</sup> = κ<sup>3</sup>-1,3-(OPR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; R = *t*Bu; X = H, Cl} that showed by orders of magnitude better performance in cyclooctane (COA)/*tert*-butyl ethylene (TBE), transfer dehydrogenation reactions than the parent, oxygen-free PCP Ir complexes {PCP = κ<sup>3</sup>-1,3-(CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}.<sup>[7]</sup> As an extension of this concept, later Huang and co-workers reported on the catalytic dehydrogenation of *n*-alkanes and heterocycles using a related PSCOP pincer Ir catalyst [(<sup>Ir</sup>POCSP<sup>Ir</sup>)IrHCl] (Figure 1) under relatively mild conditions.<sup>[8]</sup>

Comparison of catalytic activity with the related [(<sup>t</sup>BuPOCOP<sup>t</sup>Bu)-IrHCl] showed significantly better performance of the POCSP complex, yet it should be noted that direct comparison of these complexes is difficult due to subtle differences in the phosphine donor sites. Later, the same authors presented a thorough study of COA/TBE transfer dehydrogenation using isostructural <sup>t</sup>BuPOCOP<sup>t</sup>Bu and <sup>t</sup>BuPOCSP<sup>t</sup>Bu Ir complexes and found lower activity for the latter catalysts.<sup>[9]</sup> However, hemilability of one of the side arms of the pincer ligands might be of importance in this case as it was discussed before for asymmetric pincer complexes on several occasions.<sup>[10]</sup> Apart from these Ir complexes, only a handful of other <sup>R</sup>POCSP<sup>R</sup> transition metal complexes are known (Figure 1). Huang et al. presented a study of acceptorless COA dehydrogenation using a series of <sup>R</sup>POCSP<sup>R</sup> Ru catalysts<sup>[11]</sup> and the group of Morales-Morales reported on a <sup>Ph</sup>POCSP<sup>Ph</sup> Pd chlorido complex that was tested for Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction of bromobenzene and phenylboronic acid. Also in this case the asymmetric complex was found to be a better, faster catalyst than the symmetric <sup>Ph</sup>POCOP<sup>Ph</sup> analogue under identical reaction conditions.<sup>[12]</sup>

Figure 1. Hitherto known <sup>R</sup>POCSP<sup>R</sup> pincer complexes.

The absence of systematic studies of these asymmetric, potentially hemilabile ligands along with promising catalytic ef-

[a] Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany  
E-mail: torsten.beweries@catalysis.de  
www.catalysis.de

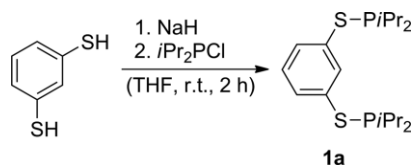
[b] Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques, Collège de France, 11 Place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.201701442>.

facts reported prompted us to further investigate  $^R\text{POCSP}^R$  complexes of other transition metals. In recent studies, we had reported on the synthesis of isostructural group 10  $^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu}$  halido complexes.<sup>[13]</sup> For this study, we decided to focus on a comparison of Ni complexes that possess ligands with no, one, or two S atoms. It should be noted that  $^R\text{PSCSP}^R$  ligands or complexes thereof are unknown to date.

## Results and Discussion

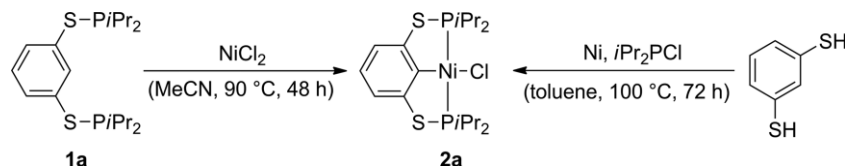
The reaction of 1,3-dimercaptobenzene with two equivalents of  $i\text{Pr}_2\text{P}\text{Cl}$  in the presence of the base NaH in THF affords the ligand  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(SPiPr}_2)_2]$  (**1a**) as a colourless clear viscous oil with yields > 90 % (Scheme 1).



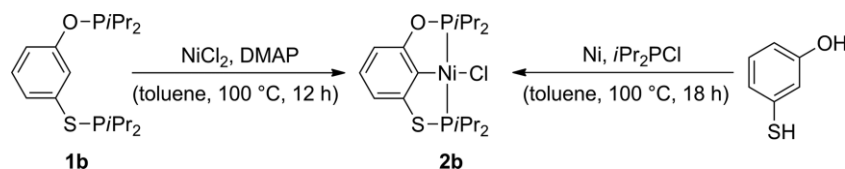
Scheme 1. Synthesis of ligand **1a**.

Analysis of this ligand by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy ( $[\text{D}_6]$ -benzene) shows the aromatic fragment as well as characteristic signals due to the isopropyl group at  $\delta = 1.03$ , 1.14, and 1.82 ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra in  $[\text{D}_6]$ benzene show the presence of a sharp singlet at  $\delta = 66.2$  ppm. Comparison with the  $-\text{SPR}_2$   $^{31}\text{P}$  NMR resonance of Huang's  $^i\text{PrPOCSP}^i\text{Pr}$  ligand **1b** (cf. 68.7 ppm in  $\text{CDCl}_3$ ) shows that the value for **1a** is in the same range despite the absence of the electron withdrawing  $-\text{OPR}_2$  moiety. Based on quantitative  $^{31}\text{P}$  NMR spectra, ligand **1a** was found to be pure enough to be directly used in the following metallation step.

For complexation of ligands **1a** and **1b** to Ni, we have evaluated different protocols that were previously described for the synthesis of related complexes of the type  $[(^R\text{POCOP}^R)\text{NiCl}]$ .<sup>[14]</sup> Reaction of ligand **1a** with anhydrous  $\text{NiCl}_2$  in refluxing toluene in the presence of dimethylaminopyridine (DMAP) to assist C–H activation and scavenge the HCl by-product did not give the desired product **2a**. However, when DMAP was omitted and the solvent was changed to MeCN, the symmetric bis(thiophosphinito) complex **2a** was obtained as a yellow, microcrystalline solid in low yields (around 20 %) due to its good solubility in nonpolar solvents (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of complex **2a**.



Scheme 3. Synthesis of complex **2b**.

Alternatively, this complex can be accessed in a more atom-efficient and convenient way starting from Ni powder, diisopropylchlorophosphine, and 1,3-dimercaptobenzene, thus avoiding previous synthesis and isolation of ligand **1a** (Scheme 2). The latter one-pot procedure was presented recently by Zargarian and co-workers for related  $[(^R\text{POCOP}^R)\text{NiCl}]$  complexes.<sup>[14c]</sup>

The synthesis of the related nonsymmetric complex  $[(^i\text{PrPOCSP}^i\text{Pr})\text{NiCl}]$  (**2b**) can be performed in yields of up to 40 % using the aforementioned protocol that uses DMAP as a base (Scheme 3). However, also in this case, direct reaction of the ligand precursors, diisopropylchlorophosphine and 3-mercaptophenol, with Ni powder affords the desired complex as yellow crystals in similar yields (Scheme 3).

Investigation of these complexes by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in  $[\text{D}_8]$ toluene shows characteristic signals for the aromatic ligand backbone along with CH and  $\text{CH}_3$  resonances due to the  $\text{PiPr}_2$  groups.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR analysis of both complexes **2a** and **2b** in  $[\text{D}_8]$ toluene shows that coordination of the ligands to the Ni centre results in a significant downfield shift of the  $\text{PiPr}_2$  resonances (**1a**: 66.2; **2a**: 98.9 ppm and **1b**:  $\text{SPiPr}_2$  65.2,  $\text{OPiPr}_2$  148.7; **2b**:  $\text{SPiPr}_2$  105.0,  $\text{OPiPr}_2$  179.7 ppm). Compared to the analogous bisphosphinite Ni complex  $[(^i\text{PrPOCOP}^i\text{Pr})\text{NiCl}]$  (**2c**) which was described by Zargarian et al., the value for  $\text{OPiPr}_2$  for **2b** is in the same range (cf. **2c**: 185.5 ppm in  $\text{CDCl}_3$ ).<sup>[15]</sup> Notably, the substitution of O for the less electron-withdrawing S in the side arms of the pincer ligands results in a shielding of the P nuclei and thus gives resonances for  $\text{SPiPr}_2$  in the upfield region of the  $^{31}\text{P}$  NMR spectra. Mass spectrometric analysis of both complexes **2a** and **2b** using chemical ionisation in positive mode shows the molecular ion peaks along with characteristic signals due to the loss of the chloride ligands.

Single crystals of both complexes suitable for X-ray analysis were obtained from saturated toluene (**2a**) or THF/ $n$ -hexane (**2b**) solutions at  $-78$  °C. The molecular structures are depicted in Figure 2.

Both complexes display distorted square-planar coordination geometries around the Ni centre.<sup>[16]</sup> Bond lengths are in the expected range and resemble those found before for complex **2c** (Table 1). Density functional theory (DFT) calculations were performed on these complexes (see Supporting Information for details). The bond lengths and angles of the optimised struc-

Table 1. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for complexes **2a**, **2b**, and **2c**.

	<b>2a</b>		<b>2b</b>		<b>2c</b>	
	X-ray Analysis	DFT <sup>[a]</sup>	X-ray Analysis	DFT <sup>[a]</sup>	X-ray Analysis <sup>[c,d]</sup>	DFT <sup>a</sup>
Ni–C	1.9190(15)	1.927	<sup>[b]</sup>	1.907	1.879(2) 1.875(2)	1.887
Ni–Cl	2.2134(4)	2.255	2.1945(4)	2.239	2.1944(6) 2.1887(6)	2.225
Ni–P1	2.1671(4)	2.177	2.1395(4)	2.145	2.1582(6) 2.1533(6)	2.158
Ni–P2	2.1589(4)	2.175	2.1686(4)	2.185	2.1603(6) 2.1379(6)	2.157
C–Ni–P1	89.82(6)	90.30	<sup>[b]</sup>	83.68	82.20(6) 82.80(6)	82.50
P1–Ni–Cl	90.73(2)	89.48	93.00(2)	92.82	97.70(2) 98.94(2)	97.66
Cl–Ni–P2	89.65(2)	90.01	93.83(2)	93.59	97.88(2) 96.16(2)	97.30
P2–Ni–C	89.80(5)	90.21	<sup>[b]</sup>	89.91	82.33(6) 82.12(6)	82.54

[a] M06/6-31G\*(for C,H,O,S,P,Cl)/LanL2DZ(for Ni)/vacuum. [b] Values are not given due to strongly disordered POCSP ligand. [c] Data from Ref. [15]. [d] Two molecules are present in the asymmetric unit.

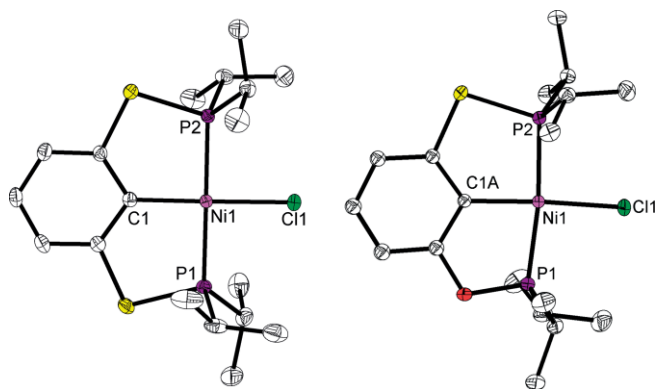


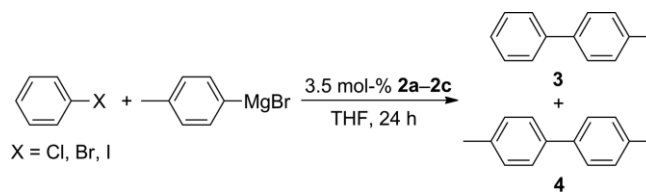
Figure 2. Molecular structures of complexes **2a** and **2b**. Thermal ellipsoids correspond to 30 % probability. Hydrogen atoms as well as the second position of the disordered ligand (for **2b**) are omitted for clarity.

tures agree well with the values obtained from X-ray crystallographic analysis (Tables 1 and S2). Interestingly, introduction of the two S atoms results in a significant change in the coordination geometry. For **2c** coordination around the Ni centre is best described as distorted square planar, whereas for **2a** only very minor deviation from that coordination geometry is observed, most likely due to the larger size of S that releases ring strain in the five-membered metallacycle units formed by each of the side arms of the pincer ligand (Table 1). As a consequence, for complex **2a**, P donor atoms are located above (0.34 Å) and below (–0.33 Å) the plane formed by the Ni centre, S and the C atoms of the aryl backbone.<sup>[17]</sup>

For an initial evaluation of the catalytic performance of complexes **2a** and **2b** compared to the known **2c**, we tested these as pre-catalysts for Kumada coupling reaction between different aryl halides and *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MgBr. Since the pioneering work in the 1970s by Kumada and Curriu,<sup>[18]</sup> group 10 metal catalysed C–C coupling between aryl halides and Grignard reagents were extensively investigated in the past and widely used in modern synthetic organic chemistry. Exploration of catalytic systems for activation of unactivated electrophilic substrates

such as aryl chlorides is still of significant interest.<sup>[19]</sup> A number of different types of nickel complexes have been reported to catalyse the aryl–alkyl and alkyl–alkyl Kumada coupling effectively.<sup>[20,21]</sup> Each of the complexes **2a–2c** was capable of catalysing the cross-coupling reactions in THF at room temperature within 24 hours to yield the desired biaryl **3** along with considerable amounts of the Grignard homocoupling product **4** (Table 2) and protio-quenched material (i.e. toluene).

Table 2. Catalytic coupling of *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MgBr and aryl halides by complexes **2a–2c**.<sup>[a]</sup>



Entry	Aryl halide	Catalyst	T [°C]	Conversion <b>3</b> [%]	Yield <b>3</b> [%]	Yield <b>4</b> [%]	Ratio <b>3/4</b>
1	PhCl	<b>2c</b>	25	13	14	1	14.00
2	PhBr	<b>2c</b>	25	6	6	1	6.00
3	PhI	<b>2c</b>	25	7	8	1	8.00
4	PhCl	<b>2b</b>	25	18	19	2	9.50
5	PhBr	<b>2b</b>	25	41	51	23	2.22
6	PhI	<b>2b</b>	25	32	41	21	1.95
7	PhCl	<b>2a</b>	25	56	62	7	8.86
8	PhBr	<b>2a</b>	25	48	58	18	3.22
9	PhI	<b>2a</b>	25	57	69	17	4.06
10	PhCl	<b>2a</b>	0	35	28	4	7.00
11	PhBr	<b>2a</b>	0	35	30	9	3.33
12	PhI	<b>2a</b>	0	78	60	11	5.45

[a] Reaction conditions: 3.5 mol-% catalyst, 0.6 mmol Grignard reagent, 0.5 mmol aryl halide, THF, 24 h. 50 μL of *n*-dodecane were used as an internal standard. Yields were determined with GC.

Among the catalysts tested, the Ni bis(phosphinito) POCOP pincer complex **2c** showed relatively low catalytic activity and only very low conversion of the starting materials (Table 2, entries 1–3), while **2b** (Table 2, entries 4–6), and especially **2a**

showed moderate to good conversion after 24 hours at room temperature and promising catalytic activity with respect to formation of the coupling product **3** (Table 2, entries 7–9). For example, in the reaction of *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MgBr and PhCl, formation of **3** was observed in 62 % yield. Formation of the homocoupling product **4** was, however, a problem in all experiments. In general, formation of these side products is often observed at higher reaction temperatures. It is interesting to note that the selectivity towards the heterocoupled product **3** is higher with **2c** than that with **2a** or **2b**, as can be seen from the ratio of **3/4** (Table 2). Unfortunately, when reactions were performed at 0 °C, formation of the product of homocoupling **4** could not be suppressed. However, especially complex **2a** still shows promising activity and good conversion of most aryl halide starting materials (Table 2, entries 10–12). In contrast to reactions at 25 °C, where the yield was mainly only determined by the used catalyst, reactions at 0 °C also revealed PhI as the most useful aryl halide. In previous studies,<sup>[21d]</sup> independent reactions of the catalyst with both coupling partners were performed to evaluate the possibility of a radical pathway that includes single electron transfer between coupling partners and subsequent reduction of the Ni<sup>II</sup> centre. Therefore, we investigated the reaction of Ni complexes **2a**, **2b**, and **2c** with 2 equivalents of *p*-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MgBr in THF at room temperature and the <sup>31</sup>P NMR spectra showed significant differences with slow formation of the corresponding aryl complex for **2b** and **2c**. In case of **2b**, this species slowly converts into an unknown species. For **2a**, we did not observe the aryl complex, instead rapid formation of the aforementioned unknown species takes place. No reaction occurs between PhI and any of the catalyst complexes. As we see significant reactivity of the Ni catalysts with the Grignard component, we believe that in our case interaction of the Ni<sup>II</sup> halide with the substrate is a key step as it was reported before.<sup>[22]</sup>

Analysis of the DFT calculated molecular orbitals (MOs) for complexes **2a**, **2b**, and **2c** reveals substantial differences that might explain the differences in reactivity. Looking into the contribution of different molecular fragments in each of the complexes, to the molecular orbitals (Tables S3–S5), it can be noted that for complex **2c**, Ni gives the largest contribution (44 %) to the HOMO (Table S5). On the contrary, in the case of **2a** (Table S3) and **2b** (Table S4), the most significant portion of the HOMO is made up by the S atoms in the side arm of the pincer ligands [MO contribution from S: 23 % (**2a**, averaged); 37 % (**2b**)]. However, the higher contributions of Ni to the HOMO-*n* (*n* = 1–5) orbitals in **2a** and **2b** should be kept in mind. As it has been reported in the previous studies on Ni<sup>II</sup> pincer halide catalysed Kumada coupling reactions, oxidation of the Ni centre is often discussed to be an important step of the catalytic cycle.<sup>[20]</sup> Therefore, as is apparent from the MO contributions, the Ni<sup>II</sup> centre in **2c** is most likely to undergo oxidation compared to the other probable sites in the catalyst, during the catalytic cycle. Alternatively, if the coupling proceeds via reduction of the precatalyst, it can be predicted from the fragment contributions (Tables S3–S5) to the LUMO, that all the three complexes would show similar reactivity towards reduction, which would principally be on the Ni centre [Ni: 28/29 %, P (averaged): 12–16 %,

C<sub>ipso</sub>: 10–11 %; Tables S3–S5]. However, from preliminary experiments it is observed that the aryl group of the Grignard reagent binds to Ni, with considerably varying rates of reactivity for the three complexes **2a–c**. Hence, it is not just the electronic situation of the Ni centre which affects the kinetics of the catalysis, but some other factors seem to be operating. A detailed explanation of the mechanistic aspects of the catalysis involved herein as well as of the further potential of complexes **2a** and **2b** needs additional investigation, which is currently being undergone in our lab, and will be revealed in the upcoming future.

## Conclusions

In summary, we have presented the synthesis and characterisation of two Ni<sup>II</sup> chloride complexes that display bis(thiophosphinito) PSCSP (**2a**) and phosphinito–thiophosphinito POCSP (**2b**) pincer ligands. Both complexes were tested in Kumada cross-coupling reactions of aryl halides and *p*-tolylmagnesium bromide under mild conditions and showed significantly better activity than the known bis(phosphinito) POCOP complex **2c**.

CCDC 1584392 (for **2a**), and 1584393 (for **2b**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.

## Acknowledgments

We thank our technical and analytical staff, in particular Benjamin Andres, for assistance. Support by LIKAT is gratefully acknowledged.

**Keywords:** Nickel · Pincer complexes · Homogeneous catalysis · Cross-coupling · Structure elucidation

- [1] Selected reviews: a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866; b) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759; c) D. Morales-Morales, C. Jensen (Eds.), *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **2007**; d) D. Morales-Morales, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2008**, *5*, 141; e) M. E. O'Reilly, A. S. Veige, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6325; f) S. Chakraborty, P. Bhattacharya, H. Dai, H. Guan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1995; g) M. Asay, D. Morales-Morales in *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications* (Eds.: G. van Koten, R. A. Gossage), Springer International Publishing, Cham, **2016**, pp. 239.
- [2] Selected reviews: a) J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761–1779; b) M. Albrecht, M. M. Lindner, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8733–8744.
- [3] Selected overviews can be found in: a) G. van Koten, D. Milstein, *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer, Berlin, **2013**, vol. 40; b) K. J. Szabo, O. F. Wendt, *Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [4] Q.-H. Deng, R. L. Melen, L. H. Gade, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3162.
- [5] D. Morales-Morales, R. o. Redón, C. Yung, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2953–2956.
- [6] a) I. Göttker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804–1811; b) I. Göttker-Schnetmann, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9330–9338.
- [7] M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1996**, 2083–2084.
- [8] W. Yao, Y. Zhang, X. Jia, Z. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1390–1394; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1414.

- [9] W. Yao, X. Jia, X. Leng, A. S. Goldman, M. Brookhart, Z. Huang, *Polyhedron* **2016**, *116*, 12–19.
- [10] a) J.-L. Niu, X.-Q. Hao, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5135–5150; b) M. Asay, D. Morales-Morales, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17432–17447.
- [11] Y. Zhang, H. Fang, W. Yao, X. Leng, Z. Huang, *Organometallics* **2016**, *35*, 181–188.
- [12] J. M. Serrano-Becerra, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1306–1310.
- [13] a) M. Joksch, J. Haak, A. Spannenberg, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3815–3822; b) M. Joksch, H. Agarwala, J. Haak, A. Spannenberg, T. Beweries, *Polyhedron* **2017**, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.001>.
- [14] a) S. Chakraborty, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2009**, *28*, 582–586; b) B. Vabre, M. L. Lambert, A. Petit, D. H. Ess, D. Zargarian, *Organometallics* **2012**, *31*, 6041–6053; c) B. Vabre, F. Lindeperg, D. Zargarian, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3188–3194.
- [15] V. Pandarus, D. Zargarian, *Organometallics* **2007**, *26*, 4321–4334.
- [16] Details are depicted in the Supporting Information.
- [17] In the literature-known complex **2c**, P donor atoms are located above and below the plane formed by Ni, O and C; however, this is much less pronounced (0.02–0.17 Å).
- [18] a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374; b) R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144a.
- [19] a) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2283; b) R. Jana, T. P. Pathak, M. S. Sigman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417.
- [20] Selected overviews: a) S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, *509*, 299; b) X. Hu, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1867; c) T. Iwasaki, N. Kambe, *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 66.
- [21] Selected examples: a) O. Vechorkin, V. Proust, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9756–9766; b) P. Ren, O. Vechorkin, K. v. Allmen, R. Scopelliti, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7084–7095; c) P. M. Perez Garcia, T. Di Franco, A. Epenoy, R. Scopelliti, X. Hu, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 258–261; d) Z.-X. Wang, L. Wang, *Chem. Commun.* **2007**, 2423–2425; e) N. Liu, Z.-X. Wang, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 10031–10038.
- [22] J. Breitenfeld, J. Ruiz, M. D. Wodrich, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12004.

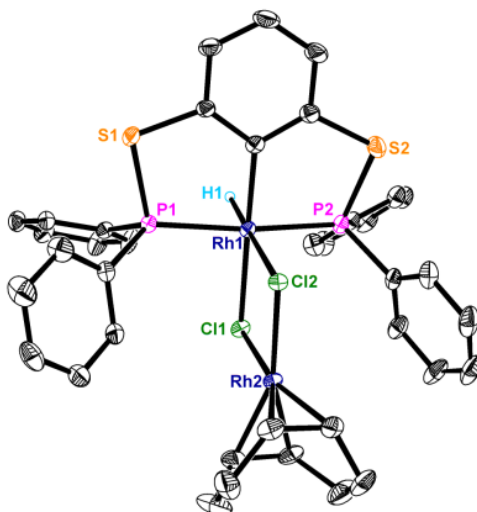
---

Received: December 13, 2017

## 6.2 Synthesis of Rh(III) thiophosphinito pincer hydrido complexes by base-free C-H bond activation at room temperature

V. Vlahopoulou, S. Möller, J. Haak, P. Hasche, H.-J. Drexler, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6292-6295.

DOI: 10.1039/c8cc03913e



**Abstract:** Rhodium(III) thiophosphinito pincer hydrido complexes were synthesised by C–H activation under exceptionally mild conditions at room temperature without additional base or irradiation and fully characterised by multinuclear NMR spectroscopy and X-ray crystallography. C–H activation under these mild conditions contrasts with the reactivity of related systems with POCOP ligands.


 Cite this: *Chem. Commun.*, 2018, 54, 6292

 Received 16th May 2018,  
 Accepted 25th May 2018

DOI: 10.1039/c8cc03913e

rsc.li/chemcomm

# Synthesis of Rh(III) thiophosphinito pincer hydrido complexes by base-free C–H bond activation at room temperature†

 G. Vlahopoulou,<sup>1</sup> S. Möller,<sup>1</sup> J. Haak,<sup>1</sup> P. Hasche,<sup>1</sup> H.-J. Drexler,<sup>1</sup> D. Heller\*<sup>1</sup> and T. Beweries<sup>1</sup>

Rhodium(III) thiophosphinito pincer hydrido complexes were synthesised by C–H activation under exceptionally mild conditions at room temperature without additional base or irradiation and fully characterised by multinuclear NMR spectroscopy and X-ray crystallography. C–H activation under these mild conditions contrasts with the reactivity of related systems with POCOP ligands.

