

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio



Dinukleare Allenyl-Komplexe von Metallen der Gruppe 4: Koordinationschemie und Anwendung in der katalytischen Dehydrokupplung

Dissertation

in kumulativer Form

Zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

M. Sc. Kevin Lindenau

geb. am 07.11.1990 in Hamburg

Rostock, Dezember 2022

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer die von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltliche und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, den 06.12.2022

.....
Name

Die vorliegende Dissertation wurde vom 01.10.2019 bis 30.11.2022 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock unter Anleitung von Prof. Dr. Torsten Beweries erstellt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Torsten Beweries
2. Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der mündlicher Prüfung: 25.04.2023

Danksagung

Im besonderen Maße möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Torsten Beweries für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die damit verbundene Gelegenheit meine Promotion anfertigen zu können bedanken. Ebenso möchte ich mich für die die mir gegenüber eröffnete wissenschaftliche Freiheit und die zahlreichen konstruktiven Gespräche bezüglich meines Forschungsfeldes bedanken, welche mich im Beruf als auch persönlich bereichert haben.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Dr. Fabian Reiß für die vertiefende Betreuung im in der Themengruppe als auch für die vielen netten Gespräche und Aktivitäten außerhalb der Chemie bedanken. Weiter möchte ich mich für die großartige Einarbeitung in die teils komplexen Methoden des Arbeitskreises bedanken.

Ich möchte mich außerdem bei Dr. Bernd Müller für die vielen Gespräche bedanken, welche mich als Chemiker als auch privat sehr positiv geprägt haben. Außerdem möchte ich mich für die Hilfe auch in brenzligen Situationen bedanken.

Einen besonderen Dank möchte ich meinen Kollegen aussprechen, die mit ihrer freundlichen und hilfsbereiten Art für eine angenehme Zeit im Labor und abseits des Labors gesorgt haben. Besonders zu nennen sind: Benjamin Andres, Jan-Ole Moritz, David Decker, Claas Schünemann, Nora Janssen, Alexander Linke, Priyanka Gupta, Dr. Patrick Hasche, Mirko Rippke, Dr. Xinzhe Shi, Sihan Li, Hanan AlHamwi und Laura Tadiello.

Im besonderen Maße möchte ich mich bei PD Dr. Wolfgang Baumann für die zahlreichen terminierten NMR-spektroskopischen Messungen und die anschließenden konstruktiven Diskussionen bedanken.

Weiter möchte ich mich bei Dr. Anke Spannenberg und Dr. Hans-Joachim Drexler bedanken, die mit viel Mühe und Fingerspitzengefühl teils aufwendigste Kristallstrukturanalysen lösten. Für die zahlreiche Durchführung von analytischen Messungen möchte ich mich beim gesamten Bereich Analytik bedanken. Dies gilt insbesondere Dipl.-Ing. Andreas Koch und Frau Susanne Buchholz.

Zum Schluss gebührt der größte Dank meiner Frau, für die jahrelange Unterstützung und den Rückhalt abseits der Chemie und des Labors. Hierfür möchte ich mich von ganzem Herzen bedanken. Ebenso gilt ein besonderer Dank meiner Familie und meinen Freunden dafür, dass sie mich auf diesem langen Weg begleitet haben.

Mens sana in corpore sano

Juvenal

Zusammenfassung

Übergangsmetallkomplexe der Gruppe 4 stellen geeignete Katalysatoren für die Dehydrokupplung einer Vielzahl von Substraten dar. Somit besteht in der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme sowie im Verständnis mechanistischer Zusammenhänge ein gehobenes Interesse in der aktuellen Forschung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Charakterisierung sowie mechanistischen Untersuchungen von mehrkernigen Metallocen-Komplexen der Gruppe 4 im speziellen Bezug auf die Dehydrokupplung von Amin-Boranen und Silanen. Ein besonderer Fokus wurde hierbei auf mechanistische Untersuchungen des zweikernigen Zirconocen-basierten Systems $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2/2$ Äq. MeLi **Zr1**/MeLi in Bezug auf die Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ als Modellreaktion für die Dehydropolymerisation von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2$ gelegt. In diesem Zusammenhang zeigten eine Fülle von spektroskopischen Untersuchungen, dass die zuvor postulierte Bildung eines dinuklearen Dimethylzirconocen-Komplexes für die Aktivierung des Präkatalysators nur von geringer Relevanz ist. Stattdessen konnte über stöchiometrische Experimente und zeitaufgelöste Spektroskopie das Auftreten ungewöhnlicher diamagnetischer zweikerniger Komplexe durch Aktivierung der Allendiid-Einheit von **Zr1** nachgewiesen werden, was auf die Bildung von Zr-Hydrid- sowie Zr-Amidoboran-Spezies ausgehend von in situ gebildetem $\text{Li}[\text{H}_3\text{BNMe}_2]$ hindeutet. Ein weiterer Bestandteil der Arbeit liegt in der präparativen Darstellung der Hafnocen-Analoga von **Zr1** sowie in katalytischen Untersuchungen eines neuen Zirconocen-Dimethylamid-Komplexes, welcher eine hohe Aktivität in der Dehydropolymerisation von Phenylsilan aufweist und Polyphenylsilan mit einer Molmasse im Bereich von 200 – 3.000 g/mol darstellt. Zudem konnten *ansa*-Zirconocen-Amid-Komplexe präparativ hergestellt und ihre Aktivität in der katalytischen Dehydropolymerisation von Phenylsilan im Vergleich zum zweikernigen Katalysatorsystem bewertet werden.

Abstract

Group 4 transition metal complexes are suitable catalysts for the dehydrocoupling of a variety of substrates. Thus, the development of new catalyst systems as well as the understanding of mechanistic relationships is of high interest in current research. The present work takes a look on the synthesis, characterization as well as mechanistic studies of multinuclear group 4 metallocene complexes with special view to the dehydrocoupling of amine-boranes and silanes. A particular focus was placed on mechanistic studies of the dinuclear zirconocene-based system $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2/2$ Eq. MeLi **Zr1**/MeLi in relation to the dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ as a model reaction for the dehydropolymerization of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2$. In this context, spectroscopic studies showed that the previously postulated formation of a dinuclear dimethylzirconocene complex is of minor relevance for the activation of the precatalyst. Instead, stoichiometric experiments and time-resolved spectroscopy demonstrated the occurrence of unusual diamagnetic dinuclear complexes through activation of the allenediide unit of **Zr1**, suggesting the formation of Zr hydride as well as Zr amidoborane species starting from in situ formed $\text{Li}[\text{H}_3\text{BNMe}_2]$. Another component of the work lies in the preparation of the hafnocene analogues of **Zr1** as well as in catalytic studies of a new zirconocene-dimethylamide complex, which exhibits high activity in the dehydropolymerization of phenylsilane and produces polyphenylsilane with a molar mass in the range of 200 – 3.000 g/mol. In addition, *ansa*-zirconocene amide complexes were prepared and their activity in the catalytic dehydropolymerisation of phenylsilane was evaluated in comparison with the dinuclear catalyst system.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	II
Zusammenfassung	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einleitung und Kenntnisstand.....	1
1.1 Einführung.....	1
1.2 Dinukleare Metallocen-Komplexe (M = Zr, Hf).....	2
1.2.1 Selektive Darstellung von zweikernigen Allenyl-Komplexen	2
1.2.2 Kenntnisstand zur Chemie ausgewählter zweikerniger Metallocen-Komplexe der Gruppe 4.....	5
1.3 Dehydrokupplung und Dehydropolymerisation zur Knüpfung von E-E'- Bindungen	8
1.3.1 Verwendung von Amin-Boran-Addukten	8
1.3.2 Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten mit Komplexen früher Übergangsmetalle	13
1.3.3 Dehydropolymerisation von Silanen mit Komplexen früher Übergangsmetalle	24
2 Referenzen.....	36
3 Anhang.....	42
3.1 Mechanistic insights into dehydrocoupling of amine boranes using dinuclear zirconocene complexes	43
3.2 Synthesis and Characterization of Dinuclear Allenediide Bridged Hafnocene(IV) Complexes	44
3.3 Mono- and dinuclear zirconocene(IV) amide complexes for the catalytic dehydropolymerisation of phenylsilane	45
3.4 Curriculum Vitae	46
3.5 Endnoten	47

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström	NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
Äq.	Äquivalent	PDI	Polydispersitätsindex
atm	Atmosphäre	Ph	Phenyl
AIBN	Azobis(isobutyronitril)	PMAB	Polyaminoboran
BCTB	<i>B</i> -(cyclotriborazanyl)-Amin-Boran	R	Rest
BN	Bornitrid	Ref	Referenz
COT	Cyclooctatetraen	RT	Raumtemperatur
Cp	Cyclopentadienyl	THF	Tetrahydrofuran
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	Tol	Tolyl
Cp ^ˆ	Methylcyclopentadienyl	<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
Cy	Cyclohexyl	UV	Ultraviolett
DCM	Dichlormethan	V	Volumen
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer	z. B.	Zum Beispiel
DFT	Dichtefunktionaltheorie		
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl		
E	Element		
EPR	Elektronenspinresonanz		
Et	Ethyl		
eV	Elektronenvolt		
GPa	Gigapascal		
GPC	Gel-Permeations-Chromatografie		
Hal	Halogen		
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl		
K	Kelvin		
L	Ligand		
M	Metall		
MAB	Methylamin-Boran		
Me	Methyl		
mL	Milliliter		
n	Stoffmenge		
nm	Nanometer		

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Einführung

Die Entwicklung von selektiven katalytischen Synthesestrategien zur Knüpfung von C-C-Bindungen stellt einen der wichtigsten Forschungsschwerpunkte der Chemie im 20. Jahrhundert dar.^[1] Einen wesentlichen Anteil hat dabei die Umsetzung von Syntheserouten unter milden und atomökonomischen Reaktionsbedingungen.^[2] Als Resultat dieser Bemühungen konnten herausragende Ergebnisse auf den Gebieten der Olefinpolymerisation, Kreuzkupplungsreaktion sowie in der Metathese von Olefinen erzielt werden.^[3-7] Neben den klassischen C-C-Bindungsknüpfungen spielen auch heteroatomare C-E-Bindungsformationen (E = B, N, O, P, Si) in Form von Hydroborierung, Hydrosilylierung, Hydroaminierung und Hydrophosphorylierung eine herausragende Rolle.^[8-10] Die auf Basis der selektiven Polymerisation von Olefinen hergestellten Kunststoffe stellen wesentlichen Bestandteil der industriellen- sowie akademischen Forschung und Anwendung dar und sind aus unserer Welt nicht mehr wegzudenken. Im direkten Vergleich zu den C-C basierten Polymeren stecken die katalytische Syntheseoperationen zur Darstellung von Polymeren der Hauptgruppen 3-5 noch in der Anfangsphase.^[2] Als prominentes Beispiel kann die katalytische Umsetzung von Silanen zu Polysilanen $[-R_2Si-]_n$ genannt werden.^[11-12] Erste Arbeiten auf diesem Gebiet nutzen bereits bekannte Reaktionstypen wie die Wurtz-Kupplung.^[11] Ebenfalls hat sich für die Darstellung von Hauptgruppenelement-basierten Polymeren die katalytische Dehydropolymerisation etabliert.^[11, 13] Hierbei nutzt man Substrate die eine E-H-Bindung enthalten, welche im Anschluss durch H₂-Eliminierung zu E-E-Bindungen neu verknüpft wird.^[14] Hierbei können sowohl homo- als auch heteronukleare Dehydrokupplungen stattfinden.^[14] Produkte die über die Dehydrokupplungsrouten hergestellt werden weisen eine große Bandbreite an Anwendungen im Bereich der organischen Synthese und der Materialchemie auf.^[2, 14] Zu diesen gehören u. a. medizinische Anwendungen von Oligosilanen als auch Bornitrid basierte Keramikfasern welche eine hohe Härte und thermische Stabilität aufweisen.^[15-16] Ebenfalls kann der entstehende Wasserstoff als Energiequelle in der nachhaltigen Energieerzeugung sowie für Transferhydrierungen genutzt werden.^[2, 17-19] Auf Grundlage dieser Bestrebungen lassen sich C-C/E-E'-Analoge (E = B, N, O, P, Si) zu Kohlenstoff-basierten Oligomeren, Polymeren oder aromatischen Verbindungen herstellen und charakterisieren.^[14, 20-23] Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass katalytische Dehydrokupplungs- sowie Polymerisationsreaktionen wichtige Instrumente zur selektiven Synthese einer Fülle von Molekülen und Materialien ausmachen.^[13, 20, 24-26]

Die folgenden Kapitel 1.2 und 1.3 beinhalten den aktuellen Kenntnisstand auf dem Gebiet der dinuklearen Metallocen-Komplexe sowie der Dehydrokupplung, und Polymerisation von C-E und E-E' Verbindungen. Dies bezieht sich im Fall von Kapitel 1.2 auf Zirconocen- und Hafnocen-Komplexe ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Im Kapitel 1.3 wird detailliert auf die Dehydropolymerisation und Dehydrokupplung von Amin-Boran-Addukten und Silanen sowie deren Anwendung im Bereich der Materialwissenschaften eingegangen.

1.2 Dinukleare Metallocen-Komplexe ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$)

1.2.1 Selektive Darstellung von zweikernigen Allenyl-Komplexen

Die selektive Synthese und Untersuchung von neuartigen Komplexen der Gruppe 4 stellt einen Bereich mit großem Forschungsinteresse innerhalb der Organometallchemie dar. Ebenso ist die Darstellung von Mehrzentren-Komplexen als Teil der Metallocenchemie der Gruppe 4 ein wenig beleuchtetes Gebiet. So beschreiben frühe Arbeiten um Erker, Rosenthal und Suzuki z. B. die präparative Darstellung und Charakterisierung von metallacyclischen Verbindungen der Gruppe 4 (Abbildung 1).^[27-32] Jedoch konnte die selektive Synthese von viergliedrigen metallacyclischen Gruppe 4 Komplexen lange Zeit nicht realisiert werden.^[33] Erste Beispiele wurden kürzlich in unserer Arbeitsgruppe beschrieben (Abbildung 1).^[34-35]

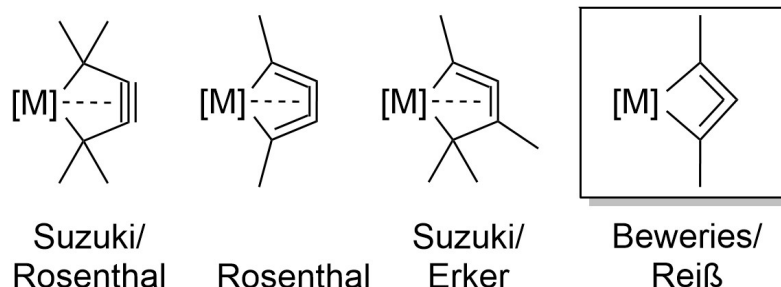


Abbildung 1. Erste Beispiele für stabile metallacyclische Verbindungen der Gruppe 4.^[29-30, 33-37]

Vergleicht man Beispiele aus der Klasse der cyclischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit der Überlegung mehrgliedrige metallacyclische Komplexe der Gruppe 4 zu realisieren, so erkennt man, dass cyclische Verbindungen wie COT, welche vier konjugierte Doppelbindungen besitzen, keine Aromatizität nach Hückel zeigen (Abbildung 2a).^[38-39] Die daraus resultierende wannenförmige Stereokonfiguration weist nur geringe antiaromatische Eigenschaften auf und ist somit eher der Gruppe der Polyene zuzuordnen.^[38] COT zeigt jedoch aufgrund der hohen Ringspannung eine deutlich höhere Reaktivität als vergleichbare Polyene-Verbindungen und geht somit leicht entsprechende Additionsreaktionen ein. Die Stabilisierung von COT wie auch von zuvor beschriebenen mehrgliedrigen metallacyclischen Verbindungen ist über die Komplexierung von Metallen als auch über die Substitution von $-\text{CH}_2$ Gruppen durch Metalle möglich.^[40-44] Für diese Methode der Komplexierung ist zu beachten, dass das Cyclooctatetraendiid-Anion $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ im Kontrast zu seinem neutralen Analogon eine

Aromatizität mit zehn π -Elektronen nach Hückel aufweist und somit sehr gut für die Ausbildung von Cp-analogen Sandwich-Komplexen geeignet ist.^[43, 45-48] Betrachtet man nun im Gegensatz zum gut untersuchten COT das entsprechende Isomer Cyclooctatetra-1,2,5,6-en, so ist anzumerken, dass eine präparative Darstellung und Charakterisierung bisher nicht gelungen ist (Abbildung 2b).^[33] Erste computerchemische Berechnungen von Kamigata und Ikuta *et al.* zur Konformation und Dehnungsenergie sowie weitere quantenchemische Berechnungen konnten erste Eindrücke in die theoretischen Eigenschaften liefern, welche u. a. das Auftreten von Biradikaloiden vermuten lassen.^[49-50] Ebenfalls konnten von Zoellner *et al.* Verbindungen entsprechenden Strukturtyps, welche insertierte Beryllium-Zentren aufweisen, quantenchemisch berechnet werden.^[51] Weiter konnte von Tanaka und Iwasaki *et al.* über die Synthese von Thiophen-Derivaten die intramolekulare Bildung von Dithiocyclooctatetraen als Intermediat beschrieben werden (Abbildung 2c).^[52]

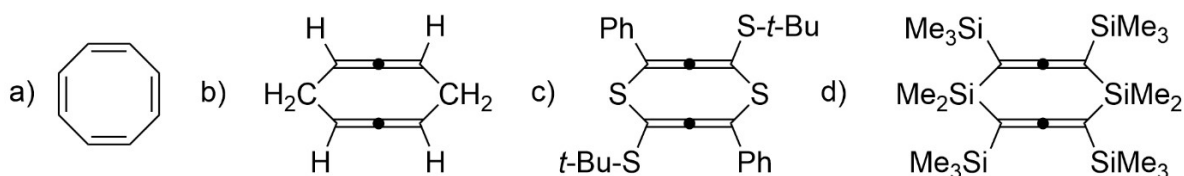
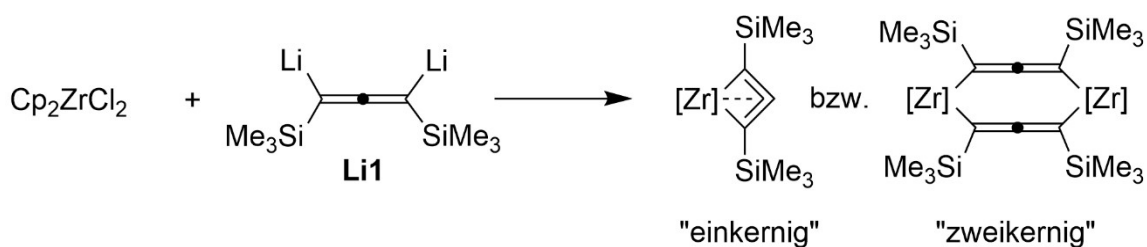


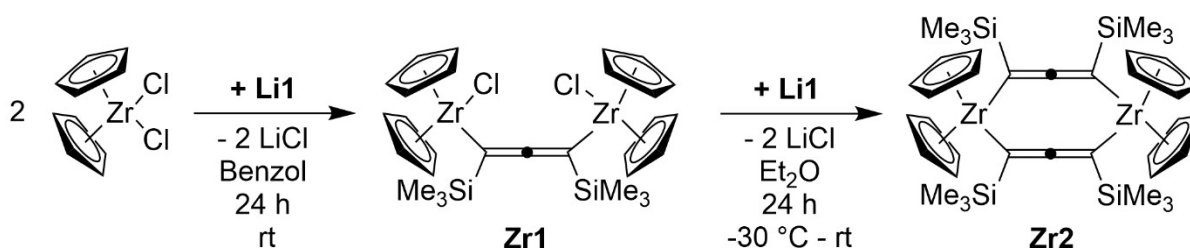
Abbildung 2. Strukturen ausgewählter Cyclooctatetraen-Derivate.^[49, 52-54]

Erste Erfolge einer präparativen Darstellung und vollständigen Charakterisierung einer Verbindung des Strukturmotivs Cyclooctatetra-1,2,5,6-en gelang Barton *et al.* erstmals 1993 mit der Synthese von Disilacyclooctatetraen (Abbildung 2d).^[53-54] Die beschriebene Synthese basierte auf in-situ hergestelltem $\text{Li}(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)$ in direkter Reaktion mit Me_2SiCl_2 .^[53-54] Auf Grundlage der Arbeiten von Barton *et al.* konnten Reiß und Beweries *et al.* erstmals die dinukleare Lithiumverbindung $\text{Li}(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)$ **Li1** präparativ herstellen und vollständig charakterisieren.^[33] Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Substitution von $-\text{CH}_2$ Gruppen durch Metallatome der Gruppe 4 ebenso zur Stabilisierung der Ringstruktur in kumulierten Cyclooctatetra-1,2,5,6-enen beiträgt.^[44] Aufbauend auf diesen Arbeiten konnten bereits viele Beispiele auf dem Gebiet der π -Komplexierung von ungesättigten exotischen cyclischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen über die Stabilisierung durch Einfuhr von Gruppe 4 Metallzentren diskutiert werden.^[29, 55-57] Weiterführende Arbeiten von Beweries und Reiß *et al.* haben gezeigt, dass über den **Li1** Vorläufer als Reagenz neue Komplexe mit konjugierten Doppelbindungssystemen hergestellt werden können (Schema 1).



Schema 1. Mögliche Produkte der Reaktion von Cp_2ZrCl_2 mit $\text{Li}(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)$ nach Beweries und Reiß.^[33]

Durch die Reaktion von 2 Äq. Cp_2ZrCl_2 mit dem Reagenz **Li1** konnten Beweries und Reiß keine Bildung von viergliedrigen einkernigen Zirconacyclen beobachten. Stattdessen wiesen NMR-spektroskopische Untersuchungen auf die selektive Bildung einer zweikernigen Zirconocen-Allenyl-Verbindung hin. Nach vollständiger Charakterisierung mittels Röntgenkristallstrukturanalytik konnte die Struktur eines neuen zweikernigen Gruppe 4 Komplexes der Struktur $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ bestätigt werden (**Zr1**, Schema 2, mitte).^[33]



Schema 2. Syntheseweg zur Darstellung zweikerniger Zirconocen-Allenyl-Komplexe nach Beweries und Reiß.^[33]

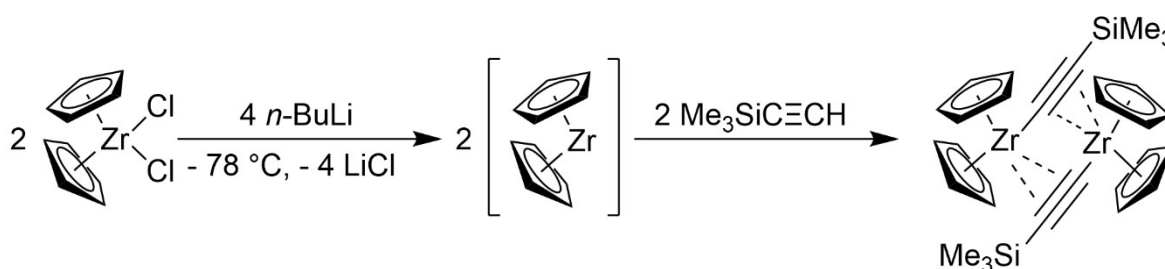
Basierend auf der selektiven Synthese von Komplex **Zr1** war es durch nachfolgende Reaktion mit einem Äq. **Li1** gelungen einen Zirconocen-Cyclooctatetra-1,2,5,6-en-Komplex **Zr2** zu realisieren. Es konnte jedoch anhand von HRMS-Messungen ein intensives Signal bei $m/z = 403$ g/mol identifiziert werden, welches dem einkernigen viergliedrigen metallacyclischen-Komplex zugeordnet werden kann. Beweries und Reiß konnten zeigen, dass der cyclische Komplex **Zr2** eine hohe Resistenz gegenüber Feuchtigkeit und Oxidationsmitteln wie Sauerstoff zeigt, als auch in verschiedenen typischerweise für Komplexe der frühen Übergangsmetalle ungeeigneten Lösungsmitteln wie DCM oder Aceton eine lange Stabilität aufweist.^[33] Dies wird mit der großen sterischen Abschirmung durch das umliegende Ligandensystem begründet.^[33] Weiter konnte in späteren Arbeiten die Synthese eines zweikernigen kationischen Komplexes $(\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{ZrCp}_2)(\text{GaCl}_4)$ **Zr3** über die Reaktion mit GaCl_3 als Lewis-Säure realisiert werden.^[58] Der dargestellte Komplex **Zr3**, welcher ein $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion enthält, wies nur eine geringe Löslichkeit und Stabilität auf.^[58] Das isolierte Strukturmotiv deutet auf eine σ -Bindung sowie eine Lewis-Säure-Base Wechselwirkung am formal verbrückenden Chloratom zwischen den beiden Zirconium-Zentren hin.^[58] Auf die Reaktivität der Komplexe **Zr1** und **Zr3** in der Dehydropolymerisation

von Methylamin-Boran sowie in die Zusammensetzung der erhaltenen Polymere wird im Kapitel 1.3.2 detailliert eingegangen.