Ever since the first reports by Shaw in the 1970s<sup>1</sup> the formation and properties of transition metal complexes with orthometallated tridentate pincer ligands have attracted considerable attention.<sup>2</sup> One of the most prominent classes of ligands in the context is the so-called bis(phosphinite) POCOP ligand (POCOP =  $\kappa^3$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), which was developed by Brookhart and Ir complexes comprising this ligand motif were thoroughly studied for alkane dehydrogenation reactions.<sup>3</sup> As an extension of the pincer concept, Huang and co-workers have shown that a subtle change of the linker, exchanging one O for an S atom leads to Ir catalysts that are somewhat more efficient than the POCOP analogues in transfer dehydrogenation of cyclooctane.<sup>4</sup> Also, Morales-Morales and co-workers have shown that a Pd POCSP complex is more active for Suzuki–Miyaura coupling than the POCOP analogue.<sup>5</sup> Very recently, we presented the first Ni POCSP pincer complex and also substituted the second O linker atom for an S atom to give the first PSCSP transition metal complex.<sup>6</sup> Interestingly, we found that POCSP and PSCSP Ni complexes showed promising performance in coupling reactions that are superior to well-precedented isostructural POCOP complexes. Motivated by this, we were interested in further studying the coordination chemistry of hitherto unknown PSCSP pincer ligands by using other transition metals. Rhodium PCP and POCOP pincer complexes were described and their potential in a number of catalytic reactions was evaluated.<sup>7</sup>

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany. E-mail: detlef.heller@catalysis.de, torsten.beweries@catalysis.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental and crystallographic details and NMR spectra. CCDC 1816554–1816556, 1837751 and 1842313. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8cc03913e

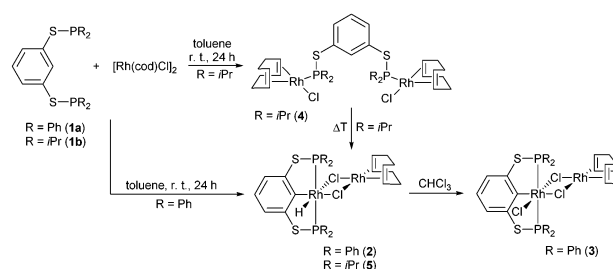
The synthesis of the POCOP pincer Rh(III) hydrido complex  $[(^{iPr}POCOP^{iPr})Rh(H)(Cl)]$  was reported before by Milstein and Ozerov and typically takes place at higher temperature in refluxing toluene.<sup>8</sup> Although this protocol was found to yield the desired Rh(III) complex, formation of by-products was described. This can be circumvented by adding pyridine in the cyclometalation step at room temperature that is subsequently removed with BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O.<sup>8a</sup> It should be noted that in the absence of base no C–H activation was possible at room temperature.

To evaluate whether our PSCSP ligands **1a** and **1b** behave similarly in cyclometalation at Rh(I), we tested the reaction of these ligands with  $[Rh(cod)(\mu_2-Cl)]_2$  under standard conditions used for POCOP ligands, *i.e.* in refluxing toluene or xylene in a 2 : 1 ratio of ligand to Rh dimer. However, reaction monitoring with <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy only showed formation of an ill-defined mixture of complexes that could not be separated.

We thus modified the procedure (1 : 1 ratio of ligand **1a** to Rh dimer, toluene, room temperature) and observed selective conversion into a single new species evidenced by a doublet in <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum at 70.5 ppm with a coupling constant of  $J_{Rh-P} = 122$  Hz (Scheme 1). Notably, this value is in the same range as for the complex  $[(^{iPr}POCOP^{iPr})Rh(H)(Cl)]$  ( $J_{Rh-P} = 122$  Hz<sup>8b</sup>).

<sup>1</sup>H NMR spectra recorded in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> revealed the presence of a hydrido ligand (dt, –16.5 ppm,  $J_{H-Rh} = 27$  Hz,  $J_{H-P} = 12$  Hz) (Fig. 1).

Analysis of single crystals that were obtained by layering a xylene reaction solution with *n*-hexane confirms the structural



Scheme 1 Synthesis of Rh PSCSP complexes.



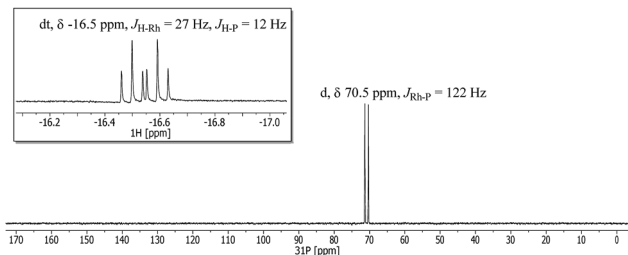


Fig. 1  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  and  $^1\text{H}$  NMR (inset) spectra of complex **2** (297 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

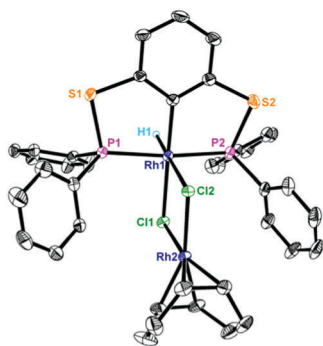


Fig. 2 Molecular structure of complex **2**. Thermal ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms (except H1) and the second molecule of the asymmetric unit are omitted for clarity.

assignment as a PSCSP pincer Rh(III) hydrido chlorido complex (**2**), however, the complex was found to be dinuclear with two bridging chlorido ligands which connect the cyclometalated distorted octahedral Rh(III) centre with a distorted square planar Rh(I)(cod) fragment (Fig. 2). Rh–H distances are much longer compared to values for related mononuclear POCOP complexes (Rh1–H1 1.754(19), Rh3–H2 1.761(19) Å, *cf.* 1.51(2) in  $[(^i\text{Pr})\text{POCOP}^i\text{Pr}]\text{Rh}(\text{H})(\text{Cl})]^{8a}$ ) due to the presence of an additional bridging chlorido ligand in *trans* position.

To the best of our knowledge, mixed valent Rh(I)/Rh(III) complexes are comparably rare; a handful of examples were reported and found applications *e.g.* in hydroformylation.<sup>9</sup> A unique reactivity of this complex **2** is expected as it in principle contains three reactive sites, *i.e.* the hydrido and the chlorido ligands as well as the  $[\text{Rh}(\text{cod})]$  fragment which is a common precursor in homogeneous catalysis.<sup>10</sup>

It should be noted that this complex **2** is not long-term stable in halogenated solvents as formation of a mixed Rh(I)/Rh(III) chlorido complex **3** was observed, most likely due to hydride abstraction. A similar behaviour was observed before by Jia and co-workers for a Rh PCP complex.<sup>11</sup> Details on this decomposition of **2** and the characterisation of complex **3** are depicted in the ESI.†

In a similar reaction of ligand **1b** and  $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  we observed formation of a different species at room temperature, showing a doublet in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (92.6 ppm,  $J_{\text{Rh-P}} = 156$  Hz) and no hydride resonance in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

Upon layering of a toluene reaction solution with *n*-hexane, orange crystals were isolated that were analysed by X-ray diffraction and identified as a dinuclear Rh(I) chlorido complex

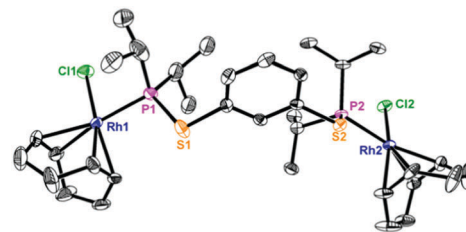


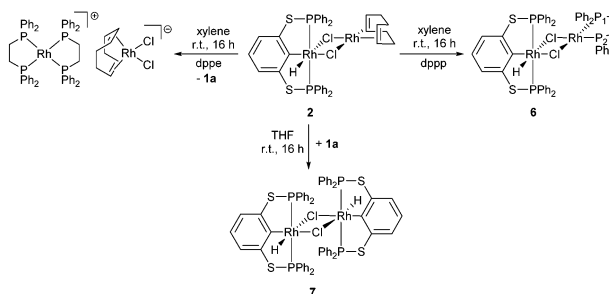
Fig. 3 Molecular structure of complex **4**. Thermal ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms and the second part of a disordered *i*Pr unit are omitted for clarity.

(**4**) in which both Rh centres are bridged by the  $^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr}$  ligand (Fig. 3). Similar complexes were described before as intermediates in the formation of pincer complexes and for complexes with bis(phosphine) ligands.<sup>11,12</sup>

Heating of this complex **4** in toluene results in the evolution of a new doublet in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum at 99.8 ppm ( $J_{\text{Rh-P}} = 118$  Hz) as well as a signal in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum (dt,  $-16.4$  ppm,  $J_{\text{H-Rh}} = 30$  Hz,  $J_{\text{H-P}} = 9$  Hz) that point to the formation of a  $^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr}$  complex **5** that is similar to **2** (Scheme 1 and Fig. S11, ESI†).

As Rh hydride complexes **2** and **5** were found to be dinuclear, containing a potentially reactive Rh(I) site, we next investigated the possibility to remove the  $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  fragment by addition of a bidentate phosphine ligand (Scheme 2).

In previous studies, this was found to result in the formation of five-coordinate Rh(I) complexes of the type  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{cod})\text{Cl}]$  (PP = bis(phosphine) ligand).<sup>13</sup> Unfortunately, as evidenced by  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR reaction of **2** with dppe (dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane) quantitatively yielded the well-known ion pair  $[\text{Rh}(\text{dppe})_2][\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  (57.4 ppm,  $J_{\text{Rh-P}} = 132$  Hz)<sup>14</sup> along with the free ligand **1a**. In a similar reaction of **2** with dppp (dppp = 1,2-bis(diphenylphosphino)propane) quantitative conversion of the starting material and evolution of a new set of signals was observed in  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR, suggesting the presence of a new, dinuclear Rh(I)/Rh(III) species **6**. A doublet at 64.9 ppm ( $J_{\text{Rh-P}} = 123$  Hz) is indicative of the intact  $[(^i\text{Pr})\text{PSCSP}^i\text{Pr}]\text{Rh}$  moiety (*vide supra*), additionally, two doublets of doublets were observed respectively at  $\delta$  31.2 ppm ( $J_{\text{Rh-P1}} = 125$  Hz,  $J_{\text{P1-P2}} = 79$  Hz) and at  $\delta$  32.7 ( $J_{\text{Rh-P2}} = 133$  Hz,  $J_{\text{P2-P1}} = 72$  Hz), which are compatible with a Rh(I) dppp unit, where the two phosphorus atoms are magnetically not equivalent. The intact hydride ligand was



Scheme 2 Reactions of complex **2** with bidentate phosphine ligands.

confirmed by a multiplet at  $-16.9$  ppm that essentially shows the same characteristics as seen for complex **2**.

Next, we performed the reaction of **2** with an additional equivalent of ligand **1a** (Scheme 2) and observed full conversion of the starting material into a mixture of new complexes, containing a main species as evidenced by a doublet in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum at  $64.9$  ppm ( $J_{\text{Rh-P}} = 125$  Hz) and a new hydride resonance at  $-20.3$  ppm (dt,  $J_{\text{H-Rh}} = 28$  Hz,  $J_{\text{H-P}} = 14$  Hz). The similarity of these signals to those of complex **2** points towards the presence of a highly symmetric dinuclear Rh(III) hydrido complex **7** with two  $^{\text{Ph}}\text{PSCSP}^{\text{Ph}}$  ligands.

Next, we attempted to access monomeric cyclometalated Rh(III) hydrido complexes, similar to those reported by Ozerov for POCOP ligands (i.e.  $[(^{\text{iPr}}\text{POCOP}^{\text{iPr}})\text{Rh}(\text{py})(\text{H})(\text{Cl})]$ , py = pyridine).<sup>8a</sup> For this purpose, we performed reactions of  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  with ligand **1a** in the presence of a base that could block the vacant coordination site and thus prevent formation of a dimeric complex. However, reaction of  $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  with ligand **1a** in the presence of pyridine resulted in the clean formation of complex **2**. In the reaction of the isolated complex **2** with pyridine in toluene slow formation of a new species was observed ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $55.8$  ppm, d,  $J_{\text{Rh-P}} = 106$  Hz), which could unfortunately not be isolated in pure form. Notably, we did not detect any hydride resonance that corresponds to this new species (Fig. S13, ESI<sup>†</sup>). Reactions with other bases such as  $\text{NEt}_3$  or 4-dimethylaminopyridine were sluggish and did not show formation of well-defined species.

To evaluate the role of the pincer ligand, we investigated the reaction of  $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  with ligands  $^{\text{iPr}}\text{POCOP}^{\text{iPr}}$  (**1c**) and  $^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}}$  (**1d**) using the same reaction conditions as for PSCSP ligands described before (Scheme 3).

In the first case, after one day at room temperature, formation of a complex that is analogous to **4** takes place ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $169.3$  ppm, d,  $J_{\text{Rh-P}} = 178$  Hz). Single crystals of this species **8** suitable for X-ray analysis were obtained from THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  (Fig. S2, ESI<sup>†</sup>). Formation of Ozerov's Rh(III) hydrido complex  $[(^{\text{iPr}}\text{POCOP}^{\text{iPr}})\text{Rh}(\text{H})(\text{Cl})]^{8a}$

was not observed. In solution, at  $T = 55$  °C very slow conversion of this dinuclear complex **8** into a new Rh hydride species **9** takes place (i.e. 15% conversion after three weeks) that is most likely similar to complexes **2** and **5** ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $180.2$  ppm, d,  $J_{\text{Rh-P}} = 119$  Hz;  $^1\text{H}$ :  $-19.5$  ppm, dt,  $J_{\text{H-Rh}} = 29$  Hz,  $J_{\text{H-P}} = 11$  Hz; Fig. S17, ESI<sup>†</sup>). In this case, a trace amount of the mononuclear cyclometalated species was found ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$   $196.3$  ppm) (dd,  $J_{\text{Rh-P}} = 162$  Hz,  $J_{\text{P-P}} = 19$  Hz<sup>8a</sup>). To our surprise, the reaction of  $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  with **1d** in toluene at room temperature resulted in the formation of a novel tetranuclear Rh(I) complex **10** in which two Rh centres are bridged by two  $^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}}$  ligands (Scheme 3). Each of these Rh atoms is connected to an additional  $\text{Rh}(\text{cod})$  fragment by two bridging chlorido ligands. NMR spectroscopic analysis of the reaction mixture showed the presence of two main species ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $124.5$  ppm, d,  $J_{\text{Rh-P}} = 221$  Hz and  $134.2$  ppm, d,  $J_{\text{Rh-P}} = 234$  Hz). Further NMR analysis of crystals that were unequivocally identified as complex **10** (Fig. S3, ESI<sup>†</sup>) showed that these species are also present in similar ratio, thus indicating that **10** is rapidly converted into another species which was not characterised yet. Most importantly, neither for POCOP ligand **1c**, nor for **1d**, formation of cyclometalated pincer complexes was observed at room temperature.

In summary, we have presented the first examples for thiophosphinito pincer complexes of rhodium. Notably, formation of complexes **2** and **5** and thus C–H bond activation at the PSCSP pincer ligands takes place at room temperature in the absence of base and without irradiation. This is remarkable as for similar POCOP and POCSP ligands high temperatures of up to  $150$  °C were needed to access cyclometalated complexes of group 9 metals. As in reactions with POCOP ligands at room temperature a similar, yet much slower conversion into C–H activated pincer complexes takes place, we assign this reactivity mainly to the different novel PSCSP pincer ligand, but also to the stoichiometry used for these conversions. We are currently investigating applications of these new Rh complexes in catalysis; results will be published in due course.

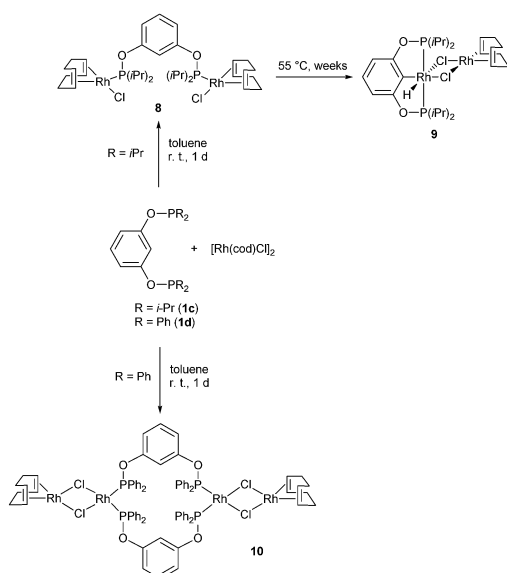
We thank our technical and analytical staff, in particular Cornelia Pribbenow, for assistance. General support by LIKAT is gratefully acknowledged.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Notes and references

- 1 C. J. Moulton and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1020.
- 2 Selected overviews: (a) E. Peris and R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 1959; (b) M. Asay and D. Morales-Morales, in *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*, ed. G. van Koten and R. A. Gossage, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 239–268; (c) *Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis*, ed. K. J. Szabó and O. F. Wendt, Wiley-VCH, Weinheim, 2014; (d) M. E. van der Boom and D. Milstein, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1759; (e) M. Albrecht and G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 3750.
- 3 J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart and A. S. Goldman, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 1761.
- 4 (a) W. Yao, X. Jia, X. Leng, A. S. Goldman, M. Brookhart and Z. Huang, *Polyhedron*, 2016, **116**, 12; (b) W. Yao, Y. Zhang, X. Jia and Z. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 1390.



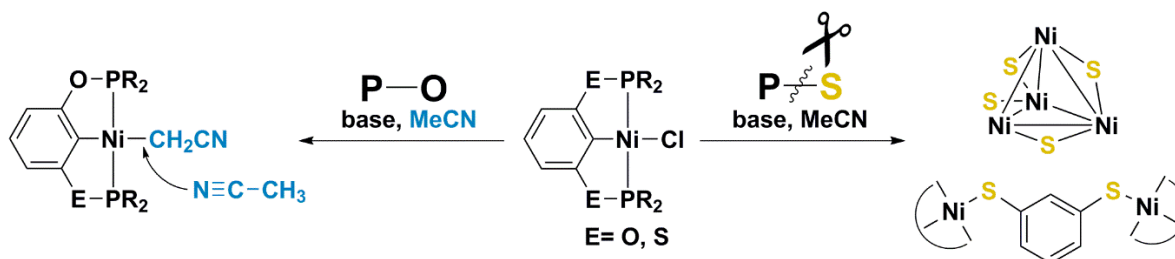
Scheme 3 Synthesis of Rh POCOP complexes.

- 5 J. M. Serrano-Becerra, S. Hernández-Ortega and D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 1306.
- 6 P. Hasche, M. Joks, G. Vlahopoulou, H. Agarwala, A. Spannenberg and T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 676.
- 7 Selected examples: (a) S. D. Timpa, C. J. Pell, J. Zhou and O. V. Ozerov, *Organometallics*, 2014, **33**, 5254; (b) M. Findlater, K. M. Schultz, W. H. Bernskoetter, A. Cartwright-Sykes, D. M. Heinekey and M. Brookhart, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 4672; (c) E. Kossoy, B. Rybtchinski, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, G. Leitus and D. Milstein, *Organometallics*, 2009, **28**, 523.
- 8 (a) S. D. Timpa, C. M. Fafard, D. E. Herbert and O. V. Ozerov, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 5426; (b) H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner and D. Milstein, *Organometallics*, 2008, **27**, 2293.
- 9 (a) P. Govender, S. Ngubane, B. Therrien and G. S. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 2017, **848**, 281; (b) R. G. Fernando, in *Top. Organomet. Chem.*, ed. C. D. Gasey, M. D. Moulis and G. G. Stanley, 2014, vol. 59, p. 1.
- 10 H. Brunner, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, ed. B. Cornils and W. A. Herrmann, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, 2002, ch. 2.2, vol. I & II, p. 203.
- 11 J. Yao, W. T. Wong and G. Jia, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **598**, 228.
- 12 C. Jimenez-Rodriguez, P. J. Pogorzelec, G. R. Eastham, A. M. Z. Slawin and D. J. Cole-Hamilton, *Dalton Trans.*, 2007, 4160.
- 13 A. Meißner, A. König, H.-J. Drexler, R. Thede, W. Baumann and D. Heller, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 14721.
- 14 A. Meißner, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, A. König and D. Heller, *ChemPlusChem*, 2015, **80**, 169.

### 6.3 Study of the Reactivity of the [(PE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P)Ni(II)] (E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup> = O, S) Pincer System with Acetonitrile and Base: Formation of Cyanomethyl and Amidocrotononitrile Complexes versus Ligand Decomposition by P-S Bond Activation

P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Organometallics* **2019**, *38*, 4508-4515.

DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00645



**Abstract:** Nickel(II) chloride complexes with PE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P (E = O, S) pincer ligands were used as precursors for the generation of cyanomethyl complexes in order to investigate the influence of variations (O vs S) in the side arms of the ligands on reactivity and stability of such compounds. In this regard, five hitherto unknown Ni(II) compounds were synthesized and fully characterized. Reaction of the Ni(II) chloride complex [(<sup>i</sup>PrPOCSP<sup>i</sup>Pr)NiCl] with 1 equiv of base and nitrile furnishes the cyanomethyl complex [(<sup>i</sup>PrPOCSP<sup>i</sup>Pr)NiCH<sub>2</sub>CN]. Increase of the amount of base and nitrile results in the formation of 3-amidocrotononitrile complexes [(<sup>i</sup>PrPOCOP<sup>i</sup>Pr)NiNHC(CH<sub>3</sub>)CHCN] and [(<sup>i</sup>PrPOCSP<sup>i</sup>Pr)NiNHC(CH<sub>3</sub>)CHCN]. In contrast, similar reactions of the bis(thiophosphinite) complex [(<sup>i</sup>PrPSCSP<sup>i</sup>Pr)NiCl] resulted in formation of a tetranuclear Ni cluster or a dinuclear 1,3-dithiolate-bridged PSCSP complex by unexpected cleavage of P–S bonds of the pincer ligand.

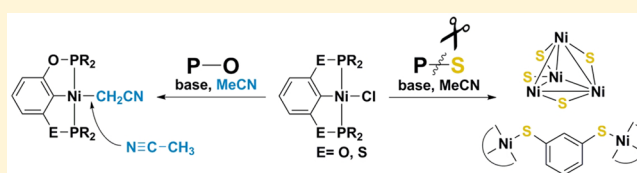
# Study of the Reactivity of the [(PE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P)Ni(II)] (E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup> = O, S) Pincer System with Acetonitrile and Base: Formation of Cyanomethyl and Amidocrotononitrile Complexes versus Ligand Decomposition by P–S Bond Activation

Patrick Hasche, Anke Spannenberg, and Torsten Beweries\*<sup>†</sup>

Leibniz-Institute for Catalysis at the University of Rostock, Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Nickel(II) chloride complexes with PE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P (E = O, S) pincer ligands were used as precursors for the generation of cyanomethyl complexes in order to investigate the influence of variations (O vs S) in the side arms of the ligands on reactivity and stability of such compounds. In this regard, five hitherto unknown Ni(II) compounds were synthesized and fully characterized. Reaction of the Ni(II) chloride complex [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>POCSP<sup>i</sup>Pr)NiCl] (2-Cl) with 1 equiv of base and nitrile furnishes the cyanomethyl complex [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>POCSP<sup>i</sup>Pr)NiCH<sub>2</sub>CN] (2-CM). Increase of the amount of base and nitrile results in the formation of 3-amidocrotononitrile complexes [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>POCOP<sup>i</sup>Pr)NiNHC(CH<sub>3</sub>)CHCN] (1-ACN) and [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>POCSP<sup>i</sup>Pr)NiNHC(CH<sub>3</sub>)CHCN] (2-ACN). In contrast, similar reactions of the bis(thiophosphinite) complex 3-Cl resulted in formation of a tetranuclear Ni cluster (4) or a dinuclear 1,3-dithiolate-bridged PSCSP complex 5 by unexpected cleavage of P–S bonds of the pincer ligand.



## INTRODUCTION

Transition metal pincer complexes were first reported in the 1970s by the groups of Shaw<sup>1,2</sup> and van Koten.<sup>3–5</sup> Since then, pincer compounds have attracted considerable attention as such complexes have been at the forefront of advances in catalytic coupling reactions, hydrogenation and dehydrogenation and various other transformations.<sup>6–17</sup> Among these complexes, metal centers ligated by tridentate, meridional pincer ligands are most well-known due to their high thermal stability and stabilization of unusual oxidation states of the metal center. Combined with the possibility to influence the electronic and steric properties of the pincer ligands and thus the resulting complex, these compounds have greatly expanded the field of pincer chemistry.<sup>18–26</sup>

Consequently, extensive attention has been focused on the combination of pincer-type ligands with earth-abundant metals due to their significantly lower cost compared to precious metals.<sup>27–30</sup> In this regard, Zargarian et al. reported on a series of bis(phosphinite) nickel pincer complexes derived from [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>POCOP<sup>i</sup>Pr)NiCl] (1-Cl) (POCOP = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2,6-(OP(*i*Pr)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).<sup>31,32</sup> Since its first publication in 2007, Zargarian's Ni pincer complex was used by many other groups due to its great usability for many transformations, allowing for the synthesis of hydride,<sup>33,34</sup> thiolate,<sup>35</sup> triflate,<sup>31</sup> and many other complexes. Another prominent example includes the transformation to the Ni cyanomethyl pincer complex [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>POCOP<sup>i</sup>Pr)NiCH<sub>2</sub>CN] (1-CM), which is generated by treating the Ni chlorido pincer complex with in situ generated LiCH<sub>2</sub>CN, as reported by Guan in 2013.<sup>36</sup>

On the basis of Zargarian's initial report, our group recently published the first Ni thiophosphinite [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>POCSP<sup>i</sup>Pr)NiCl] (2-Cl) and Ni bis(thiophosphinite) [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PSCSP<sup>i</sup>Pr)NiCl] (3-Cl) pincer complexes (POCSP = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-(OP(*i*Pr)<sub>2</sub>)-6-(SP(*i*Pr)<sub>2</sub>); PSCSP = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2,6-(SP(*i*Pr)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).<sup>37</sup> Both complexes showed significantly better activity for Kumada cross-coupling than the well-known isostructural complex 1-Cl with activation of chlorobenzene even at room temperature.