1.2.2 Kenntnisstand zur Chemie ausgewählter zweikerniger Metallocen-Komplexe der Gruppe 4

1.2.2.1 Mehrkernige Metallocen-Alkynyl- sowie verwandte Komplexe der Gruppe 4

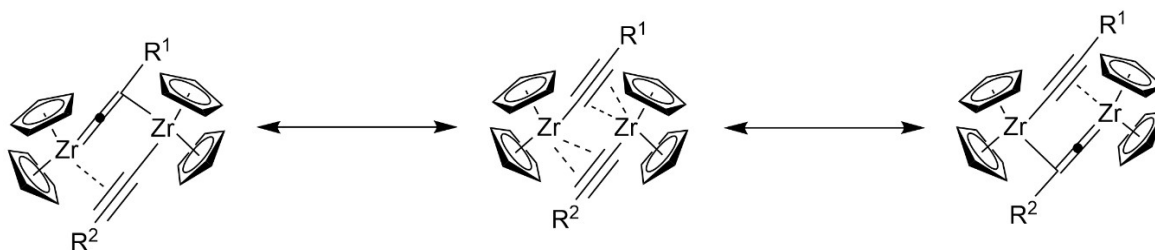
Die ersten zweikernigen Alkynyl- und Cumulen-Komplexe der Gruppe 4 wurden bereits in den frühen 90er Jahren bspw. von den Gruppen Rosenthal, Nöth und Buchwald vorgestellt.^[28, 59-60] In frühen Arbeiten von Buchwald *et al.* konnte in Untersuchungen zur Synthese siebengliedriger Zirconocen-Cumulen-Komplexe die Bildung eines zweikernigen Zirconocen-Alkynyl-Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ als Nebenprodukt nachgewiesen werden.^[59] Die ersten Untersuchungen zur Kristallstruktur wurden zuvor von Nöth *et al.* auf Grundlage der Direktsynthese ausgehend von 2 Äq. Cp_2ZrCl_2 mit 4 Äq. *n*-BuLi und in situ Umsetzung über Bis(trimethylsilyl)acetylen $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ dargelegt (Schema 3).^[60]



Schema 3. Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ nach Nöth.^[60]

Nur kurze Zeit später konnten Rosenthal *et al.* bereits die präparative Darstellung von zweikernigen Zirconocen-Komplexen mit Variation der Liganden $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-C}\equiv\text{CR}^1)(\mu\text{-C}\equiv\text{CR}^2)\text{ZrCp}_2$ ($\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$, Ph) auf Grundlage des Rosenthal-Komplexes $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{THF})(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ beschreiben.^[61] Erker konnte zeigen, dass bei der Synthese von einkernigen Bis(Alkynyl)-Komplexen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ und weiterer Reaktion mit einer Zirconocen(II)-Quelle eine Umlagerung zu thermodynamisch stabileren Acetylid-Zweikern-Komplexen auftritt.^[62-63] Weiter wurden mögliche Resonanzstrukturen für die dinuklearen Komplexe $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-C}\equiv\text{CR}^1)(\mu\text{-C}\equiv\text{CR}^2)\text{ZrCp}_2$ ($\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$, Ph) formuliert, welche als σ, π -Acetylid-Strukturen interpretiert werden können und formal eine Zr(VI)/Zr(II) Oxidationsstufe aufweisen (Schema 4).^[31, 63-64] Ebenso konnten von Beckhaus *et al.* Intermediate mit einem Titanocen-Vinyliden Strukturmotiv $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ beschrieben werden, welche ebenfalls zu $(\mu\text{-RC}\equiv\text{CR})$ verbrückten Intermediaten weiter reagieren können.^[65-66] Die Synthese von vierkernigen Alkynyl-Komplexen der Gruppe 4 ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr) wurde von Rosenthal im Jahr 1997 vorgestellt.^[28] Hier konnten unter Verwendung von verschiedenen

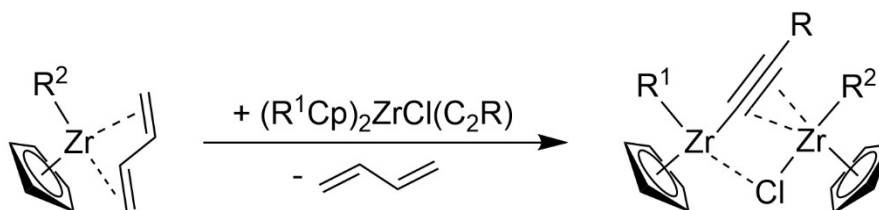
substituierten Octatetra-1,3,5,7-inen $R(C\equiv C)_4R$ ($R = -SiMe_3, -t-Bu$) vier Zentren-Metalloccen-Komplexe über C-C-Bindungsaktivierung dargestellt werden. Es wurde beobachtet, dass die Auswahl der Substituenten einen erheblichen Einfluss auf die Bindungssituation innerhalb der Komplexe besitzt.^[28] Finden $-SiMe_3$ substituierte Octatetraene $Me_3Si(C\equiv C)_4SiMe_3$ Verwendung, so werden Alkynyl-Metalloccen-Komplexe $[(Cp_2Zr)_4(\mu-C_2)_2(\mu-C_2SiMe_3)_2]$ ($M = Ti, Zr$) erhalten. Führt man die Reaktion mit $R(C\equiv C)_4R$ ($R = -t-Bu$) und $Cp_2Ti(Me_3SiC_2SiMe_3)$ durch, so konnte keine C-C-Bindungsaktivierung und -spaltung beobachtet werden. Stattdessen konnte eine nahezu symmetrische Komplexierung der vier Titanocen-Zentren an das Octatetraen nachgewiesen werden.^[28]



Schema 4. Mögliche Resonanzstrukturen für den dinuklearen Komplex $Cp_2Zr(\mu-C\equiv CR^1)(\mu-C\equiv CR^2)ZrCp_2$ ($R^1 = SiMe_3, R^2 = t-Bu, Ph$) nach Rosenthal und Erker.^[31, 64]

1.2.2.2 Entwicklung weiterer mehrkerniger Metalloccen-Komplexe der Gruppe 4

Im Jahr 1982 konnten Erker *et al.* die selektive Synthese und Charakterisierung des mononuklearen Komplexes $Cp_2Zr(C_4H_6)$ durch Reduktion von Cp_2ZrCl_2 mit elementarem Lithium und Zugabe von 1,4-Butadien beschreiben.^[67-68] Erker konnte zeigen, dass ebenfalls ausgehend vom Komplex $Cp_2Zr(C_4H_6)$ durch Reaktion mit $Cp_2Zr(C\equiv CPh)_2$ der zweikernige Komplex $[Cp_2Zr(\mu-C\equiv CPh)]_2$ hergestellt werden kann.^[64] Bereits im Jahr 1989 berichteten Erker *et al.* über die Bildung eines zweikernigen Halogen-verbrückten Metalloccen-Alkynyl-Komplexes ausgehend von in situ hergestelltem $(R^2Cp)_2Zr(C_4H_6)$ (Schema 5).^[63]

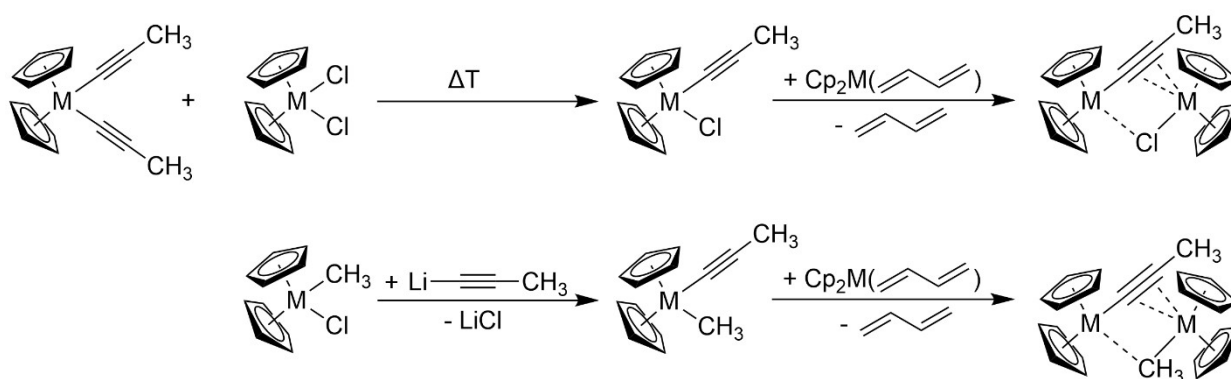


Schema 5. Syntheserouten zu zweikernigen $\mu-Cl$ verbrückten Zirconocen-Komplexen nach Erker ($R = -CH_3, -Ph; R^1 = -CH_3, Cp; R^2 = Cp, -CH_3$).^[63]

Die ersten über diesen Syntheseweg erhaltenen Verbindungen wurden über die Wahl der Liganden ($R = -CH_3, -Ph$) als $Cp_2Zr(\mu-Cl)(\mu-C\equiv CR)ZrCp_2$ dargestellt.^[63] Durch Variation der Liganden an den in der Reaktion beteiligten Reaktanten ($R = -CH_3, -Ph; R^1 = -CH_3, Cp; R^2 = Cp, -CH_3$, Schema 5) konnte eine breitere Palette von zweikernigen Zirconocen-Komplexen

wie z. B. $(\text{H}_3\text{CCp})_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Zr}(\text{CpCH}_3)_2$ präparativ hergestellt und vollständig charakterisiert werden.^[63] Ebenso konnte Erker beobachten, dass die π -Wechselwirkung vom Metallzentrum zum Alkinylliganden ausgehend von $[(\text{RCpZr})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_2]$ Komplexen hin zu $\mu\text{-Cl}$ verbrückten Komplexen zunimmt.^[63] Des Weiteren konnte ein gemischter Hafnocen-Zirconocen-Komplex der Struktur $\text{Cp}_2\text{Hf}(\mu\text{-C}\equiv\text{CCH}_3)_2\text{ZrCp}_2$ basierend auf der Reaktion von Bis(propinyl)-Hafnocen und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$ synthetisiert werden.^[63] In nachfolgenden Arbeiten konnte Erker *et al.* durch Reaktion von oligomeren Zr-H Spezies der Struktur $[\text{Cp}_2\text{ZrH}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)]_n$ einen reaktiven und sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplex $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\mu\text{-1-butenyl})(\mu\text{-diphenylphosphinomethylen})]$ herstellen und spektroskopisch untersuchen.^[69]

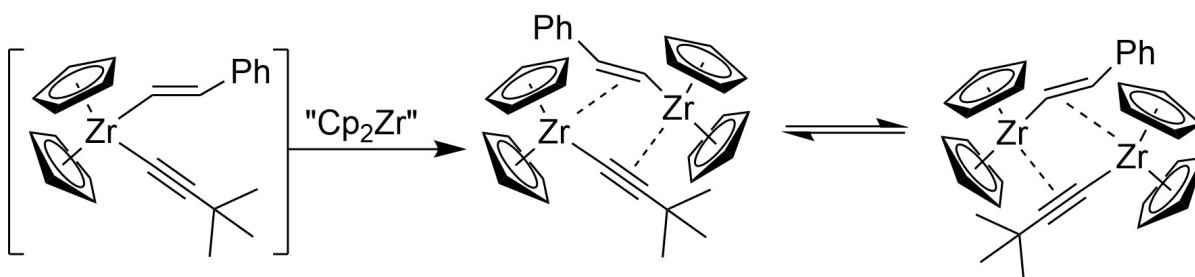
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung verbrückter zweikerniger Metallocen-Komplexe der Gruppe 4 besteht in Ligandenaustausch-Reaktionen basierend auf einkernigen Metallocen-Halogenid-Komplexen. Ebenfalls können gemischte Komplexe der Struktur $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Cl})\text{CH}_3$ mit Propinyllithium umgesetzt werden (Schema 6).^[70] Erker *et al.* konnten in Untersuchungen mit einkernigen Metallocen-Chloriden ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) und $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2$ zeigen, dass ein selektiver Ligandenaustausch unter thermischen Reaktionsbedingungen stattfindet, woraus die Bildung von $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ resultiert (Schema 6).^[70] Eine direkte Umsetzung mit $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_6)$ liefert unter Abspaltung von 1,4-Butadien zweikernige Komplexe der Struktur $\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-C}\equiv\text{CCH}_3)\text{MCp}_2$ (Schema 6). Ebenso stellt die Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)\text{CH}_3$ mit $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_6)$ eine Variante zur präparativen Darstellung von $\mu\text{-CH}_3$ verbrückten Komplexen dar (Schema 6).^[70]



Schema 6. Weitere Wege zur präparativen Darstellung von zweikernigen Metallocen-Komplexen ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) nach Erker.^[70]

Es konnte gezeigt werden, dass entsprechende zweikernige Halogenid-verbrückte Komplexe als reine Zirconocen- und Hafnocen-Komplexe sowie als Mischkomplexe isoliert werden konnten. Für die Herstellung von $\mu\text{-CH}_3$ verbrückten Komplexen wurde ausschließlich Zirconocen(Butadien) als Metallocen-Quelle verwendet, da die Verwendung des entsprechenden Hafnocen-Analogon hohe Temperaturen erforderte, was wiederum in σ -Bindungsaktivierungen- und Ligand-Umlagerungen mündet, womit keine reinen Produkte

isoliert werden konnten.^[70] In neueren Arbeiten aus dem Jahr 2013 konnte Erker *et al.* in Untersuchungen zur selektiven Darstellung von fünfgliedrigen Zirconacyclischen-Allenoiden einen weiteren zweikernigen Alkenyl/Alkynyl-verbrückten Zirconocen-Komplex herstellen und charakterisieren.^[71] Es wird postuliert, dass in der Synthese durch C-C-Bindungsspaltung ein σ -Alkenyl- σ -Alkynyl-Zirconocen-Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}\equiv\text{Ct-Bu})(\text{CH}=\text{CHPh})$ gebildet wird, welcher mit einem weiteren Äquivalent „ Cp_2Zr “ zum Zweikern-Komplex reagieren kann (Schema 7).^[71]



Schema 7. Postulierter Reaktionspfad für die Bildung des Alkenyl/Alkynyl-verbrückten Zirconocen-Komplexes nach Erker.^[71]

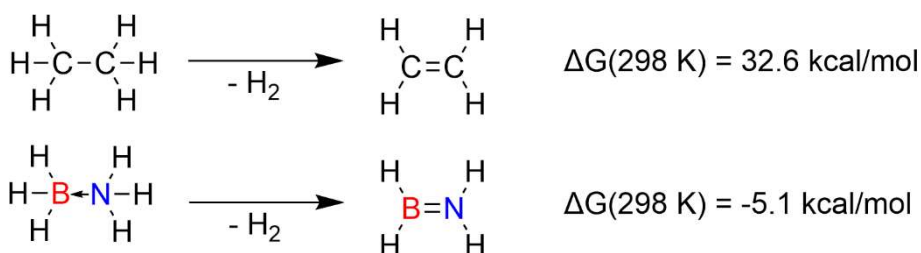
Dies steht im Einklang mit den zuvor berichteten Ergebnissen von Rosenthal *et al.* über die Synthese von entsprechenden Zirconacyclocumulene ausgehend von Bis(Alkynyl)-Zirconocen-Komplexen.^[61]

1.3 Dehydrokupplung und Dehydropolymerisation zur Knüpfung von *E-E'*-Bindungen

1.3.1 Verwendung von Amin-Boran-Addukten

Wie eingangs erwähnt, stellt die Speicherung und anschließende Umsetzung von Wasserstoff in elektrische Energie einen wesentlichen Forschungsschwerpunkt des 21. Jahrhunderts dar.^[17] Die zentralen Vorteile von Wasserstoff liegen hauptsächlich in der geringen Toxizität in Kombination mit hoher Energiedichte, welche für große Aufmerksamkeit in der Anwendung als nachhaltiger Brennstoff für grüne Energie in der Forschung der letzten Jahre sorgte.^[17, 72] In diesem Zusammenhang wurde Anfang der 2000er Jahre intensive Forschung für die Einsetzbarkeit von Amin-Boran-Addukten als Wasserstoffspeicher betrieben.^[72-74] Einer der strukturellen Hauptvorteile in der Verwendung von BN-Addukten besteht darin, dass sowohl Stickstoff als auch Bor leichte Elemente darstellen, welche zugleich in der Lage sind mehrere Wasserstoffatome zu tragen. Dies resultiert darin, dass je nach verwendetem Addukt, welche protische N-H und hydridische B-H Funktionalitäten tragen, (z. B. $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$, $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ oder $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$) 1-3 Äquivalente Wasserstoff freigesetzt werden können.^[58, 75-76] Jedoch birgt die Verwendung von Amin-Boranen als Wasserstoffspeicher zugleich hohe Kosten bezüglich des Recyclings der Abbauprodukte, was direkte

Auswirkungen auf ökonomische Anwendbarkeit hat.^[77] An diesem Punkt wirkt sich einer der Hauptvorteile der Verwendung von Amin-Boranen negativ aus. Die Freisetzung von molekularem Wasserstoff aus den meisten Amin-Boranen ist stark exotherm. Dies resultiert darin, dass die entsprechende Rückreaktion ein endothermes Reaktionsprofil aufweist und somit keine reversible Reaktion z. B. durch Einleiten von Wasserstoffgas unter Normdruck möglich ist.^[77] Je nach Art des verwendeten Lösungsmittels sowie der Reaktionsbedingungen fallen unterschiedlich komplexe Abbauprodukte an, was die Entwicklung eines einheitlichen Recyclingcyclus immens erschwert.^[77] Die Elektronegativitätsunterschiede von N und B in Bezug auf H Funktionalitäten innerhalb des $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ Addukts führen zu einer Polarisierung sowohl der B-H- als auch der N-H-Bindung. Diese Polarisierung ermöglicht die leicht exergone Bildung von $\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$, welche enthalpisch als auch entropisch begünstigt ist.^[72] Somit steht dies im direkten Kontrast zu Dehydrierung von Alkanen, welche stark endotherm ablaufen. (Schema 8). Neben den Studien im Themenfeld der Wasserstoffspeicher wurde vermehrt materialwissenschaftliche Forschung basierend auf BN-Systemen betrieben.

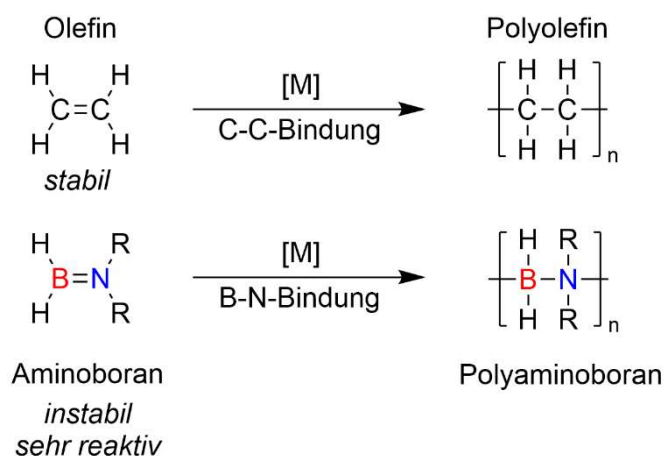


Schema 8. Thermodynamisches Verhalten der Dehydrierung von Ethan im Vergleich zu Ammoniak-Boran^[14]

Betrachtet man im direkten Vergleich die Stellung von B-N zu C-C im Periodensystem, so erkennt man, dass beide Verbindungsklassen in isoelektronischer Relation zueinander stehen.^[24] Inspiriert durch die CC/BN-Verwandtschaft konnte eine große Anzahl der oben aufgeführten C-E/E-E'-Analoga zu Kohlenstoff basierten Systemen hergestellt werden. Die Substanzklasse der Polyaminoborane $[-\text{H}_2\text{B}-\text{NRH}_2]_n$ stellt eine wichtige Vorstufe zur präparativen Darstellung von Bornitrid-Keramiken dar. Diese lassen sich anhand der Kristallstruktur in zwei Gruppen in hexagonales und kubisches Bornitrid (*h*-BN und *c*-BN) unterscheiden.^[78] Das Grundmotiv entspricht dem des Borazins ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) welches wiederum dem isoelektronischen Analogon des Benzols entspricht.^[79-80] *h*-BN kann dem Graphit und *c*-BN der Diamantstruktur der isoelektronischen Kohlenstoff-Analoga zugeordnet werden. Die hexagonale Bornitrid-Struktur wird innerhalb jeder Schicht von kovalenten Bindungen zwischen den B und N-Atomen sowie zwischen den Schichten durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Gegensätzlich zum Graphit ordnen sich die BN-Atome im *h*-BN aufgrund der Polaritätsunterschiede und Donor-Akzeptor-Eigenschaften alternierend an.^[78] Basierend auf den chemischen- sowie physikalischen Gemeinsamkeiten von *h*-BN zu Graphit haben Kawaguchi *et al.* bereits Kohlenstoff substituierte BNC Hybrid-

Keramiken erfolgreich über das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung hergestellt.^[81] Im Falle der kubischen Konfiguration weist das *c*-BN Hochpolymer eine sehr hohe Härte im Bereich von 50 GPa auf, welche im direkten Vergleich zu Diamant auch bei Temperaturen von über 1000 °C unverändert bleibt. Somit eignet sich *c*-BN bspw. zur Bearbeitung von Diamanten als Schleifmittel bei Temperaturen über 700 °C sowie zum Bearbeiten von Eisen- und Nickellegierungen, da *c*-BN in diesen Metallen im Vergleich zum Diamant unlöslich ist.^[82-84] Weiter konnte gezeigt werden, dass durch eine *p-n*-Dotierung auch *c*-BN UV-Licht im Bereich von 250 nm emittieren kann.^[85] Dies macht eine potenzielle Anwendbarkeit als Leuchtdiode oder in der Lasertechnik möglich.^[86] Ein weiteres Einsatzgebiet für *c*-BN stellt die Nutzung als Material für Membranen in der Röntgenlithografie dar. Auch hier wird das Vorhandensein leichter Elemente genutzt, da die geringe Masse nur zu geringer Röntgenabsorption führt.^[87] Beide Bornitrid-Konfigurationen besitzen große Bandlücken aufgrund des deutlich höheren Elektronegativitätsunterschiedes am N-Atom. Die Gruppe um Taniguchi *et al.* konnte zeigen, dass bei Raumtemperatur hergestelltes kristallines *h*-BN UV-Strahlung im Bereich um 215 nm emittieren kann.^[88] Zweidimensionales kristallines *h*-BN, welches im Bereich der Nanochemie auch als „weißes Graphen“ bekannt ist, weist eine Dicke von nur wenigen Atomlagen auf und stellt somit das BN-Analogon zum kohlenstoffbasierten Graphen dar.^[89-90] Im Gegensatz zum leitfähigen Graphen wirken *h*-BN Nanoblättchen mit einer Bandlücke von 5.6 eV als elektrische Isolatoren und sind daher farblos.^[91] Zur präparativen Darstellung von *h*-BN-Nanomaterialien wird ebenfalls das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung genutzt.^[80, 91] Hierbei werden in den meisten Fällen Borazin ($B_3N_3H_6$) und dessen Derivate als Ausgangsmaterialien verwendet.^[80] Eine weitere wichtige Anwendung von *h*-BN liegt in der Schmiermitteltechnik. Hier kann man sich die Oxidationsbeständigkeit sowie geringe Leitfähigkeit gegenüber Graphit zunutze machen, welche z. B. in der Automobilindustrie Verwendung findet.^[92] Ein weiterer Vorteil von *h*-BN besteht darin, dass die Schmierfähigkeit keinen Zusatz von Wasser oder Gasmolekülen zwischen den Schichten erfordert, was Anwendungen im Vakuum möglich macht.^[92] Wie auch beim Diamant wird für BN-Systeme der Einsatz als Hitzeverteiler in der Elektrotechnik untersucht.^[93] Ebenso haben Berholc *et al.* piezoelektrische Eigenschaften an BN-basierten Polymeren beobachtet.^[94] Moderne Arbeiten beschäftigen sich mit der präparativen Darstellung und Charakterisierung von BN-basierten Aerogelen. Diese können über Gasphasenabscheidung von Borazin-Derivaten sowie durch modernere Methoden wie mechanische Verfahren u. a. in der Kugelmühle hergestellt werden.^[95-96] BN-Aerogele weisen, im Gegensatz zu porösen BN-Analoga, stark hydrophobe Eigenschaften auf und können ein Vielfaches ihrer Masse an Kohlenwasserstoffen absorbieren. Dieses Attribut in Kombination mit ihrer Oxidationsbeständigkeit macht die Verwendung als Wasseraufbereitungswerkzeug möglich, da die enthaltenen Kohlenwasserstoffe einfach per Verbrennen entfernt werden können.^[95]

Manners *et al.* zeigen, dass Intermediate der Form $Cy_2B=NMeH$ durch thermische Reaktionsführung bei 70 °C ausgehend von linearen Diborazanen in Anwesenheit von Cyclohexen isoliert werden können.^[99]

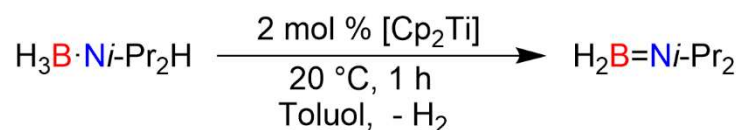


Schema 10. Gegenüberstellung der Bindungsknüpfung in Olefinpolymerisationen sowie in Polymerisationen von Amin-Boran-Addukten.

Die Produktverteilung bei der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten kann mitunter sehr komplex sein. Daher ist es wichtig Einfluss auf die Produktverteilung zu nehmen, um somit die selektive BN-Bindungsknüpfung zu Polymeren gewährleisten zu können. Die genaue Verteilung der Produkte kann von Katalysatoren verschiedener Art beeinflusst werden. Hierbei ist im Katalysator-Design die Bifunktionalität von besonderer Bedeutung, da der Katalysator das Substrat nicht nur dehydrieren kann, sondern die im Anschluss entstehenden reaktiven Amin-Boran-Spezies selektiv zum Polymer kuppeln muss. Zum derzeitigen Stand der Forschung gibt es bereits eine Vielzahl von Katalysatorsystemen auf Grundlage von Übergangsmetallkomplexen, Hauptgruppenelementen oder Lewis-Säure-Base-Addukten. Auf den aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der frühen Übergangsmetallkomplexe wird im nachfolgenden Kapitel detailliert eingegangen. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Hauptgruppenelemente erfordern eine breite Palette von Katalysatoren für die Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten. Alkali- und Erdalkalimetalle stellten sich als gute Katalysatoren heraus.^[107-108] Von Kays *et al.* hergestellten Alkali-Pinzetten Komplexe konnten als effiziente Katalysatoren in der Dehydrokupplung von $H_3B \cdot NMe_2H$ eingesetzt werden.^[107] Durch Verwendung von Alkalimetall-Verbindungen können substituierte lineare Diborazane der Struktur $M[H_3B \cdot NMe_2 \cdot BH_2 \cdot NMe_2]$ ($M = Li, Na, K$) isoliert werden.^[109-110] Im Feld der p-Block Elemente sind eine Fülle von Verbindungen bekannt, die gute Ergebnisse in der Darstellung von Borazanen, Polyaminoboranen oder Polyborazylenen liefern.^[111] Moderne Forschungsergebnisse zeigen, dass die Dehydrierung ebenfalls mit frustrierten Lewis-Säure-Base-Addukten durchgeführt werden kann.^[112-113] Manners *et al.* konnten mit Lewis-Säure-Base-Systemen Amin-Boran- wie auch Phosphin-Boran-Addukte dehydrieren.^[114]

1.3.2 Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten mit Komplexen früher Übergangsmetalle

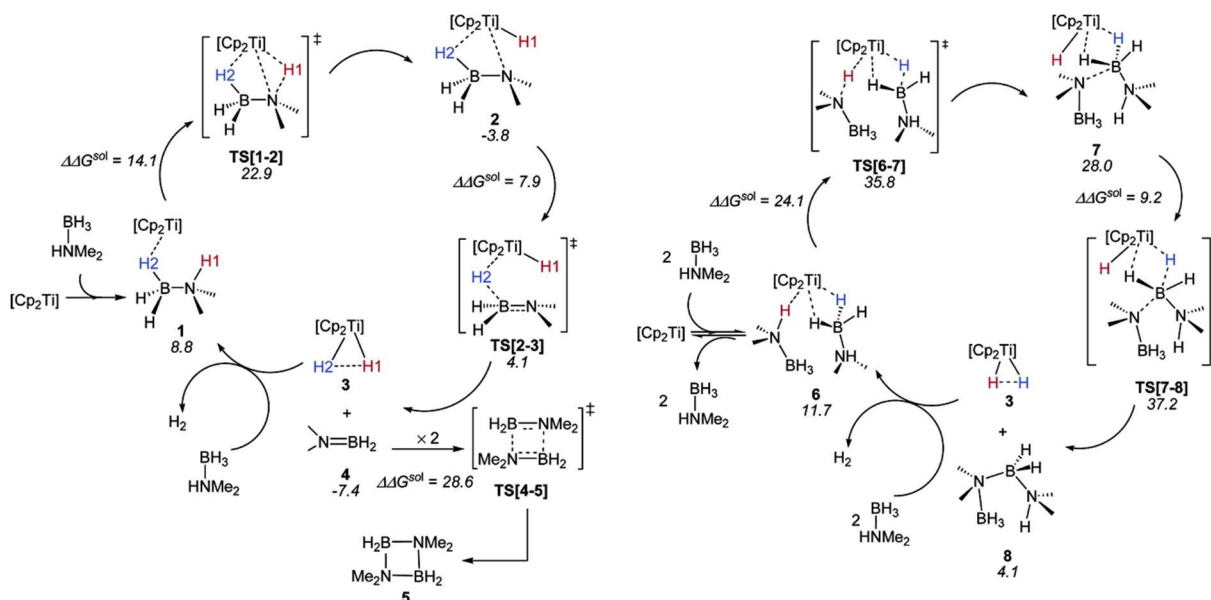
Erste Untersuchungen zu Dehydrierungen von Amin-Boran-Addukten mit Hilfe von Komplexen der frühen Übergangsmetalle wurden bereits im Jahr 2003 von Manners *et al.* beschrieben.^[115] Der darin untersuchte Gruppe 4 Komplex der Struktur Cp_2TiMe_2 zeigte jedoch keine Reaktivität im in situ Einsatz bei Raumtemperatur.^[115] Erste Erfolge konnten 2006 von Manners *et al.* durch das Erzeugen einer formalen Titanocen(II)-Spezies $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ durch Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit zwei äquivalenten *n*-Butyllithium oder der Verwendung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ erzielt werden.^[116-117] Auf Basis des hochreaktiven $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{II})$ -Katalysators konnte $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ selektiv in guten Ausbeuten zum cyclischen Diborazan $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_2]_2$ dehydriert werden. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass *N*-substituierte Amin-Borane der Form $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{Ni-Pr}_2\text{H}$ zu Aminoboranen $\text{H}_2\text{B}=\text{Ni-Pr}_2$ dehydriert werden, wobei der höhere sterische Anspruch die Bildung der Aminoboran-Spezies begünstigt (Schema 11).^[116] Auch wurden Ti(III)-Komplexe der Struktur Cp_2TiCl und TiCl_3 untersucht, zeigten jedoch keine Reaktivität bezüglich Dehydrokupplungsreaktionen.



Schema 11. Dehydrierung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{Ni-Pr}_2\text{H}$ mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ mit anschließender Bildung von $\text{H}_2\text{B}=\text{Ni-Pr}_2$.^[116]

Auf Basis dieser Arbeiten wurden erste mechanistische Betrachtungen bezüglich der Heterogenität bzw. Homogenität der Katalyse durchgeführt. Es konnte im direkten Vergleich mit heterogenen Systemen ein typisches homogenes Reaktionsverhalten für das Titanocen-System anhand von konstanten Umsätzen und des Fehlens einer Induktionsperiode bestätigt werden. Dies konnte anhand von Inhibierungsexperimenten durch Zugabe von Quecksilber zur Reaktionslösung bestätigt werden.^[116] Basierend auf diesen ersten Erkenntnissen konnte ein stufenweiser Mechanismus zur Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ auf Grundlage von DFT-Rechnungen postuliert werden.^[118] Das Metallzentrum des Metallocen-Katalysators aktiviert laut Ohno *et al.* die B-H- und N-H-Funktionalitäten des Substrats, was zur Bildung eines Dihydrido-Komplexes Cp_2TiH_2 führt. Der postulierte Reaktionsmechanismus wurde von Ohno *et al.* in einen intra- sowie intermolekularen Teil aufgeteilt. Bei der intramolekularen Dehydrokupplung reagiert die aktive Spezies $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ unter Aktivierung der N-H-Bindung zum Amido-Boran-Komplex. Dieser bildet das reaktive Aminoboran unter Abspaltung der postulierten Titanocen-Hydrid Spezies. Das im Cyclus entstehende freie Aminoboran reagiert direkt in einer [2+2]-Cycloaddition zum thermodynamisch stabilen Hauptprodukt $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_2]$.^[75, 118] Die anschließende Reaktion mit weiterem $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ schließt den Zyklus unter Erzeugung von molekularem Wasserstoff.^[118] Im intermolekularen Reaktionsmechanismus

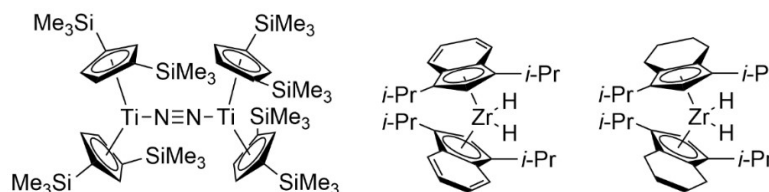
verläuft der Cyclus unter Interaktion von zwei Äquivalenten $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$. Die Aktivierung der N-H-Funktionalität führt zur Bildung der Spezies $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ sowie zur B-N-Bindungsknüpfung zum linearen Diborazan (Schema 12). Der intermolekulare Cyclus schließt ebenfalls unter Abspaltung von molekularem Wasserstoff nach Reaktion mit weiterem $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$.^[118]



Schema 12. Postulierte Mechanismen zur Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ nach Ohno und Luo^[118]. Rechts: Intermolekularer Mechanismus. Links: Intramolekularer Mechanismus.

Jedoch haben experimentelle Studien gezeigt, dass die Bildung von Aminoboran als Intermediat nur in Spuren ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.^[75, 117, 119-120] Als Hauptzwischenprodukt der Dehydrokupplung wird maßgeblich das lineare Diborazan gebildet, welches ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.^[75, 117, 119] Der von Manners vorgeschlagene Mechanismus verläuft ebenfalls über die Bildung von sCp_2TiH_2 welches unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff mit weiterem $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ zum linearen Diborazan kuppelt. Das hierbei generierte $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment reagiert im Anschluss mit zuvor gebildetem linearem Diborazan zum cyclischen Diborazan als Hauptprodukt.^[117] Ebenfalls wurde von Tao *et al.* ein kompetitiver Reaktionsmechanismus über Bildung des linearen Diborazans über DFT-Rechnungen vorgeschlagen.^[121] Intermediate auf Basis von Titanocen-Hydrid-Spezies konnten zum derzeitigen Stand der Forschung nicht detektiert oder isoliert werden, da formale Ti(II) -Fragmente leicht durch Aktivierung des Cp-Liganden zu stabilen Zweikernkomplexen dimerisieren.^[122] In aktuellen Studien ist es der Gruppe um Beweries *et al.* gelungen reaktive Zirconocen-Hydrid-Intermediate der Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ zu isolieren und zu charakterisieren.^[75] Chirik *et al.* untersuchten im Jahr 2007 das Verhalten verschiedener Metallocen-Komplexe auf Grundlage von Ligandvariationen.^[123] Hier konnte gezeigt werden, dass der Einfluss des Lösungsmittels einen wesentlichen Faktor hinsichtlich der Aktivität darstellt. Dehydrokupplungen die in polar aprotischem Lösungsmittel durchgeführt wurden wiesen eine geringere Aktivität im Vergleich zu unpolaren Lösungsmitteln

auf. Das Verwenden von sterisch anspruchsvollen Substituenten führt ebenfalls zu einer Abnahme der Reaktivität.^[123] Die in den Studien von Chirik untersuchten Komplexe zeigten ebenfalls einen klaren Trend, der darauf hindeutet, dass Titanocen-Komplexe eine höhere Aktivität aufweisen als die Zirconium-Analoga. Die Aktivierung des verwandten Cp_2ZrCl_2 mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi zeigte keine Reaktivität.^[117] Es wird angenommen, dass sich unter den verwendeten Reaktionsbedingungen anstatt einer reaktiven $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Spezies verschiedene Zr(III)/(IV)-Spezies ausbilden.^[124]



Schema 13. Auswahl von Metallocen-Komplexen für die Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ nach Chirik.^[123]

Rosenthal *et al.* konnten 2011 zeigen, dass die in-situ Darstellung von reaktiven $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Fragmenten ausgehend von Metallocen-Alkin-Komplexen der Form $\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ ($\text{M} = \text{Ti}$, $\text{L} = \text{kein Ligand}$; $\text{M} = \text{Zr}$, $\text{L} = \text{Pyridin}$) möglich ist.^[125] Somit konnte $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ unter milden Reaktionsbedingungen mit Hilfe eines $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Fragments zu cyclischem Diborazan umgesetzt werden.^[125] Bei der Verwendung von sterisch anspruchsvollen Liganden wie Cp^* konnte ein Abfall der Reaktivität beobachtet werden. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den zuvor von Chirik *et al.* berichteten Effekten durch das Einführen größerer Liganden und Substituenten.^[123, 125] Zirconocen-Amid-Komplexe erwiesen sich ebenfalls als effektive Katalysatoren für die Dehydrokupplung.^[125] Weitere Studien von Rosenthal *et al.* haben gezeigt, dass das gezielte Einführen einer *i*-Pr Gruppe an das Liganden-System bei Komplexen der Struktur $[\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ zu einer Steigerung der Reaktivität führt. Dies lässt vermuten, dass der elektronische Einfluss des Liganden aufgrund von +M Effekten gegenüber den sterischen Effekten überwiegt.^[120] Untersuchungen zur Langzeitstabilität des Komplexes haben ergeben, dass erst beim Hinzufügen von weiteren zwei Äquivalenten Substrat die Aktivität abnimmt (Abbildung 3).

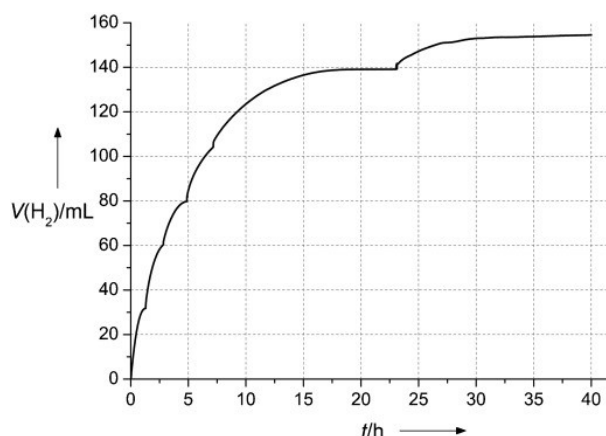


Abbildung 3. Konsekutive Dehydrierung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ mit $[\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$. 438 mg $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ entspricht 73 mg pro Intervall bei einer Katalysator-Konzentration von $c = 0.33 \text{ mol}\%$.^[125]

Ebenso konnten kinetische Studien zeigen, dass höhere Katalysator-Konzentrationen eher eine Kinetik 0. Ordnung begünstigen, während geringere Katalysator-Konzentrationen zur Reaktion 1. Ordnung führen.^[120] Da diese Ergebnisse nicht mit der zuvor postulierten Michaelis-Menten-Kinetik im Einklang standen haben Rosenthal *et al.* eine Teilreaktionsordnung von 0.46 bestimmt. Dies deutet darauf hin, dass das ein komplexer Reaktionsmechanismus über mehrkernige Intermediate wahrscheinlich ist.

Bereits im Jahr 2013 berichteten Manners *et al.* über Metallocen-Amidoboran-Komplexe der formalen Oxidationsstufe (III) durch Reaktion von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_2\text{H}$ mit in situ hergestellten $[\text{Cp}_2\text{M}]$ -Fragmenten ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$).^[126]

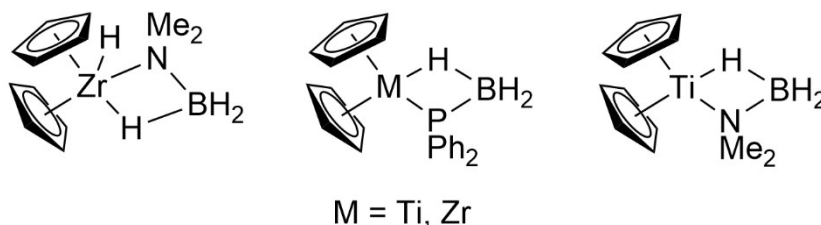


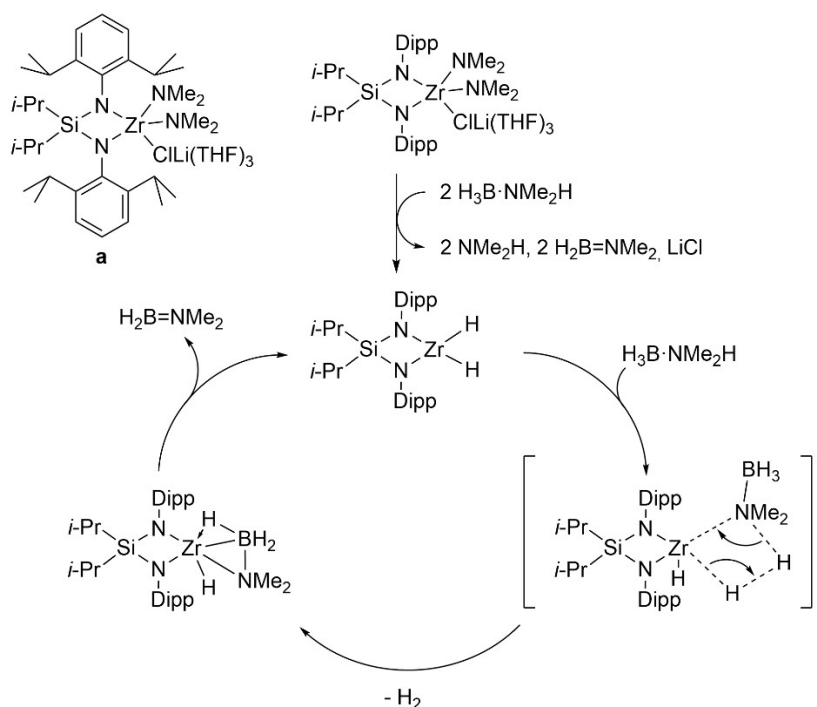
Abbildung 4. Auswahl der von Manners *et al.* hergestellten Phosphidoboran- und Amidoboran-Komplexe.^[126]

Durch Reaktion von Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{PPh}_2\text{H}$ in Gegenwart von Base wird ein Phosphidoboran-Komplexe erzeugt, welcher eine planare Koordinationsgeometrie aufweist (Abbildung 4). Die Studien haben gezeigt, dass eine analoge Synthese über $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ nicht möglich ist. Über die Verwendung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2]$ ist es jedoch möglich entsprechende Amidoboran-Komplexe unter Abspaltung von LiCl und $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ darzustellen.^[126] Es wurde gezeigt, dass nur der Ti-Komplex analoge Komplexe bildet. Bei Verwendung des verwandten Zr-Komplexes wurde allerdings die Bildung eines diamagnetischen Zr(IV)-Komplexes, welcher ein zusätzliches hydridisches Wasserstoffatom trägt, beobachtet. Die gezeigten Komplexe aus Abbildung 4 wurden ebenfalls auf ihre Eigenschaften in der Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ untersucht (Tabelle 1).

Tabelle 1. Vergleich der Aktivitäten der Metallocen-Phosphidoboran- und Amidoboran-Katalysatoren in der Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$. [a] = In situ hergestelltes $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ aus der Reaktion $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]/2 n\text{-BuLi}$.^[126]

Katalysator	Zeit [h]	Umsatz [%]
$\text{Cp}_2\text{Ti}[(\mu\text{-H})(\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PPh}_2)]$	2	83
$\text{Cp}_2\text{Zr}[(\mu\text{-H})(\text{H}_2\text{B}\cdot\text{PPh}_2)]$	2	1.5
$\text{Cp}_2\text{Ti}[(\mu\text{-H})(\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_2)]$	2	97
$\text{Cp}_2\text{ZrH}[(\mu\text{-H})(\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_2)]$	2	0
$[\text{Cp}_2\text{Ti}]^a$	2	88

Im direkten Vergleich erkennt man, dass die Hydrid-verbrückten Komplexe eine ähnliche Aktivität zum in situ hergestellten $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ aufweisen. Dies bestätigt die Plausibilität der zuvor diskutierten Bildung von Cp_2TiH_2 und weiteren Hydrid-Intermediaten in der Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$.^[117-118, 121, 126] Das Auftreten der zuvor postulierten Ti(III)-Spezies wird ebenfalls durch EPR-Spektroskopie experimentell bestätigt. Die gemessenen Spektren weisen große Gemeinsamkeiten mit denen der $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Spezies auf, was ein Indiz für das Auftreten einer solchen sein kann. Außerdem bestätigt die höhere Aktivität der Ti-Katalysatoren den Trend der höheren Reaktivität gegenüber den Zr-Derivaten.^[126] Die Synthese der verwandten Zr-Komplexe mit einem Liganden-System basierend auf Ammoniakboran konnte von Roesler *et al.* vorgestellt werden.^[127] Die Darstellung erfolgte über direkte Reaktion von Cp_2ZrCl_2 mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ sowie Zugabe von $n\text{-BuLi}$. Es konnten Komplexe der Struktur $\text{Cp}_2\text{ZrH}[(\mu\text{-H})(\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NH}_2)]$ und $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[(\mu\text{-H})(\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_2)]$ mit Cp- und Cp*-Liganden durch Variation der Stöchiometrie hergestellt und charakterisiert werden.^[127] Bereits im Jahr 2015 beschrieben Rivard *et al.* Studien zur Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ auf Grundlage neuartiger Bis(Amido)silyl-Zirconium-Komplexe.^[128] Die hohe Aktivität von Zirconocen- und *ansa*-Zirconocen-Amid-Komplexen in Polymerisationsreaktionen wurde bereits zuvor ausführlich in der Literatur beschrieben.^[129] Der von Rivard untersuchte Komplex der Struktur $[\text{NSiN}]^{\text{Dipp}}\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (Schema 14, **a**) zeigt eine hohe Aktivität in der Dehydrokupplung bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 und 1.0 mol%.

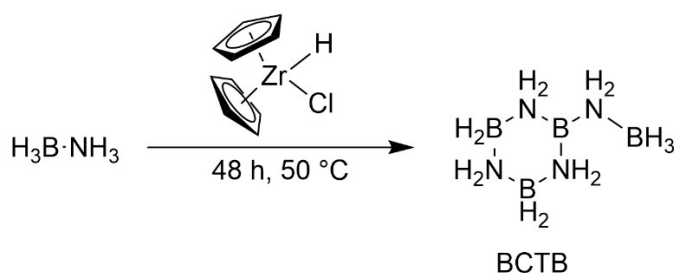


Schema 14. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus nach Rivard über Zr-Komplex **a**.^[128]

Bemerkenswert ist die Eigenschaft, dass bei einer Konzentration von 0.1 mol% ein Umsatz von 90% linearem Diborazan beobachtet wird. Bei Verwendung von 1.0 mol% entsteht jedoch das cyclische Diborazan bei einer Ausbeute von 82%. Im vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus reagiert der Katalysator **a** mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ unter Bildung eines ZrH_2 -Komplexes (Schema 14). Anschließend wird unter fortschreitender Reaktion mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ unter σ -Bindungsmetathese H_2 freigesetzt. Der somit erhaltene Amidoboran-Komplex schließt den Cyclus unter Bildung von $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ (Schema 14).^[128] Ebenso haben Beweries *et al.* 2015 Titanocen-Komplexe der Struktur $\text{Cp}_2\text{Ti}(\kappa^2\text{-O},\text{P-O-C}_6\text{H}_4\text{-PR}_2)$ ($\text{R} = i\text{-Pr}$ oder Ph) und $\text{Cp}^*\text{Ti}(\kappa^1\text{-O-O-C}_6\text{H}_4\text{-PR}_2)$ ($\text{R} = i\text{-Pr}$ oder Ph) vorgestellt.^[130] Die Untersuchungen wurden mit und ohne Lösungsmittel durchgeführt, wobei $\text{Cp}_2\text{Ti}(\kappa^2\text{-O},\text{P-O-C}_6\text{H}_4\text{-PR}_2)$ bei 50 °C ohne Lösungsmittel die höchste Aktivität zeigt. Durch Variation der Substituenten konnte eine geringere Aktivität bei größeren Substituten beobachtet werden. Dies steht im Einklang mit den zuvor berichteten Effekten, dass sterisch anspruchsvollere Substituenten die Aktivität senken.^[120, 126] Weiter konnten Beweries *et al.* mittels EPR-Spektroskopie paramagnetische Spezies detektieren, was auf das Vorhandensein von Komplexen des Typs $\text{Cp}^*\text{Ti(III)OR}$ hindeutet.^[130-131] Entsprechende Zirconium basierte Komplexe der Oxidationsstufe (IV) für die Dehydrierung von Amin-Boranen wurden von Wass *et al.* vorgestellt.^[132] Diese Komplexe der Struktur $[\text{Cp}_2\text{ZrOC}_6\text{H}_4\text{P}(t\text{-Bu})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{Cp}^*\text{ZrOC}_6\text{H}_4\text{P}(t\text{-Bu})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zeigten gute Aktivität in der Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ wobei cyclisches Diborazan als Hauptprodukt gebildet wird. Im Gegensatz zu den zuvor berichteten Erkenntnissen konnte von Wass *et al.* kein lineares Diborazan detektiert werden. Lediglich die Bildung von $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ wurde in einer

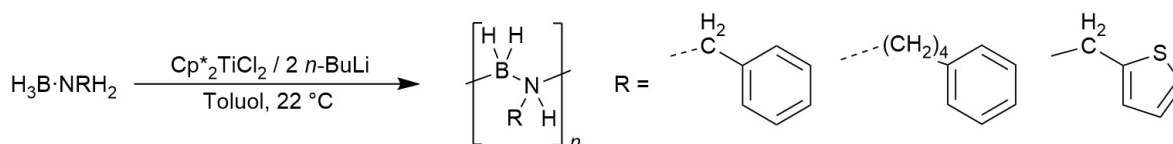
Ausbeute von ca. 10% beobachtet.^[132] Neben $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ konnten auch $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{Ni-Pr}_2\text{H}$ in guten Ausbeuten dehydriert werden.

Wie im bisherigen Abschnitt zu erkennen ist, sind Dehydrierungen von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ oder $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ mit Metallen der Gruppe 4 wesentlich seltener verglichen mit denen des zweifach methylierten $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$. Bereits in frühen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das bekannte System $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]/2 n\text{-BuLi}$ für primäre Amin-Borane keine Reaktivität zeigt.^[117] Gute Erfolge bei der Dehydrierung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ (AB) konnten 2015 von Baker *et al.* durch die Verwendung des Schwartz-Reagenz $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ als Katalysator erzielt werden (Schema 15).^[133]



Schema 15. Dehydrierung von AB durch Verwendung des Schwartz-Reagenz.^[133]

Als Hauptprodukt wird *B*-(cyclotriborazanyl)-Amin-Boran mit einer Ausbeute von 40% erhalten. Weiterführende Studien lieferten Manners *et al.* mit der Titanocen katalysierten Dehydropolymerisation von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$.^[134] Besondere Beachtung gilt dem Befund, dass das System mit dem höheren sterischen Anspruch $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]/2 n\text{-BuLi}$ die höhere Aktivität im Vergleich zum $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]/2 n\text{-BuLi}$ zeigt.^[134] Diese Beobachtung wird damit erklärt, dass elektronische Eigenschaften in Form von +M Effekten gegenüber der größeren sterischen Hinderung überwiegen. Durch die Dehydropolymerisation von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]/2 n\text{-BuLi}$ erhält man nach 8 h Reaktionszeit lineares Polyaminoboran mit Molmassen von $M_n = 54.000 \text{ g/mol}^1$ und einem PDI von $\mathcal{D} = 1.6$. Als Nebenprodukte dieser Reaktion konnten Diaminoboran $\text{HB}(\text{NMeH})_2$, Cyclotriborazan $[\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NMeH}]_3$ und Borazin $[\text{HB}\cdot\text{NMe}]_3$ detektiert werden. Durch zeitaufgelöste GPC-Messungen konnte bestätigt werden, dass es zu einem deutlichen Einbruch der Molmassen bei kürzeren Reaktionszeiten kommt. So wurde für $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_2]/2 n\text{-BuLi}$ nach 2 h ein Einbruch der Massenmasse bis $M_n = 8.500 \text{ g/mol}$ bestimmt. Somit ist für die Reaktionskinetik ein Stufenwachstumsmechanismus gegenüber einem Kettenwachstum wahrscheinlicher. Ebenso wurde über Einfangversuche mit Cyclohexen und ^{11}B -NMR-Spektroskopie nachgewiesen, dass $\text{H}_2\text{B}=\text{NMeH}$ nicht direkt an der Knüpfung der B-N-Bindung beteiligt ist. Dies unterstreicht die zuvor diskutierten Befunde, dass das lineare Diborazan ein wesentliches Hauptintermediat darstellt.^[134] Darüber hinaus konnten drei unbekannte funktionalisierte Polyaminoborane hergestellt und charakterisiert werden (Schema 16).



Schema 16. Dehydropolymerisation von $H_3B \cdot NRH_2$ mit $[Cp^*_2TiCl_2]/2 n-BuLi$ (links), N -Substituenten nach Manners (rechts).^[134]

Bereits ein Jahr später berichtete Manners über die Verwendung zweier bekannter Ti(III)-Komplexe und deren Verhalten in Dehydrierungen von Amin-Boran-Addukten.^[135] Die Komplexe der Struktur Cp^*_2TiH und Cp^*_2TiMe konnten durch stöchiometrische Reaktion der entsprechenden chlorierten Titanocen-Analoga mit $n-BuLi$ synthetisiert werden. In der Dehydrokupplungsreaktion von $H_3B \cdot NMe_2H$ mit Cp^*_2TiMe konnte eine Ausbeute von >97% $[H_2B \cdot NMe_2]_2$ erzielt werden. Weiter konnte nachgewiesen werden, dass bei der Reaktion Methan entsteht. Bei Reaktionen mit primären Amin-Boranen konnten eine Fülle von N -substituierten aromatischen und allyl-substituierten Polyaminoboranen hergestellt werden (Abbildung 5). Die Molmasse der Produkte liegt im Bereich zwischen $M_n = 22.000 - 235.000$ g/mol. Hierbei zeigt das primäre aliphatische $H_3B \cdot NMeH_2$ mit 22.000 g/mol die geringste Masse. Die Breite der Molmassenverteilung anhand von PDIs zwischen 1.49 - 2.22 deutet auf einen Stufenwachstumsmechanismus hin. Weitere mechanistische Betrachtungen von Manners wiesen auf eine σ -Bindungsmetathese mit β -Hydrideliminierung über einen redoxneutralen Reaktionsmechanismus hin, welcher über eine Ti(III)Hydrid Zwischenstufe läuft. Die Reaktion ausgehend von $H_3B \cdot NMe_2 \cdot BH_2 \cdot NMe_2H$ führt nicht zu einer Dehydrierung was ebenfalls den von Manners postulierten Mechanismus stützt.^[135]

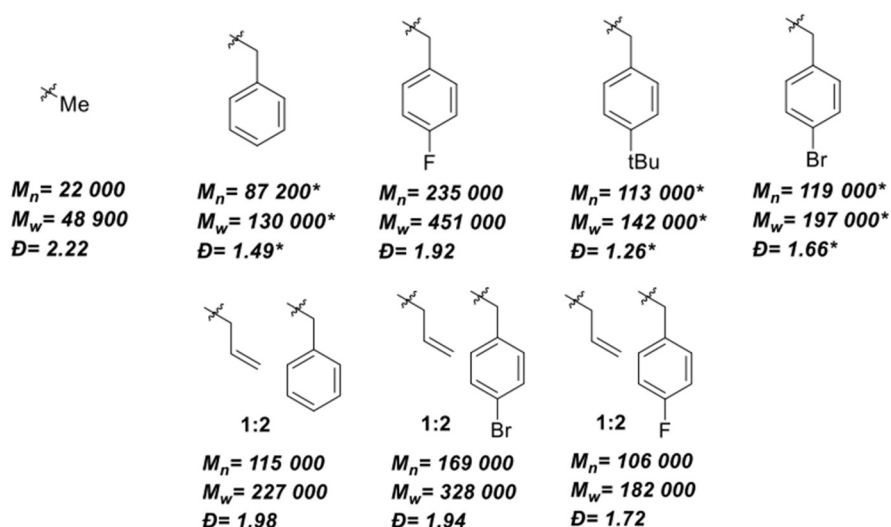
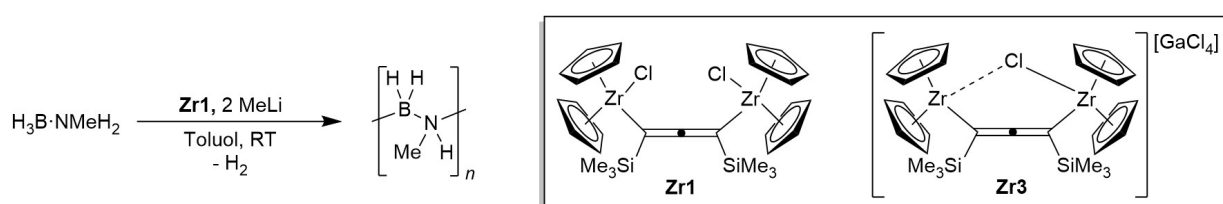


Abbildung 5. Produkte der Dehydropolymerisation mit Cp^*_2TiMe nach Manners.^[135] [*] Polymere konnten für die Messung nur teilweise gelöst werden.

Wie bereits im obigen Abschnitt erwähnt, konnten Beweries *et al.* eine Teilreaktionsordnung 0.46 für die Dehydrokupplung von $H_3B \cdot NMe_2H$ mit $[Cp^*_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ bestimmen.^[120]

Dies deutet auf einen komplexen Reaktionsmechanismus hin, welcher mehrkernige Intermediate enthalten kann. Es konnte ausführlich im obigen Abschnitt gezeigt werden, dass für Komplexe der frühen Übergangsmetalle hauptsächlich die Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ untersucht wurde. Innerhalb der Metalle der Gruppe wurde der Trend aufgezeigt, dass entsprechende Titan-Komplexe in der Regel aktiver sind als ihre verwandten Zirconium-Analoga.

Im Kapitel 1.2.1 wurde bereits der neuartige dinukleare Zirconocen-Chlorido-Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ **Zr1** sowie die verwandte kationische Spezies $(\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{ZrCp}_2)(\text{GaCl}_4)$ **Zr3** vorgestellt.^[33, 58]



Schema 17. Dehydropolymerisation von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ mit Präkatalysator **Zr1** und Aktivierung durch MeLi (links). Komplexe **Zr1** und **Zr3** (rechts).