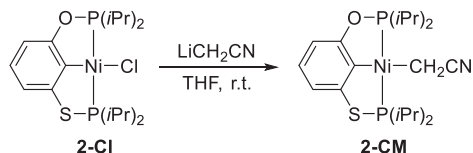
Motivated by these findings, we were further interested in exploring the chemistry of Ni complexes coordinated by <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>POCSP<sup>i</sup>Pr and <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PSCSP<sup>i</sup>Pr pincer ligands. For this study, we chose Guan's cyanomethyl complex as a starting point, asking ourselves the question whether introduction of sulfur into the side arms of the pincer ligand would have a noticeable effect on the complex preparation or its properties.<sup>38–40</sup> That variation of the pincer ligand (i.e., introduction of sulfur) can have a significant effect on the coordination chemistry was shown before for Rh complexes, where PSCSP pincer complexes could be accessed by C–H bond activation even at room temperature.<sup>41</sup> In this regard, five new Ni complexes were synthesized and fully characterized. In addition, we point out the importance of the stoichiometry for the generation of Ni cyanomethyl complexes as higher amounts of base and nitrile lead to different complexes.

Received: September 30, 2019

Published: November 5, 2019

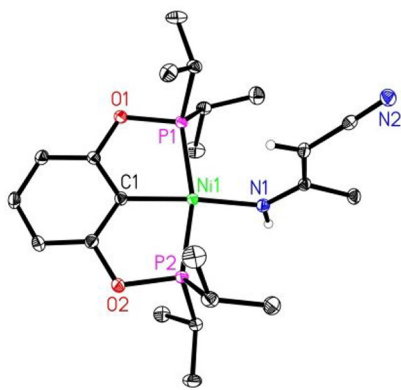
## RESULTS AND DISCUSSION

The reaction of **2-Cl** with  $\text{LiCH}_2\text{CN}$ , formed by addition of *n*-BuLi to MeCN in THF at  $-78^\circ\text{C}$ , affords complex **2-CM** as an orange-brownish solid with yields greater than 75% (Scheme 1). Notably, this reaction is very fast as similar yields

Scheme 1. Synthesis of Complex **2-CM**

were observed also after reaction times of less than 5 min followed by immediate workup. Comparison with the NMR and IR data of Guan's complex  $[(^i\text{Pr})\text{POCOP}^i\text{Pr}]\text{NiCH}_2\text{CN}$  (**1-CM**)<sup>36</sup> (cf.  $^1\text{H}$  NMR  $\delta = 0.78$  ppm in THF- $d_8$ ;  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta = -23.9$  ppm in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; IR  $\nu = 2187\text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )) shows a very good agreement with our data as  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic analysis shows a characteristic resonance for the two methylene protons at  $\delta = 0.75$  ppm ( $^3J_{\text{P-H}} = 9.8$  Hz, THF- $d_8$ ) as a set of two doublets due to the nonsymmetric character of this complex. The methylene carbon resonance for complex **2-CM** was observed at  $\delta = -24.4$  ppm ( $^2J_{\text{P-C}} = 17$  Hz) as a triplet. The attenuated total reflectance/infrared spectroscopy (ATR-IR) spectrum reveals a strong band at  $\nu = 2187\text{ cm}^{-1}$  for  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , thus confirming the assignment as a cyanomethyl complex. It should be noted that the resonances in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra for **2-CM** as well as for **1-CM** are slightly shifted to lower field compared to the corresponding chlorido complexes.

When working with complex **1-Cl** in the presence of excess base, a high field shift of the resonances in  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR compared to the corresponding signals of the chlorido complex occurred. Additionally, the  $^1\text{H}$  NMR spectra no longer showed the characteristic signal for methylene protons but instead new defined signals indicating the formation of a new hitherto unknown complex. The molecular structure of this new complex **1-ACN** is depicted in Figure 1. To our surprise, instead of the cyanomethyl ligand, which is formed by deprotonation and coordination of only one molecule of acetonitrile, a 3-amidocrotonitrile ligand was obtained by formal insertion of acetonitrile into the Ni–C bond of a Ni



**Figure 1.** Molecular structure of complex **1-ACN**. Displacement ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms, except for the amido and methine hydrogen, are omitted for clarity.

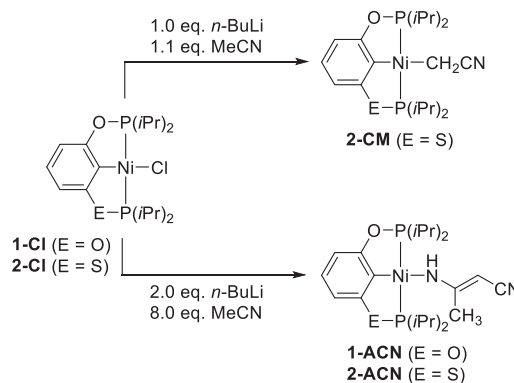
cyanomethyl complex. The presence of similar complexes was not reported before by Guan et al.<sup>36</sup>

The molecular structure shows the Ni center in distorted square-planar coordination geometry. The Ni1–N1 bond distance was found to be 1.9022(12) Å. PCP Ni amide complexes are comparably rare.<sup>42–46</sup>

Characteristic resonances in  $^1\text{H}$  NMR include a sharp singlet at  $\delta = 1.90$  ppm for the  $\text{CH}_3$  group in the 3-amidocrotonitrile ligand, a broad signal at  $\delta = 2.07$  ppm for the NH proton, as well as a singlet at  $\delta = 3.60$  ppm for the methine proton adjacent to the CN group. The sharp singlet in  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR at  $\delta = 181.9$  ppm is—as already mentioned—shifted to higher field compared to Guan's complex [ $\delta = 189.6$  ppm (in THF- $d_8$ )]<sup>36</sup> or the starting material [ $(^i\text{Pr})\text{POCOP}^i\text{Pr}]\text{NiCl}$ ] [ $\delta = 185.5$  ppm (in  $\text{CDCl}_3$ )].<sup>31</sup>

With the new POCOP complex **1-ACN** in hand, we decided to investigate if our analogous thiophosphinite and bis-(thiophosphinite) complexes would show a similar behavior in the presence of more than 1 equiv of base and nitrile. For the [ $(^i\text{Pr})\text{POCSP}^i\text{Pr}]\text{NiCl}$ ] complex **2-Cl**, we observed the same reactivity: addition of 1 equiv of base and acetonitrile affords the already mentioned cyanomethyl complex **2-CM**, whereby an excess of base and nitrile leads to a complex possessing a 3-amidocrotonitrile ligand (**2-ACN**, Scheme 2).

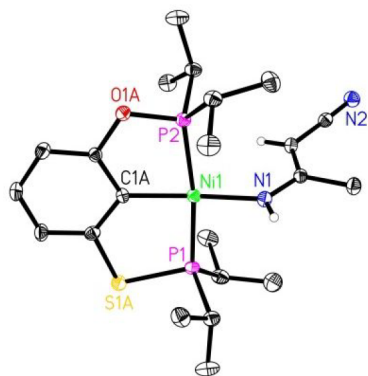
## Scheme 2. Formation of Cyanomethyl versus Amidocrotonitrile Complexes



$^1\text{H}$  NMR data of complex **2-ACN** resemble those of the POCOP analogue **1-ACN** ( $\delta(\text{CH}_3) = 1.90$ ,  $\delta(\text{CH}) = 3.68$  ppm); however, the NH resonance is found at much higher field ( $\delta = 1.65$  ppm).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra show two doublets at  $\delta = 101.9$  and 175.3 ppm, and both signals are again shifted to higher field compared to the cyanomethyl complex ( $\delta = 121.1$ , 183.6 ppm) or the starting material, the chlorido complex **2-Cl** ( $\delta = 105.0$ , 179.7 ppm).<sup>37</sup>

The molecular structure is depicted in Figure 2. With a bond distance of 1.9167(12) Å, the Ni1–N1 bond in **2-ACN** is slightly longer than that in the POCOP analogue. In the crystal, molecules of **1-ACN** and **2-ACN**, respectively, are linked by weak intermolecular N–H $\cdots$ N hydrogen bonds between the NH group and the N of the CN group, forming chains along the *c*-axis (Figure 3 and Table 1).

Investigation of these complexes by ATR-IR spectroscopy revealed intense bands at  $\nu = 2145\text{ cm}^{-1}$  (**1-ACN**) and  $\nu = 2146\text{ cm}^{-1}$  (**2-ACN**) for the  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  vibrations, which are shifted to lower wavenumber compared to cyanomethyl complexes (Table 2). Similarly, bands for N–H vibration of the amide group in complexes **1-ACN** ( $3289\text{ cm}^{-1}$ ) and **2-**



**Figure 2.** Molecular structure of complex 2-ACN. Displacement ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms, except for the amido and methine hydrogen, as well as the second position of the disordered pincer ligand, are omitted for clarity.

ACN ( $3279\text{ cm}^{-1}$ ) showed only minor differences due to variation of the pincer backbone.

3-Amidocrotononitrile is a rather unusual ligand for transition metal complexes; however, examples are known in which two of these ligands bind to two metal centers via the amide and nitrile nitrogen atom.<sup>47–55</sup> Apart from that, only one Zn complex exists, where 3-amidocrotononitrile does not act as a bridging ligand, only coordinating via the amido nitrogen to the metal center.<sup>56</sup> The complexes presented herein are, to the best of our knowledge, the first examples of fully characterized metal pincer complexes, where 3-amidocrotononitrile coordinates as a monodentate ligand to a single metal center. Ni amidocrotononitrile complexes 1-ACN and 2-ACN are sensitive toward protonation. Test reactions (cf. Supporting Information, p S5) with water and methanol resulted in formation of free aminocrotononitrile along with decomposition of the pincer ligand. Reactions with HCl result in clean formation of the chloride complexes 1-Cl and 2-Cl, respectively.

**Table 1.** Hydrogen Bond Geometry for Complexes 1-ACN and 2-ACN

complex	N1–H1 (Å)	H1...N2 <sup>a</sup> (Å)	N1...N2 <sup>a</sup> (Å)	N1–H1...N2 <sup>a</sup> (deg)
1-ACN	0.84(2)	2.42(2)	3.229(2)	162(2)
2-ACN	0.81(2)	2.50(2)	3.307(2)	173(2)

<sup>a</sup>Symmetry code for 1-ACN:  $x, 1/2 - y, -1/2 + z$ ; for 2-ACN:  $x, -1/2 - y, -1/2 + z$ .

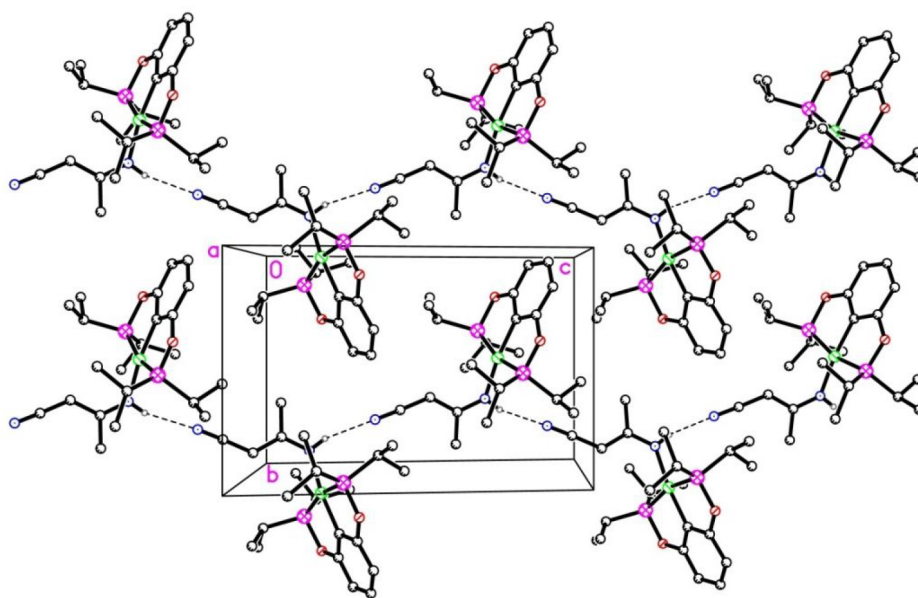
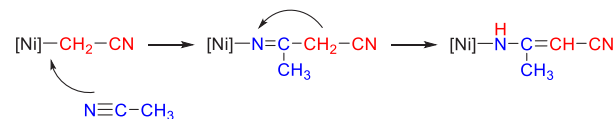
**Table 2.** IR Data of Cyanomethyl and Amidocrotononitrile Complexes

complex	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{N}-\text{H})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1-CM	2185 <sup>a</sup>	na
2-CM	2187	na
1-ACN	2145	3289
2-ACN	2146	3279

<sup>a</sup>Data taken from ref 36.

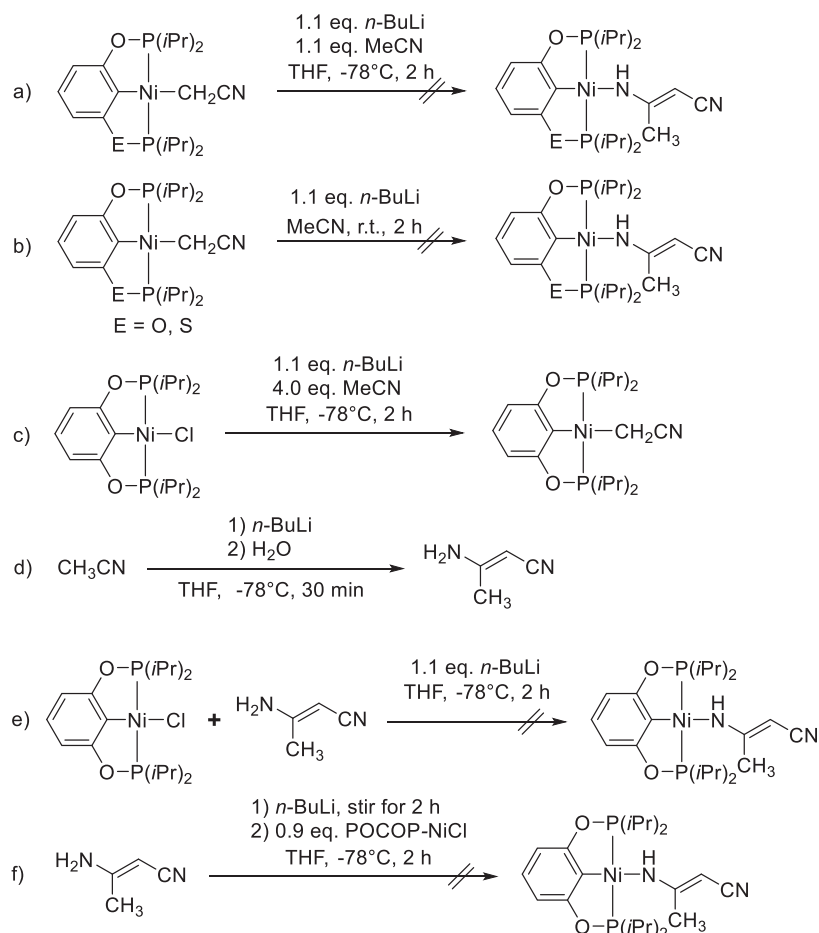
Although 3-aminocrotononitrile can be seen as a dimer consisting of two molecules of acetonitrile, only one acetonitrile unit requires deprotonation to form the dimer. As a consequence, a plausible mechanism for generation of 3-amidocrotononitrile complexes involves formal migratory insertion of a second acetonitrile molecule into the Ni–C bond of complexes 1-CM and 2-CM, followed by proton shift from the CH<sub>2</sub> group to the nitrogen in  $\alpha$ -position (Scheme 3). Also, dimerization of aliphatic nitriles is known to occur via base-catalyzed self-condensation (Thorpe reaction).<sup>57</sup>

**Scheme 3.** Formal Insertion of MeCN into the Ni–C Bond



**Figure 3.** Packing diagram of complex 1-ACN along the  $a$ -axis. Hydrogen bonds are depicted as dashed lines and are along the  $c$ -axis. Hydrogen atoms, except for the amido hydrogen, are omitted for clarity.

Scheme 4. Control Experiments for Generation of Complex 1-ACN



Attempts to verify this proposal failed as cyanomethyl complexes **1-CM** and **2-CM** are stable in MeCN, even after prolonged heating. The addition of stoichiometric and substoichiometric amounts of base to evaluate base-mediated dimerization also has no effect. Treatment of both, **1-CM** and **2-CM** with *n*-BuLi under reaction conditions did not result in formation of **1-ACN** or **2-ACN**; instead, only the starting cyanomethyl complexes as well as ill-defined decomposition products could be isolated (Scheme 4a). Increasing the amount of nitrile by performing the reaction in pure acetonitrile instead of THF had no influence as we still could not find any evidence for the formation of **1-ACN** or **2-ACN** (Scheme 4b). Attempts to synthesize the 3-amidocrotonitrile complexes with only 1 equiv of base failed so far; that is the reaction of **1-Cl** with 1 equiv of *n*-BuLi and 4 equiv of MeCN only led to formation of **1-CM** (Scheme 4c). Dimerization in the coordination sphere of Ni is thus unlikely.

As free 3-aminocrotonitrile is reported to be synthesized at comparably high temperatures (e.g., in refluxing toluene) using other bases (e.g., KO<sup>t</sup>Bu),<sup>58</sup> we checked whether it can also be generated under our reaction conditions, that is, at  $-78^\circ\text{C}$  with slow warming to room temperature. Indeed, when performing the reaction at  $-78^\circ\text{C}$  without adding the Ni chlorido complex, we observed rapid formation of 3-aminocrotonitrile as a mixture of *E*- and *Z*-isomers ( $\delta(\text{CH}_3) = 1.90, 2.08$ ;  $\delta(\text{CH}) = 3.80, 4.10$ ;  $\delta(\text{NH}_2) = 4.38, 4.70$  ppm) after quenching the reaction mixture with water (Scheme 4d). However, when adding 3-aminocrotonitrile to a THF

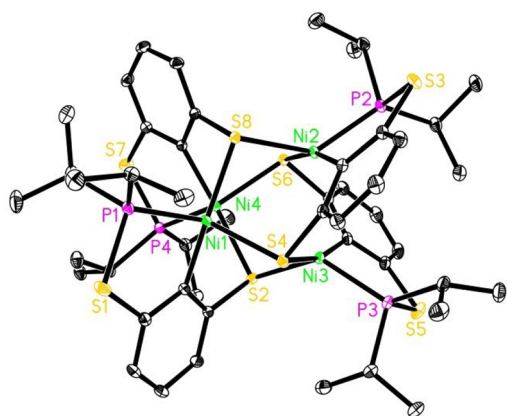
solution of  $[(^{\text{iPr}}\text{POCOP}^{\text{iPr}})\text{NiCl}]$  in the presence of *n*-BuLi, no deprotonation and coordination to the Ni center was observed by NMR (Scheme 4e). Instead, slow decomposition of the pincer ligand occurred. Also, with weaker bases such as NEt<sub>3</sub>, no conversion was observed. Adding *n*-BuLi first to a THF solution of 3-aminocrotonitrile, which was then stirred for 2 h before **1-Cl** was added (i.e., reversed order of addition of **1-Cl** and MeCN), had no effect as we still observed slow decomposition of the pincer ligand and no formation of complex **1-ACN** (Scheme 4f).

The presence of excess base that is needed for the formation of amidocrotonitrile complexes could, in principle, be explained by simultaneous chloride abstraction and MeCN deprotonation. Outer-sphere nucleophilic attack of thus obtained  $\text{NCCCH}_2^-$  on an acetonitrile adduct  $[(^{\text{iPr}}\text{PECEP}^{\text{iPr}})\text{Ni}(\text{NCMe})]^+$  could formally result in formation of an amidocrotonitrile complex. To evaluate this, we have reacted  $\text{LiCH}_2\text{CN}$  with  $[(^{\text{iPr}}\text{POCOP}^{\text{iPr}})\text{Ni}(\text{NCMe})]\text{OTf}$  but did not observe formation of **1-ACN** (Figure S13). From these experiments, it remains unclear why the second equivalent of base is needed to generate the Ni amidocrotonitrile complexes as Himmel's Zn complex is formed with only 1 equiv of base, supporting the insertion mechanism depicted in Scheme 3.<sup>56</sup>

When we attempted to access the cyanomethyl complex **3-CM** by reaction of **3-Cl** with equimolar amounts of *n*-BuLi and an excess of MeCN, yellow to orange oily residues were obtained after filtration and evaporation of the solvent, which

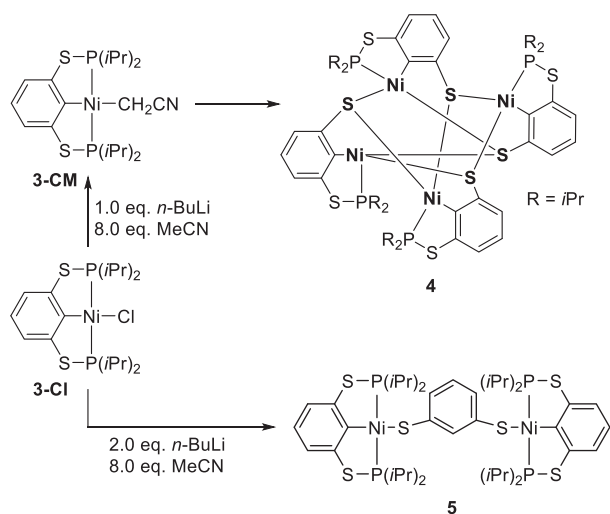


were immediately analyzed by NMR analysis. Although NMR spectra clearly showed the formation of the cyanomethyl complex **3-CM** by a sharp triplet in the  $^1\text{H}$  NMR at  $\delta = 0.55$  ppm (in toluene- $d_8$ ) for the  $\text{CH}_2$  protons and a singlet in  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  at  $\delta = 104.2$  ppm, which is shifted to lower field compared to **3-Cl** [ $\delta = 98.9$  ppm (in toluene- $d_8$ )],<sup>37</sup> all attempts to isolate **3-CM** failed as the compound quickly decomposed into an ill-defined black mixture when we tried to extract it with various solvents. However, dissolving a freshly synthesized sample of **3-CM** in a small amount of acetonitrile at room temperature led to the formation of black crystals suitable for X-ray analysis. The molecular structure, to our surprise, shows a cluster-like compound consisting of four Ni atoms and four P–S activated ligand fragments (i.e., cleavage of the  $\text{P}(\text{iPr})_2$  group), all of which coordinated via the P and *ipso*-C atoms to a Ni center, and the remaining S atom bridges



**Figure 4.** Molecular structure of complex **4**. Displacement ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

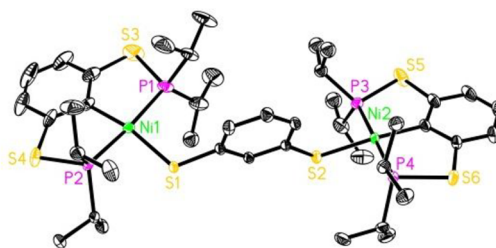
#### Scheme 5. Stoichiometric versus Excess Route for $[(\text{iPrPSCSP}^{\text{iPr}})\text{NiCl}]$ Complexes



two further Ni centers (**4**, Figure 4 and Scheme 5). The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum only shows one sharp singlet at  $\delta = 113.7$  ppm (in THF- $d_8$ ) for complex **4**, whereas the  $^1\text{H}$  NMR spectrum displays the expected signals for both the *iPr* groups and aromatic protons. NMR analysis of the acetonitrile mother

liquor, from which the crystals of **4** grew, no longer showed signals that point to the presence of **3-CM** as it completely decomposed to **4** and some other ill-defined decomposition products.

When increasing the amount of base, isolation of a red solid material was possible.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR analysis of this compound revealed a singlet at  $\delta = 95.9$  ppm at slightly higher field compared to that with the starting material **3-Cl** ( $\delta = 98.9$  ppm).<sup>37</sup> However, characteristic signals indicating the presence of methine or methylene groups as part of a cyanomethyl or amidocrotonitrile ligand were absent in  $^1\text{H}$  NMR spectra. Unequivocal characterization of this complex was possible by X-ray analysis from crystals that could be obtained from a saturated THF solution layered with *n*-pentane at  $-30$  °C. The molecular structure shows a dinuclear complex **5**, possessing a 1,3-dithiolate moiety, formed by P–S activation of a pincer ligand, that bridges two  $[(\text{iPrPSCSP}^{\text{iPr}})\text{Ni}]$  fragments (Figure 5 and Scheme 5).



**Figure 5.** Molecular structure of complex **5**. Displacement ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms as well as the second position of the disordered isopropyl groups are omitted for clarity.

The nickel–sulfur bond distances of  $\text{Ni1-S1} = 2.2199(7)$  Å and  $\text{Ni2-S2} = 2.2392(7)$  Å are in the same range as the others already reported for Ni pincer thiolate complexes.<sup>35,59–61</sup> Unfortunately, neither the fate of the phosphine moiety nor the origin of the proton in the 2-position of the bridging aryl ring could be clarified.