Auf Grundlage dieser Arbeiten sowie Ergebnissen von Weller *et al.*, welche auf die Rolle von bimetallic Spezies in der Dehydropolymerisation von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ aufmerksam machten,^[136] wurden die oben genannten Systeme auf ihre Aktivität in der Dehydropolymerisation untersucht. Der direkte Einsatz der Komplexe **Zr1** und **Zr3** ohne Aktivierung als Katalysator führte nicht zur Dehydrierung der Substrate. Nach in situ Zugabe von Methyllithium zum Präkatalysator **Zr1** konnte $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ erfolgreich unter Freisetzung von 1.05 Äq. H_2 zu PMAB dehydropolymerisiert werden (Schema 17). Weiter wurde CH_4 in geringen Mengen mittels Gaschromatographie detektiert. Im Falle von **Zr3** konnte nur eine geringe Steigerung der Aktivität durch Zugabe von Methyllithium beobachtet werden. Dies könnte auf eine Konkurrenzreaktion zwischen Methyllithium und dem $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion zurückzuführen sein.^[58] Im direkten Vergleich konnte für den mononuklearen Komplex Cp_2ZrCl_2 mit Aktivierung durch MeLi nur ein geringer Umsatz H_2 von 0.2 Äquivalenten nachgewiesen werden. Weiter wurde von Beweries *et al.* ein dinuklearer oxo-verbrückter Komplex $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2(\mu\text{-O})$, welcher durch Reaktion von **Zr1** mit Feuchtigkeit entsteht, auf Aktivität untersucht. Dieser zeigte ebenfalls eine sehr geringe Aktivität (Abbildung 6). Somit stellt das System **Zr1** + 2 Äquivalente Methyllithium die Kombination mit der höchsten Aktivität dar.

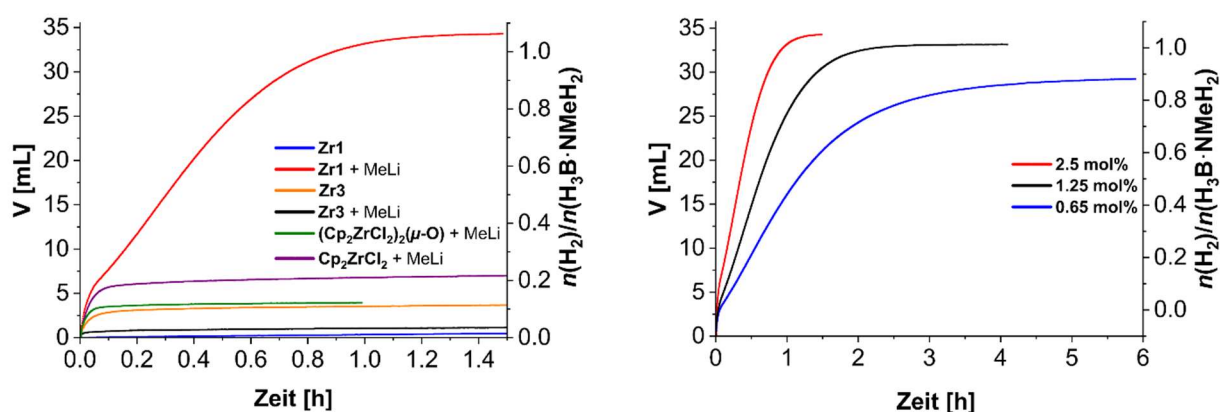


Abbildung 6. Volumetrische Kurven der Dehydropolymerisation von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ in Toluol mit verschiedenen Zirconocen-Komplexen (links). Volumetrische Kurven unter Verwendung verschiedener Katalysatorkonzentrationen von **Zr1** + 2 Äq. Methylithium (rechts). Reaktionsbedingungen: **Zr1**, **Zr3**, $(\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2)_2(\mu\text{-O})$ (2.50 mol% + 2 Äq. Methylithium), **Cp₂ZrCl₂** (5.00 mol% + 2 Äq. Methylithium).^[58]

Auf Grundlage der Kristallstrukturen der beschriebenen Komplexe diskutieren *Beweries et al.*, dass nicht nur der zweikernige Charakter, sondern auch der intermetallische Abstand eine entscheidende Rolle für die Aktivität in der Dehydropolymerisation spielt. Wie in Abbildung 6 zu erkennen, spielt auch die Katalysatorkonzentration eine zentrale Rolle. So zeigt die Katalyse bei höheren Konzentrationen eine höhere Aktivität sowie einen besseren Umsatz im Vergleich zur geringerer Komplex-Konzentration. Dieser Trend konnte ebenfalls von *Weller et al.* bestätigt werden.^[137] Die getesteten Systeme weisen nicht nur Unterschiede in ihrer Aktivität, sondern auch in der Produktverteilung auf. Diese wurden ^{11}B -NMR spektroskopisch auf Produktselektivität untersucht. Bei der Reaktion mit dem einkernigen Komplex Cp_2ZrCl_2 konnte hauptsächlich cyclisches Borazan ($\delta = -5.2$ ppm) sowie μ -Aminodiboran $\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-MeNH})(\mu\text{-H})\text{BH}_2$ ($\delta = -27.9$ ppm) isoliert werden.^[58, 115, 138] Im Gegensatz dazu kann durch Verwendung des zweikernigen Systems **Zr1**/ 2 Methylithium selektiv PMAB isoliert werden, was durch ein breites Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta = -5.2$ ppm) bestätigt wird.^[137] Neben der breiten Resonanz bei $\delta = -5.2$ ppm welche den BH_2 -Gruppen zugeordnet werden kann zeigt das Quartett bei $\delta = -18.0$ ppm das Vorhandensein der BH_3 -Endgruppen an. Dies kann durch den nahezu vollständigen Umsatz von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ ($\delta = -18.8$ ppm) mittels volumetrischer Messungen bestätigt werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass geringe Mengen $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ von den Signalen der PMAB-Endgruppen überlagert werden. Neben den beschriebenen Produkten konnte ebenso Borazin ($\delta = +33.6$ ppm) und Diaminoboran ($\delta = +29.2$ ppm) nachgewiesen werden.^[139] In der katalytischen Reaktion mit **Zr3** konnte nur die Bildung von Borazan bestätigt werden (Abbildung 7).

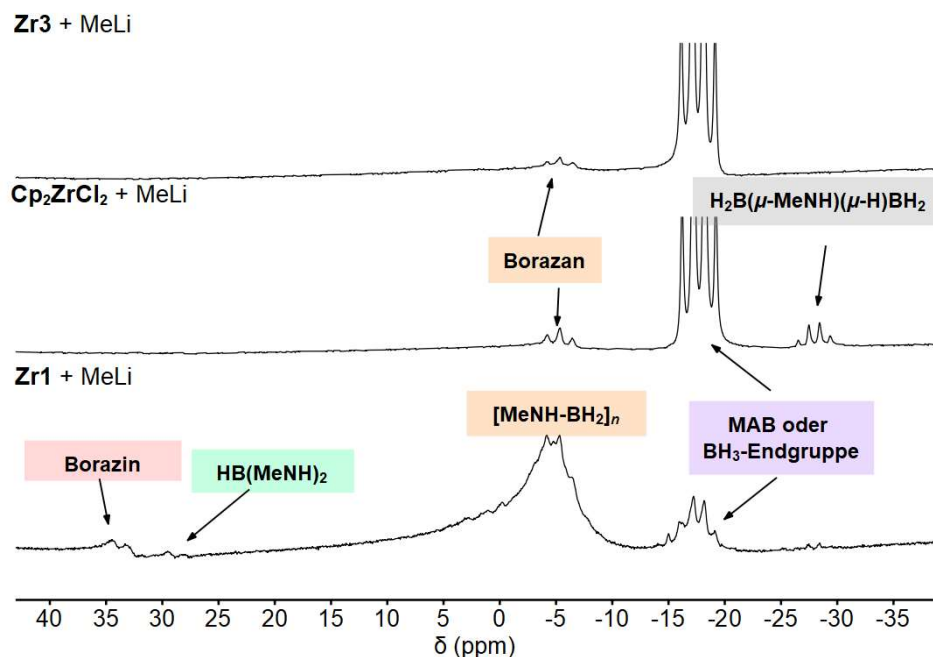
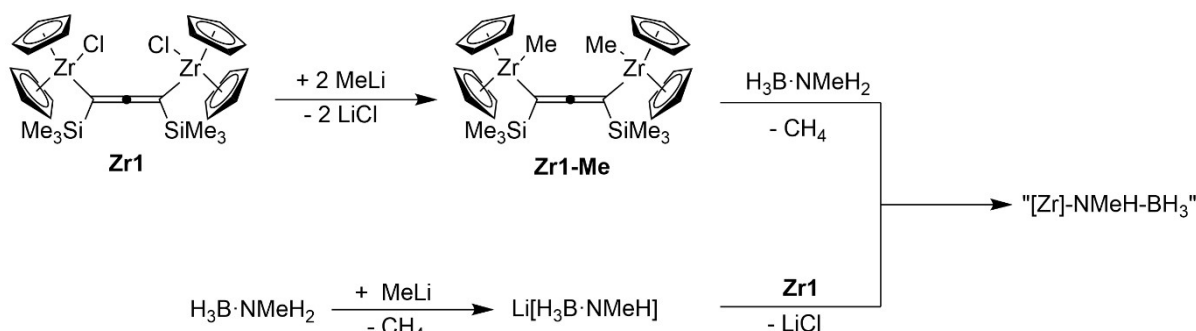


Abbildung 7. Vergleich der ^{11}B -NMR-Spektren (96 MHz, Benzol- d_6) in der Dehydropolymerisation von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ mit den Komplexen **Zr1**, **Zr3** und **Cp₂ZrCl₂** und 2 Äq. Methylithium.^[58]

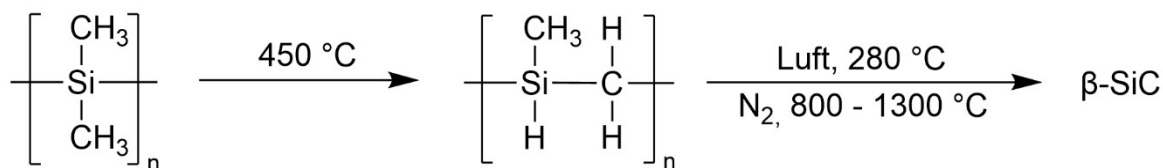
Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgte mittels GPC über einen Lichtstreuendetektor.^[58] Es konnte für alle Polymerproben eine Molmasse M_n im Bereich von 4.300 – 5.700 g/mol ermittelt werden. Es ist zu bemerken, dass die Molmasse M_n von der Katalysatorkonzentration abhängig ist. So konnten bei geringen Katalysator-Konzentrationen von 0.63 mol% Polymere mit $M_n = 4.300$ g/mol isoliert werden. Bei höheren Konzentrationen von 2.5 mol% ließ sich die Masse auf 5.700 g/mol erhöhen. Dieser Trend stimmt mit dem Befund überein, dass höhere Katalysator-Konzentrationen zu besseren Umsätzen und höheren Reaktionsgeschwindigkeiten führen. Weiter lassen die Befunde auf einen Stufenwachstums-Mechanismus schließen. Um weitere Hinweise auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurde die Rolle der Base vertieft experimentell untersucht. So wird in Betracht gezogen, dass die Base Methylithium direkt mit dem Komplex **Zr1** reagiert oder aber eine Reaktion mit dem Substrat $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ vollzieht. Im ersten Fall reagiert Komplex **Zr1** mit 2 Äq. Methylithium zum Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Me})\text{Cp}_2$ **Zr1-Me** um dann weiter unter Freisetzung von CH_4 das Substrat umzusetzen (Schema 18). Der postulierte Komplex **Zr1-Me** konnte in einer stöchiometrischen Reaktion mit Methylithium hergestellt und charakterisiert werden. Der zweite Fall zeigt die Lithiierung des Substrats mit Methylithium unter Bildung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}]$ und CH_4 . Eine anschließende Reaktion mit Komplex **Zr1** liefert unter Bildung von LiCl eine postulierte Amido-Boran-Spezies „ $[\text{Zr}]\text{-NMeH-BH}_3$ “ welche ebenfalls durch Reaktion von **Zr1-Me** mit dem Substrat plausibel ist (Schema 18). Es konnten in der Vergangenheit bereits ähnliche Amido-Boran-Spezies isoliert werden.^[127, 140]



Schema 18. Postulierter Reaktionsmechanismus zur Aktivierung von **Zr1** mit Methylithium in der Dehydropolymerisation von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$.

1.3.3 Dehydropolymerisation von Silanen mit Komplexen früher Übergangsmetalle

Im Vergleich zu den in Abschnitt 1.3.1 ausführlich beschriebenen BN-basierten Systemen gibt es auf dem Gebiet der Polysilane deutlich weniger anwendungsbezogene Forschungen.^[11] Eine der wichtigsten kommerzialisierten Anwendung basierend auf Polysilanen besteht in der Herstellung von polymerabgeleiteten Keramiken der Struktur SiC .^[11] Pionierarbeit auf diesem Gebiet lieferte Yajima bereits in der 1970er Jahren, welche schließlich in die Entwicklung des Yajima-Prozesses zur Herstellung von $\beta\text{-SiC}$ -Fasern auf Grundlage von thermischer Zersetzung von Polycarbosilanen mündeten.^[141-142] Durch thermische Umlagerung von Polydimethylsilan bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ inseriert eine der Methylgruppen in die Si-Si-Bindung des Polysilans und bildet ein Polycarbosilan (Schema 19).^[141-142]

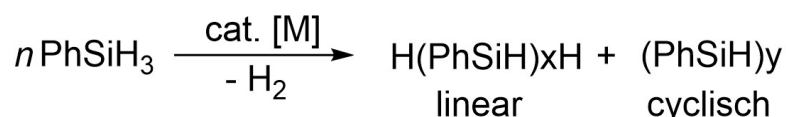


Schema 19. Beispiel Schema des Yajima-Prozesses ausgehend von Polydimethylsilan.^[11, 141-142]

In dieser Stufe ist das erhaltene Polymer verformbar und kann zu Fäden gezogen werden. Die erhaltenen Fäden werden im Anschluss an Luft bei $280\text{ }^\circ\text{C}$ durch Oxidation stabilisiert und im nachfolgenden Schritt durch Pyrolyse bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ im Stickstoffstrom zum keramischen $\beta\text{-SiC}$ umgesetzt. Die maximale Festigkeit wird durch Härtung bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht (Schema 19).^[11, 141-142]

Die Dehydropolymerisation von Silanen zu Polysilanen $\text{H(RSiH)}_n\text{H}$ mit späten Übergangsmetall-Komplexen auf Basis von Rh oder Pt wurde bereits in den 1970er Jahren von verschiedenen Autoren beschrieben.^[143-144] Erste Erkenntnisse auf dem Gebiet der frühen Übergangsmetalle der Gruppe 4 lieferten Harrod *et al.* in den 1980er Jahren.^[145-146] Polysilane

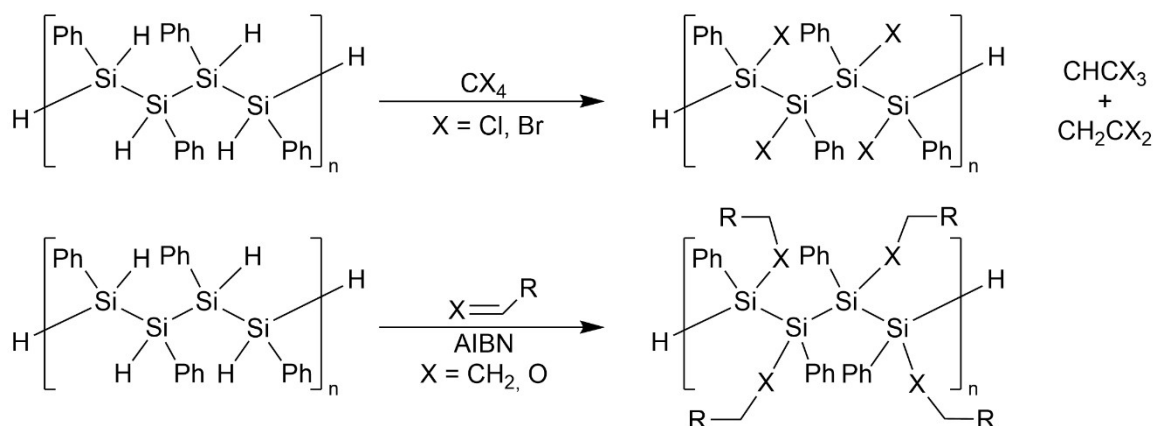
die über frühe Übergangsmetall-Komplexe als Katalysatoren hergestellt wurden, weisen mittlere Molmassen in einem Gemisch aus linearen und cyclischen Polymeren auf. Im Direktvergleich zu den späten Übergangsmetall-Komplexen können mit frühen Übergangsmetallen hauptsächlich primäre Silane (RSiH_3 , $\text{R} = \text{Ar}$) umgesetzt werden. Der Vorteil der späten Übergangsmetalle besteht in der Fähigkeit auch sekundäre Silane (R_2SiH_2), ohne die Bildung von cyclischen Verbindungen, zu kuppeln (Schema 20).^[147]



Schema 20. Dehydropolymerisation von primären aromatischen Silanen mit frühen Übergangsmetall-Komplexen.

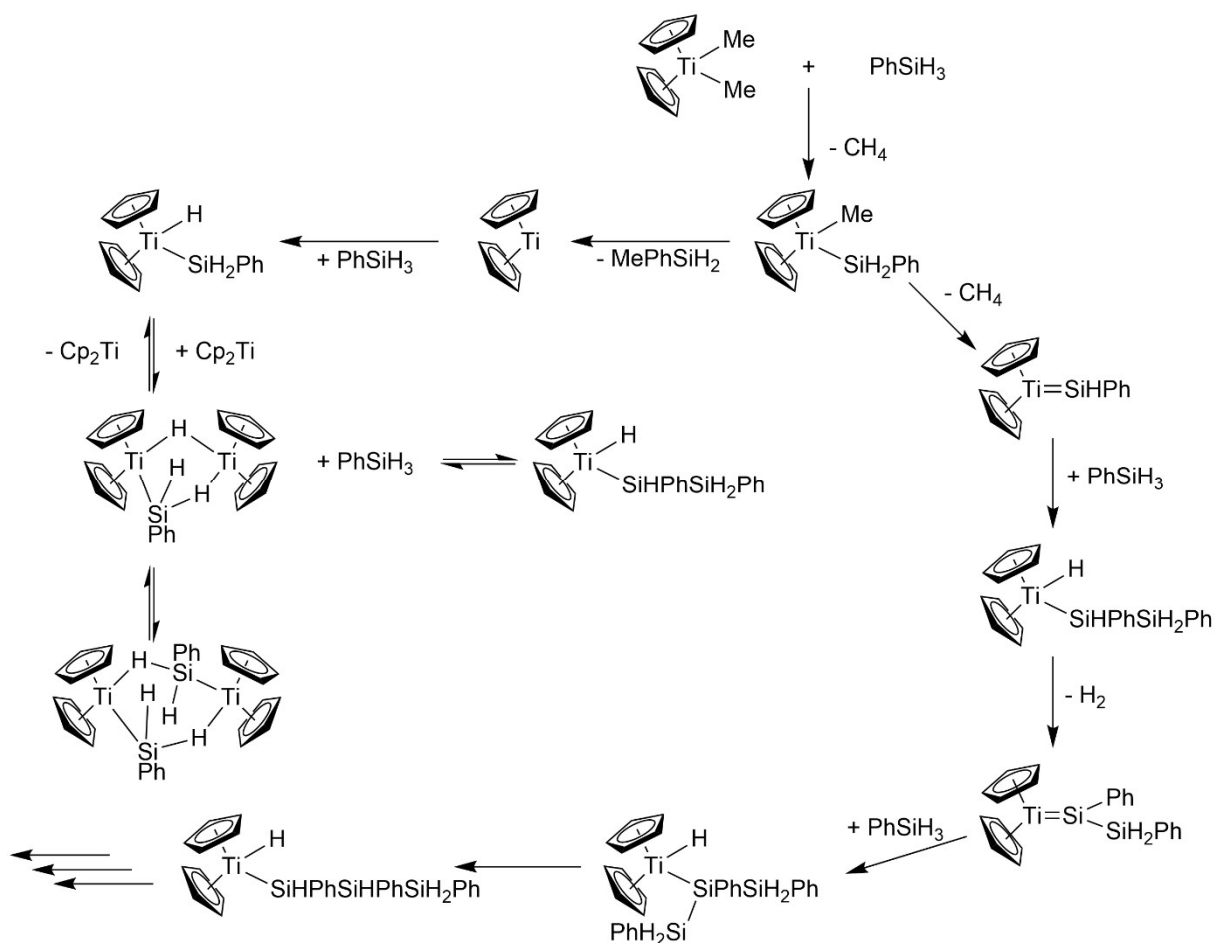
Das Gewichtsmittel der mit Gruppe 4 Metallen hergestellten Polymere liegt im Bereich von $M_w = 10.000 \text{ g/mol}$ für aromatische Silane. Obwohl die Anzahl der zugänglichen Monomere in der Dehydrokupplung im Vergleich zur Wurtz-Kupplung deutlich geringer ist, weist die Dehydrokupplung deutliche Vorteile durch das Beibehalten von reaktiven Si-H-Bindungen sowie Si-Ph-Bindungen auf. Diese können später substituiert oder anderweitig umgesetzt werden, wodurch Polymere entstehen, die durch Wurtz-Kupplung nicht zugänglich sind.^[11] Eine der bekanntesten Reaktionen besteht in der Umsetzung von Silanen mit Sauerstoff zu Polysiloxanen.^[148] Wie auch im Bereich der Amin-Boran-Addukte ist die Verwendung von Metallocen-Komplexen von großer Bedeutung. Eines der ersten Beispiele ist $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/2 \text{ } n\text{-BuLi}$. Hier konnten für die Dehydropolymerisation von PhSiH_3 Umsätze von ca. 99% erreicht werden, wobei der Anteil an linearen Polymeren bei 65% liegt.^[149] Die Molmassen liegen im Bereich von $M_w/M_n = 3.200/1.600 \text{ g/mol}$. Die Reaktionen werden als Substanzpolymerisation ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur direkt im Substrat durchgeführt. Das Zufügen von geringen Lösungsmittelmengen führt zu einer Verringerung der Viskosität, was wiederum das Auftreten von Geleffekten minimiert.^[149] In Lösungsmitteln durchgeführte Reaktionen weisen einen deutlich höheren Anteil an cyclischen Polymeren sowie geringere Molmassen auf.^[149-151] Die Gruppe von Waymouth *et al.* konnte zeigen, dass die Dehydropolymerisation Sensitivität gegenüber Substitutionen am aromatischen Substituenten aufzeigt, so konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)]\text{Me}$ das Anbringen von elektronenziehenden Substituenten wie $-\text{CF}_3$ in *para*- oder *meta*-Stellung einen positiven Einfluss auf die Aktivität in der Dehydropolymerisation aufweist.^[150] Im Gegensatz dazu zeigt das Einführen von elektronenschiebenden Substituenten wie $-\text{CH}_3$ einen Einbruch der Reaktivität und bei Gruppen in *ortho*-Stellung lediglich die Bildung von Oligomeren.^[150] Auch Arbeiten von Kira *et al.* wiesen sterische und elektronische Zusammenhänge in der Dehydropolymerisation von PhSiH_3 mit Cp_2ZrMe_2 auf.^[151] Die höchsten Molmassen mit $M_w/M_n = 17.200/9.050 \text{ g/mol}$ konnten mit RSiH_3 ($\text{R} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) erzielt werden. Die geringsten Massen $M_w/M_n = 1.000/750$

g/mol wiesen Silane mit hohem sterischen Anspruch wie $R = 3,5\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ auf.^[151] Jedoch konnten Kira *et al.* mit dem Komplex Cp_2ZrMe_2 deutlich höhere Molmassen erreichen als die zuvor von Waymouth *et al.* vorgestellten Komplexe. Tanaka *et al.* beschrieben ebenfalls den Trend, dass das Einbringen von elektronenschiebenden Substituenten zu einer deutlichen Erniedrigung der Molmasse führt.^[149] Das vorgestellte System $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{O}-2,6\text{-}(t\text{-Bu})_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2)\text{Cl}/n\text{-BuLi}$ liefert Molmassen in der Dehydropolymerisation von $(\text{RSiH}_3, R = \text{Ph}, M_n/M_w = 13.300/5.800)$, $(R = (p\text{-MeSC}_6\text{H}_4)\text{SiH}_3, M_n/M_w = 9.800/4.450)$ sowie $(R = (p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{SiH}_3, M_n/M_w = 2.800/800 \text{ g/mol})$. Die Beobachtung ergibt, dass das elektronenreichere Schwefel-Analogon höhere Molmassen aufweist als das Sauerstoff-substituierte System.^[149] Es ist jedoch anzumerken, dass auf Grundlage der bisher vorgestellten Ergebnisse nur schwer ein genauen Trend in der Beziehung zwischen Substrat und Katalysator-System abgeleitet werden kann.^[11] Wie bereits im oberen Abschnitt beschrieben wurde, stellt sich die Dehydropolymerisation für aliphatische Silane mit Komplexen der frühen Übergangsmetalle als schwierig heraus und wird in der Regel mit Katalysatoren der späten Übergangsmetalle durchgeführt. Es konnten jedoch auch Substrate wie *n*-Hexylsilan und *n*-Butylsilan mit Cp_2MMe_2 ($M = \text{Ti, Zr}$) bei Raumtemperatur in 24 h polymerisiert werden.^[145, 152] Für die auf Basis von Hexylsilan als Substrat erhaltenen Polymere konnte jedoch nur ein Polymerisationsgrad von 10 detektiert werden.^[145] Weiter konnte bei höheren Drücken von 10 atm auch MeSiH_3 mit Cp_2MMe_2 ($M = \text{Ti, Zr}$) polymerisiert werden und wies eine Molmasse von $M_w = 10.000 \text{ g/mol}$ auf.^[153] Ein Hauptgrund für die deutlich höhere Reaktivität bei aromatischen Silanen verglichen mit aliphatischen Silanen liegt zum Großteil in der Si-H Bindungsstärke, welche in PhSi-H deutlich geringer ausfällt und somit reaktiver ist verglichen mit MeSi-H -Bindungen.^[154] Ein Vergleich von Co- und Homopolymerisationen von aromatischen in Kombination mit aliphatischen Silanen konnte den Reaktivitätstrend bestätigen.^[154] Ebenso spielen die Größe der Substituenten und somit sterische Beanspruchung eine wesentliche Rolle. Primäre Silane liefern zuverlässig Polymere mit moderatem und reproduzierbarem Molekulargewicht, wobei sekundäre und tertiäre Silane aufgrund der höheren sterischen Beanspruchung, welche die mögliche Koordination an das Metallzentrum inhibieren, eine gute Polymerisation behindern.^[155] Ein weiterer Vorteil der primären aromatischen Silane stellt das Vorhandensein von aktiven Si-H-Bindungen im Polymer dar, welche nachträglich funktionalisiert werden können.^[156-157] Ein Beispiel hierfür stellt die radikalische Halogenierung mittels CX_4 ($X = \text{Cl, Br}$) von Waymouth *et al.* oder die radikalische Hydrosilylierung mit Alkenen, Aldehyden oder Ketonen dar (Schema 21).^[156-158]



Schema 21. Radikalische Halogenierung von $\text{H}(\text{PhSiH})\text{H}_n$ (oben). Radikalische Hydrosilylierung mit AIBN in THF (unten).^[156-158]

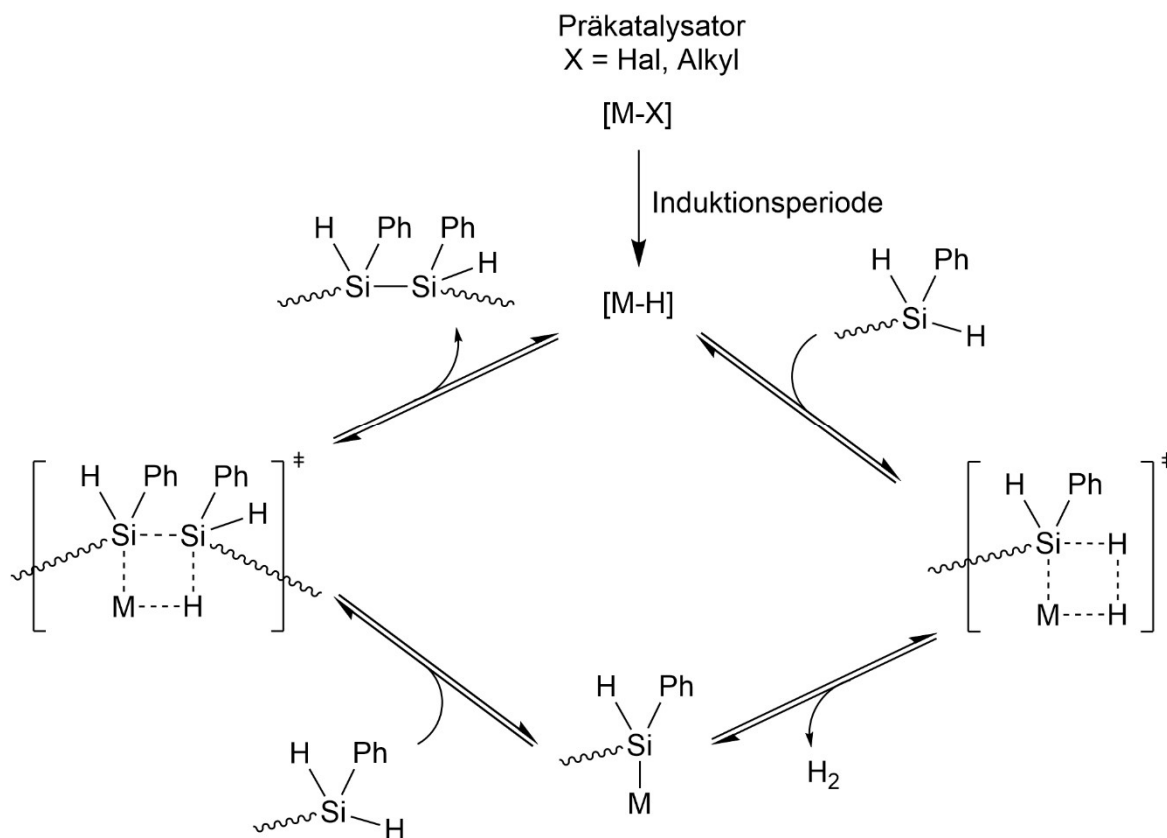
Auf dem Gebiet der selektiven Polysilan-Synthese wurden im Laufe der Jahre mehrere mögliche Reaktionsmechanismen postuliert. Die ersten postulierten Mechanismen von Harrod *et al.* und Weinberger *et al.* beschrieben Dehydropolymerisationen von primären Silanen über α -Eliminierungen unter Beteiligung von Silylen-Intermediaten ($\text{R}_2\text{Si:}$)^[159] sowie β -Eliminierungen in der Dehydrokupplung von Disilanen.^[160-161] In dem von Harrod beschriebenen Mechanismus reagiert zunächst der Komplex Cp_2TiMe_2 mit dem Substrat PhSiH_3 unter Abspaltung von CH_4 zur $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})(\text{SiH}_2\text{Ph})$ (Schema 22). Anschließend führt die α -Eliminierung von CH_4 zu Bildung des Silylens der Form $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{SiPhH}$. Das entstandene Silylen reagiert im Folgeschritt mit weiterem PhSiH_3 unter Ausbildung einer $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{H}]$ -Spezies mit Si-Si-Kupplung am Metallzentrum zu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})(\text{SiHPhSiH}_2\text{Ph})$ (Schema 22). Die hochreaktive Spezies bildet unter Eliminierung von H_2 ein weiteres Silylen-Intermediat, welches in den Folgeschritten über eine Insertionsreaktion mit weiterem Substrat die Polymerisation über Si-Si-Bindungsknüpfung durchführt (Schema 22). In dem von Harrod *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus wurden ebenfalls nicht reaktive $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-SiH}_2)$ -Intermediate postuliert, welche in Folgearbeiten auch isoliert und charakterisiert werden konnten.^[159]



Schema 22. Postulierter Reaktionsmechanismus der Dehydrocouplung von PhSiH_3 mit Cp_2TiMe_2 nach Harrod.^[159-160]

Neuere Arbeiten von Tilley *et al.* beschreiben für die Dehydrocouplung von primären Silanen einen cyclischen Reaktionsmechanismus mit σ -Bindungsmetathese.^[162-165] Der vorgeschlagene Mechanismus basiert auf der Grundlage eines koordinativ ungesättigten Metallhydrides $[\text{M}-\text{H}]$, welches sich in einer der Reaktion voraus gehenden Induktionsperiode ähnlich dem von Harrod *et al.* beschriebenen Mechanismen bildet.^[165-166] Im nächsten Schritt erfolgen zwei σ -Bindungsmetathesen über einen 4-Zentren-Übergangszustand (Schema 23). Hier verläuft die Reaktion über eine konzertierte $[2_\sigma+2_\sigma]$ -Cycloaddition, wie man sie auch aus der klassischen Olefinpolymerisation kennt.^[167] Dieser Schritt resultiert im Anschluss an eine Polymerisation über Stufenwachstum. Wesentliche Voraussetzung für einen Mechanismus über σ -Bindungsmetathesen ist ein elektrophiles Metallzentrum in Kombination mit einer reaktiven $\text{M}-\text{H}$ -Bindung (Schema 23).^[165] Im direkten Vergleich von Dehydrocouplung mit koordinativ katalysierter Olefinpolymerisation ist zu beachten, dass für beide Reaktionen unterschiedliche Eigenschaften der Gruppe 4-Katalysatoren notwendig sind. Da Metallocen-Komplexe der Gruppe 4 für direkte Wechselwirkungen mit Alkenen nur in Gegenwart eines Lewis-Säure-Cokatalysators aktiv sind, trifft dies bei der Dehydrocouplung nicht zu.^[162-163] So können Metallocen-Alkyl-Komplexe Alkene nur in Form von 14-Elektronen-Komplexen (z. B.

Cp_2ZrR^+) insertieren während 16-Elektronen-Hydrid-Komplexe ohne weitere Aktivierung aktiv in katalytischen Dehydrokupplungen sind.^[162-163, 168]



Schema 23. Reaktionsmechanismus mit σ -Bindungsmetathese für die katalytische Dehydropolymerisation von PhSiH_3 mit Komplexen der Gruppe 4 nach Tilley.^[11, 164]

Aufgrund der Gemeinsamkeiten zwischen der katalytischen Dehydropolymerisation von Silanen und den Mechanismen der Olefinpolymerisation ist es naheliegend, dass die Steuerung der Stereoselektivität, welche man aus der Mikrostruktur der Polymere anhand ihrer Taktizität beschreibt, in der Polymerisation von Silanen ebenfalls durch chirale Katalysatoren möglich ist. Erste Untersuchungen der Polymerfraktionen mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie bei Nutzung Basis chiraler *ansa*-Metallocen-Komplexe deuteten jedoch auf ataktische Stereoregulation hin.^[169-171] Eine vertiefende Aussage über die stereochemische Zusammensetzung der Polymere lieferte später die ^{29}Si -DEPT45/135-NMR-Spektroskopie.^[172] Waymouth *et al.* isolierten Polyphenylsilane, welche mit $[\text{rac}-(\text{ebi})\text{ZrCl}_2]/2 n\text{-BuLi}$ hergestellt wurden, mit einer Molmasse von $M_w = 3.963 \text{ g/mol}$ und konnten über ^{29}Si -NMR-DEPT-Spektroskopie eine hauptsächlich ataktische Grundstruktur mit $-\text{SiH}_2$ -Endgruppen im Bereich von -58 ppm nachweisen.^[173] Darüber hinaus war es möglich syndiotaktische Anteile im Polymer über bekannte cyclische syndiotaktische Oligomere welche eine chemische Verschiebung von -61.1 ppm aufweisen zu bestätigen.^[173] In den folgenden Jahren konnten eine Vielzahl von linearen und cyclischen Oligosilanen via ^{29}Si -NMR-DEPT-Spektroskopie charakterisiert werden.^[174] Wie bereits im oberen Abschnitt diskutiert, wurde eine breite Palette

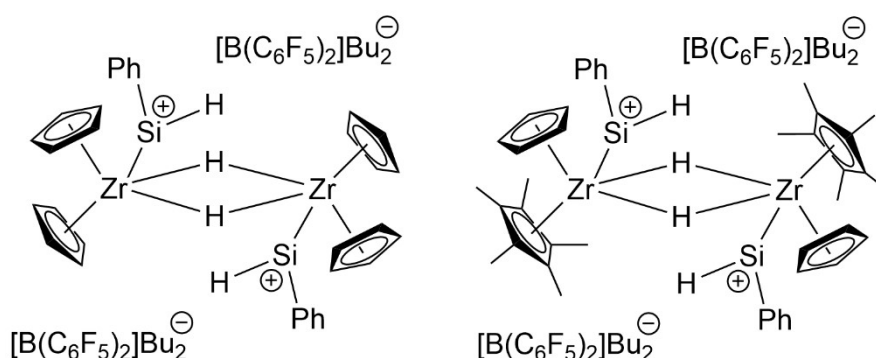
von Cp-basierten Gruppe 4 Katalysatoren vorgestellt. Eine Auflistung von verschiedenen aktiven Komplexen der Gruppe 4 in der katalytischen Dehydropolymerisation von PhSiH₃ ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Vergleich der Reaktivität verschiedener Metallocen-Katalysatoren der Gruppe 4 in der Dehydropolymerisation von PhSiH₃.^[11]

Katalysator	c [mol%]	Zeit [h]	Temperatur [°C]	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	Linear [%]	Ref.
Cp ₂ ZrCl ₂ /2 <i>n</i> -BuLi	1	48	RT	1.700/1.100	71	[175]
Cp ₂ ZrMe ₂	1	48	23	1.800/1.000	-	[164]
Cp ₂ TiMe ₂	0.1	15	20	2.700/2.000	75	[176]
CpCp*ZrMe ₂	1	52	23	9.000/4.200	91	[164]
Cp ₂ Zr[OC ₆ H ₂ -2,6- <i>t</i> -Bu ₂ -4-Me]Cl/ <i>n</i> -BuLi	0.625	168	23	13.300/5.800	90	[149]
Cp ₂ Zr[Si(SiMe ₃) ₃]Me	1	0.25	23	1.700/1.000	-	[164]
CpCp*Zr[Si(SiMe ₃) ₃]Me	1	48	23	11.700/5.300	87	[164]
CpCp*Zr[Si(SiMe ₃) ₃]Cl	1	24	23	2.800/1.200	-	[164]
[CpCp*ZrH ₂] ₂	1	0.25	23	9.400/4.700	89	[164]
[CpCp*ZrH ₂] ₂	1	15	23	13.900/5.700	86	[164]
Cp ₂ ZrF ₂	1	72	RT	2.200/1.400	>90	[177]
Cp ₂ Zr(OPh) ₂	0.1	72	20	3.750/1.500	90	[176]
Cp ₂ Ti(NMe ₂) ₂	1	>48	RT	1.909/1.285	>90	[175]
Cp ₂ Zr(NMe ₂) ₂	1	>48	RT	3.135/2.024	-	[175]
CpCp*ZrCl ₂ /2 <i>n</i> -BuLi/B(C ₆ F ₅) ₃	5	24	20	13.800/7.300	92	[178]

Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, sowie im oberen Abschnitt bereits Erwähnung fand, spielt das Katalysator-Design eine wichtige Rolle zur Steuerung der Stereoselektivität und zur Kontrolle der Molmasse. In Fall von Cp₂ZrCl₂ wird die aktive kationische Spezies durch Zugabe von 2 Äq. *n*-BuLi erzeugt und man hat gezeigt, dass mit Titanocen-Alkyl-Komplexen erhaltene Polysilane deutlich größere Molmassen bei geringerer Katalysatorkonzentration aufweisen (Tabelle 2). Die von Tanaka *et al.* beschriebenen Systeme basierend auf Komplexen der Struktur Cp₂Zr[OC₆H₂-2,6-*t*-Bu₂-4-Me]Cl mit anschließender Aktivierung durch *n*-BuLi zeigten

Polymere mit hohen Molmassen im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Metallocen-Alkyl-Komplexen.^[149] Auch hier wird die aktive Spezies durch Abstraktion von -Cl erzeugt. Weiter konnte in den Studien von Tanaka gezeigt werden, dass die Variation von Substituenten am aromatischen System zu einer Steuerung der Aktivität führt.^[149] Die von Tilley *et al.* vorgestellten Tris(trimethylsilyl)silyl-substituierten Komplexe konnten während der Reaktion in aktive [ZrHMe]-Komplexe überführt werden, da die Zr-Si-Bindung eine deutlich geringere Bindungsenergie als vergleichbare Zr-C-Bindungen aufweist.^[164] Eine weitere Besonderheit der Komplexe von Tilley stellt das Ringsystem mit Cp/Cp* Liganden dar. Auf Grundlage dieses Liganden-Design konnte eine Dimerisierung der [ZrHMe]-Spezies ausgeschlossen werden, was zu einer deutlich höheren Molmasse des Polymers im Vergleich zum Cp₂-basiertem System führt (Tabelle 2).^[164] Die sterische Beanspruchung ist allerdings gering genug, um das Ausbleiben eines 4-Zentren-Übergangszustandes zu verhindern. Im Fall von Komplexen der Struktur [CpCp*Zr[Si(SiMe₃)₃Cl] in denen ein π-Donor-Ligand (-I Effekt) erhalten bleibt, konnte ein Abfall der Aktivität und somit der Molmasse des Polymers beobachtet werden, da der elektronenziehende Charakter des -Cl Liganden desaktivierend auf das Metallzentrum wirkt.^[164] Außerdem konnten Tilley *et al.* zeigen, dass das Hydrid verbrückte System [CpCp*ZrH₂]₂ die höchste Aktivität der Komplexe mit Cp/Cp*-Ringsystem aufweist. Im Vergleich zu [Cp₂ZrH₂]₂ basierten Komplexen wird die Bildung unreaktiver Hydrid-Spezies durch die Cp* Liganden verhindert. Allerdings zeigen [CpCp*ZrH₂]₂ Komplexe aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit eine schwierige Handhabung. Die Zugabe von Lewis-Säure-Cokatalysatoren wie B(C₆F₅)₃ zu den Systemen der Form CpCp*ZrCl₂/2 *n*-BuLi resultiert in einer Herabsetzung der Reaktionszeit sowie in einer Notwendigkeit höherer Katalysatorkonzentrationen (Tabelle 2, Schema 24).^[178] Jedoch konnte eine Steigerung der Polymermasse in Kombination mit geringerer Bildung von cyclischen Polysilanen beobachtet werden.^[178]



Schema 24. Verschiedene "kationische" Katalysatoren nach Aktivierung durch *n*-BuLi und Verwendung von B(C₆F₅)₃ als Cokatalysator nach Harrod.^[178-179]

Neuere Arbeiten haben gezeigt, dass die Verwendung von Lewis sauren Hydriden wie rotem Aluminium NaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂ als Cokatalysator für Cp'₂MCl₂ die Aktivität in der Dehydropolymerisation von PhSiH₃ deutlich erhöhen.^[180] Die Gruppe um Marschner *et al.*

konnte zeigen, dass ebenfalls Metallocen-Halogenide wie Cp_2ZrF_2 auch ohne die Zugabe von $n\text{-BuLi}$ zur Aktivierung in einer Substanzlösungspolymerisation von PhSiH_3 Aktivität zeigen.^[177] Der Trend, dass entsprechende Ti-Analoga eine kürzere Reaktionszeit aufweisen, konnte auch von Marschner bestätigt werden. Das Vorhandensein von paramagnetischen Spezies, welche im Fall von Cp_2TiF_2 auf die Bildung von Ti(III)-Spezies hindeuten, konnten mittels EPR-Spektroskopie von Marschner beobachtet werden. Es konnten allerdings keine stichhaltigen Aussagen darüber getroffen werden, dass die beobachteten Spezies zur Katalyse beitragen, da sie nur eine geringe Intensität in den EPR-Spektren aufwiesen.^[177] Im Fall von Cp_2ZrF_2 konnten keine Hinweise auf paramagnetische Spezies in der Dehydropolymerisation von PhSiH_3 gefunden werden.^[177] Untersuchungen von Moreau *et al.* mit Komplexen der Struktur $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OPh})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) konnten aufzeigen, dass eine Induktionsperiode durch Rühren für 15 Minuten bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ für die Bildung der katalytisch aktiven Spezies nötig ist. Dies steht im Einklang mit den zuvor berichteten Katalysatoren, welche ebenfalls eine Induktionsperiode zur in-situ Herstellung von aktiven $[\text{M-H}]$ -Spezies benötigen.^[165-166] Weiter konnte Moreau zeigen, dass $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OPh})_2$ Komplexe im Vergleich zu ihren Ti-Analoga Polymere mit höheren Molmasse bilden, [$M_w(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OPh})_2) = 2.400\text{ g/mol}$] was auf das Vorhandensein geringerer Anteile an cyclischen Polysilanen für $\text{L} = \text{OPh}$ hindeutet. Aktuellere Arbeiten von Corey *et al.* untersuchten die Reaktivität von Metallocen-Amid-Komplexen $\text{Cp}_2\text{M}(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) sowie von asymmetrischen Gruppe 4 Komplexen in der Dehydropolymerisation von PhSiH_3 .^[175, 181-183] Corey konnte beobachten, dass mononukleare Amid-Komplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) die höchste Aktivität im Vergleich zu entsprechenden Gruppe 4 Komplexen Cp_2MR_2 [$\text{R} = \text{F}, \text{OPh}, \text{Cl}$ ($+ n\text{-BuLi}$); $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$] aufzeigen.^[175] Im Gegensatz zu Gruppe 4 Komplexen, welche eine Induktionsperiode zu Beginn der Reaktion benötigen, konnte für $\text{Cp}_2\text{M}(\text{NMe}_2)_2$ keine Induktionsperiode beobachtet werden. Die größten Anteile an linearen Polymeren im Verhältnis zu cyclischen Polymeren wiesen Reaktionen mit entsprechenden Hafnocen-Komplexen $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$ auf. Die isolierten Molmassen linearen Polyphenylsilans liegen bei $M_w = 4.366\text{ g/mol}$ und folgen daher dem Trend $\text{Ti} > \text{Zr} > \text{Hf}$ für den Anteil cyclischer Polymere.^[175] Amid basierte Metallocen-Komplexe der Gruppe 4 stellen somit eine interessante Forschungsgrundlage für die Dehydropolymerisationen von Silanen bei Raumtemperatur ohne Zusatz eines Aktivators dar. In weiteren Studien beschäftigen sich Corey *et al.* mit unsymmetrischen Metallocen-Komplexen der Gruppe 4 und deren Eigenschaften in der Dehydropolymerisation von Silanen sowie der stereochemischen Charakterisierung der Polymere. Erste Arbeiten auf dem Gebiet der Dehydrokupplung von PhSiH_3 mittels *ansa*-Metallocen-Komplexen der Struktur $[\text{X}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = -\text{Me}_2\text{C}-, -\text{Me}_2\text{Si}-$) wurden bereits im Jahr 1995 publiziert.^[181] Die Molmasse der über die beschriebenen *ansa*-Metallocen-Komplexe hergestellten Polysilane verhält sich gemäß des Trends $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{Hf}$.^[181] Corey *et al.* konnten ebenfalls beobachten, dass die Molmasse bei durch *ansa*-Metallocen-Komplexe ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) dargestellten Polysilanen keine relevanten

Unterschiede bei Reaktionsführung in Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel erkennen lassen. Eine Ausnahme bilden hier die Hf-Analoga bei denen ein deutlicherer Einbruch der Polymermasse von lösungsmittelfreien zu lösungsmittelhaltigen Reaktionen beobachtet wird (Tabelle 3).

Tabelle 3. Vergleich der Molmassen der Polymere hergestellt über die Dehydropolymerisation von PhSiH₃ mit *ansa*-Metallocen-Komplexen nach Corey *et al.* bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.^[181]

M	Konditionen	Cp ₂ MCl ₂		[Me ₂ Si(C ₅ H ₄) ₂]MCl ₂		[Me ₂ C(C ₅ H ₄) ₂]MCl ₂	
		[°C/h/Lömi.]	wt%	M _w [g/mol]	wt%	M _w [g/mol]	wt%
Ti	25/24/-	75	1.250	75	1.080	75	1.060
Zr	25/1/-	85	2.070	85	1.680	40	1.700
	25/17/-	85	1.600	85	1.340	85	1.360
	25/14/Tol.	85	1.170	85	1.150	85	1.170
Hf	25/1/-	85	3.340	85	2.080	7	Oligomere
	50/13/-	80	2.400	80	2.040	73	1.490
	50/13/Tol.	40	Oligomere	57	1.070	22	Oligomere
	50/48/Tol.	75	1.520	75	1.320	37	1.170

In späteren Arbeiten berichteten Corey *et al.* über weitere unsymmetrische Metallocen-Komplexe für die katalytische Dehydropolymerisation von PhSiH₃ und präsentierten eine vertiefende Einsicht in die stereochemischen Eigenschaften der Polyphenylsilane.^[182] Die Komplexe der Struktur (Cp^R)₂MCl₂ (M = Ti, Zr; Cp^R = C₅H₄C(Me)₂-CH(Me)₂) sowie Cp(Cp^R)MCl₂ (M = Ti, Zr; Cp = C₅H₅) mit anschließender Aktivierung durch 2 *n*-BuLi produzierten Polymere mit moderaten Molmassen (M_w 1.100 – 4.000 g/mol) sowie Molmassenverteilungen und die Polysilane konnten anschließend auf ihre Polymermikrostruktur untersucht werden. Alle Polyphenylsilane wurden als Gemische aus cyclischen und linearen Polymeren über die ²⁹Si DEPT-NMR-Spektroskopie auf ihre strukturellen Eigenschaften untersucht.^[182] Wie bereits im oberen Abschnitt erwähnt wurde können die -SiH₂ Endgruppen einfach von den -[PhSiH]_n- Gruppen über ²⁹Si DEPT135-NMR-Spektroskopie separiert werden.^[172-173] Die Hauptpolymerketten lassen sich in zwei unterschiedliche Bereiche von -59 – -63 und -65 – -66 ppm unterteilen (Abbildung 8). Arbeiten von Jones *et al.* deuten darauf hin, dass es sich im Bereich von -65 – -66 ppm hauptsächlich um Polymereinheiten mit β-Silyl-Zentren handelt.^[184] Es können für die -[PhSiH]_n- Gruppen drei separate Stereokonfigurationen (ataktisch, isotaktisch und syndiotaktisch) auftreten (Abbildung 8).

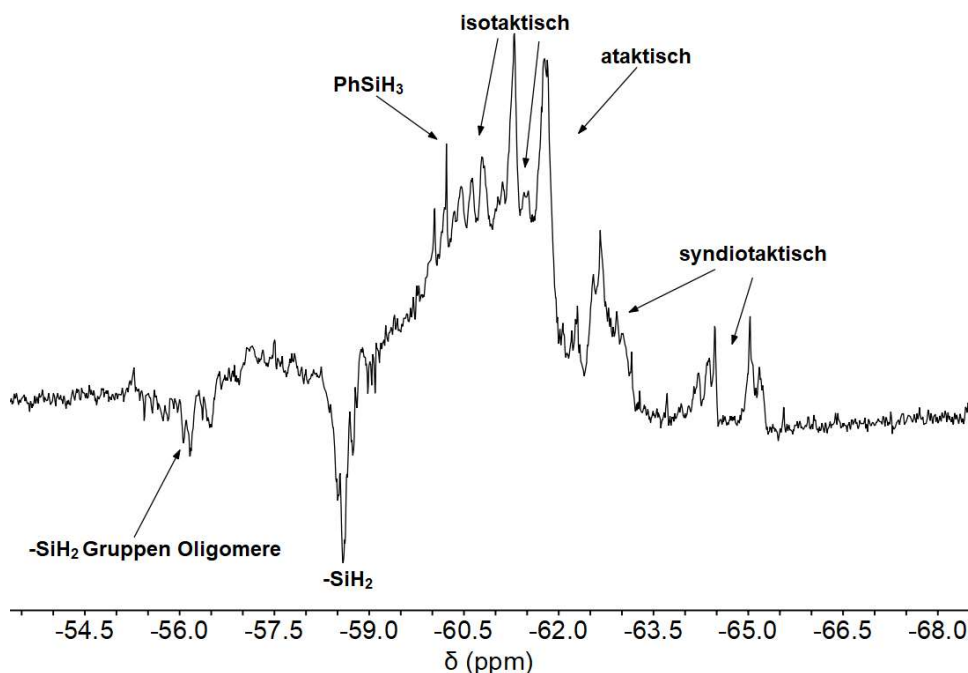
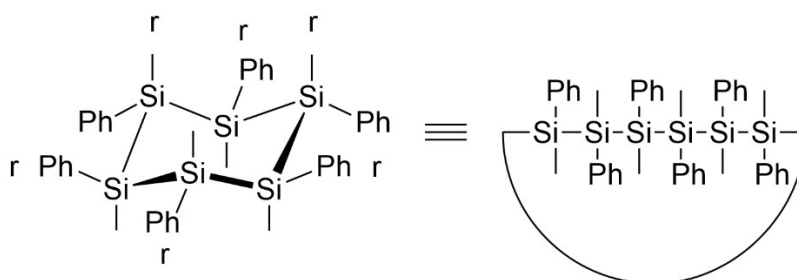


Abbildung 8. ^{29}Si DEPT-135-NMR-Spektrum (Benzol- d_6 , 25 °C) einer isolierten Polyphenylsilan-Fraktion basierend auf der Synthese über einen Gruppe 4 Katalysator.^[185]

Die Gesamtheit der stereochemischen Konfiguration wird allerdings als ataktisches Polymer mit syndiotaktischen Anteilen für lineare Polysilane angegeben.^[173, 182] Erste experimentelle Befunde über die chemische Verschiebung von syndiotaktischen Polyphenylsilan-Einheiten wurde über die selektive Synthese cyclischer Oligomere mit definierter Stereokonfiguration erhalten.^[186] Auf Grundlage dieser Arbeiten schlugen Waymouth *et al.* später eine syndiotaktische Stereokonfiguration auf Pentaden Level (rrrr) vor, da sich alle vorhandenen Silicium-Zentren in einer *all-trans*-Konfiguration befinden (Schema 25).^[173, 182]



Schema 25. *All-trans*-Konfiguration von $\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{H}_6$. Aufgrund der äquatorialen Anordnung der Phenylgruppen stehen alle Silicium-Zentren in einer entgegengesetzten Konfiguration zueinander. Dies führt zu einer rrrr-Stereoregulation im gesamten Molekül.^[173, 182]

Basierend auf diesen Arbeiten wurde der Bereich um -61 ppm im ^{29}Si DEPT-NMR-Spektrum einer syndiotaktischen Konfiguration zugeordnet. Die vielen benachbarten chiralen Zentren im lineare Polysilan führen zu einer sehr komplexen chemischen Umgebung, welche wiederum komplexe Resonanzen im ^{29}Si -NMR-Spektrum erzeugen. Zum heutigen Stand der Forschung ist es noch nicht möglich, jede Resonanz im Spektrum einer linearen Polysilan-Fraktion genau

zuzuordnen.^[182, 187] Um vertiefende Einblicke in die Mikrostruktur des linearen Polysilans zu erhalten, wurden die erhaltenen NMR-Spektren die Einzelkomponenten zerlegt. Durch die Methode zur Entfaltung der komplexen Resonanzen wurde die Intensität jeder stereochemischen Domäne separiert und beurteilt.^[182] Erste Erfolge in der Beschreibung von stereochemischen Eigenschaften konnten Jones *et al.* am Beispiel von Poly(dialkyl)silanen ebenfalls über die Methoden der Spektrenentfaltung erhalten.^[184] Corey *et al.* konnten über das Anfertigen eines Differenzspektrums zeigen, dass berechnete und experimentell bestimmte Resonanzen gut übereinstimmen und somit quantitative Aussagen getroffen werden können.^[182] Auf Grundlage dieser Ergebnisse war es möglich, die stereochemischen Triaden (isotaktisch, ataktisch, syndiotaktisch) von Tief- nach Hochfeld in der Reihenfolge *mr*, *rr* und *mm* auf Basis von 16 der 20 erhaltenen Entfaltungspeaks zuzuordnen.^[173, 182] Wie bereits erwähnt ist es derzeit noch nicht möglich alle Resonanzen genau ihrer stereochemischen Konfiguration zuzuordnen, womit die Triaden nur in bestimmte Bereiche eingeteilt werden können. Dies entspricht jedoch im Wesentlichen der stereochemischen Verteilung, welche zuvor zur Stereoregularität von Polysilanen verwendet wurde.^[170, 184, 188-189] In einer späteren Arbeit berichten Corey *et al.* über die katalytische Dehydropolymerisation von *p*-TolSiH₃ sowie die Untersuchung von stereochemischen Eigenschaften der Polymere.^[190] Auch hier konnte gezeigt werden, dass Polysilane der Form -H(RSiH)_nH- (R = Tol) eine ähnliche Stereodistribution sowie Stereoregularität wie entsprechende -H(PhSiH)_nH-Analoga aufweisen.^[190]