Ligand decomposition such as in the formation of **4** and **5** was not observed for POCOP or POCSP analogues before, indicating a higher stability of P–O bonds compared to that of P–S bonds in the presence of base. We observed a very similar behavior before when investigating mechanistic aspects of Kumada coupling reactions with Ni complexes **1-Cl**, **2-Cl**, and **3-Cl**.<sup>37</sup> Whereas **3-Cl** immediately formed an unknown species with evident ligand decomposition upon stoichiometric reaction with the Grignard component, the corresponding alkyl complexes were formed with **1-Cl** and **2-Cl**, respectively. Taking into consideration that **3-Cl** still was by far the best precatalyst for Kumada cross-coupling reactions and PSCSP ligands are therefore promising ligands to be used and tested in other reactions in the future, it seems important to consider the limited stability of those ligands toward stronger bases, leading to unusual products as we showed with the formation of **4** and **5**.

## CONCLUSION

In summary, we have presented the synthesis and characterization of a new Ni(II) cyanomethyl complex displaying the phosphinito-thiophosphinito POCSP pincer ligand. Furthermore, we established a protocol which gives access to two new Ni(II) pincer complexes, both coordinated by the in situ

generated MeCN dimer 3-aminocrotonitrile. These represent rare examples of mononuclear 3-amidocrotonitrile complexes. These products can formally be formed by migratory insertion of the second acetonitrile molecule into the Ni–C bond of a Ni cyanomethyl complex. Although only 1 equiv of base should be needed to form the 3-amidocrotonitrile complexes, control experiments did not confirm this reaction motif. Starting from  $[(iPr)PSCSP^{iPr}]NiCl$ , the corresponding cyanomethyl complex was formed, but due to fast decomposition in various solvents into a  $Ni_4$  cluster, it was not possible to isolate the complex. The molecular structure of the cluster, however, was fully characterized, showing the loss of half of the  $P(iPr)_2$  groups. In addition, in the presence of 2 equiv of *n*-BuLi, we also observed partial cleavage of P–S bonds within the pincer ligand, ultimately resulting in the formation of a new 1,3-dithiolate-bridged Ni pincer complex, highlighting the limited stability of the P–S bonds in the  $iPrPSCSP^{iPr}$  ligand in the presence of bases such as *n*-BuLi.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00645.

Experimental details, NMR spectra, and crystallographic details (PDF)

### Accession Codes

CCDC 1910466–1910468 and 1922864 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), or by emailing [data\\_request@ccdc.cam.ac.uk](mailto:data_request@ccdc.cam.ac.uk), or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Phone: (+49) 381 1281 104. E-mail: [torsten.beweries@catanalysis.de](mailto:torsten.beweries@catanalysis.de)

### ORCID

Torsten Beweries: 0000-0002-2416-8874

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank our technical and analytical staff, in particular, Benjamin Andres for assistance. Financial support by the Leibniz association is gratefully acknowledged.

## ■ REFERENCES

- (1) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. Transition metal-carbon bonds. Part XLII. Complexes of nickel, palladium, platinum, rhodium and iridium with the tridentate ligand 2,6-bis[(di-*t*-butylphosphino)methyl]phenyl. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- (2) Crocker, C.; Errington, R. J.; McDonald, W. S.; Odell, K. J.; Shaw, B. L.; Goodfellow, R. J. Rapid reversible fission of a C–H bond in a metal complex: X-ray crystal structure of  $[RhCl(tBu_2PCH_2CH_2CHCH_2CH_2PtBu_2)]$ . *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 498–499.
- (3) van Koten, G.; Timmer, K.; Noltes, J. G.; Spek, A. L. A novel type of Pt–C interaction and a model for the final stage in reductive elimination processes involving C–C coupling at Pt; synthesis and molecular geometry of  $[1,N,N'-\eta-2,6\text{-bis}\{(\text{dimethylamino})\text{methyl}\}$

toluene]iodoplatinum(II) tetrafluoroborate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 250–252.

- (4) Grove, D. M.; Van Koten, G.; Ubbels, H. J. C.; Zoet, R.; Spek, A. L. Organonickel(II) complexes of the tridentate monoanionic ligand *o,o'*-bis[(dimethylamino)methylphenyl (N–C–N)]. Syntheses and the x-ray crystal structure of the stable nickel(II) formate  $[Ni(N-C-N)O_2CH]$ . *Organometallics* **1984**, *3*, 1003–1009.

- (5) Grove, D. M.; Van Koten, G.; Verschuuren, A. H. M. New Homogeneous Catalysts in the Addition of Polyhalogenoalkanes to Olefins; Organonickel(II) Complexes  $[Ni\{C_6H_3(CH_2NMe_2)_2\text{-}o,o'\}X]$  (X = Cl, Br, I). *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 169–174.

- (6) Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. Highly Active Pd(II) PCP-Type Catalysts for the Heck Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687–11688.

- (7) Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Noelle Scully, P.; Welch, S. L. Palladium bis(phosphinite) 'PCP' pincer complexes and their application as catalysts in the Suzuki reaction. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745–747.

- (8) Dijkstra, H. P.; Meijer, M. D.; Patel, J.; Kreiter, R.; van Klink, G. P. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Canty, A. J.; van Koten, G. Design and Performance of Rigid Nanosize Multimetallic Cartwheel Pincer Compounds as Lewis-Acid Catalysts. *Organometallics* **2001**, *20*, 3159–3168.

- (9) Singleton, J. T. The uses of pincer complexes in organic synthesis. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857.

- (10) Sebelius, S.; Olsson, V. J.; Szabó, K. J. Palladium Pincer Complex Catalyzed Substitution of Vinyl Cyclopropanes, Vinyl Aziridines, and Allyl Acetates with Tetrahydroxydiboron. An Efficient Route to Functionalized Allylboronic Acids and Potassium Trifluoro(allyl)borates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10478–10479.

- (11) Goldman, A. S.; Roy, A. H.; Huang, Z.; Ahuja, R.; Schinski, W.; Brookhart, M. Catalytic Alkane Metathesis by Tandem Alkane Dehydrogenation-Olefin Metathesis. *Science* **2006**, *312*, 257.

- (12) Gunanathan, C.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Direct Synthesis of Amides from Alcohols and Amines with Liberation of H<sub>2</sub>. *Science* **2007**, *317*, 790.

- (13) Naghypour, A.; Sabounchei, S. J.; Morales-Morales, D.; Canseco-González, D.; Jensen, C. M. A highly active two six-membered phosphinite palladium PCP pincer complex  $[PdCl\{C_6H_3(CH_2OPPr)_2\text{-}2,6\}]$ . *Polyhedron* **2007**, *26*, 1445–1448.

- (14) Bernskoetter, W. H.; Brookhart, M. Kinetics and Mechanism of Iridium-Catalyzed Dehydrogenation of Primary Amines to Nitriles. *Organometallics* **2008**, *27*, 2036–2045.

- (15) Selander, N.; Szabó, K. J. Catalysis by Palladium Pincer Complexes. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048–2076.

- (16) Zell, T.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Unprecedented Iron-Catalyzed Ester Hydrogenation. Mild, Selective, and Efficient Hydrogenation of Trifluoroacetic Esters to Alcohols Catalyzed by an Iron Pincer Complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4685–4689.

- (17) Valdés, H.; García-Eleno, M. A.; Canseco-González, D.; Morales-Morales, D. Recent Advances in Catalysis with Transition-Metal Pincer Compounds. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3136–3172.

- (18) Albrecht, M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. Organoplatinum crystals for gas-triggered switches. *Nature* **2000**, *406*, 970.

- (19) Albrecht, M.; van Koten, G. Platinum Group Organometallics Based on "Pincer" Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781.

- (20) van der Boom, M. E.; Milstein, D. Cyclometalated Phosphine-Based Pincer Complexes: Mechanistic Insight in Catalysis, Coordination, and Bond Activation. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792.

- (21) Slagt, M. Q.; Zwieten, D. A. P. v.; Moerkerk, A. J. C. M.; Gebbink, R. J. M. K.; Koten, G. v. NCN-pincer palladium complexes with multiple anchoring points for functional groups. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2275–2282.

- (22) Liang, L.-C. Metal complexes of chelating diarylamido phosphine ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1152–1177.

- (23) Nishiyama, H. Synthesis and use of bisoxazolonyl-phenyl pincers. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1133–1141.

- (24) Benito-Garagorri, D.; Kirchner, K. Modularly Designed Transition Metal PNP and PCP Pincer Complexes based on Aminophosphines: Synthesis and Catalytic Applications. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201–213.
- (25) Leis, W.; Mayer, H. A.; Kaska, W. C. Cycloheptatrienyl, alkyl and aryl PCP-pincer complexes: Ligand backbone effects and metal reactivity. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1787–1797.
- (26) Aleksanyan, D. V.; Kozlov, V. A.; Nelyubina, Y. V.; Lyssenko, K. A.; Puntus, L. N.; Gutsul, E. I.; Shepel, N. E.; Vasil'ev, A. A.; Petrovskii, P. V.; Odinets, I. L. Synthesis, catalytic activity, and photophysical properties of 5,6-membered Pd and Pt SCS'-pincer complexes based on thiophosphorylated 3-amino(hydroxy)benzoic acid thioanilides. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1535–1546.
- (27) Vabre, B.; Lambert, M. L.; Petit, A.; Ess, D. H.; Zargarian, D. Nickelation of PCP- and POCOP-Type Pincer Ligands: Kinetics and Mechanism. *Organometallics* **2012**, *31*, 6041–6053.
- (28) Chakraborty, S.; Bhattacharya, P.; Dai, H.; Guan, H. Nickel and Iron Pincer Complexes as Catalysts for the Reduction of Carbonyl Compounds. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1995–2003.
- (29) Murugesan, S.; Kirchner, K. Non-precious metal complexes with an anionic PCP pincer architecture. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 416–439.
- (30) Valdés, H.; Rufino-Felipe, E.; Morales-Morales, D. Pincer complexes, leading characters in C–H bond activation processes. Synthesis and catalytic applications. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *898*, 120864.
- (31) Pandarus, V.; Zargarian, D. New Pincer-Type Diphosphinito (POCOP) Complexes of Nickel. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321–4334.
- (32) Vabre, B.; Lindenberg, F.; Zargarian, D. Direct, one-pot synthesis of POCOP-type pincer complexes from metallic nickel. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3188–3194.
- (33) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by Nickel PCP-Pincer Hydride Complexes. *Organometallics* **2009**, *28*, 582–586.
- (34) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Krause, J. A.; Guan, H. An Efficient Nickel Catalyst for the Reduction of Carbon Dioxide with a Borane. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872–8873.
- (35) Zhang, J.; Adhikary, A.; King, K. M.; Krause, J. A.; Guan, H. Substituent effects on Ni–S bond dissociation energies and kinetic stability of nickel arylthiolate complexes supported by a bis-(phosphinite)-based pincer ligand. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7959–7968.
- (36) Chakraborty, S.; Patel, Y. J.; Krause, J. A.; Guan, H. A Robust Nickel Catalyst for Cyanomethylation of Aldehydes: Activation of Acetonitrile under Base-Free Conditions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7523–7526.
- (37) Hasche, P.; Joksche, M.; Vlachopoulou, G.; Agarwala, H.; Spannenberg, A.; Beweries, T. Synthesis of Symmetric and Non-symmetric Ni(II) Thiophosphinito PECSP (E = S, O) Pincer Complexes and Their Applications in Kumada Coupling under Mild Conditions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 676–680.
- (38) Salah, A. B.; Offenstein, C.; Zargarian, D. Hydroamination and Alcoholysis of Acrylonitrile Promoted by the Pincer Complex  $\{\kappa P, \kappa C, \kappa P-2,6-(Ph_2PO)_2C_6H_3\}Ni(OSO_2CF_3)$ . *Organometallics* **2011**, *30*, 5352–5364.
- (39) Hao, J.; Mougang-Soumé, B.; Vabre, B.; Zargarian, D. On the Stability of a POCsp<sup>3</sup>OP-Type Pincer Ligand in Nickel(II) Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3218–3222.
- (40) Cao, B.; Ding, Y.; Fang, F.; Chang, J.; Zhang, J.; Li, S.; Chen, X. The stability of group 10 metal POCOP pincer complexes: decomposition/reconstruction pathways of the pincer backbone. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 13760–13768.
- (41) Vlachopoulou, G.; Möller, S.; Haak, J.; Hasche, P.; Drexler, H. J.; Heller, D.; Beweries, T. Synthesis of Rh(III) thiophosphinito pincer hydrido complexes by base-free C–H bond activation at room temperature. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6292–6295.
- (42) Cámpora, J.; Palma, P.; del Río, D.; Conejo, M. M.; Álvarez, E. Synthesis and Reactivity of a Mononuclear Parent Amido Nickel Complex. Structures of  $Ni[C_6H_3-2,6-(CH_2PiPr_2)_2](NH_2)$  and  $Ni[C_6H_3-2,6-(CH_2PiPr_2)_2](OMe)$ . *Organometallics* **2004**, *23*, 5653–5655.
- (43) Herbert, D. E.; Lara, N. C.; Agapie, T. Arene C–H Amination at Nickel in Terphenyl–Diphosphine Complexes with Labile Metal–Arene Interactions. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 16453–16460.
- (44) Hao, J.; Vabre, B.; Mougang-Soumé, B.; Zargarian, D. Small Molecule Activation by POCOP-Nickel Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 12544–12552.
- (45) Borau-Garcia, J.; Gutsulyak, D. V.; Burford, R. J.; Piers, W. E. Selective hydration of nitriles to amides catalysed by PCP pincer supported nickel(II) complexes. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12082–12085.
- (46) Hao, J.; Mougang-Soumé, B.; Vabre, B.; Zargarian, D. On the Stability of a POCsp<sup>3</sup>OP-Type Pincer Ligand in Nickel(II) Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3218–3222.
- (47) Avent, A. G.; Frankland, A. D.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. Synthesis, X-ray crystal structure and solution NMR spectroscopic studies of  $[Li\{N(H)C(Me)-C(H)(CN)\}(py)_2\}_2(py = NC_5H_5)$ . *Chem. Commun.* **1996**, 2433–2434.
- (48) Duchateau, R.; Tuinstra, T.; Brussee, E. A. C.; Meetsma, A.; van Duijnen, P. T.; Teuben, J. H. Alternatives for Cyclopentadienyl Ligands in Organoyttrium Chemistry: Bis(N,O-bis(tert-butyl)-(alkoxydimethylsilyl)amido)yttrium Compounds. *Organometallics* **1997**, *16*, 3511–3522.
- (49) Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C. Synthesis and structure of a novel binuclear rhenium(I) complex containing an unusual bridging ligand derived from coordinated acetonitrile. Unusual reactivity of  $[Re(CO)_3(bpy)(MeCN)]^+$ . *Chem. Commun.* **1998**, 135–136.
- (50) Zi, G.; Li, H.-W.; Xie, Z. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of ‘Carbons-Adjacent’ nido- and arachno-Carborane Anions of the C<sub>2</sub>B<sub>10</sub> Systems and Their Metal Complexes. *Organometallics* **2002**, *21*, 5415–5427.
- (51) Fedushkin, I. L.; Morozov, A. G.; Rassadin, O. V.; Fukin, G. K. Addition of Nitriles to Alkaline Earth Metal Complexes of 1,2-Bis[(phenyl)imino]acenaphthenes. *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 5749–5757.
- (52) Sit, M.-M.; Chan, H.-S.; Xie, Z. Synthesis, structure, and reactivity of Group 4 metallacycles incorporating a Me<sub>2</sub>C-linked cyclopentadienyl-carboranyl ligand. *Dalton Trans.* **2008**, 1454–1464.
- (53) Wells, K. D.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cowie, M. Ethylene Substitution in a Bis-Ethylene Complex of Rh/Os and Unusual Bronsted–Lowry Basicity of an N-Heterocyclic Carbene. *Organometallics* **2011**, *30*, 815–825.
- (54) Zhang, X.; Wang, C.; Xue, M.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. Synthesis and structure of samarium benzyl complex supported by bridged bis(guanidinate) ligand and its reactivity toward nitriles and phenyl isocyanate. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 86–94.
- (55) Wang, C.; Zhang, X.; Xue, M.; Zhang, Y.; Shen, Q. Synthesis of a Naphthalene-Bridged Bis(guanidinato)ytterbium(II) Complex and an Unexpected Pathway in Its Reaction with CH<sub>3</sub>CN, p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CN, and Ph<sub>2</sub>CHCN. *Organometallics* **2013**, *32*, 3618–3624.
- (56) Frick, M.; Horn, J.; Wadepohl, H.; Kaifer, E.; Himmel, H.-J. Catalyst-Free Hydroboration of CO<sub>2</sub> With a Nucleophilic Diborane(4). *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 16983–16986.
- (57) Davis, B. R.; Garratt, P. J. Acylation of Esters, Ketones and Nitriles. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon: Oxford, 1991; pp 795–863.
- (58) Liu, X.; Cheng, R.; Zhao, F.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. Direct β-Acyloxylation of Enamines via PhIO-Mediated Intermolecular Oxidative C–O Bond Formation and Its Application to the Synthesis of Oxazoles. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5480–5483.
- (59) Zhang, J.; Medley, C. M.; Krause, J. A.; Guan, H. Mechanistic Insights into C–S Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Nickel Bis(phosphinite) Pincer Complexes. *Organometallics* **2010**, *29*, 6393–6401.
- (60) Liu, T.; Meng, W.; Ma, Q.-Q.; Zhang, J.; Li, H.; Li, S.; Zhao, Q.; Chen, X. Hydroboration of CO<sub>2</sub> catalyzed by bis(phosphinite)

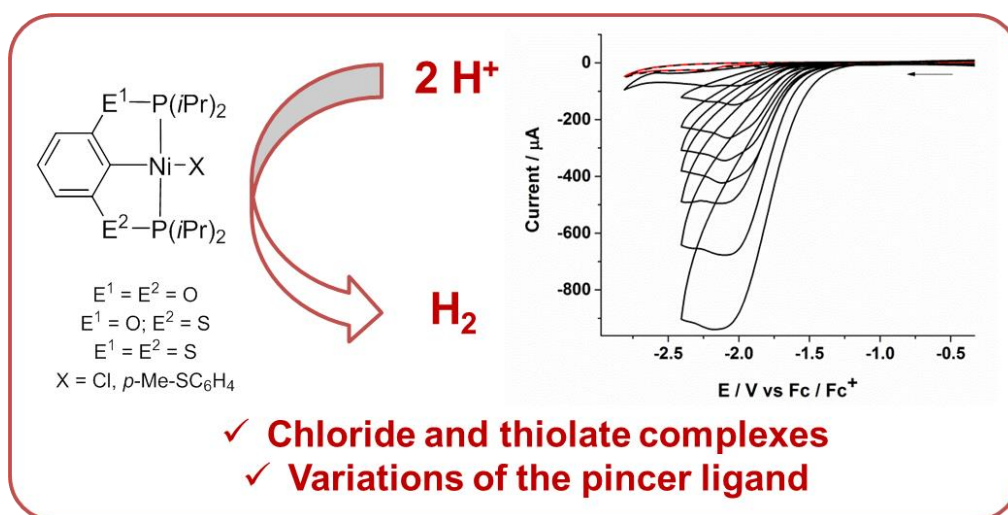
pincer ligated nickel thiolate complexes. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4504–4509.

(61) Kaur-Ghumaan, S.; Hasche, P.; Spannenberg, A.; Beweries, T. Nickel(II) PE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P pincer complexes (E = O, S) for electrocatalytic proton reduction. *Dalton Trans.* **2019**.

#### 6.4 Nickel(II) PE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P pincer complexes (E = O, S) for electrocatalytic proton reduction

S. Kaur-Ghumaan, P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 16322-16329.

DOI: 10.1039/c9dt03626a



**Abstract:** Nickel(II) chloride and thiolate complexes with *i*PrPE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P*i*Pr (E = O, S) pincer ligands were investigated as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in CH<sub>3</sub>CN in the presence of acetic acid and trifluoroacetic acid. The bis(thiophosphinite) (S,S) chloride complex reduced protons at the lowest overpotential in comparison with the bis(phosphinite) (O,O) and mixed phosphinite–thiophosphinite (O,S) complexes. A combination of electrochemical, NMR and UV-vis spectroscopic and mass spectrometric experiments provides mechanistic insights into the catalytic cycle for proton reduction to dihydrogen.

Cite this: *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 16322Received 10th September 2019,  
Accepted 27th September 2019

DOI: 10.1039/c9dt03626a

rsc.li/dalton

Nickel(II) PE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P pincer complexes (E = O, S) for electrocatalytic proton reduction†Sandeep Kaur-Ghumaan, <sup>a,b</sup> Patrick Hasche, <sup>a</sup> Anke Spannenberg<sup>a</sup> and Torsten Beweries <sup>a\*</sup>

Nickel(II) chloride and thiolate complexes with <sup>i</sup>PrPE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P<sup>i</sup>Pr (E = O, S) pincer ligands were investigated as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in CH<sub>3</sub>CN in the presence of acetic acid and trifluoroacetic acid. The bis(thiophosphinite) (S,S) chloride complex reduced protons at the lowest overpotential in comparison with the bis(phosphinite) (O,O) and mixed phosphinite–thiophosphinite (O,S) complexes. A combination of electrochemical, NMR and UV-vis spectroscopic and mass spectrometric experiments provides mechanistic insights into the catalytic cycle for proton reduction to dihydrogen.

## Introduction

Pincer ligands and their metal complexes have been known since the early 1970s.<sup>1</sup> Since then several new systems with numerous functional groups<sup>2,3</sup> have emerged, and depending on the functional group, have been employed as crystalline switches, as sensors and as precatalysts for a number of stoichiometric and catalytic transformations.<sup>3a</sup> In particular, metal complexes with tridentate pincer ligands have attracted considerable attention in homogeneous catalysis.<sup>4</sup> In this regard, an interesting series of bis(phosphinite) based nickel pincer complexes have been reported by Zargarian *et al.*<sup>5</sup> and Guan *et al.*<sup>6</sup> Based on these reports, very recently, the first Ni thiophosphinite <sup>i</sup>PrPOCSP<sup>i</sup>Pr and Ni bis(thiophosphinite) <sup>i</sup>PrPSCSP<sup>i</sup>Pr (<sup>i</sup>PrPOCSP<sup>i</sup>Pr = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(SPi-Pr<sub>2</sub>)-3-(OPi-Pr<sub>2</sub>); <sup>i</sup>PrPSCSP<sup>i</sup>Pr = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(SPi-Pr<sub>2</sub>)) pincer complexes were synthesised by our group.<sup>7</sup> The <sup>i</sup>PrPOCSP<sup>i</sup>Pr and <sup>i</sup>PrPSCSP<sup>i</sup>Pr Ni complexes showed significantly better activity than the known isostructural bis(phosphinito) <sup>i</sup>PrPOCOP<sup>i</sup>Pr Ni complex (<sup>i</sup>PrPOCOP<sup>i</sup>Pr = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPi-Pr<sub>2</sub>) for Kumada cross-coupling reactions, activating even chlorobenzene at room temperature. In another study, we have shown that Rh bis(thiophosphinite) complexes can be accessed by C–H activation at the PSCSP ligand precursor at room temperature, a behaviour that is

rather unusual as typically such metalation reactions require much higher temperatures.<sup>8</sup>

Because of these findings we were further interested in studying <sup>i</sup>PrPOCSP<sup>i</sup>Pr and <sup>i</sup>PrPSCSP<sup>i</sup>Pr complexes, especially of Ni as a non-noble metal, as catalysts for other reactions, particularly for the electrocatalytic proton reduction to dihydrogen. Though a plethora of complexes with different metals and ligands have been studied for the electrocatalytic and photocatalytic proton reduction to hydrogen in various media,<sup>9</sup> there are only a few Ni pincer complexes that have been investigated and reported as catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) (Fig. 1).<sup>10</sup>

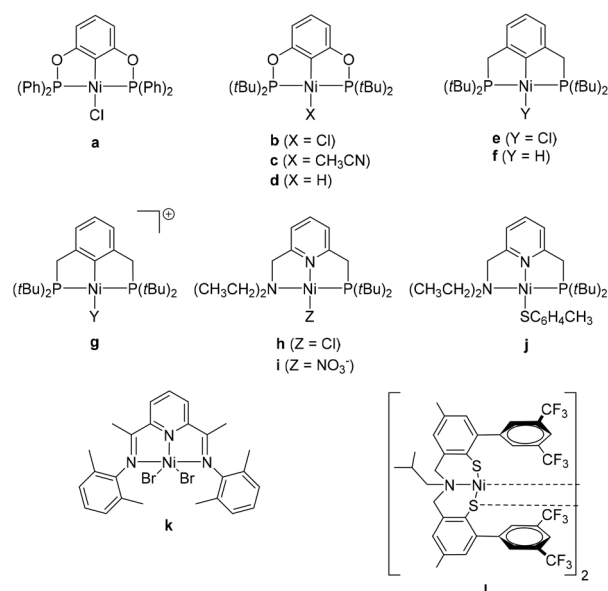


Fig. 1 Ni pincer complexes reported as electrocatalysts for the HER.