Zusammenfassend kann man die Aussage treffen, dass sich die Dehydropolymerisation im Hinblick auf ihre milden Reaktionsbedingungen sowie hohe Substratselektivität als Schlüsselmethode in der Herstellung linearer Polysilane mit hohem Molekulargewicht eignet. Die Eigenschaft, dass die Verwendung von Gruppe 4 Katalysatoren die Bildung von cyclischen Polysilanen unterdrückt, begünstigt die Bildung einer hohen Anzahl an linearen Polysilanen. Weiter konnte gezeigt werden, dass die Inhibierung von Dimerisierungen ein wichtiger Faktor in der Steigerung der Katalysatoraktivität darstellt. Abschließend kann man die Aussage treffen, dass milde Temperaturen, lösungsmittelfreie Reaktionsführung, das Entfernen von Wasserstoff sowie das Aufrechterhalten einer niedrigen Viskosität wichtige Faktoren zur Herstellung linearer langkettiger Polysilane über Dehydropolymerisationsreaktionen darstellen.^[164]

2 Referenzen

- [1] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymer Chemistry*, Springer, **2017**.
- [2] E. M. Leita, T. Jurca, I. Manners, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 817-829.
- [3] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [4] N. Miyauchi, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
- [5] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [6] A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683-684.
- [7] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [8] G. Zweifel, H. C. Brown, in *Organic Reactions*, pp. 1-54.
- [9] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Springer, **2007**.
- [10] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440-1459.
- [11] J. Koe, M. Fujiki, in *Organosilicon Compounds* (Ed.: V. Y. Lee), Academic Press, **2017**, pp. 219-300.
- [12] H. Jamshidi, A. Rahimi, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2006**, *181*, 2565-2576.
- [13] J. R. Koe, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Eds.: D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree), Elsevier, Oxford, **2007**, pp. 549-649.
- [14] R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 775-788.
- [15] A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388-405.
- [16] T. Wideman, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 3-5.
- [17] A. Kovač, M. Paranos, D. Marciuš, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 10016-10035.
- [18] K. A. Erickson, J. P. W. Stelmach, N. T. Mucha, R. Waterman, *Organometallics* **2015**, *34*, 4693-4699.
- [19] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621-6686.
- [20] F. Fang, Q. Jiang, R. S. Klausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7834-7843.
- [21] B. Thiedemann, P. J. Gliese, J. Hoffmann, P. G. Lawrence, F. D. Sönnichsen, A. Staubitz, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7258-7261.
- [22] J. A. Snyder, P. Grüninger, H. F. Bettinger, A. E. Bragg, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 8359-8367.
- [23] O. Ayhan, T. Eckert, F. A. Plamper, H. Helten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13321-13325.
- [24] A. L. Colebatch, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1379-1390.
- [25] D. Gasperini, A. K. King, N. T. Coles, M. F. Mahon, R. L. Webster, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6102-6112.
- [26] A. W. Knights, S. Chitnis, I. Manners, *Chem. Sci.* **2019**.
- [27] V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, P. Parameswaran, E. D. Jemmis, *Chem. Commun.* **2004**, 2074-2075.
- [28] P.-M. Pellny, N. Peulecke, V. V. Burlakov, A. Tillack, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2615-2617.
- [29] N. Suzuki, N. Aihara, H. Takahara, T. Watanabe, M. Iwasaki, M. Saburi, D. Hashizume, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 60-61.
- [30] N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, *295*, 660-663.
- [31] U. Rosenthal, P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119-129.
- [32] J. Ugolotti, G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2622-2625.
- [33] F. Reiß, M. Reiß, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, U. Rosenthal, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5667-5674.
- [34] F. Reiß, M. Reiß, J. Bresien, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, T. Beweries, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5319-5325.

- [35] X. Shi, S. Li, M. Reiß, A. Spannenberg, T. Holtrichter-Rößmann, F. Reiß, T. Beweries, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 16074-16084.
- [36] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1605-1607.
- [37] V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 15-26.
- [38] F.-G. Klärner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3977-3981.
- [39] A. W. Johnson, *Sci. Prog.* **1947**, *35*, 506-515.
- [40] T. K. Mukhopadhyay, M. Flores, R. K. Feller, B. L. Scott, R. D. Taylor, M. Paz-Pasternak, N. J. Henson, F. N. Rein, N. C. Smythe, R. J. Trovitch, J. C. Gordon, *Organometallics* **2014**, *33*, 7101-7112.
- [41] A. Hosang, U. Englert, A. Lorenz, U. Ruppli, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 47-55.
- [42] J. H. Bieri, T. Egolf, W. Von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewo, U. Ruppli, A. Salzer, *Organometallics* **1986**, *5*, 2413-2425.
- [43] C. T. Palumbo, M. E. Fieser, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2017**, *36*, 3721-3728.
- [44] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 456-471.
- [45] J. Dominikowska, M. Palusiak, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1855-1861.
- [46] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [47] T. Murahashi, S. Kimura, K. Takase, T. Uemura, S. Ogoshi, K. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 820-822.
- [48] T. Tsuji, S. Fukazawa, R. Sugiyama, K. Kawasaki, T. Iwasa, H. Tsunoyama, N. Tokitoh, A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *595-596*, 144-150.
- [49] T. Shimizu, N. Kamigata, S. Ikuta, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1996**, *369*, 127-135.
- [50] S. Zilberg, Y. Haas, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8397-8400.
- [51] A. A. Tabares, E. L. Waters, R. W. Zoellner, *Heteroat. Chem* **2016**, *27*, 37-43.
- [52] N. Matsumura, H. Tanaka, Y. Yagyu, K. Mizuno, H. Inoue, K. Takada, M. Yasui, F. Iwasaki, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 163-168.
- [53] J. Lin, Y. Pang, V. G. Young, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3794-3795.
- [54] Y. Pang, S. A. Petrich, V. G. Young, M. S. Gordon, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2534-2536.
- [55] S. K. Podiyanachari, G. Bender, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2014**, *33*, 3481-3488.
- [56] T. Oswald, T. Gelert, C. Lasar, M. Schmidtman, T. Klüner, R. Beckhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12297-12301.
- [57] J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1996-2007.
- [58] M. Trose, M. Reiß, F. Reiß, F. Anke, A. Spannenberg, S. Boye, A. Lederer, P. Arndt, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12858-12862.
- [59] D. P. Hsu, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10394-10395.
- [60] N. Metzler, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, C5-C7.
- [61] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Organometallics* **1994**, *13*, 2903-2906.
- [62] G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 397-412.
- [63] G. Erker, W. Froemberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krueger, *Organometallics* **1989**, *8*, 911-920.
- [64] G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 463-465.
- [65] R. Beckhaus, M. Wagner, V. V. Burlakov, W. Baumann, N. Peulecke, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 129-134.
- [66] R. Beckhaus, J. Oster, B. Ganter, U. Englert, *Organometallics* **1997**, *16*, 3902-3909.
- [67] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300-3310.
- [68] G. Erker, C. Krüger, G. Müller, in *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 24 (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, **1985**, pp. 1-39.

- [69] Y. Raoult, R. Choukroun, D. Gervais, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, C1-C3.
- [70] J. Schottek, G. Erker, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 551-558.
- [71] G. Bender, G. Kehr, C. G. Daniliuc, B. Wibbeling, G. Erker, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 14673-14676.
- [72] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 279-293.
- [73] F. H. Stephens, V. Pons, R. Tom Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613-2626.
- [74] T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8116-8118.
- [75] K. Lindenau, N. Jannsen, M. Rippke, H. Al Hamwi, C. Selle, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, M. Sawall, K. Neymeyr, D. Heller, F. Reiß, T. Beweries, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11, 4034-4050.
- [76] S. Bhunya, T. Malakar, G. Ganguly, A. Paul, *ACS Catal.* **2016**, 6, 7907-7934.
- [77] F. Mertens, Wolf, G. and Baitalow, F., in *Handbook of Hydrogen Storage* (Ed.: M. Hirscher), **2010**, pp. 215-247.
- [78] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2019**.
- [79] D. A. Resendiz-Lara, G. R. Whittell, E. M. Leitao, I. Manners, *Macromolecules* **2019**, 52, 7052-7064.
- [80] Y. Lin, J. W. Connell, *Nanoscale* **2012**, 4, 6908-6939.
- [81] M. Kawaguchi, S. Kuroda, Y. Muramatsu, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69, 1171-1178.
- [82] Y. Tian, B. Xu, D. Yu, Y. Ma, Y. Wang, Y. Jiang, W. Hu, C. Tang, Y. Gao, K. Luo, Z. Zhao, L.-M. Wang, B. Wen, J. He, Z. Liu, *Nature* **2013**, 493, 385-388.
- [83] M. Engler, C. Lesniak, R. Damasch, B. Ruisinger, J. Eichler, in *CFI. Ceramic forum international, Vol. 84*, Göller, **2007**.
- [84] R. H. Todd, D. K. Allen, L. Alting, *Manufacturing Processes Reference Guide*, Industrial Press, **1994**.
- [85] T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Koizumi, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi, S. Yamaoka, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 4145-4147.
- [86] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 404-409.
- [87] M. A. E. Khakani, M. Chaker, *J. Vac. Sci. Technol., B* **1993**, 11, 2930-2937.
- [88] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, T. Taniguchi, *Science* **2007**, 317, 932-934.
- [89] A. Aldabahi, A. F. Zhou, P. Feng, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 16703.
- [90] M. Corso, W. Auwärter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, J. Osterwalder, *Science* **2004**, 303, 217-220.
- [91] J.-H. Park, J. C. Park, S. J. Yun, H. Kim, D. H. Luong, S. M. Kim, S. H. Choi, W. Yang, J. Kong, K. K. Kim, Y. H. Lee, *ACS Nano* **2014**, 8, 8520-8528.
- [92] J. Greim, K. A. Schwetz, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [93] J. Bao, M. Edwards, S. Huang, Y. Zhang, Y. Fu, X. Lu, Z. Yuan, K. Jeppson, J. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2016**, 49, 265501.
- [94] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 115504.
- [95] Y. Song, B. Li, S. Yang, G. Ding, C. Zhang, X. Xie, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 10337.
- [96] W. Lei, V. N. Mochalin, D. Liu, S. Qin, Y. Gogotsi, Y. Chen, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8849.
- [97] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2698-2699.
- [98] T. M. Maier, S. Sandl, I. G. Shenderovich, A. Jacobi von Wangelin, J. J. Weigand, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 238-245.
- [99] 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.
- [100] 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.
- [101] L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3598-3610.
- [102] J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1761-1779.
- [103] A. Kumar, N. A. Beattie, S. D. Pike, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6651-6656.

- [104] H. C. Johnson, A. P. M. 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.
- [105] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Acta Crystallogr. C* **2011**, *67*, m355-m358.
- [106] V. Pons, R. T. Baker, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, J. C. Linehan, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Chem. Commun.* **2008**, 6597-6599.
- [107] R. Nolla-Saltiel, A. M. Geer, W. Lewis, A. J. Blake, D. L. Kays, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1825-1828.
- [108] A. C. A. Ried, L. J. Taylor, A. M. Geer, H. E. L. Williams, W. Lewis, A. J. Blake, D. L. Kays, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6840-6846.
- [109] P. Bellham, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12078-12081.
- [110] W. C. Ewing, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10690-10697.
- [111] D. H. A. Boom, A. R. Jupp, J. C. Slootweg, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9133-9152.
- [112] I. Bhattacharjee, S. Bhunya, A. Paul, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1046-1056.
- [113] A. J. M. Miller, J. E. Bercaw, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1709-1711.
- [114] G. R. Whittell, E. I. Balmond, A. P. M. Robertson, S. K. Patra, M. F. Haddow, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3967-3975.
- [115] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424-9434.
- [116] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9582-9583.
- [117] M. E. Sloan, A. Staubitz, T. J. Clark, C. A. Russell, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3831-3841.
- [118] Y. Luo, K. Ohno, *Organometallics* **2007**, *26*, 3597-3600.
- [119] A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10339-10342.
- [120] T. Beweries, J. Thomas, M. Klahn, A. Schulz, D. Heller, U. Rosenthal, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1865-1868.
- [121] J. Tao, Y. Qi, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745-746*, 479-486.
- [122] A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 107-129.
- [123] D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2007**, 3297-3299.
- [124] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1997**, *16*, 1452-1464.
- [125] T. Beweries, S. Hansen, M. Kessler, M. Klahn, U. Rosenthal, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7689-7692.
- [126] H. Helten, B. Dutta, J. R. Vance, M. E. Sloan, M. F. Haddow, S. Sproules, D. Collison, G. R. Whittell, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 437-440.
- [127] T. D. Forster, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6689-6691.
- [128] P. A. Lummis, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7009-7020.
- [129] Y. Nakayama, T. Shiono, *Molecules* **2005**, *10*, 620-633.
- [130] M. Klahn, D. Hollmann, A. Spannenberg, A. Brückner, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12103-12111.
- [131] R. Gyepes, V. Varga, M. Horáček, J. Kubišta, J. Pinkas, K. Mach, *Organometallics* **2010**, *29*, 3780-3789.
- [132] A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8826-8829.
- [133] H. A. Kalviri, F. Gärtner, G. Ye, I. Korobkov, R. T. Baker, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 618-624.
- [134] T. Jurca, T. Dellermann, N. E. Stubbs, D. A. Resendiz-Lara, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3360-3366.
- [135] E. A. LaPierre, B. O. Patrick, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**.
- [136] H. C. Johnson, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10173-10177.
- [137] 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.
- [138] C. K. Narula, J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3346-3349.
- [139] N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098-9100.

- [140] E. A. Jacobs, A. Fuller, S. J. Coles, G. A. Jones, G. J. Tizzard, J. A. Wright, S. J. Lancaster, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8647-8658.
- [141] Y. Seishi, H. Josaburo, O. Mamoru, *Chem. Lett.* **1975**, *4*, 931-934.
- [142] Y. Seishi, O. Kiyohito, H. Josaburo, *Chem. Lett.* **1975**, *4*, 1209-1212.
- [143] K. Yamamoto, H. Okinoshima, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, C7-C8.
- [144] I. Ojima, S.-I. Inaba, T. Kogure, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C7-C8.
- [145] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11-C13.
- [146] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1677-1679.
- [147] C. Mechtler, C. Marschner, in *Organosilicon Chemistry Set*, **2005**, pp. 554-557.
- [148] J. F. Harrod, in *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation* (Ed.: R. M. Laine), Springer Netherlands, Dordrecht, **1988**, pp. 103-115.
- [149] Y. Obora, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 1-11.
- [150] J. P. Banovetz, H. Suzuki, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1993**, *12*, 4700-4703.
- [151] H. Hisako, O. Sachiko, K. Mitsuo, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 188-189.
- [152] W. H. Campbell, T. K. Hilty, L. Yurga, *Organometallics* **1989**, *8*, 2615-2618.
- [153] Y. Mu, J. F. Harrod, in *Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers* (Eds.: J. F. Harrod, R. M. Laine), Springer Netherlands, Dordrecht, **1991**, pp. 23-35.
- [154] F. Lunzer, C. Marschner, *Materials* **2010**, *3*, 1125-1137.
- [155] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059-4066.
- [156] J. P. Banovetz, Y. L. Hsiao, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2540-2541.
- [157] Y.-L. Hsiao, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9779-9780.
- [158] J. F. Harrod, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 493-531.
- [159] J. F. Harrod, in *Inorg. Organomet. Polym.*, Vol. 360, American Chemical Society, **1988**, pp. 89-100.
- [160] E. Hengge, M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 167-173.
- [161] E. F. Hengge, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1993**, *3*, 287-303.
- [162] H. G. Woo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3757-3758.
- [163] H. G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047-7055.
- [164] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22-29.
- [165] T. Imori, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2231-2243.
- [166] E. Samuel, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1859-1860.
- [167] W. Kaminsky, H. Sinn, *Transition metals and organometallics as catalysts for olefin polymerization*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [168] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728-2729.
- [169] F. Gauvin, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1638-1640.
- [170] A. R. Wolff, I. Nozue, J. Maxka, R. West, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1988**, *26*, 701-712.
- [171] N. Choi, S.-y. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka, *Organometallics* **1997**, *16*, 2765-2767.
- [172] C. Aitken, J. F. Harrod, U. S. Gill, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1804-1809.
- [173] J. P. Banovetz, K. M. Stein, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1991**, *10*, 3430-3432.
- [174] V. K. Dioumaev, K. Rahimian, F. Gauvin, J. F. Harrod, *Organometallics* **1999**, *18*, 2249-2255.
- [175] Q. Wang, J. Y. Corey, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1434-1440.
- [176] S. Bourg, R. J. Corriu, M. Enders, J. J. Moreau, *Organometallics* **1995**, *14*, 564-566.
- [177] F. Lunzer, C. Marschner, S. Landgraf, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 253-255.
- [178] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1994**, *13*, 1548-1550.
- [179] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1997**, *16*, 2798-2807.
- [180] H. G. Woo, S. J. Song, *J. Korean Chem. Soc.* **1997**, *41*, 502-517.
- [181] R. M. Shaltout, J. Y. Corey, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4309-4320.
- [182] B. J. Grimmond, J. Y. Corey, *Organometallics* **1999**, *18*, 2223-2229.
- [183] B. J. Grimmond, J. Y. Corey, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 89-94.
- [184] R. G. Jones, R. E. Benfield, P. J. Evans, S. J. Holder, J. A. M. Locke, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 171-176.

-
- [185] K. Lindenau, A. Spannenberg, F. Reiß, T. Beweries, *RSC Advances* **2022**, *12*, 26277-26283.
- [186] E. Hengge, F. Lunzer, *Monatsh. Chemie* **1976**, *107*, 371-385.
- [187] J. Y. Corey, in *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 51, Academic Press, **2004**, pp. 1-52.
- [188] J. Maxka, F. K. Mitter, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1991**, *10*, 660-664.
- [189] E. Fossum, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1618-1625.
- [190] B. J. Grimmond, J. Y. Corey, *Organometallics* **2000**, *19*, 3776-3783.

3 Anhang

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

Anlage 1:

K. Lindenau, N. Jannsen, M. Rippke, H. Al Hamwi, C. Selle, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, M. Sawall, K. Neymeyr, D. Heller, F. Reiß, T. Beweries, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 4034-4050.

„Mechanistic insights into dehydrocoupling of amine boranes using dinuclear zirconocene complexes”

Die experimentellen Arbeiten und die Auswertung und Interpretation von analytischen Daten, mit Ausnahme der Röntgenkristallstrukturanalyse und der DFT-Rechnungen, wurde von mir durchgeführt. Das Manuskript wurde teilweise von mir verfasst. Der eigene Anteil liegt bei 60%.

Anlage 2:

K. Lindenau, E. Zander, C. Schunemann, A. Spannenberg, M. V. Andreev, V. V. Burlakov, F. Reiss, T. Beweries, *Organometallics* **2021**, *40*, 3177-3184.

„Synthesis and Characterization of Dinuclear Allenediide Bridged Hafnocene(IV) Complexes”

Die experimentellen Arbeiten und die Auswertung und Interpretation von analytischen Daten, mit Ausnahme der Röntgenkristallstrukturanalyse und der DFT-Rechnungen, wurde von mir durchgeführt. Das Manuskript wurde von mir verfasst. Der eigene Anteil liegt bei 80%.

Anlage 3:

K. Lindenau, A. Spannenberg, F. Reiß, T. Beweries, *RSC Advances* **2022**, *12*, 26277-26283

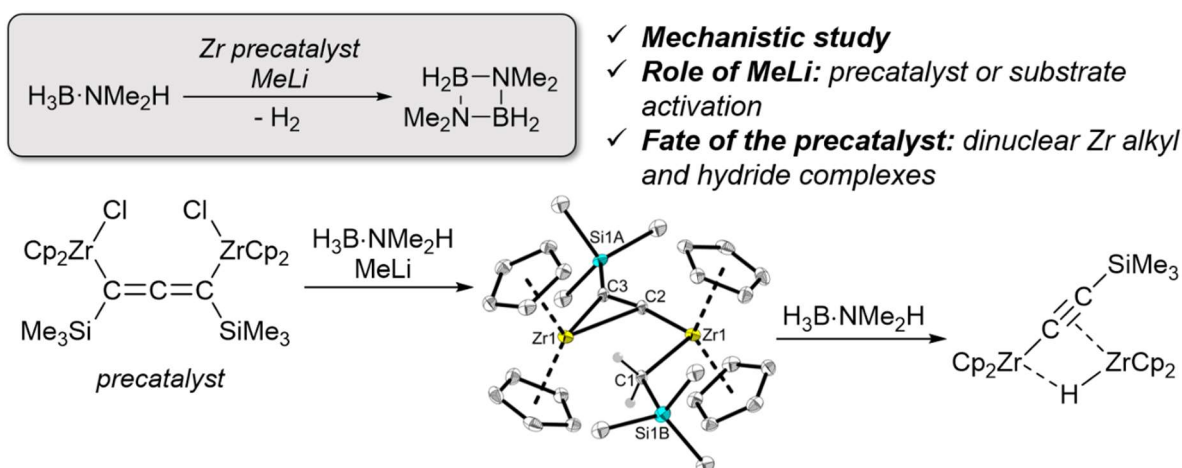
„Mono- and dinuclear zirconocene(IV) amide complexes for the catalytic dehydropolymerisation of phenylsilane”

Die experimentellen Arbeiten und die Auswertung und Interpretation von analytischen Daten, mit Ausnahme der Röntgenkristallstrukturanalyse und der DFT-Rechnungen, wurde von mir durchgeführt. Das Manuskript wurde von mir verfasst. Der eigene Anteil liegt bei 80%.

3.1 Mechanistic insights into dehydrocoupling of amine boranes using dinuclear zirconocene complexes

K. Lindenau, N. Janssen, M. Rippe, H. Al Hamwi, C. Selle, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, M. Sawall, K. Neymeyr, D. Heller, F. Reiß, T. Beweries, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 4034-4050

DOI: 10.1039/D1CY00531F

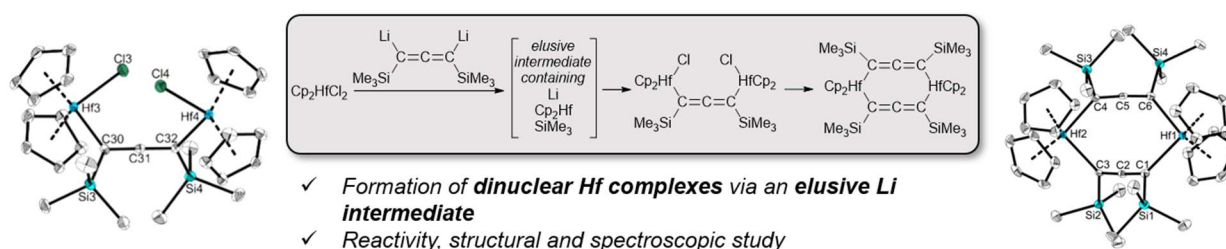


Abstract: Catalytic dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ using the in situ system $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ (**1**)/MeLi was studied as a model for previously reported dehydropolymerisation of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$. NMR and UV-vis spectroscopic monitoring of the precatalyst activation sequence as well as a series of stoichiometric experiments showed that formation of a zirconocene dimethyl complex (**2**) is not relevant for activation of the precatalyst. Instead, deprotonation of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ and reaction of thus formed $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ is proposed to result in the formation of Zr amidoborane and hydride species. DFT analysis using such complexes as active species showed a pathway for formation of H_2 and $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$. ^1H NMR spectroscopic monitoring and stoichiometric control experiments revealed the formation of unusual diamagnetic dinuclear complexes $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-R})\text{ZrCp}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, **7**; $\text{R} = \text{H}$, **9**) formed by activation of the allenediide unit of the precatalyst **1**. Such species can be regarded as rare single-component catalysts for the dehydrocoupling of amine boranes.

3.2 Synthesis and Characterization of Dinuclear Allenediide Bridged Hafnocene(IV) Complexes

K. Lindenau, E. Zander, C. Schunemann, A. Spannenberg, M. V. Andreev, V. V. Burlakov, F. Reiss, T. Beweries, *Organometallics* **2021**, *40*, 3177-3184.

DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00385

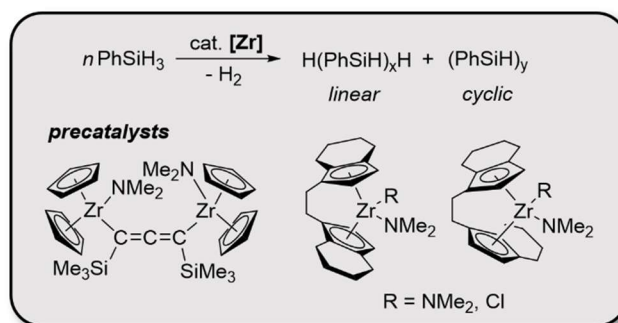


Abstract: We describe reactions of the dilithioallene precursor $\text{Li}_2(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)$ (**1**) with Cp_2HfCl_2 , which depending on the stoichiometric ratio furnishes either a highly sensitive dinuclear allenediide bridged hafnocene dichloride complex (**2-Hf**) or a chemically robust dihafnacyclooctatetraene (**3-Hf**). Both complexes were fully characterized, and their formation was analyzed by *in situ* NMR spectroscopy. Other than that described before for the Zr analogues, the generation of both isolated complexes occurs via a Li containing, yet structurally elusive, metallocene intermediate.

3.3 Mono- and dinuclear zirconocene(IV) amide complexes for the catalytic dehydropolymerisation of phenylsilane

K. Lindenau, A. Spannenberg, F. Reiß, T. Beweries, *RSC Advances* **2022**, 12, 26277-26283.

DOI: 10.1039/D2RA04955D



- ✓ Dehydropolymerisation of PhSiH_3
- ✓ Mononuclear vs. highly stable dinuclear Zr amide complexes

Abstract: The dehydropolymerisation of phenylsilane is investigated using group 4 metallocene amide complexes as catalysts. The dinuclear zirconocene amide complex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{NMe}_2)\text{Cp}_2$ (**2**) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$) shows high activity in dehydrocoupling reactions, producing polyphenylsilanes with molecular weights ranging from 200 to 3000 g mol^{-1} and linear-to-cyclic product ratios of up to 80 : 20. Likewise, different ratios of oligomers and polymers with different tacticities could be described. *Ansa*-zirconocene amide complexes possessing the ebthi (ebthi = 1,2-ethylene-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl)) ligand systems were prepared and evaluated for catalytic dehydropolymerisation in comparison to the dinuclear catalyst system.