<sup>a</sup>Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany. E-mail: skaur@chemistry.dtu.ac.in, torsten.beweries@catalysis.de

<sup>b</sup>Department of Chemistry, University of Delhi (North Campus), New Delhi-110007, India

† Electronic supplementary information (ESI) available: Electrochemical, UV-vis, NMR, MS, and crystallographic data. CCDC 1893578. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/C9DT03626A

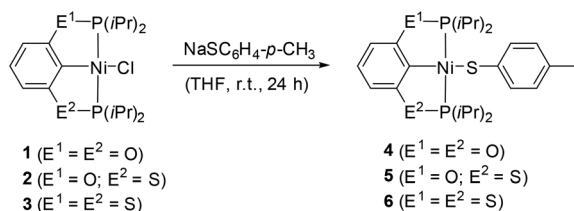
The reported nickel(II) pincer complexes were efficient catalysts (TOF  $\sim 50$ – $200\text{ s}^{-1}$ ; overpotential  $\sim 0.35$ – $0.85\text{ V}$ ) for electrocatalytic proton reduction.<sup>10a,d</sup> Moreover, motivated by the recent reports on Ni(II) PCP (**a–g**)<sup>10a,b</sup> and PNN pincer complexes (**h–j**)<sup>11</sup> as electrocatalysts for the HER, we were interested in further studying the influence of different bridging atoms (O,O; O,S; S,S) on the catalytic properties of the complexes. Therefore, four reported  $[(iPr)POCOP(iPr)NiCl]$  **1**,  $[(iPr)POCSP(iPr)NiCl]$  **2**,  $[(iPr)PSCSP(iPr)NiCl]$  **3**,  $[(iPr)POCOP(iPr)NiSC_6H_4CH_3]$  **4** and two new  $[(iPr)POCSP(iPr)NiSC_6H_4CH_3]$  **5** and  $[(iPr)PSCSP(iPr)NiSC_6H_4CH_3]$  **6** complexes were synthesised and investigated for the electrocatalytic reduction of protons to hydrogen in the presence of acetic acid (AA) and trifluoroacetic acid (TFA) in acetonitrile. Based on UV/vis, NMR and MS experiments, a mechanism for the catalytic proton reduction has been proposed.

## Results and discussion

### Synthesis and characterisation of Ni(II) pincer complexes

The Ni(II) chloride complexes  $[(iPr)PE^1CE^2P(iPr)NiCl]$  (E = O,O; O, S; S,S) (**1–3**) were synthesised as reported in the literature.<sup>5,7</sup> The Ni(II) thiolate complex  $[(iPr)POCOP(iPr)NiSC_6H_4CH_3]$  (**4**) was obtained from the reaction of  $[(iPr)POCOP(iPr)NiCl]$  and  $NaSC_6H_4CH_3$ .<sup>6</sup> All analytical data for complex **4** matched well with those reported in the literature.<sup>6</sup> The Ni(II) thiolate complexes  $[(iPr)POCSP(iPr)NiSC_6H_4CH_3]$  (**5**) and  $[(iPr)PSCSP(iPr)NiSC_6H_4CH_3]$  (**6**) were prepared by a procedure similar to that used for complex **4** (Scheme 1).

Crystals of complex **6** suitable for X-ray analysis were obtained from an *n*-hexane solution layered with acetonitrile at  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . The molecular structure of **6** (Fig. 2) shows the Ni(II) centre in a distorted square planar coordination environment with a Ni1–S3 distance of  $2.2334(4)\text{ \AA}$  longer than that observed for the structurally similar bis(phosphinite) complex **4** ( $2.1908(7)\text{ \AA}$ ).<sup>6</sup> The  $^1\text{H}$  NMR spectra of complexes **5** and **6** in THF-*d*<sub>8</sub> displayed the expected peaks for the two isopropyl groups of the pincer ligand, the methyl group of the thiolate ligand and for the aromatic protons present. The  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of complex **5** in THF-*d*<sub>8</sub> displayed two doublets at 107.2 and 180.1 ppm with the value at the lower field corresponding to the P connected to the O atom, while that for complex **6** displayed a singlet at 96.4 ppm.



Scheme 1 Synthesis of Ni(II) thiolate complexes **4–6**.

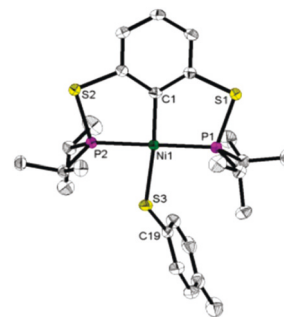


Fig. 2 Molecular structure of complex **6**. Thermal ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

### Electrochemical characterisation and proton reduction

The redox properties of the pincer complexes  $[(iPr)PE^1CE^2P(iPr)NiCl]$  (E = O,O; **1**; E = O,S; **2**; and E = S,S; **3**) and  $[(iPr)PE^1CE^2P(iPr)NiSC_6H_4CH_3]$  (E = O,O; **4**; E = O,S; **5**; and E = S,S; **6**) were investigated using electrochemistry in acetonitrile under argon atmosphere. All the potentials are given vs.  $Fc^+/Fc$  (0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) at  $0.1\text{ V s}^{-1}$  unless otherwise mentioned. The cyclic voltammograms (CVs) for complexes **1–6** displayed an irreversible one-electron reduction process that can be assigned to a Ni(II)/Ni(I) couple (Table 1 and Fig. S1 and S2†). The reduction potential for the Ni(II)/Ni(I) couple shifted significantly to more positive values on moving from O,O to O,S and S,S bridging atoms in the chloride and thiolate complexes. From the plot of peak current ( $i_p$ ) of the reduction waves vs. square root of the scan rate ( $0.025$ – $1\text{ V s}^{-1}$ ), it can be claimed that the electrochemical processes were diffusion-controlled (Fig. S3†). The complexes also displayed multiple irreversible oxidation processes (Table 1). The complexes were further studied for electrocatalytic proton reduction in the presence of weak and

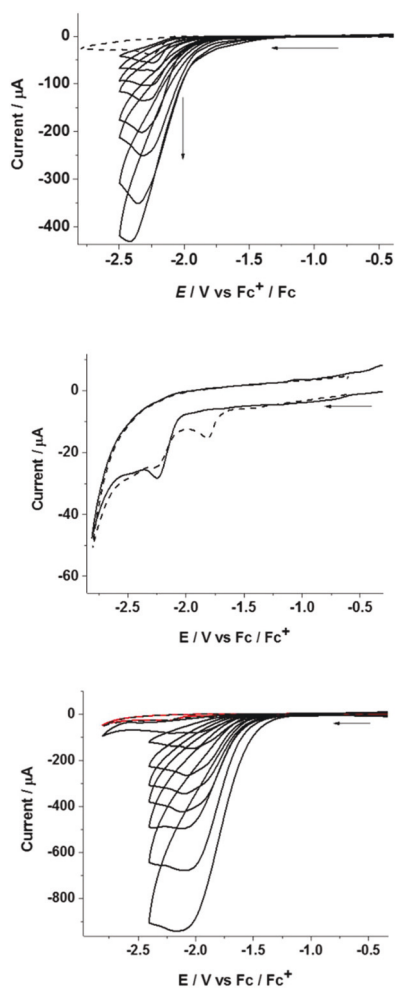
Table 1 Electrochemical data for complexes **1–6** in acetonitrile

Complex	$E_{pc}/V$	$E_{pa}/V$	$E_{cat}^a (\eta)/V$		
			AA	AA with Ag <sup>+</sup>	TFA
<b>1</b>	−2.40	0.51 0.80 1.02	−2.38 (0.92)	−2.03	−1.88 (0.99)
<b>2</b>	−2.25	0.62 0.87 1.06	−2.23 (0.77)	−2.01	−1.73 (0.84)
<b>3</b>	−2.06	0.63 1.05	−2.06 (0.60)	−1.97	−1.65 (0.76)
<b>4</b>	−2.53	0.18 0.89 1.17	−2.52 (1.06)	—	−1.59 (0.70)
<b>5</b>	−2.36	0.23 0.92 1.16	−2.35 (0.89)	—	−1.57 (0.68)
<b>6<sup>b</sup></b>	−2.14	0.30 0.80	—	—	—

<sup>a</sup> Peak current potential value taken for  $E_{cat}$ . <sup>b</sup> No electrocatalytic experiments were done using this complex due to limited solubility in acetonitrile.

strong acids, acetic acid (AA,  $E_{\text{HA}/\text{H}^+}^{\circ} = -1.46$  V,  $\text{p}K_{\text{a}} = 22.3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) and trifluoroacetic acid (TFA,  $E_{\text{HA}/\text{H}^+}^{\circ} = -0.89$  V,  $\text{p}K_{\text{a}} = 12.7$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), respectively (Table 1).<sup>12</sup>

In the following section, we describe the electrocatalytic investigations using the above-described complexes. Electrochemical data are shown to be exemplarily for complex 2 only; the corresponding data for all the other complexes are depicted in the ESI.† Upon the addition of a small amount of AA (~2 equiv.), the potential of the reduction peak for each of the complexes remained unchanged. However, increase in current at the complex reduction peaks was recorded in the CVs with a further addition of AA (Fig. 3 and S4–S6†). Since the  $E_{\text{cat}}$  potential was very close to the  $i_{\text{pc}}$  in the absence of acid, it suggests that the reduction of the pre-catalyst with a concomitant release of the chloride or thiolate ligand occurs



**Fig. 3** Top: CVs for complex 2 (1.47 mM) in MeCN in the absence (---) and presence (—) of (1.55, 3.09, 6.17, 9.24, 15.35, 21.41, 33.41, 45.24 mM) of acetic acid at  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Centre: CVs for complex 2 (0.44 mM) in MeCN in the absence (—) and presence (---) of  $\text{AgNO}_3$  at  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Bottom: CVs for complex 2 (0.44 mM) in MeCN in the absence (---) and presence (—) of (0–28 mM) acetic acid with 0.1 M TBAP at  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . CVs with acetic acid were measured after the addition of  $\text{AgNO}_3$  to the MeCN solution of the sample.

prior to catalysis. This was further confirmed by CVs measured for the complexes before and after coulometry (one-electron reduction), which showed a significant change in the CV pattern after coulometry (Fig. S7 and S8†). Removal of the chloride ligand was also probed by the addition of  $\text{AgNO}_3$  and gave  $E_{\text{pc}}$  values ( $-1.95$  (for 1),  $-1.82$  (for 2) and  $-1.67$  V (for 3)) close to  $E_{\text{cat}}$  values in the presence of the stronger acid, TFA (Fig. 3, centre). Also, the addition of  $\text{Ag}^+$  during catalysis results in a significant increase in current as well as a shift of the reduction potential (e.g. for 2: from  $-2.23$  V to  $-2.01$  V) (Fig. 3) closer to the value obtained in electrocatalysis with TFA (Table 1, *vide infra*). CVs recorded after bulk electrolysis do not show pronounced waves; however, shoulders can be detected that show the same potential as seen in experiments with  $\text{Ag}^+$  (Fig. 3, S4, S5, S7 and S8†). Next, we added an excess of chloride ions to probe the role of halide elimination. Although we observed a suppression of current, we did not manage to obtain CV patterns that contain valuable information. Based on the above findings it is concluded that reductive removal of the chloride ligand leads to the formation of the solvated complex  $[(^{\text{iPr}}\text{POCSP}^{\text{iPr}})\text{Ni}(\text{MeCN})]^+$  during bulk electrolysis.

When TFA was used as the source of protons instead, the catalytic reduction potential was recorded between  $-1.88$  and  $-1.65$  V for the chloride complexes (1–3) and at  $-1.59$  and  $-1.57$  V for the thiolate complexes 4 and 5, respectively (Fig. S9–S13†). Due to the limited solubility of complex 6 in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , electrocatalytic studies were not performed using this species. A similar shift to more positive reduction potentials when increasing the  $\text{p}K_{\text{a}}$  of the proton source was reported earlier by Fan and co-workers.<sup>11a</sup> Notably, these values are in the same range as those found in the experiments with  $\text{Ag}^+$  (*vide supra*), indicating that the formation of the solvated complex  $[(^{\text{iPr}}\text{POCSP}^{\text{iPr}})\text{Ni}(\text{MeCN})]^+$  requires the removal of the chloride ligand either by  $\text{Ag}^+$  or strong acids. Also, curve crossing was observed at low scan rates ( $25 \text{ mV s}^{-1}$  and below), which could be an indication that an ECE mechanism is operative, leading to the formation of a reduced nickel intermediate complex (Fig. S14†).<sup>11</sup>

Without the catalyst, insignificant current was observed between  $-1.0$  to  $-2.6$  V for direct reduction of protons at the glassy carbon working electrode (Fig. S15–S17†).<sup>13</sup> The catalytic behaviour of the complexes (shown for 1 and 4) was further confirmed by bulk electrolysis experiments. The difference in the charge vs. time plots for only acid and for acid with catalyst indicates that the complexes are catalysts for the HER (Fig. S18†). The formation of hydrogen during bulk electrolysis measurements was further confirmed by GC experiments.

The rinse test was performed for the catalysts (1–5) after the bulk electrolysis experiments (Fig. S19 and S20†). No significant peaks were observed in the control experiments and, hence, the catalysis can be assumed to be homogeneous and not because of electrode deposition or complex decomposition. For the control experiments, after electrolysis, the glassy carbon working electrode was removed, rinsed with aceto-

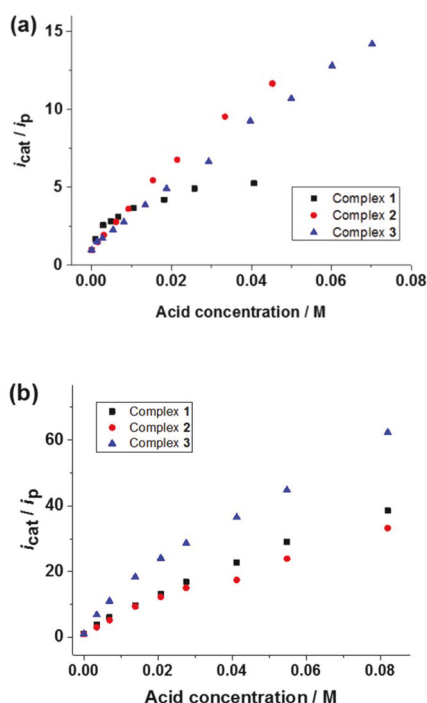


nitrile and dipped into the solution having the same amount of acid but without the catalyst.

The overpotential ( $\eta/V$ ) was calculated using the Evans method (Table 1).<sup>12b</sup> The catalytic efficiencies for the complexes were calculated to be 88 (1), 66 (2), 60 (3), 97 (4) and 77% (5) in AA and 50 (4) and 45% (5) in TFA at low acid concentrations, by using the formula for catalytic efficiency, C.E. =  $(i_{\text{cat}}/i_{\text{p}})/(C_{\text{HA}}/C_{\text{cat}})$  ( $i_{\text{cat}}$  = catalytic current,  $i_{\text{p}}$  = current for reductive peak of the catalyst in the absence of acid,  $C_{\text{HA}}$  = concentration of acid, and  $C_{\text{cat}}$  = concentration of catalyst) as defined by Felton and co-workers.<sup>12b</sup>

The catalytic peak current ( $i_{\text{cat}}$ ) increased linearly with the catalyst concentration [cat], thus indicating that at fixed acid concentrations [acid] the reaction is first-order type with respect to [cat] (Fig. S21 and S22†). The initial linearity of the plots of  $i_{\text{cat}}$  vs. [acid] suggests that catalysis with complexes 1–5 is second-order with respect to acid concentration (Fig. 4 and S23–S25†), which is in line with previous studies on other pincer complexes.<sup>10a</sup> Therefore, the observed rate  $k$  (TOF/s<sup>-1</sup>) is dependent on [acid] under these conditions and can be calculated using eqn (1),<sup>14</sup> where  $n$  is the number of electrons involved in the catalytic reaction (2),  $k$  is the rate constant, and  $\nu$  is the scan rate (0.1 V s<sup>-1</sup>).

$$\frac{i_{\text{cat}}}{i_{\text{p}}} = \frac{n}{0.446} \sqrt{\frac{RTk[\text{acid}]^2}{F\nu}} \quad (1)$$



**Fig. 4**  $i_{\text{cat}}/i_{\text{p}}$  vs. acid concentration (M) plots (a) for  $[\text{Pr}^{\text{POCOP}}\text{NiCl}]$  (1) (1 mM), for  $[\text{Pr}^{\text{POCSP}}\text{NiCl}]$  (2) (1.47 mM) and for  $[\text{Pr}^{\text{PSCSP}}\text{NiCl}]$  (3) (1.43 mM) (with acetic acid), and (b) for complexes 1–3 (0.45 mM) with acetic acid after the addition of  $\text{AgNO}_3$  to the MeCN solution of the sample.

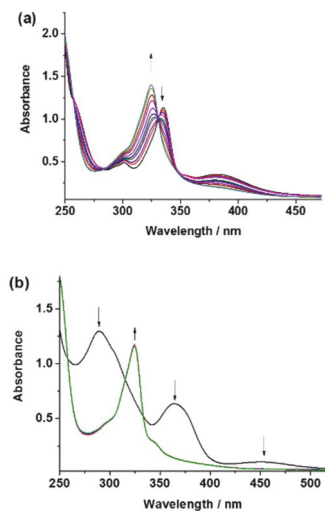
For the  $i_{\text{cat}}/i_{\text{p}}$  vs. [acid] and  $k_{\text{obs}}$  vs. amount of acid plots, see Fig. 4 and Fig. S23 and S24.† For plots of  $i_{\text{cat}}$  vs. scan rate see Fig. S26–S32.† The measurements were done with two different AA concentrations for the complexes. Scan rate independence was achieved only at a scan rate of 0.4 V s<sup>-1</sup> or higher (Fig. S26–S30†). The  $k_{\text{obs}}$  (TOF/s<sup>-1</sup>) values for the maximum acid concentration studied were calculated to be 13 (1), 6 (2), 5 (3), 13 (4) and 24 (5) with AA. The TOF values were calculated at the scan rates of 0.4 (1), 0.8 (2), 1.0 (3), 1.0 (4) and 0.8 (5) V s<sup>-1</sup>. No kinetic information could be extracted from the experiments with TFA since a region independent of scan rate was not fully reached even at higher scan rates (Fig. S31 and S32†).

Notably, while for the chloride complexes 1–3, the bis(thiophosphinite) complex 3 showed a higher  $i_{\text{cat}}/i_{\text{p}}$  value, the bis(phosphinite) thiolate complex 4 was superior to its unsymmetrical analogue 5. Taken together with results from previous studies that use thiophosphinite ligands,<sup>7,8,15</sup> this suggests pronounced reactivity differences upon the introduction of sulfur into the backbone of the pincer ligand, the origin of which still requires further studies.

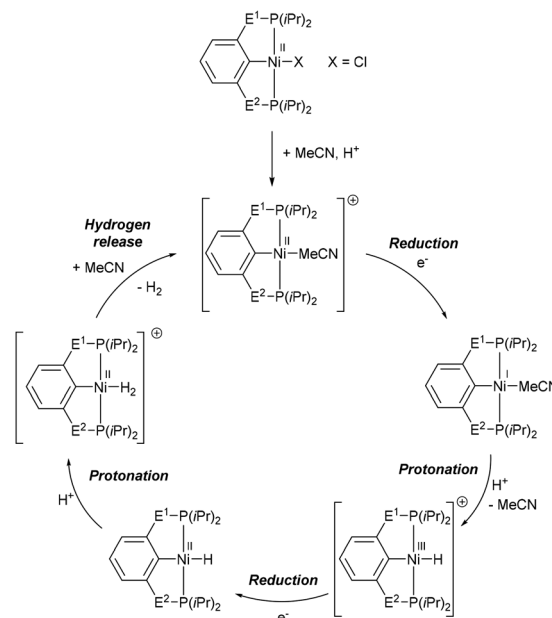
### Mechanistic considerations

In order to get a detailed insight into the mechanism of proton reduction, UV-vis, NMR and mass spectrometric experiments were carried out in the absence and presence of acids. Since the electrocatalytic studies were carried out only for complexes 1–5, titrations with acid were performed only for these five complexes. Unfortunately, with acetic acid, a more resolved set of UV-vis spectra was obtained only for the thiolate complexes that showed clear isosbestic points (Fig. S35†). For titrations with TFA as a stronger acid, small but gradual changes were seen in the UV-vis absorption spectra upon the addition of TFA to the chloride complexes 1–3 and in case of the thiolate complexes 4 and 5 (Fig. 5 and Fig. S33–S35†).

The UV absorption maximum for complex 1 shifted from 335 to 325 nm, and during titration with acid an isosbestic point was preserved at 330 nm. This indicated the formation of a single product complex at all acid concentrations (Fig. 5a). Clear isosbestic points which can be attributed to the formation of monocationic solvent bound species  $[\text{Pr}^{\text{PE}^1\text{CE}^2\text{P}}\text{Ni}(\text{MeCN})]^+$  of the complexes were observed for all complexes except for bis(thiophosphinite) complex 3. Notably, for complexes 1 and 4, formation of the same new species that possesses the same UV-vis spectroscopic features (*i.e.* isosbestic point at 330 nm and absorption maximum at 325 nm) was observed, suggesting that in both systems the same organometallic species is formed. However, Fig. 5b shows that for 4, formation of this species occurs at much lower acid concentrations, which is in line with the more facile removal of the thiolate ligand upon protonation. A similar behavior was observed for the complex pair 2/5 (Fig. S33 and S35†). The addition of a base such as sodium bicarbonate restored the spectra of the chloride complexes but not the thiolate complexes (Fig. S34 and S35†), which is in line with the fact that for the thiolate complexes protonation of the ligand results in



**Fig. 5** UV-vis absorption spectroscopy ( $l = 1$  mm) recorded in acetonitrile for complex (a)  $[(iPr)POCOP(iPr)NiCl]$  (**1**) (0.13 mM) under different concentrations of TFA (0–93 mM) and (b)  $[(iPr)POCOP(iPr)NiSC_6H_4CH_3]$  (**4**) (0.11 mM) under different concentrations of TFA (0–5 mM). The spectral changes upon the addition of increasing amounts of acid are indicated by arrows.



**Scheme 2** Proposed mechanism for proton reduction with chloride complexes **1–3**.

the formation of the thiol, which cannot further coordinate under the reaction conditions.

The  $^1H$  and  $^{31}P$  NMR spectra for the complexes in the absence and presence of TFA also showed shifts in the peaks indicating the formation of a new species upon the addition of acid (Fig. S36–S45 $\dagger$ ). For the thiolate complexes, formation of free thiol  $p$ -Me- $C_6H_4$ -SH can be deduced from a new resonance in the  $^1H$  NMR spectrum at 3.74 ppm. The reactions of complexes with the same pincer ligand (*i.e.* **1/4** and **2/5**) with acid showed formation of the same resonances ( $\delta^{31}P$  for **1/4**: 193.5/192.7,  $\delta^{31}P$  for **2/5**: 190.1, 188.5/190.8, 189.2 ppm), again suggesting that the same Ni pincer complexes form in the presence of acid. The reaction of **3** with TFA is less well-defined, giving more than one species, as evidenced by the  $^1H$  and  $^{31}P$  NMR (Fig. S40 and S41 $\dagger$ ) spectra. LC-MS measurements for complexes **1**, **2** and **4** with TFA confirm the formation of the solvent-bound species  $[(iPr)PE^1CE^2P(iPr)Ni(MeCN)]^+$  (Fig. S46–S48 $\dagger$ ). Notably, this species is only formed in the presence of acid; simple dissolution in MeCN does not furnish this solvent-bound species.

Electrocatalytic proton reduction using Ni pincer complexes was reported earlier and a mechanism has been proposed based on DFT calculations.<sup>10a</sup> Our electrochemical, UV-vis, MS and NMR data on related  $[(iPr)PE^1CE^2P(iPr)NiX]$  systems with the strong acid TFA support the initial acid-mediated removal of the X ligand from the precatalyst to form a solvent-bound intermediate that could in an ECEC (E = electrochemical and C = chemical) mechanistic scenario catalyse proton reduction. Hence, the chloride complexes in this study might be operating through a similar reaction mechanism as described in ref. 10a (Scheme 2). A different mechanism is, however, likely to be operative with AA which is evidenced by the fact that the

$E_{cat}$  values are close to the  $i_{pc}$  values for the complexes in the absence of acid (Table 1). However, the addition of  $Ag^+$  results in the removal of the chloride ligand and the formation of the same species as with the stronger acid TFA. Although the spectroscopic data discussed above are similar for **1/4** and **2/5**, the difference in the catalytic potentials between the complex pairs that possess the same pincer ligand indicates that the chloride and thiolate complexes operate through different processes. The mechanism shown in Scheme 2 should, therefore, only be considered relevant for chloride complexes **1–3**. These mechanistic differences were observed before by Fan and co-workers for complexes Ni pincer chloride, nitrate and thiolate complexes **h–j** (Fig. 1).<sup>11a</sup> The differences in their potentials and thus the reaction mechanisms could be traced back to the differences in the processes involved in the removal of the X ligand.

## Conclusion

In summary, we have presented electrocatalytic proton reduction using a series of well-defined Ni(II) pincer complexes of the type  $[(iPr)PE^1CE^2P(iPr)NiX]$ . Among the chloride complexes **1–3**, with acetic acid as the proton source, complex **3** is the most efficient with the lowest overpotential. Furthermore, the thiolate complexes were found to be more efficient than the chloride complexes. Based on spectroscopic evidence, an ECEC mechanism that agrees with the earlier suggestions for related systems has been proposed for the proton reduction process with chloride complexes in the presence of strong acids. The observed differences indicate that choice of a suitable X ligand and  $PE^1CE^2P$  ligand can lead to more efficient

and robust catalysts. The advantage of PE<sup>1</sup>CE<sup>2</sup>P type ligands is the formation of the terminal hydride species unlike some of the reported {FeFe} models that involve bridging hydride intermediates, which is a limitation to the catalytic conversion of protons to dihydrogen. We are currently looking into the reasons for the observed reactivities and the development of modified, more stable, possibly redox-active thiophosphinite ligands that allow for the reduction of the overpotential of the HER is underway along with the isolation of the hydride intermediates.