3.4 Curriculum Vitae

Name: Kevin Lindenau
Anschrift: Feldstraße 29
18057 Rostock

Geburtsdatum: 07.11.1990 in Hamburg
Familienstand: ledig

Ausbildung und beruflicher Werdegang

10/2019 – 12/2022 **Promotion am Leibniz-Institut für Katalyse e. V.**

Titel: Dinukleare Allenyl-Komplexe von Metallen der Gruppe 4:
Koordinationschemie und Anwendung in der katalytischen
Dehydrokupplung

Betreuer: Prof. Dr. Torsten Beweries

10/2017 - 09/2019 **Masterstudium Chemie an der Universität Rostock**

Abschluss: Master of Science

Titel: „Dinukleare Zirconocen-Komplexe als Katalysatoren für die
Dehydrokupplung von Amin-Boran Addukten“

10/2013 – 09/2017 **Bachelorstudium Chemie an der Universität Siegen**

Abschluss Bachelor of Science

Titel: „Studien zur Synthese neuer 1,1-Biferrocenylen Derivate (BFD)“

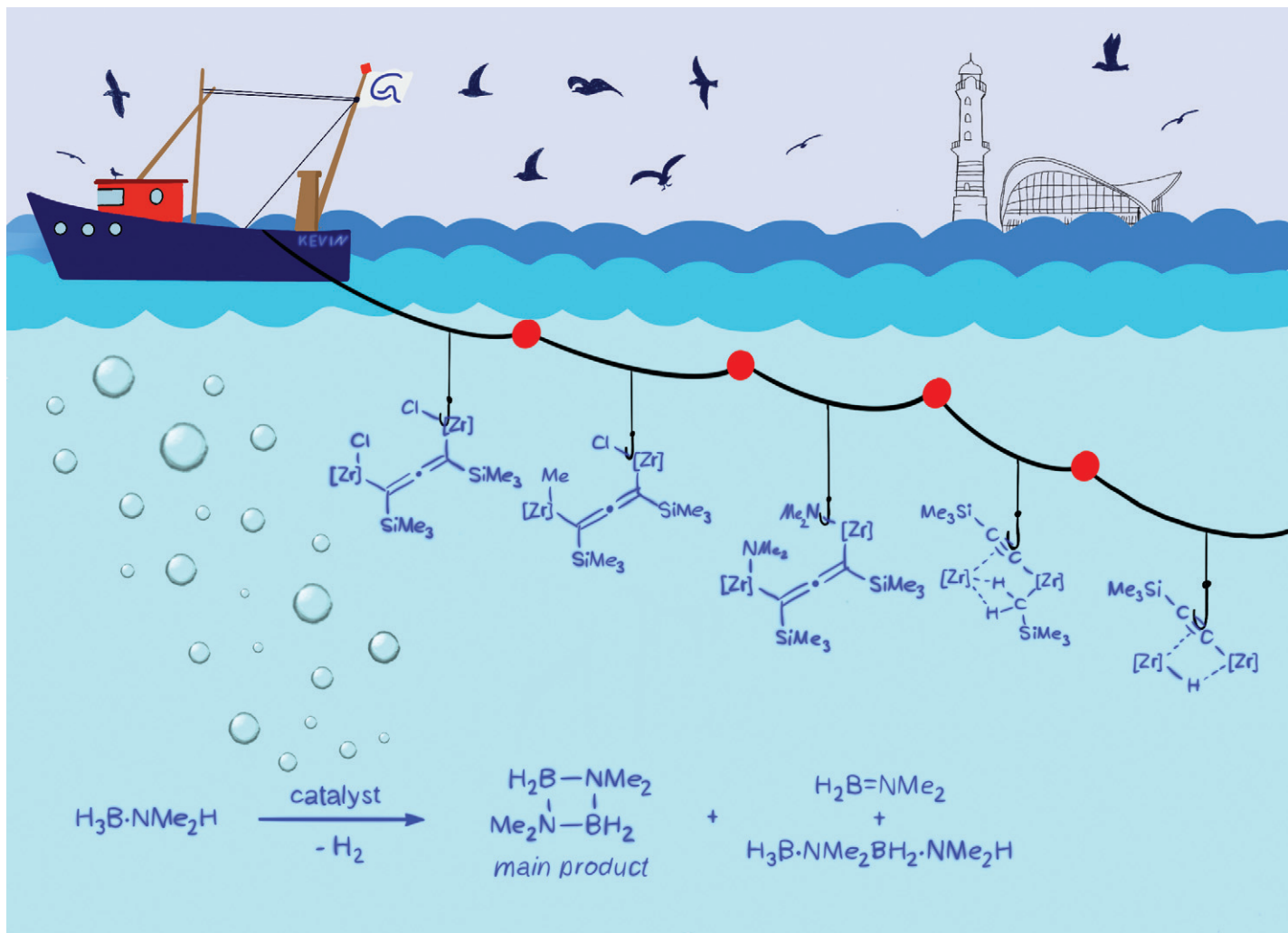
10/2012 – 09/2013 **Studienvorbereitendes Jahr**

Am Hamburger Konservatorium, Ziel: Aufnahmeprüfung zum
Bachelorstudiengang „Instrumentalmusik mit Hauptfach „Querflöte“

2012 Allgemeine Hochschulreife am Wirtschaftsgymnasium City Nord in
Hamburg

3.5 Endnoten

¹ Die ermittelten Molmassen der Polymere werden mittels GPC bestimmt. Für die Interpretation der hier diskutierten Molmassen ist zu beachten, dass die Vergleichbarkeit unmittelbar vom Operator abhängig ist. Es können zudem Abweichungen, z. B. durch das Verwenden unterschiedlicher Detektoren, auftreten.



Showcasing research from the Beveries labs at the Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), Germany.

Mechanistic insights into dehydrocoupling of amine boranes using dinuclear zirconocene complexes

Catalytic dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ using the in situ system $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ (**1**)/MeLi was studied as a model for dehydropolymerisation of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$. Spectroscopic monitoring of the reaction as well as a series of stoichiometric experiments show the formation and interconversion of several catalytically active zirconocene species.

As featured in:



See Fabian Reiß,
Torsten Beveries *et al.*,
Catal. Sci. Technol., 2021, 11, 4034.

Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2021,
11, 4034

Mechanistic insights into dehydrocoupling of amine boranes using dinuclear zirconocene complexes†

Kevin Lindenau,^a Nora Janssen,^a Mirko Rippke,^a Hanan Al Hamwi,^a Carmen Selle,^a Hans-Joachim Drexler,^a Anke Spannenberg,^a Mathias Sawall,^b Klaus Neymeyr,^{id}^{ab} Detlef Heller,^a Fabian Reiß^{id}^{*a} and Torsten Beweries^{id}^{*a}

Catalytic dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ using the *in situ* system $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ (**1**) / MeLi was studied as a model for previously reported dehydropolymerisation of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$. NMR and UV-vis spectroscopic monitoring of the precatalyst activation sequence as well as a series of stoichiometric experiments showed that formation of a zirconocene dimethyl complex (**2**) is not relevant for activation of the precatalyst. Instead, deprotonation of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ and reaction of thus formed $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ is proposed to result in the formation of Zr amidoborane and hydride species. DFT analysis using such complexes as active species showed a pathway for formation of H_2 and $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$. ^1H NMR spectroscopic monitoring and stoichiometric control experiments revealed the formation of unusual diamagnetic dinuclear complexes $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-R})\text{ZrCp}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, **7**; $\text{R} = \text{H}$, **9**) formed by activation of the allenediide unit of the precatalyst **1**. Such species can be regarded as rare single-component catalysts for the dehydrocoupling of amine boranes.

Received 26th March 2021,
Accepted 28th April 2021

DOI: 10.1039/d1cy00531f

rsc.li/catalysis

Introduction

The atom-efficient catalytic formation of bonds between main group elements such as boron and nitrogen is of great interest in the fields of organometallic and materials chemistry as it could provide an entry point to new main group compounds and materials.¹ Up to now, a plethora of early and late transition metal complexes are known to serve as catalysts for the dehydrocoupling of primary and secondary amine boranes.² Coordinatively and electronically unsaturated early transition metal complexes, especially those of group 4 metals are very interesting in this context as these are known to possess unique, high reactivities with N–H and B–H bonds.³ Examples for the use of group 4 metallocene systems that constitute metallocene dihalide and organolithium reagents were reported in the past,⁴ however, in these systems the elucidation of the mechanistic details is complicated by the presence of the strong base. Also, single-component systems based on titanocene(III) amidoborane, hydride, and

alkyl complexes are known.⁵ We have shown that titanocene and zirconocene η^2 -bis(trimethylsilyl)acetylene complexes are potent precatalysts for dehydrocoupling of dimethylamine borane, $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$, and hydrazine borane, $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{N}_2\text{H}_4$, that generate the reactive 14 electron $[\text{Cp}_2\text{M}]$ species at room temperature without the need for strong base.⁶ Ti based catalyst systems were generally found to be more active than their Zr analogues. While the role of $\text{M}(\text{III})$ intermediates was not evaluated in these studies, previous reports indicate that especially Ti complexes in the oxidation state +3 can be interesting for dehydrocoupling reactions.^{5,7}

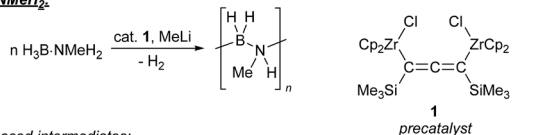
Recently, we have reported on a unique type of dinuclear zirconocene allenediide bridged precatalyst (**1**) for dehydropolymerisation of methylamine borane, $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ (Scheme 1a).⁸ After activation with methyl lithium (MeLi) this precatalyst produces comparably low-molecular weight poly(aminoborane)s, presumably through an on-metal pathway according to the spectroscopic data and analysis of molecular weights at different reaction conditions. A dinuclear zirconocene methyl complex (**2**) with intact allenediide bridging unit was proposed as an intermediate that could upon reaction with $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ produce spectroscopically observed methane and a putative zirconocene bis(amidoborane) species **3a** (Scheme 1a). NMR spectroscopic analysis of catalytic mixtures suggested the presence of several unidentified hydride species, possibly including the dihydride $\text{ZrH}\text{-ZrH}$. However, the exact nature

^a Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany. E-mail: fabian.reiss@catalysis.de, torsten.beweries@catalysis.de

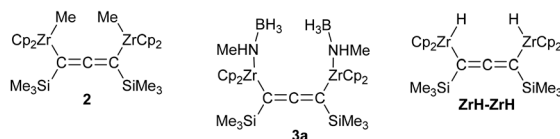
^b Institut für Mathematik, Universität Rostock, Universitätsplatz 1, 18055 Rostock, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: CCDC 2046121, 2046122, 2069777 and 2069778. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d1cy00531f

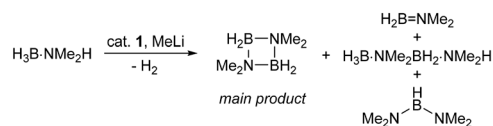
a) Previous work: Dinuclear Zr complexes for catalytic dehydropolymerisation of $H_3B\cdot NMe_2H_2$:



proposed intermediates:
Zr alkyl, hydride or amidoborane complexes



b) This study: Mechanistic study of catalytic dehydrocoupling of $H_3B\cdot NMe_2H_2$:



Scheme 1 A dinuclear zirconocene allenediide bridged precatalyst (**1**) for dehydrocoupling of amine boranes.

of the subsequent elementary steps that lead to catalytic turnover remained unclear. Dinuclear complexes of late transition metals were reported to be of relevance for catalytic dehydrocoupling of amine boranes, *e.g.* by the Weller group for the case of Rh diphosphine complexes.⁹

Reactions with the higher substituted analogue dimethylamine borane, $H_3B\cdot NMe_2H$, can give valuable insights into the reaction mechanisms of amine borane dehydrocoupling¹⁰ as this substrate shows a higher solubility, all intermediates and reaction products are soluble in non-polar solvents and release of more than one equivalent of hydrogen is prevented by the presence of an additional methyl group. As the previously reported dinuclear complex **1** shows exceptional catalytic activity for a Zr based dehydrocoupling catalyst, especially in comparison to mononuclear systems, we have now performed a study of dehydrocoupling of $H_3B\cdot NMe_2H$ using the same precatalyst with MeLi as the cocatalyst. In this paper, we systematically elucidate the precatalyst activation sequence, the speciation of the catalyst, and the role of dinuclear Zr(III) complexes in this reaction.

Results and discussion

Catalytic dehydrocoupling of $H_3B\cdot NMe_2H$

Catalytic studies. Dehydrocoupling of $H_3B\cdot NMe_2H$ was studied using the same protocol as used before for dehydropolymerisation of $H_3B\cdot NMe_2H_2$,⁸ *i.e.* addition of two equivalents of MeLi to a toluene solution containing the precatalyst **1** (2.5 mol%) and the amine borane ($[H_3B\cdot NMe_2H] = 0.33$ M) with volumetric monitoring of the reaction system (Scheme 1b).¹¹ Gas evolution started immediately after addition of MeLi and a colour change from orange to red was observed. With time the colour of the reaction mixture changed to green and finally to colourless at maximum

conversion of the substrate (see ESI† for details, Fig. S2). Notably, the same colour gradient was observed by us before for the $H_3B\cdot NMe_2H$ system.⁸ According to the amount of evolved gas, no full conversion of $H_3B\cdot NMe_2H$ could be achieved ($n(H_2)/n(H_3B\cdot NMe_2H) = 0.85$) (Fig. 1, top). Variations of the catalyst concentration showed that similar degrees of conversion of the substrate can also be observed at lower [**1**], however, reactions were much slower in these cases. To our surprise, runs with 0.63 and 1.25 mol% **1** reproducibly showed very similar volumetric traces. Also, reactions with 3.75 or 5 mol% **1** were much slower than those with 2.0 or 2.5 mol% **1**. A rather complex mechanism of catalyst activation, dehydrogenation of amine borane, deactivation, and reactivation of the catalytically active species that possibly involves the presence of multiple Zr species is thus expected.

Based on the set of volumetric plots obtained from variation of the precatalyst concentration, no kinetic analysis (*e.g.* time normalisation analysis¹²) was possible to determine the order in **1**. Similarly, reactions with varying $[H_3B\cdot NMe_2H]$ reproducibly showed drastically different kinetic profiles (Fig. S3†) that prevent further analysis. It should however be noted that all volumetric profiles systematically show regimes of different activity. Within the first hour very fast H_2 evolution

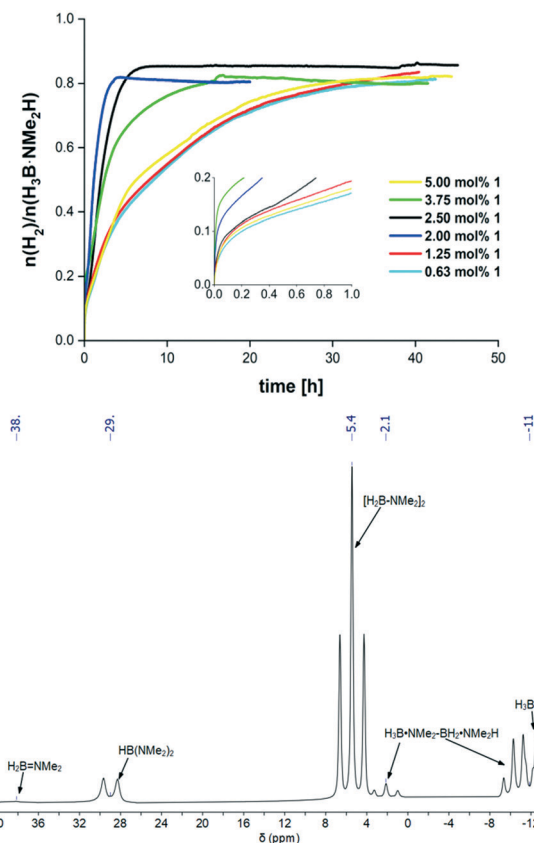


Fig. 1 Top: volumetric curves of dehydrogenation of $H_3B\cdot NMe_2H$ using *in situ* mixtures of complex **1**/MeLi (toluene, 25 °C). Bottom: ^{11}B NMR spectra after dehydrocoupling of $H_3B\cdot NMe_2H$ using 2.5 mol% of **1** and 5.2 mol% MeLi (297 K, toluene- d_8 , 96.7 MHz).

is observed, followed by a regime where H₂ formation flattens out towards the end of the reaction (Fig. 1).¹³

In reactions with deuterated substrates H₂ evolution traces with H₃B·NMe₂H and D₃B·NMe₂H are virtually identical, albeit with slightly lower initial activity for D₃B·NMe₂H. Use of both B-deuterated substrates D₃B·NMe₂H and D₃B·NMe₂D gave a reduction of the initial rate of the reaction, suggesting that B–H activation could be relevant to slow formation of a catalytically active species. N-Deuterated substrates H₃B·NMe₂D and D₃B·NMe₂D display a similar behaviour at the onset of the reaction followed by a significant decrease in activity at higher conversions with linear H₂ evolution (Fig. S5 and S6†), pointing to a different turnover-limiting step for these isotopomers. We thus refrain from a discussion of kinetic isotope effects for this system. However, it must be assumed that similar as for other early transition metal-based systems,^{4b,8} cleavage of the N–H bond is more relevant to the rate determining steps of catalysis than B–H activation. It should additionally be noted that especially for early transition metal-based systems, interpretation of KIE experiments with N-deuterated amine boranes can be complicated by catalyst deactivation by traces of water that could be present from the deuteration of the substrate.^{5c}

In line with the volumetric profiles, ¹¹B NMR spectroscopic analysis of the reaction solution revealed the presence of considerable amounts of residual amine borane starting material. The product distribution that is observed under catalytic conditions resembles those reported before¹⁴ with the cyclic diborazane, (H₂BNMe₂)₂, as the main product (δ 5.4 ppm, d, J_{BH} = 113.0 Hz) and linear diborazane, H₃B·NMe₂BH₂·NMe₂H (δ -11.2 ppm, q, J_{BH} = 93.7 Hz; 2.1 ppm, t, J_{BH} = 108.7 Hz) as well as diaminoborane, HB(NMe₂)₂, as minor components (δ 29.7 ppm, d, J_{BH} = 135.5 Hz) (Fig. 1, bottom). Close inspection of the high-field region of ¹¹B NMR spectra indicated the presence of μ -aminodiborane, BH₂(μ -Me₂N)(μ -H)BH₂ (δ -20.9 ppm, q, J_{BH} = 89.7 Hz). This species could form upon B–N cleavage in the amine borane and release of amine¹⁵ (Fig. S45†), which could potentially interact with the catalyst or intermediates thereof. This suggestion is supported by a two-dimensional potential energy surface scan (2D-PES) where we could identify two possible reaction paths for the catalyst-free formation of linear diborazane from aminoborane and amine borane (Fig. S101†).¹⁶ Both pathways show first the B–N cleavage in amine borane followed by stepwise addition of borane to aminoborane. Furthermore, this 2D-PES clearly shows the exergonic formation of μ -aminodiborane and free amine as another viable reaction path.

While the presence of free amine or even doping with excess amine was found to have a beneficial effect in previous studies using late transition metal-based systems,¹⁷ protonation of alkyl, allenediide or hydride ligands and formation of stable Zr-amide linkages¹⁸ could negatively affect the catalytic activity of the herein described Zr based system. Addition of an equimolar amount of NMe₂H during catalysis results in inhibition of dehydrocoupling with reactions giving

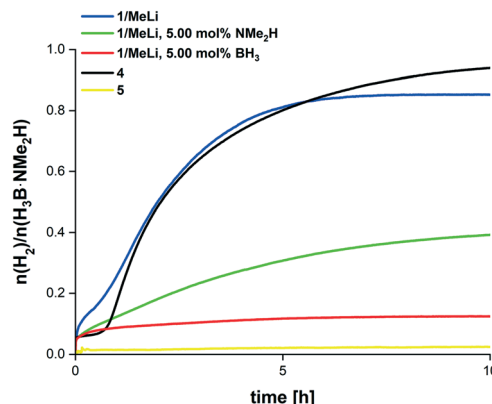
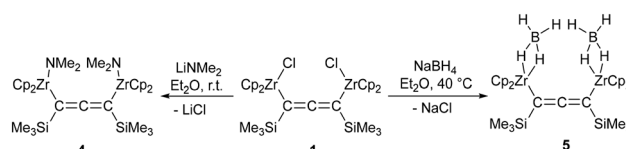


Fig. 2 Comparison of the volumetric curves of dehydrocoupling of H₃B·NMe₂H using 1/MeLi, potential catalyst poisons, and isolated amide (4) and borate complexes (5) (2.5 mol% precatalyst, toluene, 25 °C).

only approximately 0.4 equivalents of H₂ after 10 hours (Fig. 2).¹⁹ To evaluate the assumed formation of Zr amide species, we have next performed an experiment using the dinuclear Zr bis(dimethylamide) complex Cp₂Zr(NMe₂)(μ -Me₃-SiC₃SiMe₃)Zr(NMe₂)Cp₂ (4), prepared from reaction of 1 with LiNMe₂ (Scheme 2). ¹H NMR spectra of this species showed the expected Cp and SiMe₃ resonances as well as a characteristic resonance for the NMe₂ group (δ 2.86 ppm).²⁰ To our surprise, this complex shows a pronounced induction period and full conversion of the substrate, *i.e.* formation of approximately 1.0 equivalent of H₂. NMR spectroscopic monitoring of stoichiometric and catalytic reactions of this complex with H₃B·NMe₂H (Fig. S52 and S73†) showed formation of (H₂BNMe₂)₂ as the main species and HB(NMe₂)₂ and H₃B·NMe₂BH₂·NMe₂H as minor products. Addition of BH₃ (formed from B–N cleavage in H₃B·NMe₂H) to the amide group of 4 could result in the formation of an amidoborane complex, which could be further converted into Zr alkyl and hydride species (*vide infra*). Nevertheless, we could not detect zirconocene species that are characteristic for the parent system 1/MeLi. It can thus be assumed that this dinuclear amide complex 4, which could form upon reaction of free amine with a postulated Zr methyl intermediate 2, is not relevant to the dehydrogenation of H₃B·NMe₂H using the parent system 1/MeLi. We therefore refrain from a more detailed evaluation of this species in this study. The evaluation of the potential of 4 for related dehydrocoupling experiments is currently ongoing in our group.

Similarly, we have evaluated the effect of BH₃ doping of the system 1/MeLi (Fig. 2). Addition of 5 mol% BH₃·THF results in almost complete loss of activity. A Zr borate



Scheme 2 Synthesis of Zr amide complex 4 and borate complex 5.

complex could form by addition of BH_3 to a transient species with terminal hydride ligands (ZrH-ZrH). We have therefore prepared such a borate species **5** by salt metathesis of **1** and NaBH_4 (Scheme 2).²¹ ^1H NMR spectra showed the expected Cp and SiMe_3 resonances, ^{11}B decoupling additionally produced a characteristic broad signal at 0.69 ppm that corresponds to the highly fluxional BH_4 groups.²² Complex **5** shows no activity for dehydrogenation of $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$. Based on these experiments we conclude that either free amine or borane, formed by B-N cleavage in $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ could serve as a catalyst poison for the system **1**/MeLi.

Mechanistic investigations

Activation of the precatalyst with MeLi. In our previous study, we had proposed formation of a dinuclear Zr dimethyl complex **2** by addition of MeLi to the precatalyst **1**.⁸ We have now evaluated formation of this species more closely by *in situ* NMR and UV-vis spectroscopy. Addition of two equivalents of MeLi to the precatalyst in toluene- d_8 results in rapid formation of the proposed dimethyl complex **2** (^1H : δ 5.90, 5.92 ppm). UV-vis spectroscopic monitoring of the intensely coloured precatalyst activation sequence (*vide supra*) was done using a dip optrode²³ that was introduced into the reaction vessel. Complex **1** shows a pronounced UV-vis band at 400 nm (Fig. S76[†]) which upon addition of two equivalents of MeLi decays immediately (Fig. 3, top). Since the spectrum of the starting material **1** cannot be reconstructed after the addition of MeLi, it can be assumed that one or more intermediate products are already present at the beginning of the reaction. Within one hour, the evolution of bands ($\lambda_{\text{max}} = 352$ nm, 424 nm; $\lambda_{\text{min}} = 335$ nm) takes place, which can be assigned to the formation of new Zr species. When assuming that at full conversion the previously proposed complex **2** is present as the only product, it is reasonable to assign the second of these UV-vis patterns to the formation of a singly methylated complex **6**.

Additionally, analysis of the singular values (see Experimental section for details, Fig. S82[†]) revealed that more than two UV-vis active species are involved in this activation of **1**. It is known from the literature that organolithium compounds are capable of aggregating, both with themselves and with lithium halides.²⁴ To investigate a possible aggregation of MeLi itself under the chosen experimental conditions, it was stepwise diluted in toluene and monitored by UV-vis spectroscopy (Fig. S80[†]). If the extinction of different wavelengths is plotted against concentration of MeLi, no linear relationship is observed – the MeLi system thus does not conform to Beer's law (Fig. S80[†]). Moreover, a singular value decomposition of this titration showed already at least two UV-vis active species (Fig. S81[†]). Considering the concentration-dependent different options for aggregation of MeLi and the additional clustering with lithium halides, a multitude of possible reactions result. It must thus be concluded that for the herein described system operando UV-vis spectroscopy

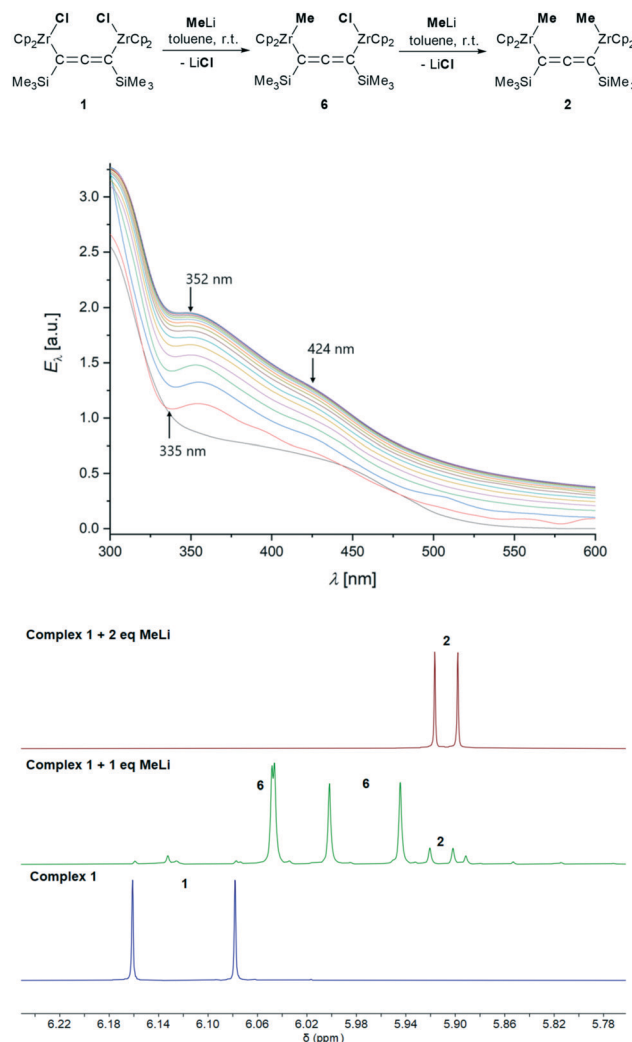


Fig. 3 Top: UV-vis reaction spectra for the of addition of two equivalents of MeLi to complex **1** in toluene at 25 °C ($[\mathbf{1}] = 3.1 \times 10^{-4}$ M, $[\text{MeLi}] = 6.3 \times 10^{-4}$ M, reaction time 60 min, timeline shown from bottom to top). Bottom: comparison of ^1H NMR experiments of MeLi activation. Conditions: room temperature, benzene, $[\mathbf{1}] = 3.3 \times 10^{-2}$ M, $[\text{MeLi}] = 3.3 \times 10^{-2}$ M (green) and $[\mathbf{1}] = 6.6 \times 10^{-2}$ M, $[\text{MeLi}] = 1.5 \times 10^{-1}$ M (red).

cannot be used to access reliable kinetic data, especially for the subsequent catalytic dehydrocoupling reaction.