## Experimental section

### Materials and methods

All complex syntheses were carried out in an oxygen- and moisture-free argon atmosphere using standard Schlenk and glovebox techniques. THF, acetonitrile and *n*-hexane were dispensed from a solvent purification system (PureSolv, Innovative Technology) and stored under argon. Deuterated solvents were freshly distilled prior to use and were stored over molecular sieves and under argon. Trifluoroacetic acid (TFA) was purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

<sup>1</sup>H NMR and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were obtained at room temperature using Bruker AV300 or AV400 spectrometers and were referenced internally to the deuterated solvent. All <sup>1</sup>H NMR spectra were referenced using the chemical shifts of residual protio solvent resonances (THF-*d*<sub>8</sub>: δ<sub>H</sub> 1.72, 3.58; CD<sub>3</sub>CN: δ<sub>H</sub> 1.94). Chemical shifts were reported in ppm (δ) relative to tetramethylsilane. For <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> was used as an external standard.

Elemental analysis was performed using a Leco TruSpec Micro CHNS analyzer.

Mass spectra (LC-MS) were recorded using an Agilent 1260/6130 Quadrupol LC-MS with electron spray ionisation (ESI), while the high resolution spectra were recorded using a Waters Xevo G2-XS Tof also with electron spray ionisation. Further mass spectra were recorded using a MAT 95XP Thermo Fisher Mass Spectrometer in chemical ionisation (CI) mode.

The UV/vis spectra for the complexes were measured in acetonitrile using a SPECORD S 600 (Analytik Jena) spectrometer.

Electrochemical measurements were conducted in acetonitrile with 0.1 M tetrabutylammonium-hexafluorophosphate (Sigma-Aldrich, electrochemical grade) as the supporting electrolyte that was dried in vacuum at 383 K. Cyclic voltammetry was carried out using an Autolab potentiostat (PGSTAT204). The working electrode for cyclic voltammetry was a glassy carbon disc (diameter 3 mm, freshly polished). For bulk electrolysis experiments, a carbon rod was used. Platinum was used as the counter electrode. The reference electrode was a non-aqueous Ag/Ag<sup>+</sup> electrode (CH Instruments, 0.01 M AgNO<sub>3</sub> in acetonitrile). All the potentials are quoted against the ferrocene-ferrocenium couple (Fc<sup>+</sup>/Fc); ferrocene was added as an

internal standard at the end of the experiments. For the electrochemical measurements all solutions were prepared using dry acetonitrile (Sigma-Aldrich, spectroscopic grade, dried with molecular sieves 3 Å).

The generation of hydrogen in the bulk electrolysis experiment was determined by gas chromatography. A GC sample was taken from the reaction system and was analysed by the system-GC, Agilent Technologies 6890N/Carboxen 1000/TCD/Methaniser/FID. Gas integration was calibrated using certified gas mixtures from commercial suppliers (Linde and Air Liquide) with the following gas vol%: H<sub>2</sub>: 2500 ppm and 5000 ppm; 1% and 5%. The system allowed for the determination of H<sub>2</sub> within the range, H<sub>2</sub> ≥ 0.25–100 vol%.

### General procedure for NMR and LC-MS experiments

In a glovebox, a J. Young NMR tube was charged with 0.025 mmol of the complex, which was dissolved in 0.5 mL of CD<sub>3</sub>CN before trifluoroacetic acid was added (0.25 mmol). The NMR tube was sealed with a cap and <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F and <sup>31</sup>P NMR spectra were recorded. The next day, the NMR tube was introduced to the glovebox again. Inside the glovebox, the NMR solution was completely transferred to a GC vial and 1 mL of acetonitrile was added to dilute the sample for LC-MS. The vial was closed with a cap and transferred to a small Schlenk flask. The Schlenk flask was eventually opened right before the sample was measured.

### Synthetic procedures

All three Ni-chlorido-complexes, [<sup>i</sup>PrPOCOP<sup>i</sup>Pr]NiCl (1),<sup>5</sup> [<sup>i</sup>PrPOCSP<sup>i</sup>Pr]NiCl (2)<sup>7</sup> and [<sup>i</sup>PrPSCSP<sup>i</sup>Pr]NiCl (3)<sup>7</sup> were prepared as described in the literature.

**Synthesis of [<sup>i</sup>PrPOCOP<sup>i</sup>Pr]NiSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (4).** A solution of [<sup>i</sup>PrPOCOP<sup>i</sup>Pr]NiCl (105 mg, 0.24 mmol) in 15 mL of THF was added to NaSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (142 mg, 0.97 mmol) in a Schlenk flask. An immediate color change from yellow to orange could be observed. The resulting orange suspension was stirred for 24 h at room temperature followed by filtration to afford a clear orange solution. All volatiles were then removed under vacuum and the residue was extracted with 10 mL of acetonitrile. Again, all volatiles were removed under vacuum and the residue was extracted with *n*-hexane (2 × 10 mL). Removal of the solvent under vacuum afforded the product in excellent purity as a solid yellow compound. All analytical data matched with those reported in the literature.<sup>6</sup> <sup>1</sup>H NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 300 MHz, δ): 1.19–1.38 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 24H), 2.10 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4H), 2.20 (s, CH<sub>3</sub>, 3H), 6.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, ArH, 2H), 6.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, ArH, 2H), 6.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, ArH, 1H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, ArH, 2H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 121 MHz, δ): 188.25 (s).

**[<sup>i</sup>PrPOCSP<sup>i</sup>Pr]NiSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (5).** [<sup>i</sup>PrPOCSP<sup>i</sup>Pr]NiSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (5) was prepared in 58% yield by a procedure similar to that used for 4. <sup>1</sup>H NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 300 MHz, δ): 1.19–1.52 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 24H), 1.96–2.11 (m, S-PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H), 2.20 (s, CH<sub>3</sub>, 3H), 2.31–2.45 (m, O-PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H), 6.38–6.46 (m, Ni-ArH<sub>S-meta</sub>, 1H), 6.76–6.86 (m, ArH, 4H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, S-ArH<sub>ortho</sub>, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 100 MHz, δ): 16.9 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),

18.3 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.4 (d,  $J_{C-P}$  = 5.2 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.3 (d,  $J_{C-P}$  = 5.2 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.8 (s, CH<sub>3</sub>), 28.3 (d,  $J_{C-P}$  = 16.0 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.1 (d,  $J_{C-P}$  = 21.5 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 107.8 (d,  $J_{C-P}$  = 13.4 Hz, Ni-ArC<sub>S-meta</sub>), 116.8 (d,  $J_{C-P}$  = 12.4 Hz, Ni-ArC<sub>O-meta</sub>), 128.0 (s, Ni-ArC<sub>para</sub>), 128.7 (s, S-ArC<sub>meta</sub>), 132.9 (s, S-ArC<sub>para</sub>), 134.9 (s, S-ArC<sub>ortho</sub>), 142.7 (s, S-ArC<sub>ipso</sub>), 149.1 (s, Ni-ArC<sub>S-ortho</sub>), 155.5 (s, Ni-ArC<sub>O-ortho</sub>), 167.5 (s, Ni-ArC<sub>ipso</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 121 MHz,  $\delta$ ): 107.2 (d,  $^2J_{P-P}$  = 314 Hz), 180.1 (d,  $^2J_{P-P}$  = 314 Hz). Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>NiOP<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 55.67; H, 7.10; S, 11.89. Found: C, 55.90; H, 7.120; S, 12.68. MS (CI positive, isobutane):  $m/z$  = 538 [M]<sup>+</sup>, 415 [M - SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>].

[<sup>iPr</sup>PSCSP<sup>iPr</sup>]NiSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (6). [<sup>iPr</sup>PSCSP<sup>iPr</sup>]NiSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (6) was prepared in 59% yield by a procedure similar to that used for 4. Crystallisation from an *n*-hexane solution layered with acetonitrile at -30 °C yielded crystals suitable for X-ray analysis. <sup>1</sup>H NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 300 MHz,  $\delta$ ): 1.25–1.52 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 24H), 2.20 (s, CH<sub>3</sub>, 3H), 2.29–2.44 (sept,  $^3J_{H-H}$  = 7.0 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4H), 6.69 (t,  $^3J_{H-H}$  = 7.6 Hz, Ni-ArH<sub>para</sub>, 1H), 6.84 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.6 Hz, S-ArH<sub>meta</sub>, 2H), 6.88 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.6 Hz, Ni-ArH<sub>meta</sub>, 2H), 7.34 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.6 Hz, S-ArH<sub>ortho</sub>, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 100 MHz,  $\delta$ ): 18.3 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.7 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.7 (s, CH<sub>3</sub>), 28.5 (t,  $J_{C-P}$  = 9.7 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 119.2 (t,  $J_{C-P}$  = 6.0 Hz, Ni-ArC<sub>meta</sub>), 126.5 (s, Ni-ArC<sub>para</sub>), 128.9 (s, S-ArC<sub>meta</sub>), 132.8 (s, S-ArC<sub>para</sub>), 134.4 (s, S-ArC<sub>ortho</sub>), 141.3 (s, S-ArC<sub>ipso</sub>), 155.5 (s, Ni-ArC<sub>ortho</sub>), 164.7 (s, Ni-ArC<sub>ipso</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 121 MHz,  $\delta$ ): 96.38 (s). Anal. Calcd For C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>NiP<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C, 54.06; H, 6.90; S, 17.32. Found: C, 54.04; H, 7.20; S, 17.56 (determined by at least two measurements). MS (CI positive, isobutane):  $m/z$  = 554 [M]<sup>+</sup>, 431 [M - SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>].

### Crystallographic details

X-ray analysis was performed using a Bruker Kappa APEX II Duo diffractometer with Mo-K $\alpha$  radiation. The structure was solved by direct methods (SHELXS-97)<sup>16</sup> and refined by full-matrix least square procedures on  $F^2$  (SHELXL-2014).<sup>17</sup> Diamond was used for graphical representations.<sup>18</sup> CCDC 1893578 contains the supplementary crystallographic data for this paper.†

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

We thank our technical and analytical staff, in particular Benjamin Andres. Financial support by the DFG (grant no. BE 4370/5-1) is gratefully acknowledged.

## Notes and references

1 C. J. Moulton and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1020–1024.

2 (a) K. Umehara, S. Kuwata and T. Ikariya, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **413**, 136–142; (b) M. U. Raja, R. Ramesh and K. H. Ahn, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 7014–7017; (c) R. A. Begum, D. Powell and K. Bowman-James, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 964–966; (d) T. A. Betley, B. A. Qian and J. C. Peters, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11570–11582; (e) M. Bröring, C. Kleeberg and E. Cónsul Tejero, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **2007**, 3208–3216; (f) H. A. Burkill, N. Robertson, R. Vilar, A. J. P. White and D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 3337–3346; (g) J. A. Camerano, A.-S. Rodrigues, F. Rominger, H. Wadehohl and L. H. Gade, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 1425–1431; (h) S.-A. Filimon, D. Petrovic, J. Volbeda, T. Bannenberg, P. G. Jones, C.-G. Freiherr von Richthofen, T. Glaser and M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, **2014**, 5997–6012; (i) T.-A. Koizumi, T. Teratani, K. Okamoto, T. Yamamoto, Y. Shimoi and T. Kanbara, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 2474–2480; (j) B. K. Langlotz, H. Wadehohl and L. H. Gade, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4670–4674; (k) D. C. Sauer and H. Wadehohl, *Polyhedron*, 2014, **81**, 180–187; (l) L. Wang, H.-R. Pan, Q. Yang, H.-Y. Fu, H. Chen and R.-X. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 1422–1427; (m) Q. Q. Wang, R. A. Begum, V. W. Day and K. Bowman-James, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 760–762; (n) Q. Q. Wang, R. A. Begum, V. W. Day and K. Bowman-James, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 17193–17199.

3 Selected overviews: (a) M. Albrecht and G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 3750–3781, (*Angew. Chem.*, 2001, **113**, 3866–3898); (b) M. E. van der Boom and D. Milstein, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1759–1792; (c) M. A. W. Lawrence, Y. A. Jackson, W. H. Mulder, P. M. Bjoremark and M. Hakansson, *Aust. J. Chem.*, 2015, **68**, 731–741; (d) *The Chemistry of Pincer Compounds*, ed. D. Morales-Morales and C. Jensen, Elsevier, Amsterdam, 2007; (e) D. Morales-Morales, *Mini-Rev. Org. Chem.*, 2008, **5**, 141–152; (f) M. E. O'Reilly and A. S. Veige, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6325–6369; (g) S. Chakraborty, P. Bhattacharya, H. Dai and H. Guan, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 1995–2003; (h) M. Asay and D. Morales-Morales, in *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*, ed. G. van Koten and R. A. Gossage, Springer International Publishing, Cham, 2016, p. 239.

4 (a) J. I. van der Vlugt and J. N. H. Reek, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 8832–8846, (*Angew. Chem.*, 2009, **121**, 8990–9004); (b) J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart and A. S. Goldman, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 1761–1779; (c) M. Albrecht and M. M. Lindner, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 8733–8744; (d) G. van Koten and D. Milstein, *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer, Berlin, 2013, vol. 40; (e) K. J. Szabo and O. F. Wendt, *Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.

5 (a) V. Pandarus and D. Zargarian, *Organometallics*, 2007, **26**, 4321–4334; (b) B. Vabre, F. Lindeperg and D. Zargarian, *Green Chem.*, 2013, **15**, 3188–3194.

- 6 J. Zhang, A. Adhikary, K. M. King, J. A. Krause and H. Guan, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 7959–7968.
- 7 P. Hasche, M. Joksche, G. Vlachopoulou, H. Agarwala, A. Spannberg and T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 676–680.
- 8 G. Vlachopoulou, S. Möller, J. Haak, P. Hasche, H. J. Drexler, D. Heller and T. Beweries, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 6292–6295.
- 9 (a) U. J. Kilgore, J. A. S. Roberts, D. H. Pool, A. M. Appel, M. P. Stewart, M. R. DuBois, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, R. M. Bullock and D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5861–5872; (b) M. C. Smith, J. E. Barclay, S. P. Cramer, S. C. Davies, W.-W. Gu, D. L. Hughes, S. Longhurst and D. J. Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2641–2647; (c) B. J. Fisher and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7361–7363; (d) P. A. Jacques, V. Artero, J. Pecaut and M. Fontecave, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, **106**, 20627–20632; (e) C. Baffert, V. Artero and M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1817–1824; (f) J. P. Bigi, T. E. Hanna, W. H. Harman, A. Chang and C. J. Chang, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 958–960; (g) J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler and H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1995–2004; (h) R. M. Kellett and T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2373–2377; (i) J. C. Manton, C. Long, J. G. Vos and M. T. Pryce, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 3576–3583; (j) W. R. McNamara, Z. Han, C.-J. Yin, W. W. Brennessel, P. L. Hollan and R. Eisenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, **109**, 15594–15599; (k) C. Tard, X. Liu, S. K. Ibrahim, M. Bruschi, L. D. Gioia, S. C. Davies, X. Yang, L.-S. Wang, G. Sawers and C. J. Pickett, *Nature*, 2005, **433**, 610–613; (l) W. Gao, J. Ekstrom, J. Liu, C. Chen, L. Eriksson, L. Weng, B. Akermark and L. Sun, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1981–1991; (m) P. Surawatanawong, J. W. Tye, M. Y. Darensbourg and M. B. Hall, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 3093–3104; (n) W. T. Eckenhoff and R. Eisenberg, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13004–13021; (o) M. Kobayashi, S. Masaoka and K. Sakai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 7431–7434.
- 10 (a) O. R. Luca, J. D. Blakemore, S. J. Konezny, J. M. Praetorius, T. J. Schmeier, G. B. Hunsinger, V. S. Batista, G. W. Brudvig, N. Hazari and R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 8704–8709; (b) S. Ramakrishnan, S. Chakraborty, W. W. Brennessel, C. E. D. Chidsey and W. D. Jones, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 117–127; (c) O. R. Luca, S. J. Konezny, J. D. Blakemore, D. M. Colosi, S. Saha, G. W. Brudvig, V. S. Batista and R. H. Crabtree, *New J. Chem.*, 2012, **36**, 1149–1152; (d) A. Mondragon, M. Flores-Alamo, P. R. Martinez-Alanis, G. Aullon, V. M. Ugalde-Saldivar and I. Castillo, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 619–627.
- 11 (a) C. P. Yap, Y. Y. Chong, T. S. Chwee and W. Y. Fan, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 8483–8488; (b) Y. X. C. Goh, H. M. Tang, W. L. J. Loke and W. Y. Fan, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 12178–12183.
- 12 (a) G. A. N. Felton, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger and D. H. Evans, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 9181–9184; (b) G. A. N. Felton, C. A. Mebi, B. J. Petro, A. K. Vannucci, D. H. Evans, R. S. Glass and D. L. Lichtenberger, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 2681–2699; (c) L. C. Song, L. Zhu, F. Q. Hu and Y. X. Wang, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 15216–15230; (d) V. Fourmond, P. A. Jacques, M. Fontecave and V. Artero, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10338–10347; (e) A. D. Nguyen, M. D. Rail, M. Shanmugam, J. C. Fettinger and L. A. Berben, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12847–12854.
- 13 B. D. McCarthy, D. J. Martin, E. S. Rountree, A. C. Ullman and J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8350–8361.
- 14 M. L. Helm, M. P. Stewart, R. M. Bullock, M. R. DuBois and D. L. DuBois, *Science*, 2011, **333**, 863–866.
- 15 (a) J. M. Serrano-Becerra, S. Hernández-Ortega and D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 1306–1310; (b) W. Yao, X. Jia, X. Leng, A. S. Goldman, M. Brookhart and Z. Huang, *Polyhedron*, 2016, **116**, 12–19; (c) W. Yao, Y. Zhang, X. Jia and Z. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 1390–1394.
- 16 G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 17 G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 18 Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <http://www.crystalimpact.com/diamond>.

## 6.5 Dehydropolymerisation of methylamine borane using rhodium(III) bis(thiophosphinite) pincer complexes: catalytic and mechanistic studies

P. Hasche, J. Haak, F. Anke, C. Kubis, H.-J. Drexler, T. Beweries

*Manuskript in Vorbereitung.*

**Abstract:** The bis(thiophosphinite) pincer complexes  $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Rh}(\text{py})(\text{H})(\text{Cl})]$  ( $^R\text{PSCSP}^R = \text{C}_6\text{H}_4\text{-2,6-(SPR}_2)_2$  with  $\text{R} = i\text{Pr}$  and  $\text{R} = \text{Ph}$ ) are prepared by metalation of the ligand precursor with  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  in the presence of pyridine. Both complexes are highly active for the dehydropolymerisation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ , producing poly(aminoborane)s  $(\text{H}_2\text{BNMeH})_n$  (e.g. 1 mol%  $[(i\text{PrPSCSP}i\text{Pr})\text{Rh}(\text{py})(\text{H})(\text{Cl})]$ ,  $M_n = 20.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) in very short reaction times. Detailed NMR studies on the  $i\text{Pr}$  substituted complex reveal B-N bond cleavage as a dominant process, resulting in initial formation of a  $\text{BH}_3$  adduct, which inhibits catalysis, as evidenced by pronounced induction periods. These can be removed by addition of amine to ultimately bringing the catalyst on-cycle for dehydrogenation and polymer formation. A mechanistic scenario is discussed based on the volumetric, spectroscopic and SEC data.

# Dehydropolymerisation of methylamine borane using rhodium(III) bis(thiophosphinite) pincer complexes: catalytic and mechanistic studies

Patrick Hasche,<sup>[a]</sup> Julia Haak,<sup>[a]</sup> Felix Anke,<sup>[a]</sup> Christoph Kubis,<sup>[a]</sup> Hans-Joachim Drexler,<sup>[a]</sup> and Torsten Beweries\*<sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup> Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT), Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany, E-mail: [torsten.beweries@catalysis.de](mailto:torsten.beweries@catalysis.de)

**Abstract:** The bis(thiophosphinite) pincer complexes  $[(^R\text{PSCSP}^R)\text{Rh}(\text{py})(\text{H})(\text{Cl})]$  ( $^R\text{PSCSP}^R = \text{C}_6\text{H}_4\text{-2,6-(SPR}_2)_2$  with  $\text{R} = i\text{Pr}$ , **2a** and  $\text{R} = \text{Ph}$ , **2b**) are prepared by metalation of the ligand precursor with  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  in the presence of pyridine. Both complexes are highly active for the dehydropolymerisation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ , producing poly(aminoborane)s  $(\text{H}_2\text{BNMeH})_n$  (e.g. 1 mol% **2a**,  $M_n = 20.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) in very short reaction times. Detailed NMR studies on the *iPr* substituted complex **2a** reveal B-N bond cleavage as a dominant process, resulting in initial formation of a  $\text{BH}_3$  adduct, which inhibits catalysis, as evidenced by pronounced induction periods. These can be removed by addition of amine to ultimately bringing the catalyst on-cycle for dehydrogenation and polymer formation. A mechanistic scenario is discussed based on the volumetric, spectroscopic and SEC data.

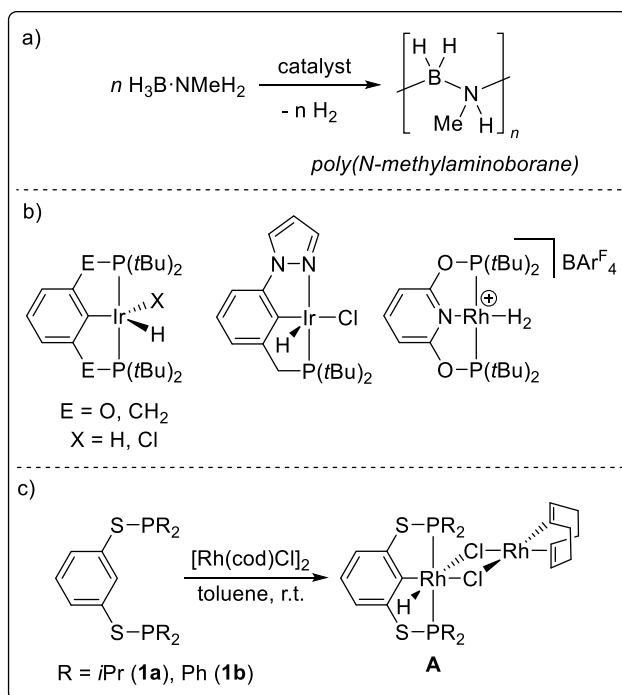
**Keywords:** hydrogen, homogeneous catalysis, main group polymers, pincer ligands, rhodium

## Introduction

The chemistry of amine boranes has received wide attraction in recent years due to the possibility to use these compounds as hydrogen storage media or as molecular precursors for boron-nitrogen polymers such as poly(aminoborane)s.<sup>1</sup> These materials can formally be regarded as valence isoelectronic and isosteric inorganic analogues of polyolefins. Transition metal complex catalysed dehydropolymerisation of primary amine boranes such as methylamine borane,  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ , is an atom-efficient route to prepare such polymers (Figure 1a)<sup>2</sup>, however, only a handful of selective catalyst systems that yield the desired product in high yields are known.<sup>3</sup> The formation of by-products such as cyclic oligomers cyclotriborazane,  $(\text{H}_2\text{BNRH})_3$  and borazine,  $(\text{HBNR})_3$ , or diaminoboranes,  $(\text{RNH})_2\text{BH}$  can be traced back to the complex reaction mechanism, which includes a series of dehydrogenation and B-N bond formation/cleavage events in the presence of an organometallic transition metal catalyst.

Rhodium complexes of the type  $[(\text{diphosphine})\text{Rh}]^+$ , pioneered by Weller and co-workers for this purpose<sup>4</sup>, were at the forefront of the development of dehydropolymerisation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ . Using these systems, it was possible to identify different mechanisms for polymer formation, i.e. coordination-dehydrogenation-insertion directly at the metal centre<sup>4c</sup> vs. nucleophilic chain growth via the end of a growing polymer chain that is coordinated to the Rh centre.<sup>4b,5</sup> The nature of the B-N bond formation pathway was found to be strongly dependent on the used diphosphine. Notably, Rh(III) complexes were described for this reaction, however, the role of the oxidation state is still mostly unclear in this chemistry.<sup>4b,6</sup> Apart from Rh complexes, also 3d metal-based systems ( $\text{Ti}^7$ ,  $\text{Fe}^8$ ,  $\text{Co}^9$ ) have been reported as catalysts for poly(aminoborane) formation to date. First examples for transition metal complex catalysed formation of poly(*N*-methylaminoborane),  $(\text{H}_2\text{BNMeH})_n$ , were reported by Manners *et al.* who used iridium(III) pincer dihydrido complexes of the type  $[(^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu})\text{IrH}_2]$  ( $^t\text{BuPOCOP}^t\text{Bu} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-2,6-(OP}(t\text{Bu})_2)_2$ ).<sup>10</sup> Later, it was found that also Ir(III) hydrido chlorido complexes

are potent catalysts for dehydrocoupling of amine boranes through initial removal of the chlorido ligand (Figure 1b).<sup>11</sup>



**Figure 1.** a) Dehydrocoupling of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ . b) Examples of group 9 pincer complexes for dehydrocoupling of amine boranes.<sup>10,11,12</sup> c) Cyclometalation of bis(thiophosphinite) ligands at Rh(I).<sup>13</sup>

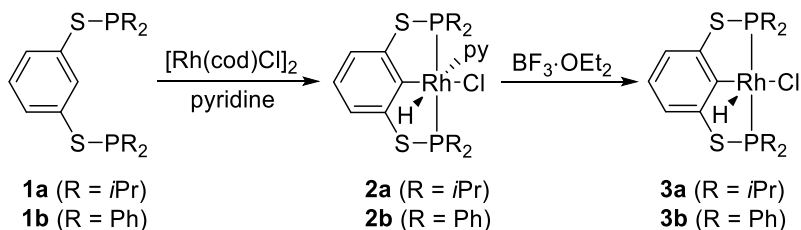
In our group, we have extended the field of pincer ligands to bis(thiophosphinite) ( $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}}$ ,  $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-2,6-(SPR}_2)_2$ ) pincer ligands. In reactions of corresponding Ni(II) complexes, significant differences in reactivity were observed compared to its bis(phosphinite) ( $^{\text{R}}\text{POCOP}^{\text{R}}$ ) analogues. Examples for this include higher activities in Kumada coupling reactions of aryl chlorides<sup>14</sup>, ligand decomposition reactions in the presence of strong base<sup>15</sup>, or better performance in electrocatalytic proton reduction.<sup>16</sup> Also, we have found that formation of rhodium(III)  $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}}$  pincer hydrido complexes is possible by C-H activation at ligands **1a** and **1b** under exceptionally mild conditions at room temperature without additional base or irradiation.<sup>13</sup> This behaviour contrasts with the reactivity of related systems with  $^{\text{R}}\text{POCOP}^{\text{R}}$  ligands, where much higher reaction temperatures are required. However, these reactions only furnished dinuclear complexes of the type **A** (Figure 1c), where the Rh(III) pincer hydrido chloride fragment is stabilised by interaction of a  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]$  (cod = 1,5-cyclooctadiene) moiety. Removal of this fragment and monomerisation of the complex, by addition of phosphine, pyridine or acetonitrile was not possible. Instead, only replacement of the cod ligand and decomposition was observed.<sup>13</sup>

For the present study, we have thus revisited the  $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}}$  ligand coordination reaction, following protocols that were described before for related systems, e.g. by Ozerov and co-workers<sup>17</sup>, to produce mononuclear Rh(III)  $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}}$  species. These complexes should possess great potential for dehydrocoupling of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  as group 9 metal complexes in the oxidation state +3 were reported to be highly active before. Additionally, catalytic applications of these Rh complexes could provide further insights into the unique nature of less-developed  $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}}$  ligands compared to its  $^{\text{R}}\text{POCOP}^{\text{R}}$  counterparts.



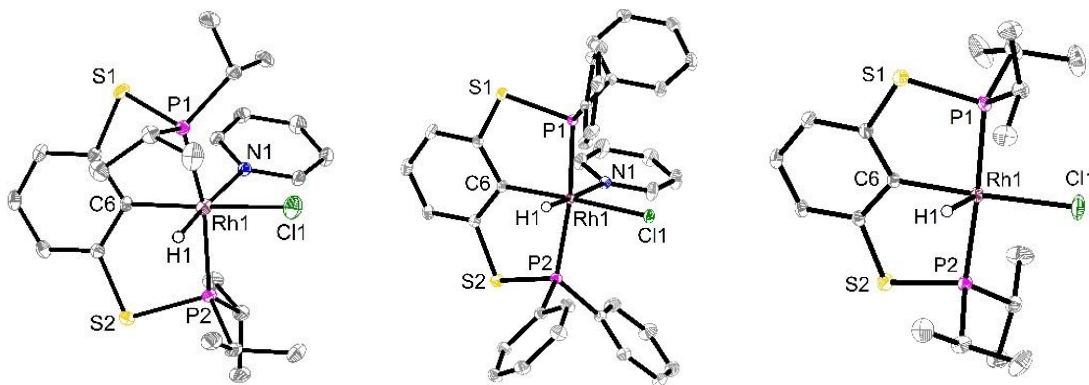
## Results and Discussion

**Synthesis of Rh hydride complexes.** For the synthesis of mononuclear Rh<sup>RPSCSP<sup>R</sup></sup> pincer complexes, previously described ligand precursors **1a** and **1b** were reacted with [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> in pyridine (Scheme 1). After workup in non-coordinating solvents, both complexes **2a** and **2b** can be obtained as pale yellow to brownish solids in good yields. While formation of **2a** requires heating of the reaction solution to *T* = 115 °C, formation of **2b** can already be observed at room temperature. A similar behaviour was observed for the formation of dinuclear Rh complexes in the absence of base. Notably, complex **2b** is poorly soluble in non-polar solvents such as toluene. Also, ligand exchange was observed for this complex upon dissolving in coordinating solvents such as THF.



**Scheme 1.** Synthesis of mononuclear Rh(III) hydride complexes.

Both complexes display characteristic signals in the high field region of <sup>1</sup>H NMR spectra, corroborating the presence of hydride ligands (**2a**: -15.85, dt, *J*<sub>PH</sub> = 13 Hz, *J*<sub>RhH</sub> = 18 Hz; **2b**: -14.10 ppm, dt, *J*<sub>RhH</sub> = 18, *J*<sub>PH</sub> = 11 Hz). In <sup>31</sup>P NMR spectra doublet signals can be observed at 98.1 (**2a**, *J*<sub>RhP</sub> = 119 Hz) and 69.6 ppm (**2b**, *J*<sub>RhP</sub> = 123 Hz), respectively. Molecular structures of both complexes show the Rh centres in distorted octahedral coordination geometry (Figure 2) with the terminal hydride in expected distance (**2a**: Rh-H 1.501(18), **2b**: Rh-H 1.483(19) Å), similar to values found for other Rh(III) pincer monohydrides.<sup>18</sup>



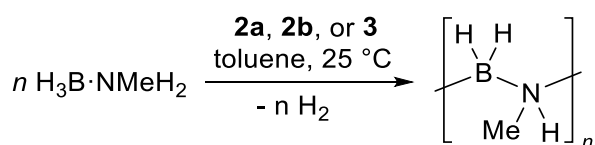
**Figure 2.** Molecular structures of complexes **2a**, **2b**, and **3a**. Thermal ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms (except hydride ligands) are omitted for clarity.

To evaluate similarities between these new complexes and well-known POCOP complexes, we have next tested whether removal of the pyridine ligands yields five-coordinate complexes, similarly as described earlier by Ozerov.<sup>17</sup> Due to the absence of a Lewis basic ligand, such species should possess greater reactivity than its fully saturated counterparts. Reaction of the pyridine stabilized complexes **2a** and **2b** with BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> furnished the desired complexes **3a** and **3b**. Similarly as for the POCOP analogs<sup>17</sup>, removal of the pyridine in *trans* position to the hydride ligand results in an upfield shift of the <sup>1</sup>H NMR resonance (**3a**: -23.51 ppm, dt, *J*<sub>PH</sub> = 12 Hz; *J*<sub>RhH</sub> = 44 Hz, **3b**: -22.61 ppm, dt, *J*<sub>PH</sub> = 18,

$J_{\text{RhH}} = 42$  Hz).  $^{31}\text{P}$  NMR spectra show doublets at 101.3 (**3a**,  $J_{\text{RhP}} = 120$  Hz) and 68.5 ppm (**3b**,  $J_{\text{RhP}} = 122$  Hz), respectively.

The molecular structure of complex **3a** shows the five-coordinate Rh centre in distorted octahedral coordination geometry with the hydride ligand (Rh-H 1.45(4) Å) slightly tilted towards the aromatic backbone of the pincer ligand, a behaviour that was found before for the related POCOP derivative as well.<sup>17</sup> It is furthermore worth mentioning that in all three crystallographically characterised complexes (Figure 2) the phosphorus donor atoms of the  $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}}$  ligand are located above and below the plane defined by the aromatic backbone, the sulfur atoms and the Rh centre. This contrasts with structures of  $^{\text{R}}\text{POCOP}^{\text{R}}$  complexes and can be assigned to the larger size of sulfur, thus increasing the size of the five-membered chelates.

**Catalytic dehydropolymerisation of methylamine borane.** To evaluate the potential of Rh(III)  $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}}$  pincer hydride complexes for catalytic dehydropolymerisation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  (Scheme 2), we have performed a set of volumetric experiments using automatic gas burets under isobaric conditions in toluene.<sup>19</sup>

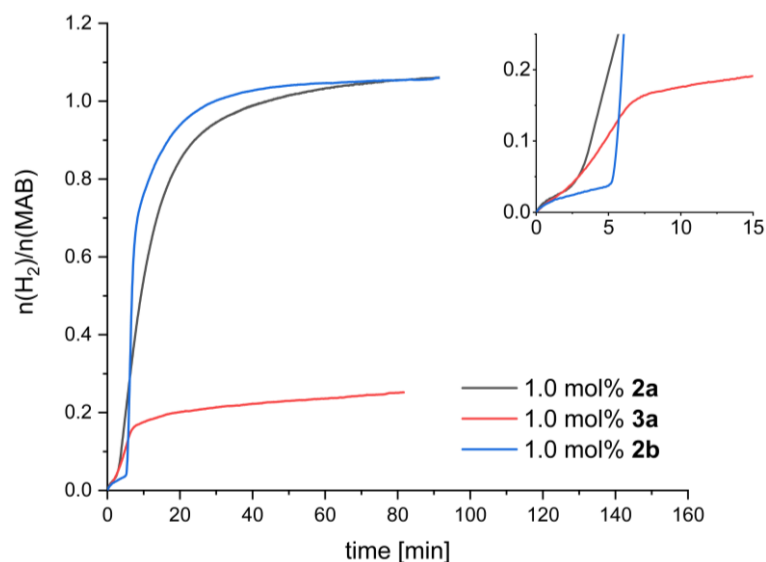


**Scheme 2.** Dehydropolymerisation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  using Rh(III) PSCSP pincer hydride complexes.

We found that at 1 mol% catalyst concentration six-coordinate hydride complexes **2a** and **2b** fully convert the substrate ( $[\text{H}_3\text{BNMeH}_2] = 0.11$  M) within less than 50 minutes with the Ph substituted complex being significantly more active than the *i*Pr analogue (Figure 3). Notably, all volumetric traces show an induction period of several minutes that is followed by a zero-order type regime and slow decay of  $\text{H}_2$  production. Due to the limited solubility of the substrate in toluene we do not wish to discuss kinetics of this reaction in detail, however, simple zero-order behaviour in  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  must be assumed. Previous studies on Fe pincer complex catalysed dehydropolymerisation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  have shown that the poor solubility of the substrate complicates a thorough kinetic analysis of this reaction.<sup>8a</sup>

$^{11}\text{B}$  NMR spectra of reaction solutions show broad features  $\delta$  -5 ppm that can be assigned to polymer formation<sup>10</sup> along with an intense doublet resonance at  $\delta$  33 ppm, indicating the formation of considerable amounts of borazine ( $\text{HBNMe}$ )<sub>3</sub> (Figure S19)<sup>20</sup> When kept in solution, the polymer slowly degrades, as evidenced by sharpening of the polymer resonance, formation of more borazine as well as a signal at  $\delta$  -22.3 ppm (td,  $J_{\text{BHb}} = 31$  Hz,  $J_{\text{BHt}} = 131$  Hz), which corresponds to  $\mu$ -aminodiborane  $\text{BH}_2(\mu\text{-MeNH})(\mu\text{-H})\text{BH}_2$ .<sup>21</sup> We have added cyclohexene to catalytic reaction mixtures to evaluate the formation of  $\text{H}_2\text{B}=\text{NMeH}$  that could be responsible for formation of borazine (Figure S21). The absence of hydroboration product  $\text{Cy}_2\text{B}=\text{NMeH}$  suggests the absence of free aminoborane, but could also be due low concentrations of the aminoborane, leading to slow hydroboration compared to B-N bond formation.<sup>22</sup> This problem has been observed before for reactions in toluene.<sup>8</sup> Reactions using the five-coordinate complex **3a** showed  $\text{H}_2$  production at a similar rate during the first stage of the reaction, but gave only conversions of approximately 25%.  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopic analysis of the reaction mixtures reveals the presence of small amounts of the desired  $(\text{H}_2\text{BNMeH})_n$  along with formation of considerable amounts of  $\mu$ -aminodiborane  $\text{BH}_2(\mu\text{-MeNH})(\mu\text{-H})\text{BH}_2$  (Figure S20). At the present stage

we cannot explain this behaviour, a different mechanistic scenario for dehydropolymerisation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  using the five-coordinate complex with dominant B-N bond activation is however likely.



**Figure 3.** Volumetric curves of Rh hydride complex catalysed dehydropolymerisation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  ( $[\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2] = 0.11 \text{ M}$ , toluene,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The inset shows the volumetric profile for the first 15 minutes of the reaction.

Isolation of the poly(aminoborane) was done by precipitation of reaction solutions into cold *n*-hexane, washing with further *n*-hexane and drying of the off-white solids in vacuum.  $^1\text{H}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR spectra of these materials show the expected broad resonances at  $\delta$ -5 ppm without any coupling (Figures S17 and S18).<sup>10</sup> Size-exclusion chromatographic (SEC) analysis of samples obtained from reactions using catalysts **2a** and **2b** showed that in some cases, bimodal distributions can be found with low and higher molecular weight fractions (e.g. 1 mol% **2a**:  $M_n = 470$ ,  $20.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), the latter being dominant. This could either indicate that dehydropolymerisation is not selective for a certain chain length, or a certain degree of depolymerisation due to the presence of residual Rh in the polymer. Alternatively, lower molecular weight SEC peaks could be assigned to fragments of the catalyst species. Notably, from reactions of the five-coordinate complex **3a**, the yield of poly(aminoborane) was too low for SEC analysis.

As the *i*Pr substituted complex **2a** showed high activity, but converted  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  slow enough for efficient NMR spectroscopic monitoring of the reaction and is fully soluble in toluene, we decided to perform further mechanistic studies using this precatalyst. Volumetric monitoring of the reaction at different precatalyst concentrations showed that at low [**2a**] no full conversion takes place (Figure S38). The homogeneous nature of the catalytic system was confirmed through a set of Hg and  $\text{PPh}_3$  poisoning experiments (Figure S39). Variable Time Normalisation Analysis (VTNA)<sup>23</sup> of the post-induction period regime of reactions using 0.5-2 mol% **2a** showed that the reaction is most likely first-order in the Rh precatalyst (Figures S40-42), thus excluding possible monomer-dimer equilibria that were observed in Rh catalysed amine borane dehydrocoupling before.<sup>4a,24</sup>

SEC analysis of poly(aminoborane)s obtained from reactions with varying [**2a**] gave no clear trends in  $M_n$  (Table 1, entries 1-3). It can thus be assumed that the Rh catalyst is not capable of controlling the B-N bond formation events, resulting in off-metal polymer formation via free aminoborane. In line with this scenario, reactions with addition of cyclohexene, which could potentially trap free aminoborane, produce higher molecular weight  $(\text{H}_2\text{BNMeH})_n$  (Table 1, entry 8).

**Table 1.** SEC data of poly(aminoborane)s obtained with precatalyst **2a**.

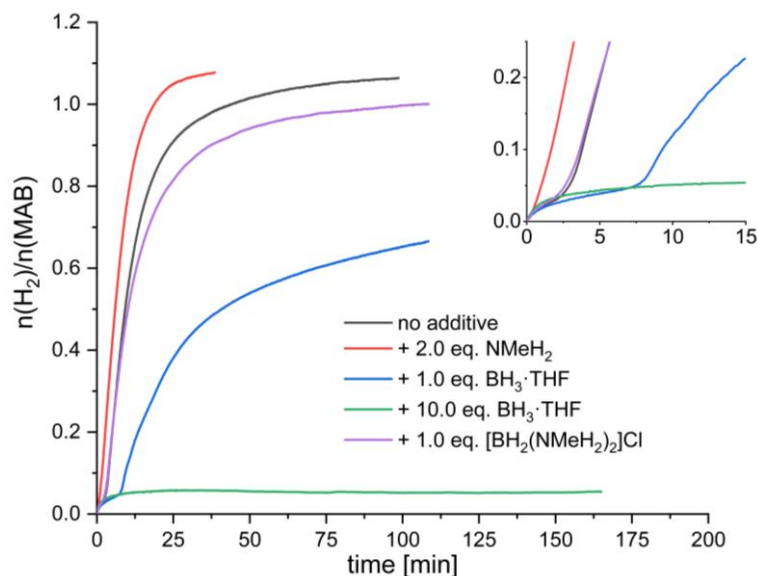
entry	Reaction conditions <sup>a</sup>	$M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	$M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	$\mathcal{D}^c$
1	0.5 mol% <b>2a</b>	3.900	17.900	4.5
2	1 mol% <b>2a</b>	20.200	35.800	1.8
3	2 mol% <b>2a</b>	15.200	28.500	1.9
4	1 mol% <b>2a</b> , 2 eq. NEt <sub>3</sub> <sup>d</sup>	31.800	50.000	1.6
5	1 mol% <b>2a</b> , 1 eq. [BH <sub>2</sub> (NMeH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl	22.700	39.300	1.7
6	1 mol% <b>2a</b> , 50 eq. [BH <sub>2</sub> (NMeH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl	800	6.900	8.8
7	1 mol <b>2a</b> , 1 eq. BH <sub>3</sub>	19.400	34.200	1.8
8	1 mol% <b>2a</b> , 20 eq. cyclohexene	30.400	48.600	1.6

<sup>a</sup> toluene,  $T = 25$  °C,  $[H_3B \cdot NMeH_2] = 0.11$  M. <sup>b</sup> Relative molecular weights determined using refractive index detection vs. polystyrene standards. <sup>c</sup>  $\mathcal{D} = M_w/M_n$ . <sup>d</sup> NMeH<sub>2</sub> is a gas that is most conveniently used as a solution in THF. To avoid addition of THF to the catalytic system, we have used neat NEt<sub>3</sub> instead. This is feasible as volumetric curves of dehydrogenation are similar for all amines used (vide infra).

Monitoring of the evolution of molecular weights with increasing conversion is a commonly used approach to gain insights into the mode of polymer formation (i.e. chain growth vs. stepgrowth).<sup>3</sup> As mentioned above, reactions using this systems were too fast for obtaining reliable SEC information from this, especially at low conversion. In <sup>11</sup>B NMR spectra recorded during dehydropolymerisation broad resonances indicate the presence of polymer already at high  $[H_3B \cdot NMeH_2]$  (Figure S24), which could point towards a chain growth rather than a stepgrowth mechanism.

**Mechanistic investigations.** All volumetric traces show pronounced induction periods of several minutes. Addition of NMeH<sub>2</sub> as well as of other aliphatic amines (Figure S43) serves to remove this induction period and results in immediate H<sub>2</sub> formation after addition of the precatalyst to the substrate solution (Figure 4). In previous studies of transition metal complex catalysed dehydrocoupling of amine boranes, such observations were assigned to reactions of the precatalyst with amine that form the active species (Co<sup>9b</sup>, Rh<sup>12,24</sup>) or scavenging of catalyst poisons (Fe<sup>8c</sup>). Molecular weights of polymer samples obtained from addition of NEt<sub>3</sub> showed greater  $M_n$  (Table 1, entry 4) compared to those isolated from the reference reaction (Table 1, entry 2). This could indicate that also in this system doping with amine serves to avoid poisoning of the catalyst. In contrast, addition of an equimolar amount of BH<sub>3</sub> results in an extension of the induction period and doping with an excess of borane fully inhibits catalysis. BH<sub>3</sub>, formed by B-N bond cleavage in the substrate can thus be regarded as a catalyst poison. Theoretical studies of dissociation of amine boranes into BH<sub>3</sub> and the respective amine have been reported before.<sup>25</sup> Although being endergonic, such processes have been discussed for mechanisms of amine borane dehydrocoupling in the past.<sup>9d</sup> SEC analysis showed that addition of one equivalent of BH<sub>3</sub> (in relation to **2a**) does not result in a decrease of  $M_n$  (Table 1, entry 7). Boronium salts were found to modify the kinetics of dehydrocoupling<sup>12</sup> or serve as chain control reagent<sup>24</sup> in related Rh catalysed reactions. An experiment in the presence of one equivalent of [BH<sub>2</sub>(NMeH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl showed the same volumetric profile as the reference reaction. Molecular weights were unaffected by the presence of this additive (Table 1, entry 5). However, using

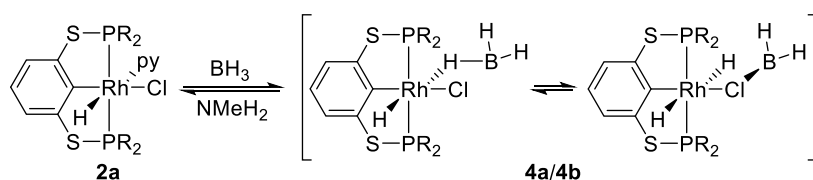
an excess of boronium salt, no full conversion was observed and a significant decrease in molecular weights along with an increase in dispersity is found (Table 1, entry 6), thus suggesting polymer cleavage by protonation of metal-coordinated polymer chains.<sup>24</sup>



**Figure 4.** Volumetric data recorded during dehydropolymerisation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  using 1 mol% of complex **2a** in the presence of various additives. ( $[\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2] = 0.11 \text{ M}$ , toluene,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The inset shows the volumetric profile for the first 15 minutes of the reaction.

To gain further insights into the fate of the Rh precatalyst, the nature of the active species and a possible reaction mechanism, we have next performed in situ spectroscopic studies.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopic monitoring of a catalytic reaction at room temperature (5 mol% **2a**) showed that the precatalyst ( $\delta$  98 ppm) is slowly converted into two new species that resonate at  $\delta$  108.0 (d,  $J_{\text{RhP}} = 113 \text{ Hz}$ ) and 92.2 ppm (d,  $J_{\text{RhP}} = 182 \text{ Hz}$ ) with the former being the dominant species at full conversion of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  (Figure S22) as well as at high substrate-to-catalyst ratios (Figure S25). In  $^1\text{H}$  NMR spectra of the above-mentioned catalytic mixture at room temperature multiplet signals corresponding to this main species can be detected at -14.9 and -7.5 ppm, the latter sharpening upon  $^{11}\text{B}$  decoupling, thus indicating the presence of a highly fluxional  $\text{BH}_3$  moiety. Given the absence of Rh(III) pincer dihydride complexes in literature<sup>26</sup> and the significantly larger coupling constant compared to that of other Rh(III) species described herein<sup>27</sup>, we assign the  $^{31}\text{P}$  resonance at  $\delta$  92.2 ppm to the formation of a Rh(I) dihydrogen or  $\sigma$ -amine borane complex. A Rh(I) PONOP dihydrogen complex (PONOP =  $\kappa^3\text{-NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-(OPtBu}_2)_2$ ) has been reported as catalyst for dehydrocoupling of dimethylamine borane by Macgregor, Weller and co-workers (Figure 1b).<sup>12</sup> Upon addition of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ , this species is converted into a  $\sigma$ -amine borane complex with release of  $\text{H}_2$ . The presence of similar intermediates can thus be regarded as a viable mechanistic option for the herein reported system. At low temperature, additional NMR signals can be detected at  $\delta^{31}\text{P}$  120.7 ppm (d,  $J_{\text{RhP}} = 119 \text{ Hz}$ ) and  $\delta^1\text{H}$  -17.9 and -7.7 ppm that slowly decay upon warming to room temperature (Figures S26 and S27). Also in this case,  $^{11}\text{B}$  decoupling results in sharpening of the low field resonance. We speculate that at low temperature release of the pyridine ligand and binding of the substrate to the Rh centre occurs to furnish a  $\sigma$ -amine borane complex  $[(^i\text{PrPSCSP}^i\text{Pr})\text{Rh}(\text{H})(\text{Cl})(\sigma\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2)]$  (**5**), which cannot be detected at ambient reaction conditions.

To further evaluate the origin of the new resonances that occur during catalysis, we have next performed stoichiometric NMR experiments using the additives employed before (vide supra, Figure S29). Addition of NMe<sub>2</sub>H to complex **2a** results in no change of the <sup>31</sup>P chemical shift, thus indicating that amine addition does not serve to bring the precatalyst on cycle but is important at a later stage of catalysis. Similarly, with [BH<sub>2</sub>(NMeH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl no reaction was observed. Most interestingly, addition of BH<sub>3</sub>·THF results in formation of the same complex (108.0 ppm) as observed before as the main component in catalytic experiments. In addition, a second species was observed that shows characteristic resonances at δ<sup>31</sup>P 98.0 ppm (d, *J*<sub>RhP</sub> = 120 Hz) and δ<sup>1</sup>H -22.2 ppm (dt, *J*<sub>PH</sub> = 14, *J*<sub>RhH</sub> = 35 Hz). <sup>11</sup>B NMR spectra showed resonances at 4.8 (t) and -11.2 ppm (q), indicating the presence of BH<sub>2</sub> and BH<sub>3</sub> groups, respectively. We thus conclude that formation of a mixture of borane adducts **4a** and **4b** occurs that possibly inhibits catalysis. Both adducts differ by the binding mode of the borane with the BH<sub>2</sub> fragment binding via a bridging hydride (**4a**) or a bridging chloride (**4b**), respectively (Scheme 3). Addition of NMeH<sub>2</sub> to freshly prepared NMR solutions of this borane bound species resulted in full decay of its resonance and produces a new signal at δ<sup>31</sup>P 96.6 ppm (*J*<sub>RhP</sub> = 119 Hz). Taking into account the large amount of THF present in the toluene-*d*<sub>8</sub> NMR solution due to addition of BH<sub>3</sub> and NMeH<sub>2</sub> stock solutions in THF, it is reasonable to assume re-formation of complex **2a** (δ<sup>31</sup>P 98.1, *J*<sub>RhP</sub> = 119 Hz) after amine addition (Scheme 3). Amine addition could thus serve to remove the BH<sub>3</sub> catalyst poison and provide sufficient amounts of **2a** for coordination of H<sub>3</sub>B·NMeH<sub>2</sub>, followed by activation of the substrate and catalytic dehydrogenation and polymer formation.



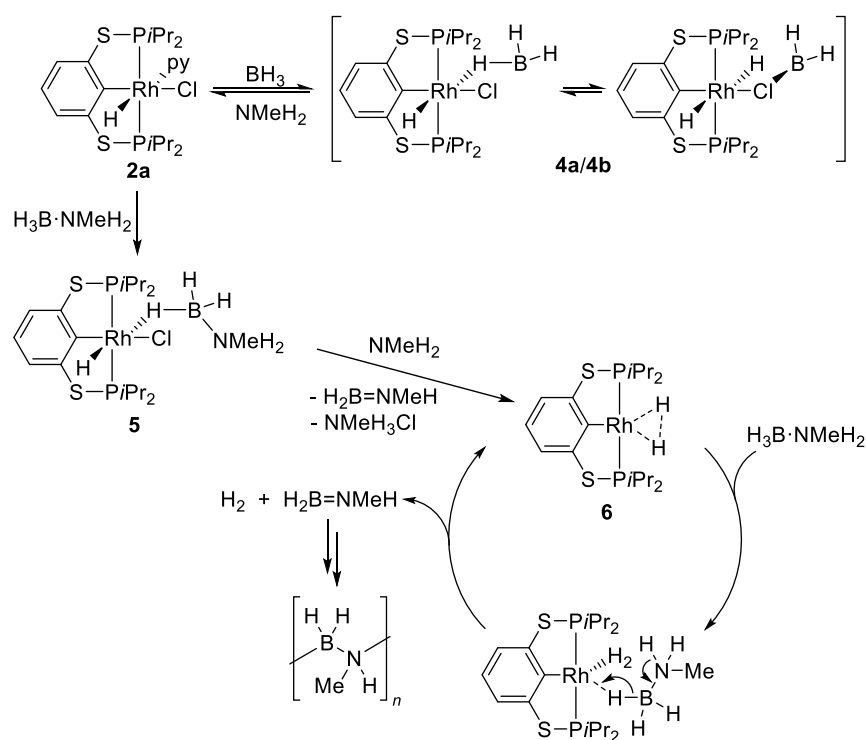
**Scheme 3.** Formation of BH<sub>3</sub> bound species during catalysis and upon addition of BH<sub>3</sub> to **2a** and regeneration after addition of amine.

For related Ir pincer hydride chloride complexes, Belkova and co-workers have conducted VT-IR studies and identified B-H bands corresponding to substrate coordination to the catalyst.<sup>11b</sup> IR spectroscopic monitoring of the herein described dehydropolymerisation of H<sub>3</sub>B·NMeH<sub>2</sub> at room temperature however gave no evidence for such interactions and only showed the presence of the precatalyst **2a** ( $\tilde{\nu} = 2139 \text{ cm}^{-1}$ , Figure S37).<sup>28</sup>

For the investigation of kinetic isotope effects (KIEs) H<sub>3</sub>B·NMeD<sub>2</sub> and D<sub>3</sub>B·NMeH<sub>2</sub> were prepared. In the past, we<sup>29</sup> and others<sup>30</sup> have used a Rh catalysed deuteration reaction to access D<sub>3</sub>B·NMe<sub>3</sub>, followed by transamination to yield the desired *B*-deuterated amine boranes. However, this protocol required the use of a Rh catalyst and in our hands multiple additions of D<sub>2</sub> were needed for sufficient deuteration. For this reason, we have used a modified catalyst-free salt metathesis/transamination protocol to prepare BD<sub>3</sub>·THF and *B*-deuterated amine boranes in high yields with high isotopic purity.<sup>31</sup> We would like to additionally note that even freshly opened, commercially obtained BH<sub>3</sub>·THF, which can be used as a starting material for the synthesis of deuterated amine boranes, reproducibly contained significant amounts of B(*On*Bu)<sub>3</sub> and other degradants (see Supporting Information for details).<sup>32</sup> Experiments with deuterated substrates gave a KIE close to unity for D<sub>3</sub>B·NMeH<sub>2</sub> and an inverse KIE for H<sub>3</sub>B·NMeD<sub>2</sub> (Figure S44) indicating that B-H and N-H bond activation are not rate-determining. Moreover, both values can be regarded as secondary KIEs and thus suggest that B-N bond

cleavage is a dominant process in catalysis, which would be in line with facile  $\text{BH}_3$  formation and its subsequent reaction with the precatalyst (vide supra).

Based on the mechanistic studies presented herein we can propose the following reaction mechanism (Figure 5). Reaction of the precatalyst **2a** with  $\text{BH}_3$ , formed by B-N bond cleavage in the substrate results in release of the pyridine ligand and formation of a borane adduct **4a/4b**. Addition of amine could remove the catalyst poison  $\text{BH}_3$  and after coordination of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ , species **5** is obtained. Dehydrogenation of the amine borane produces a Rh(I) dihydrogen complex **6**, which is the active species for further catalytic dehydrogenation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ . Coordination of the substrate to this species induces release of hydrogen and the aminoborane  $\text{H}_2\text{B}=\text{NMeH}$  after transfer of B-H/N-H bonds to the Rh centre. B-N coupling and poly(aminoborane) formation most likely takes place through an off-metal process, as evidenced by formation of comparably large amounts of borazine and only minor control of molecular weights with variation of the catalyst loading.



**Figure 5.** Proposed mechanism for dehydrogenation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  using precatalyst **2a**.

## Conclusions

We have reported the synthesis and characterisation of a series of new Rh(III) bis(thiophosphinite) pincer complexes. Six-coordinate complexes **2a** and **2b** are highly active for dehydropolymerisation of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  with the former being an excellent candidate for mechanistic studies. NMR spectroscopic reaction monitoring has shown that B-N bond cleavage in the substrate is a dominant process in this system with  $\text{BH}_3$  acting as a catalyst poison, resulting in pronounced induction periods during catalysis. Addition of excess amine serves to remove the catalyst poison and allows for coordination of the amine borane, catalytic dehydrogenation, and polymer formation. Molecular weights of thus obtained poly(aminoborane)s are in the same range as reported before for other Rh(I) and Rh(III) systems. As in situ  $^{11}\text{B}$  NMR spectra show the formation of considerable amounts of borazine already after short reaction times and no control of molecular weights by the Rh complex is found, coupling of the transient aminoborane could occur without involvement of the catalyst. Alternatively,

depolymerisation could be a dominant process in this reaction. Owing to the modular synthesis of the pincer ligand and the precatalyst, it should be possible to systematically evaluate the influence of phosphine substituents and further balance the above-mentioned processes to ultimately fine tune this highly active system.

## Experimental Section

**General information:** All manipulations, unless otherwise stated, were carried out in an oxygen- and moisture-free argon atmosphere using standard Schlenk and glovebox techniques. Solvents were dispensed from a solvent purification system ("Pure Solv MD-5", Innovative Technology) and stored over molecular sieves under argon. Pyridine, cyclohexene, triglyme and deuterated solvents were freshly distilled prior to use and were stored over molecular sieves under argon.  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  was purchased from Boron Specialties und sublimed prior to use.  $\text{NMeH}_2$  (2.0 M in THF, Sigma) was freshly condensed prior to use.  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{THF}$  (1.0 M in THF) was purchased from Sigma and Acros, however, even freshly opened bottles reproducibly contained significant amounts of di- and tributoxyborane through ring-opening of THF (see **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).<sup>[1-3]</sup> Therefore, it was necessary to either condense or freshly synthesize  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{THF}$ .<sup>[4]</sup>  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  (48% in  $\text{OEt}_2$ , Sigma) and  $\text{NaBD}_4$  (isotopic purity: 90%; Sigma, Deutero or Acros) was used as received.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was purchased from Labochem International and dried under vacuum for 2 h prior to use.  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeD}_2$ <sup>33</sup>,  $[\text{H}_2\text{B}(\text{NMeH}_2)_2]\text{Cl}$ <sup>34</sup> and the ligands ( $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}}$ ) ( $\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}$ )<sup>13</sup> were prepared by literature methods.

$^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded at room temperature on Bruker AV300 or AV400 spectrometers. All  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra are referenced using the chemical shifts of residual protio solvent resonances ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{\text{H}}$  7.26,  $\delta_{\text{C}}$  77.16; toluene- $d_8$ :  $\delta_{\text{H}}$  2.08, 6.97, 7.01, 7.09,  $\delta_{\text{C}}$  20.4, 125.1, 128.0, 128.9, 137.5;  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta_{\text{H}}$  7.16,  $\delta_{\text{C}}$  128.1). Chemical shifts are reported in ppm ( $\delta$ ) relative to tetramethylsilane, coupling constants (J) are quoted in Hz.  $^{11}\text{B}$  NMR spectra were referenced to  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  (external). For  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  was used as an external standard. All  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  chemical shifts were obtained from  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC and  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC 2D NMR experiments. MS analysis was done using a Finnigan MAT 95-XP instrument (Thermo-Electron) in  $\text{Cl}^+/\text{Cl}^-$  mode (isobutene). CHNS analysis was done using a Leco Tru Spec elemental analyser.

Size-exclusion chromatography (SEC) was performed on a 1100 GPC from *Agilent Technologies* with a refraction index detector at 25 °C. The measurements were performed at a constant temperature of 25 °C using three columns with a polyester copolymer network as stationary phase (PSS GRAM 1.000 Å, 5  $\mu\text{m}$  particle size, 8.0 x 300 mm; PSS GRAM 100.000 Å, 5  $\mu\text{m}$  particle size, 8.0 x 300 mm; PSS GRAM 1.000.000 Å). For calibration polystyrene standards from Polymer Standards Service (PSS) were used. All samples (2  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) were prepared in air, then filtered through Ministart SRP 15 syringe filter (PTFE-membrane, pore size: 0.2  $\mu\text{m}$ ) and measured immediately. The eluent consists of THF (HPLC grade) and 0.1 wt% *n*- $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (Sigma) with a flow rate of 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . For the recording and the evaluation of the measurement the software PSS WINGPC 6<sup>®</sup> UniChrom from PSS was used.

**Preparation of [ $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}}\text{Rh}(\text{py})(\text{H})(\text{Cl})$ ] (2a):** In a glovebox,  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (156 mg, 0.316 mmol) was added to an oven dried Schlenk flask. The Rh-dimer was then dissolved in 10 mL pyridine to give a clear yellow solution, followed by the addition of the ligand ( $^{\text{R}}\text{PSCSP}^{\text{R}}$ ) (235 mg, 0.627 mmol), which leads to an immediate colour change to a deeper yellow. The solution was then refluxed at 115 °C for 16 h. The resulting dark brown solution was filtrated, and pyridine was removed in vacuum. The brown



residue was extracted with toluene (2 x 10 mL) and the solvent was removed in vacuum. The resulting brown solid was washed with *n*-hexane and then dried in vacuum for 2 h to yield a (light) brown solid. Yield: 241 mg (64%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained from concentrating a saturated *n*-hexane solution and then storing it at -30 °C overnight (the solubility is bad in *n*-hexane). <sup>1</sup>H NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>, 300 MHz): δ -15.85 (dt, Rh-H, *J*<sub>PH</sub> = 13 Hz, *J*<sub>RhH</sub> = 18 Hz, 1H), 0.84-0.95 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 12H), 1.20-1.30 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 1.45-1.55 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 2.25 (sept, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *J* = 7 Hz, 2H), 2.41 (sept, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *J* = 7 Hz, 2H), 6.50 (broad s, pyrH<sub>meta</sub>, 2H), 6.59 (t, ArH<sub>para</sub>, *J* = 8 Hz, 1H), 6.82 (t, pyrH<sub>para</sub>, *J* = 8 Hz, 1H), 7.08 (d, ArH<sub>meta</sub>, *J* = 8 Hz, 2H), pyrH<sub>ortho</sub> protons could not be detected. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz): δ 18.5 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4C), 18.6 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2C), 19.1 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2C), 28.7 (t, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *J* = 8 Hz, 2C), 29.7 (t, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *J* = 10 Hz, 2C), 121.0 (t, ArC<sub>meta</sub>, *J* = 6 Hz, 2C), 124.4 (s, ArC<sub>para</sub>, 1C), 124.6 (s, pyrC<sub>meta</sub>, 2C), 136.9 (s, pyrC<sub>para</sub>, 1C), 151.1 (s, ArC<sub>ortho</sub>, 2C), 153.0 (s, pyrC<sub>ortho</sub>, 2C), 167.0 (s, ArC<sub>ipso</sub>, 1C). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>, 122 MHz): δ 98.1 (d, *J* = 119 Hz). ATR-IR (solid): ν(Rh-H) = 2110.5 cm<sup>-1</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>ClNP<sub>2</sub>RhS<sub>2</sub>: C, 46.67; H, 6.30; N, 2.37; S, 10.83. Found: C, 46.400; H, 6.42; N, 1.97; S, 10.52.

**Preparation of [(<sup>Ph</sup>PSCSP<sup>Ph</sup>)Rh(py)(H)(Cl)] (2b):** Complex **2b** was prepared in 62% yield by a procedure similar to that used for **2a**, with the only difference being that the pyridine solution was not refluxed but instead only stirred at room temperature overnight. Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained from slowly cooling a concentrated, hot toluene solution to room temperature. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ -14.10 (dt, *J*<sub>H-Rh</sub> = 18 Hz, *J*<sub>H-P</sub> = 11 Hz, Rh-H, 1H), 5.91 (m, pyrH, 2H), 6.43 (t, *J*<sub>H-H</sub> = 8 Hz, ArH<sub>para</sub>, 1H), 6.65-7.11 (m, aromatic protons, 12H), 7.18 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 8 Hz, ArH<sub>meta</sub>, 2H), 7.71-7.77 (m, aromatic protons, 4H), 8.25 (broad d, *J*<sub>H-H</sub> = 5 Hz, pyrH, 2H), 8.37-8.43 (m, aromatic protons, 4H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162 MHz): δ 69.6 (d, *J*<sub>P-Rh</sub> = 123 Hz). MS: *m/z* = 692 ([M]-Cl), 613 ([M]-Cl-pyr). Anal. Calcd. for C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>ClNP<sub>2</sub>RhS<sub>2</sub>: C, 57.74; H, 4.02; N, 1.92; S, 8.81. Found: C, 57.93; H, 4.04; N, 1.92; S, 8.81.

**Preparation of [(<sup>IPr</sup>PSCSP<sup>IPr</sup>)Rh(H)(Cl)] (3a):** In a glovebox, complex **2a** (65 mg, 0.11 mmol) was added to an oven dried Schlenk flask and solved in 10 mL benzene to give a clear light-brown solution, followed by the addition of BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (48% in OEt<sub>2</sub>, 20 μL), which leads to a colour change to yellow. The reaction was stirred overnight followed by filtration in order to separate the solution from the precipitated BF<sub>3</sub>·py. The solvent was then removed in vacuum to yield a yellow powder. Yield: 55 mg (97.7%). Single crystals suitable for X-ray analysis were obtained from concentrating a saturated *n*-hexane solution and then storing it at -30 °C overnight. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz): δ -23.51 (dt, Rh-H, *J*<sub>PH</sub> = 12 Hz, *J*<sub>RhH</sub> = 44 Hz, 1H), 0.93-1.01 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 1.14-1.38 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 18H), 1.95-2.12 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H), 2.88 (sept, *J* = 7 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H), 6.53 (t, *J* = 8 Hz, ArH<sub>para</sub>, 1H), 7.03 (d, *J* = 8 Hz, ArH<sub>meta</sub>, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz): δ 17.2 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1C), 18.9 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1C), 19.3 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1C), 19.6 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1C), 27.3 (t, *J* = 8.5 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2C), 28.3 (t, *J* = 11 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2C), 121.3 (t, *J* = 6.5 Hz, ArC<sub>meta</sub>, 2C), 124.9 (s, ArC<sub>para</sub>, 1C), 153.5 (s, ArC<sub>ortho</sub>, 2C), ArC<sub>ipso</sub> carbon could not be detected. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 122 MHz): δ 101.3 (d, *J* = 120 Hz).

**Spectroscopic data of [(<sup>Ph</sup>PSCSP<sup>Ph</sup>)Rh(H)(Cl)] (3b):** In a J. Young NMR Tube 10 mg of complex **2b** (0.014 mmol) were dissolved in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> and an excess of BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (48 wt%) was added. NMR spectra showed the formation of **3b**. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ -22.61 ppm (dt, *J*<sub>PH</sub> = 18 Hz, *J*<sub>RhH</sub> = 42 Hz). <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162 MHz): δ 68.5 (d, *J*<sub>RhP</sub> = 122 Hz).

**General procedure for dehydropolymerisation experiments:** Methylamine borane (50 mg, 1.11 mmol) and the respective Rh catalyst (0.1-5.0 mol%) were weighed in the glovebox and transferred to a three-necked reaction vessel. A dropping funnel was connected to the reaction vessel before it was connected to a gas buret under argon atmosphere. Toluene (10 mL) was added to the dropping funnel and data acquisition of the gas buret was started. After a few minutes of equilibration

of the system, the dropping funnel was opened to transfer the solvent and start the dehydropolymerisation reaction. After completion, data acquisition was stopped, and an aliquot of the reaction solution was immediately analysed by NMR spectroscopy. The remaining solution was cannula-transferred to an oven dried Schlenk flask under argon flow. Addition of 40 mL *n*-hexane led to immediate precipitation of an off-white solid. After filtration, the solid compound was dried in vacuum for at least 2 h. Isolated yields varied from 30-75%.

### Acknowledgements

We thank our technical and analytical staff, in particular Benjamin Andres and Andreas Koch for assistance, as well as Boron Specialities for a donation of methylamine borane. SEC assistance by Christoph Wulf (LIKAT) as well as PD Dr. Alben Lederer and Dr. Susanne Boye (IPF Dresden, Germany) is gratefully acknowledged. This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (project code 419924354).

### References

- 1 a) E. M. Leitao, T. Jurca, I. Manners, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 817-829; b) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293; c) T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116-8118.
- 2 a) D. Han, F. Anke, M. Trose, T. Beweries, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 260-286; b) A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848-8872; c) H. Johnson, T. Hooper, A. Weller, in *Synthesis and Application of Organoboron Compounds, Vol. 49* (Eds.: E. Fernández, A. Whiting), Springer International Publishing, **2015**, pp. 153-220.
- 3 A. L. Colebatch, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1379-1390.
- 4 *Selected examples*: a) G. M. Adams, D. E. Ryan, N. A. Beattie, A. I. McKay, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *ACS Catal.* **2019**, 3657-3666; b) G. M. Adams, A. L. Colebatch, J. T. Skornia, A. I. McKay, H. C. Johnson, G. C. Lloyd-Jones, S. A. Macgregor, N. A. Beattie, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1481-1495; c) H. C. Johnson, E. M. Leitao, G. R. Whittell, I. Manners, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9078-9093; d) R. Dallanegra, A. P. M. Robertson, A. B. Chaplin, I. Manners, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3763-3765.
- 5 S. Bhunya, T. Malakar, A. Paul, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5919-5922.
- 6 L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3598-3610.
- 7 a) E. A. LaPierre, B. O. Patrick, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20009-20015; b) T. Jurca, T. Dellermann, N. E. Stubbs, D. A. Resendiz-Lara, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3360-3366.
- 8 a) F. Anke, S. Boye, A. Spannenberg, A. Lederer, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7889-7899; b) F. Anke, D. Han, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6843-6847; b) A. Glüer, M. Förster, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, M. C. Holthausen, S. Schneider, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 7214-7217.
- 9 a) J. W. Nugent, M. García-Melchor, A. R. Fout, *Organometallics* **2020**, DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00459; b) T. M. Boyd, K. A. Andrea, K. Baston, A. Johnson, D. E. Ryan, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 482-485; c) T. M. Maier, S. Sandl, I. G. Shenderovich, A. Jacobi von Wangelin, J. J. Weigand, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 238-245; d) S. Todisco, L. Luconi, G. Giambastiani, A. Rossin, M. Peruzzini, I. E. Golub, O. A. Filippov, N. V. Belkova, E. S. Shubina, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4296-4307
- 10 a) A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. S. a. d. Günne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332–13345; b) A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212-6215.

- 11 a) L. Luconi, E. S. Osipova, G. Giambastiani, M. Peruzzini, A. Rossin, N. V. Belkova, O. A. Filippov, E. M. Titova, A. A. Pavlov, E. S. Shubina, *Organometallics* **2018**, *37*, 3142-3153; b) E. M. Titova, E. S. Osipova, A. A. Pavlov, O. A. Filippov, S. V. Safronov, E. S. Shubina, N. V. Belkova, *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 2325-2333; c) D. Han, M. Joksch, M. Klahn, A. Spannenberg, H. J. Drexler, W. Baumann, H. Jiao, R. Knitsch, M. R. Hansen, H. Eckert, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17697-17704.
- 12 E. A. K. Spearing-Ewyn, N. A. Beattie, A. L. Colebatch, A. J. Martinez-Martinez, A. Docker, T. M. Boyd, G. Baillie, R. Reed, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14724-14736.
- 13 G. Vlahopoulou, S. Möller, J. Haak, P. Hasche, H. J. Drexler, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6292-6295.
- 14 P. Hasche, M. Joksch, G. Vlachopoulou, H. Agarwala, A. Spannenberg, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 676-680.
- 15 P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Organometallics* **2019**, *38*, 4508-4515.
- 16 S. Kaur-Ghumaan, P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16322-16329.
- 17 S. D. Timpa, C. M. Fafard, D. E. Herbert, O. V. Ozerov, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5426-5429
- 18 *Selected examples:* a) J. Arras, H. Speth, H. A. Mayer, L. Wesemann, *Organometallics* **2015**, *34*, 3629-3636; b) M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13415-13421; c) M. Rubio, A. Suarez, D. del Rio, A. Galindo, E. Alvarez, A. Pizzano, *Organometallics* **2009**, *28*, 547-560.
- 19 Details of the experimental setup were published before: T. Beweries, J. Thomas, M. Klahn, A. Schulz, D. Heller, U. Rosenthal, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1865-1868.
- 20 N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098-9100.
- 21 D. F. Gaines, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1505-1507.
- 22 A. P. M. Robertson, E. M. Leitao, T. Jurca, M. F. Haddow, H. Helten, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12670-12683.
- 23 a) C. D. T. Nielsen, J. Burés, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 348-353; b) J. Burés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2028-2031.
- 24 D. E. Ryan, K. A. Andrea, J. J. Race, T. M. Boyd, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 7443-7448.
- 25 a) J. Li, S. M. Kathmann, H.-S. Hu, G. K. Schenter, T. Autrey, M. Gutowski, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7710-7720; b) A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992-1007.
- 26 For related PCP pincer Rh systems, formation of Rh(I) dihydrogen complexes occurs upon reduction of the Rh(III) precursor in the presence of H<sub>2</sub>. Examples were reported in: a) S. Nemeš, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, *2*, 1442-1447; b) M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1996**, 2083-2084; c) K.-W. Huang, J. H. Han, C. B. Musgrave, E. Fujita, *Organometallics* **2007**, *26*, 508-513; d) C. J. Pell, O. V. Ozerov, *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 3470-3480.
- 27 A. D. Wilson, A. J. M. Miller, D. L. DuBois, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3918-3926.
- 28 It should be noted that IR spectroscopic studies at low temperatures were not possible using our setup.
- 29 M. Trose, M. Reiß, F. Reiß, F. Anke, A. Spannenberg, S. Boye, A. Lederer, P. Arndt, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12858-12862.
- 30 A. L. Colebatch, B. W. Hawkey Gilder, G. R. Whittell, N. L. Oldroyd, I. Manners, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5450-5455.
- 31 J. V. B. Kanth, H. C. Brown, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1795-1802. Further details are given in the Supporting Information.
- 32 D. J. Nelson, J. D. Egbert, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4105-4109.
- 33 H. C. Johnson, A. P. Robertson, A. B. Chaplin, L. J. Sewell, A. L. Thompson, M. F. Haddow, I. Manners, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076-11079.
- 34 O. J. Metters, A. M. Chapman, A. P. M. Robertson, C. H. Woodall, P. J. Gates, D. F. Wass, I. Manners, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12146-12149.

# Curriculum Vitae

## Persönliches

Vor- und Zuname: Patrick Hasche  
Geburtsdatum/-ort: 10.07.1992, Husum  
Familienstand: ledig, keine Kinder  
Adresse: Engelstraße 7, 18059 Rostock

## Ausbildung und beruflicher Werdegang

2003-2012 Hermann-Tast-Schule, Husum  
Abitur

10/2012-09/2015 Bachelorstudium Chemie an der Universität Rostock  
Bachelorarbeit: „BODIPY-Farbstoffe als Photosensibilisatoren in der lichtgetriebenen Wasserstoffproduktion“  
*Betreuer: PD Dr. Torsten Beweries*  
Gesamtnote: 2.0

10/2015-09/2017 Masterstudium Chemie an der Universität Rostock  
Masterarbeit: „Synthese und Charakterisierung von POCOP-, POCSP- & PSCSP-Nickel-Pincer-Komplexen und ihre möglichen Anwendungen in der Katalyse“  
*Betreuer: PD Dr. Torsten Beweries*  
Gesamtnote: 1.5

Seit 10/2017 Promotion am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock  
Promotion: Schwefelhaltige Pincerkomplexe später Übergangsmetalle – Koordinationschemie und Anwendungen in der Katalyse  
*Betreuer: PD Dr. Torsten Beweries*