The UV-vis spectroscopic detection of a new species **6** during activation of the precatalyst under dilute conditions contrasts the above-described findings from an NMR scale activation reaction in more concentrated solution where **2** was obtained exclusively. We assign this to differences in concentration of **1** that should affect the amounts of **2** and **6** present in the equilibrium mixture of the consecutive reaction (Fig. 3, top). To corroborate this, we have repeated the ^1H NMR experiment using only one equivalent of MeLi for activation of **1** and found that indeed transformation of **1** into **2** proceeds *via* the above-mentioned new species **6** that shows characteristic Cp resonances of equal intensity at δ 6.05, 6.05, 6.00, and 5.94 ppm. Under these conditions, this

complex is the main species. Single crystals of **6** suitable for an X-ray analysis could be isolated from a larger scale reaction at $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ after crystallisation from diethyl ether. The molecular structure (Fig. 4) confirms the presence of a singly methylated species, albeit with compound **2** also being part of the asymmetric unit.

Notably, three isomers of **6** are present in the solid state that differ in the orientation of the methyl and chlorido ligand at the Zr centre with respect to the allenediide unit (*i.e.* $\text{in}_{\text{Cl}}\text{-in}_{\text{Me}}$, $\text{out}_{\text{Cl}}\text{-in}_{\text{Me}}$ and $\text{in}_{\text{Cl}}\text{-out}_{\text{Me}}$ isomer). This observation is well in line with our calculations were the $\text{in}_{\text{Cl}}\text{-in}_{\text{Me}}$ isomer was found to be thermodynamically preferred (Gibbs free energies related to the $\text{in}_{\text{Cl}}\text{-in}_{\text{Me}}$ isomer $\Delta_{\text{R}}G^{\theta} = 2.4$ ($\text{in}_{\text{Cl}}\text{-out}_{\text{Me}}$), 2.7 ($\text{in}_{\text{Me}}\text{-out}_{\text{Cl}}$), 4.3 ($\text{out}_{\text{Cl}}\text{-out}_{\text{Me}}$) kcal mol $^{-1}$). Although both molecules in the asymmetric unit show a Cl/Me disorder, the content of **2** can be determined in combination with NMR spectroscopy. In ^1H NMR measurement we identified only trace amounts of **1** in the isolated crystals (Fig. S19 \dagger). With this knowledge we neglected the amount of **1** and calculated a crystallographic content of 11% of species **2**. Furthermore, the calculated distribution of $\text{in}_{\text{Cl}}\text{-in}_{\text{Me}}$ *vs.* $\text{in}_{\text{Cl}}\text{-out}_{\text{Me}}$ *vs.* $\text{out}_{\text{Cl}}\text{-in}_{\text{Me}}$ isomers of 48/34/18% shows good agreement with the calculated thermodynamic values.

Most interestingly, the described reaction sequence requires a significant amount of time for completion, which in turn could explain the observed varying activities at the onset of catalytic dehydrocoupling reactions (Fig. S19 \dagger). Addition of alkyl lithium reagents to metallocene halides is a commonly applied procedure for *in situ* precatalyst activation in early transition metal chemistry and formation of the respective alkyl complexes is typically assumed to be quantitative within short reaction times.^{4,26} We would like to point out that such protocols could be problematic in cases where quantitative kinetic interpretations are done.

Comparison with other precatalyst activation protocols.

With this information on the complexity of the methylation of **1** in hand we next evaluated alternative protocols for the generation of the active species. As mentioned above, addition of MeLi to the precatalyst **1** results in approximately 85% conversion of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ after 6 hours. Use of the

singly methylated species **6** results in similar volumetric profiles (Fig. 5, top), suggesting that such species could also be relevant for activation of the precatalyst and generation of a proposed hydride species. In our previous study, we had presented the dimethyl complex **2** as an intermediate present during dehydropolymerisation of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$. We have now optimised the protocol for the synthesis and isolation of this species and used it as a precatalyst for dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$. Unexpectedly, reactions using this complex showed full conversion but were considerably slower compared to the parent system **1**/MeLi (Fig. 5, top). This observation could be assigned to the highly sensitive nature of this dinuclear dimethyl complex, which decomposes in solution at room temperature (Fig. S10 \dagger). We have therefore also prepared complex **2** *in situ* by addition of MeLi to the precatalyst, followed by addition of the substrate after an activation time of one hour. However, this reaction produced much less H_2 . Alternatively, initial deprotonation of the substrate with MeLi to form $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$, followed by abstraction of the chloride ligand from the precatalyst could be a viable option. We have thus tested whether $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ ²⁷ can be used as a cocatalyst instead of MeLi and found that in this case similar conversion of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ as for the **1**/MeLi system is observed. However, a significant induction

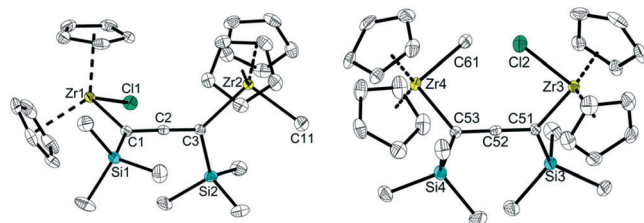


Fig. 4 Molecular structure of both molecules of the asymmetric unit of complex **6**. Left: $\text{in}_{\text{Cl}}\text{-out}_{\text{Me}}$ isomer. Right: $\text{in}_{\text{Cl}}\text{-in}_{\text{Me}}$ isomer. The crystals contain complexes **6** and **2** in 89:11 ratio, the latter species and the $\text{out}_{\text{Cl}}\text{-in}_{\text{Me}}$ isomer have been omitted for clarity. Thermal ellipsoids correspond to 30% probability. Minor occupied chlorido and methyl ligands as well as hydrogen atoms are omitted for clarity.²⁵

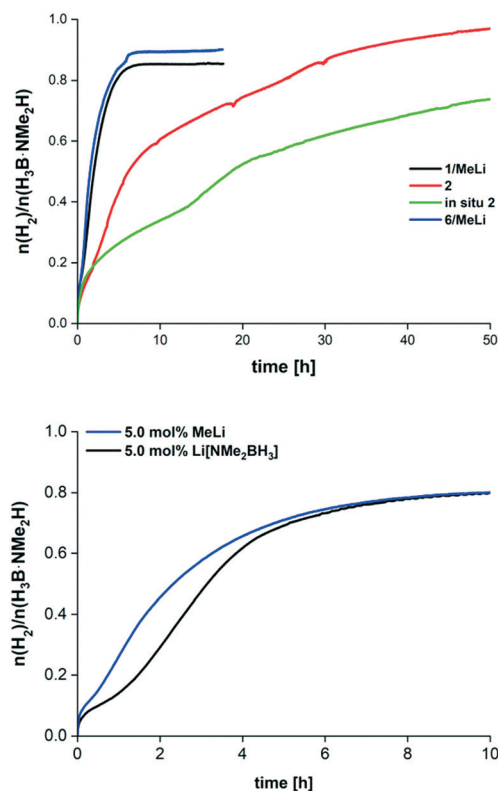


Fig. 5 Top: comparison of volumetric profiles of dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ using alternative precatalysts and activation protocols (2.5 mol% precatalyst, toluene, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bottom: comparison of volumetric profiles of dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ using complex **1** and different cocatalysts (2.5 mol% **1**, toluene, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

period was found for Li[NMe₂BH₃] activated systems (Fig. 5, bottom). We therefore conclude that initial formation of the doubly methylated Zr complex **2** is of limited relevance for the activation of the precatalyst **1**. Instead, reaction *via* a singly methylated complex **6** or activation of H₃B·NMe₂H by the cocatalyst MeLi appears to be likely.

NMR spectroscopic monitoring of the dehydrocoupling reaction and catalyst speciation studies. To gain insights into the fate of the Zr catalyst in the post-activation regime of catalysis we have next performed *in situ* NMR experiments. According to ¹¹B NMR spectra (Fig. 6, top) formation of large amounts of the main product [H₂BNMe₂]₂ occurs only at a very late stage of the reaction and H₃B·NMe₂BH₂·NMe₂H is the dominant species at low conversion. Aminoborane H₂B=NMe₂ and diaminoborane HB(NMe₂)₂ are detected at the onset of the reaction, albeit in very low concentration. This distribution of dehydrocoupling products could be rationalised by either initial catalytic formation of H₃B·NMe₂BH₂·NMe₂H from H₃B·NMe₂H, followed by further H₂ release to furnish [H₂BNMe₂]₂, or catalytic formation of H₂B=NMe₂ and fast reaction of this species with H₃B·NMe₂H to produce H₃B·NMe₂BH₂·NMe₂H which is then converted

into [H₂BNMe₂]₂ (*vide supra*). Time-resolved ¹H NMR spectra (Fig. 6, bottom) show the evolution of two singlet resonances at high field (δ -5.12, -5.89 ppm). Notably, these signals resemble those reported before during dehydrocoupling of H₃B·NMe₂H (Fig. 6, bottom).⁸

Based on the previously made mechanistic proposal these signals could indicate the formation of Zr hydride species. Zr amidoborane complexes such as those that were proposed by us before have been described by Roesler and co-workers and should show ¹H NMR resonances at lower field.²⁸ We have thus next attempted to synthesise a Zr hydride complex starting from the precatalyst **1** and evaluate their role in catalytic dehydrocoupling of H₃B·NMe₂H. While additions of LiH or LiAlH₄ to **1** gave ill-defined mixtures, the reaction with NaBEt₃H produced a dark red compound in low yield that according to its ¹H NMR spectrum possesses two different metallocene units and SiMe₃ environments. At high field, a signal at -5.09 ppm was detected that a) resembles that observed during catalysis (Fig. 6, bottom) and b) according to its Si satellites and an integration of two with respect to the Cp ligands points to the presence of a CH₂SiMe₃ group. We thus propose that formation of a diamagnetic dinuclear Zr alkynyl-Zr trimethylsilylmethyl complex (**7**) had occurred by cleavage of the allenediide bridging unit (Scheme 3a), possibly with a dinuclear Zr hydride complex as an intermediate. MS analysis shows fragments corresponding to both metallocene-ligand units (m/z : 537 [(Cp₂Zr)₂C₂SiMe₃]⁺, 307 [Cp₂ZrCH₂SiMe₃]⁺, 220 [Cp₂Zr]⁺) and supports this assignment.

Since the reaction of **1** with NaBEt₃H afforded the presumably catalytically relevant species **7** in low yield, we next evaluated other routes for a more selective preparation of this interesting species. Complexes analogous to **7** have been reported before by Erker and co-workers who have reacted Cp₂M(Me)(C₂CH₃) (M = Zr, Hf) with Cp₂Zr(η^4 -butadiene) to produce related dinuclear complexes Cp₂M(C₂R)(Me)ZrCp₂.²⁹ In a similar, poorly reproducible reaction of light-sensitive Cp₂Zr(CH₂SiMe₃)(C₂SiMe₃) (**8**), prepared by reaction of Cp₂Zr(Cl)(C₂SiMe₃) with LiCH₂SiMe₃,³⁰ with Cp₂Zr(η^4 -butadiene) at 75 °C in benzene we could obtain **7** (Scheme 3b). Details of the synthesis of complex **8** are given in the Experimental section. Attempts to improve this reaction sequence by using the well-known, more convenient alkyne complex Cp₂Zr(py)

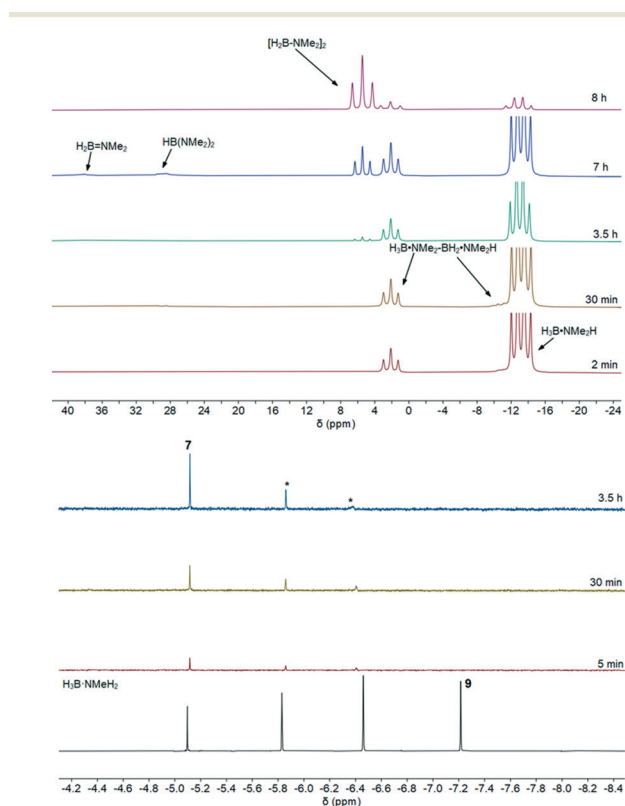
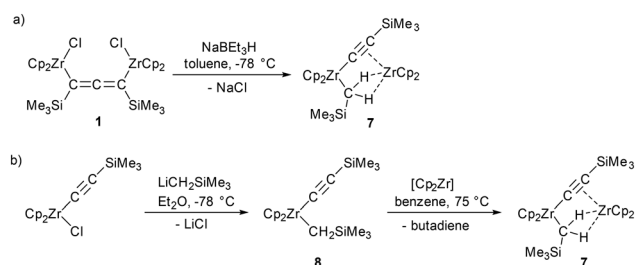


Fig. 6 Top: *in situ* ¹¹B NMR spectra of a dehydrocoupling experiment (2.5 mol% **1**, 5.2 mol% MeLi, 25 °C, toluene-*d*₈, 96.3 MHz). Centre: high-field region of *in situ* ¹H (¹¹B) NMR spectra of a dehydrocoupling experiment (2.5 mol% **1**, 5.2 mol% MeLi, 25 °C, toluene-*d*₈, 400.1 MHz). For clarity, the spectrum at *t* = 8 h is shown at a different scale. Bottom: high-field region of an *in situ* ¹H NMR spectrum of a previously reported dehydrocoupling experiment (0.02 mmol **1**, 0.05 mmol MeLi, 25 °C, benzene-*d*₆, 300.2 MHz).⁸



Scheme 3 a) Reactions of complex **1** with hydride sources; b) alternative pathway for formation of complex **7** [Cp₂Zr] = Cp₂Zr(η^4 -butadiene).

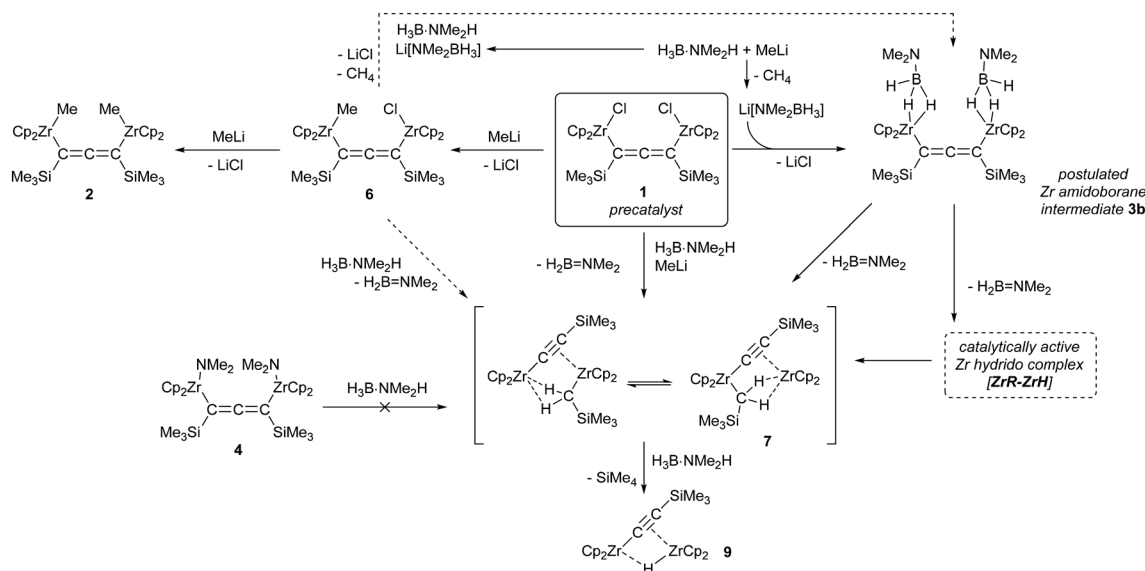
$(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)^{31}$ (py = pyridine) were not successful. The formation of **7** from **1** during catalytic dehydrocoupling *via* a transient dinuclear Zr dihydride species could involve isomerisation of the allenediide ligand to a propyne unit through a 1,3-H shift and subsequent cleavage of a C–C single bond (Fig. S105†). We have evaluated two different pathways computationally and found an overall exergonic Gibbs free enthalpy change for the transformation of a proposed dinuclear Zr dihydride complex to the experimentally obtained complex **7** ($\Delta_{\text{R}}G^\theta = -13.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Although the first transition structure, where a hydride ligand is transferred to the allene unit with an activation barrier of $20.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ seemed promising, the most reasonable activation barriers of the further proposed reaction paths are much higher (*e.g.* **Int2-TS3** $47.5 \text{ kcal mol}^{-1}$; **Int2_2-TS3_2** $63.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, Fig. S105†). These high activation barriers are in accordance with calculated and experimental values for the simplest allene–propyne isomerisation (*e.g.* $65.4 \text{ kcal mol}^{-1}$),³² which are observed under significantly more drastic conditions.^{33–35} Moreover, this can be understood as a reverse reaction of the titanocene mediated alkyne–allene rearrangement found by Mach *et al.*³⁶ Since the herein described transformation readily takes place at room temperature, formation of **7** seems to follow a different, yet unknown path. Alternatively, complex **7** could be generated during catalysis from a previously proposed, intermediately formed dinuclear Zr bis(amidoborane) complex **3b**. We have evaluated the feasibility of this pathway by reacting the bis(dimethylamide) complex **4** with $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, which could potentially yield the desired amidoborane species and ultimately **7** in a consecutive reaction. However, we found that only the borate complex **5** is obtained along with several unidentified metallocene species (Fig. S66†). High field resonances corresponding to **7** or a Zr hydride complex could not be observed.

UV-vis spectroscopic monitoring of catalytic dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$. As mentioned above, significant colour changes can be observed during catalytic dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$. Singular value decomposition of a set of UV-vis spectra obtained from a reaction using 2.5 mol% **1** and 5.2 mol% MeLi (Fig. S83†) shows minimum three UV-vis active species. In contrast to the substrate free activation of **1** (Fig. 3), in this case the spectrum of the precatalyst **1** could be identified at the beginning of the reaction. It can be suggested that the activation mechanism changes in the presence of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$, as was shown in stoichiometric studies discussed above. During catalytic reaction, between 0 and 480 min, the evolution of two maxima (385 and 625 nm) takes place, which is in line with the blue-green colour of the reaction system at high conversion (Fig. S83†). The extinction diagram (Fig. S83†) shows that in total no kinetically uniform reaction takes place. The use of MeLi as a cocatalyst causes a lot of side reactions already at the precatalyst activation stage and complicates mechanistic investigations (*vide supra*).

Stoichiometric reactions. Reactions of **1** with MeLi and an equimolar amount of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ in benzene-*d*₆ result in the formation of CH_4 ($\delta^1\text{H}$ 0.16 ppm) as well as the new dinuclear complex **7** as the dominant species (Fig. S68†). In ¹¹B NMR spectra, besides the presence of dehydrocoupling products $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$ and $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$, also formation of $[\text{MeHB}=\text{NMe}_2]$ (δ 42.2 ppm) and $[\text{Me}_2\text{B}=\text{NMe}_2]$ (δ 45.1 ppm) due to methyl scrambling can be observed (Fig. S69†).³⁸

The stoichiometric reaction of **1** with $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ produced a blue-green mixture of complexes which display the above-mentioned high-field ¹H NMR resonances at $-8 < \delta < -5$ ppm (Fig. S62†). While the signal at $\delta -5.09$ ppm is dominant at a ratio $1/\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ of 1:2, it is absent when four equivalents of $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ were added. Instead, a new resonance at $\delta -7.21$ ppm occurred. This signal showed no Si satellites, did not sharpen upon B decoupling, and could be associated with further ¹H resonances at δ 5.77, 5.76 and 0.10 ppm that were assigned to Cp and SiMe₃ groups, respectively. Formation of a Zr hydride complex could thus be assumed. After an extensive literature survey, we assigned the ¹H NMR data to a dinuclear Zr(III) hydride complex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-H})\text{ZrCp}_2$ (**9**, Scheme 4)³⁷ in which both Zr centres are bridged by a hydride ligand and a σ , π coordinated alkynyl group. UV-vis analysis of this complex shows the above-mentioned maxima at 385 and 625 nm (Fig. S79†). ¹¹B NMR spectra of stoichiometric reactions of **1** with $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ showed the formation of cyclic diborazane and the typical dehydrocoupling products. Also μ -aminodiborane, $\text{BH}_2(\mu\text{-Me}_2\text{N})(\mu\text{-H})\text{BH}_2$ and $\text{Me}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_2$ (δ 45.1 ppm)³⁸ could be observed (Fig. S64†).

For the reaction of Cp_2ZrCl_2 with $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ and *n*-BuLi Roesler *et al.* described the formation of Zr σ -N coordinated amidoborane halide and hydride complexes, depending on the stoichiometric ratio of Zr/amine borane.²⁸ The spectroscopic data presented in this study provide a good estimate for the investigation of possible (dinuclear) Zr amidoborane species derived from precatalyst **1**. Furthermore, protonation of a scandocene alkyl complex was reported to result in σ -B–H coordination of the amidoborane ligand to the metal.³⁹ For a Rh PONOP pincer system, Weller and co-workers described the formation of a hydride species by reaction of a the chloride precursor with $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ *via* an amidoborane intermediate.⁴⁰ Notably, in this system, σ -B–H coordination is thermodynamically preferred over σ -N coordination by $9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Variable temperature ¹H NMR analysis of the system $1/\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ shows that formation of **7** and appearance of the above-described, yet unassigned resonance at $\delta -6.0$ ppm (-5.84 ppm at room temperature) takes place already at low temperature. Apart from a new doublet at $\delta -5.0$ ppm that shows correlation to only one Cp resonance and no SiMe₃ resonance no other conclusive features could be identified. ¹¹B NMR analysis at -60 °C revealed the formation of a broad singlet at δ 4 ppm which resolves into a triplet at room temperature. The presence of a terminal or bridging BH_3 group in a putative amidoborane species **3b** is neither in line with these spectroscopic observations, nor with Roesler's



Scheme 4 Summary of catalyst speciation experiments, including experimentally confirmed and postulated complexes present during dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ with complex **1**/MeLi.

observation of quartet resonances at much higher field.²⁸ Detection of $[\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2]_2$ and $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ at room temperature could however point to the presence of such intermediates and formation of a hydride complex by elimination of the aminoborane (Scheme 5).

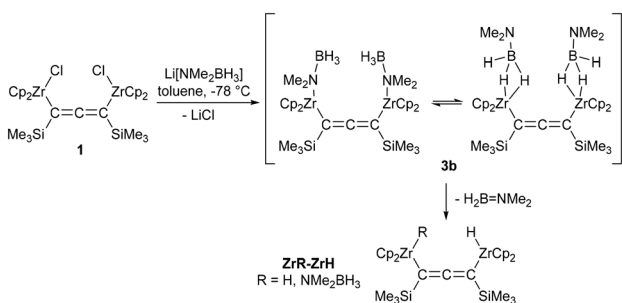
The reaction of the methyl-chlorido complex **6** with $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ resulted in the formation of a complex mixture, containing traces of species **7** along with unidentified resonances at δ -5.82 and -6.33 ppm (Fig. S74[†]). Most interestingly, NMR spectroscopic analysis of a stoichiometric reaction of isolated dimethyl complex **2** with $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ did not produce any of the high-field resonances corresponding to complexes **7** and **9** (Fig. S72[†]). Taken together with the comparably slow formation of such Zr dimethyl species, evidenced by NMR and UV-vis experiments discussed above, we thus conclude that formation of this Zr alkyl complex, if at all, only occurs in very small amounts during catalysis. *Activation of the Zr chlorido precatalyst 1 by reaction with $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$, formed by MeLi activation of the substrate, is instead more likely to occur.* Formation of monomethyl

complex **6** could play a role for formation of amidoborane and hydride species as well.

DFT analysis of the reaction of **1**/MeLi with $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ with a dinuclear Zr hydride or amidoborane ZrR-ZrH species.

Based on the previously reported significantly higher catalytic activity of the dinuclear catalyst system **1**/MeLi compared to mononuclear $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MeLi}$,⁸ we assumed dehydrogenation of the amine borane and B-N coupling to occur at both Zr centres of the catalyst. Although the total energy gain per suggested catalytic cycle is exergonic (Fig. S103[†], $\Delta_{\text{R}}G^\ominus = -23.8$ kcal mol⁻¹), we could not calculate any conclusive transition states starting from the proposed dinuclear Zr allenediide bridged intermediates **2** and **3b**. We have investigated formal bimetallic cooperative mechanisms in which an activated amidoborane unit is transferred from one Zr centre to another Zr-bound amidoborane, but only found the formal transfer of the BH_3 group.

Based on the formation of $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ observed in the NMR monitoring experiments (Fig. 6), we next investigated the dehydrogenation of $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$. As suggested by the stoichiometric activation experiments and literature precedent,^{28,40} a lithiated amine borane species should be primarily considered as the activating component that should form an amidoborane species **3b** and eventually a catalytically active hydride complex. Computational analysis of dinuclear Zr amidoborane species **3b** shows that similarly as for Weller's Rh system⁴⁰ a multicenter Zr-H-B bond is thermodynamically preferred over the Zr-N bonded isomer. Furthermore, this isomer can be considered as a precursor to spectroscopically observed $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ and a catalytically relevant Zr-H species ZrR-ZrH . Although speculative, the NMR spectroscopic observation of further unassigned high-field resonances could be regarded as evidence for the presence of such hydride intermediates and the proposed



Scheme 5 Proposed formation of Zr amidoborane and hydride complexes by reaction of complex **1** with $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$.

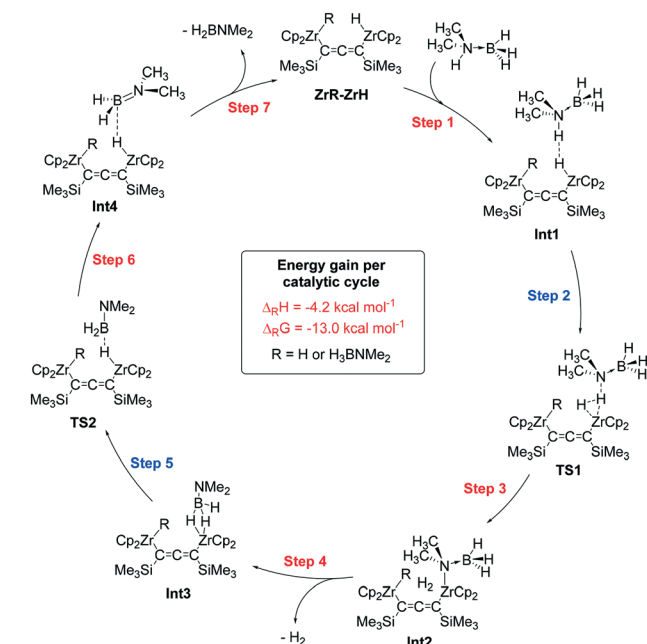


Fig. 7 Proposed mechanism for catalytic dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ with complex $\text{ZrR}\text{-ZrH}$. Colour code: red – exergonic reaction, blue – endergonic reaction. For details see Table 1.³⁸

mechanism of dehydrogenation of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ to $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ should include these two features (Fig. 7).⁴¹ The latter presumably reacts metal-free to $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$.

To account for the dinuclear nature of the catalyst and to check the independence of the two Zr centres on the reaction enthalpies, we decided to calculate two formal catalytic cycles, including one ($\text{R} = \text{H}_3\text{BNMe}_2$) or two Zr–H units ($\text{R} = \text{H}$), respectively (Table 1).

Since the overall reaction is the same in both catalytic cycles, they show the same exergonic behaviour of $\Delta_{\text{R}}G^\theta = -13.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. In the first step, $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ binds to $\text{ZrR}\text{-ZrH}$ via interaction of the NH proton with the hydride ligand. This step is almost thermoneutral in both cases. Starting from these first intermediates (**Int1**), we located transition states (**TS1**) for the formal formation of H_2 . Interestingly, this second step shows the highest activation barrier of the catalytic cycle, which is well in line with markedly slower reactions of N-deuterated substrates (*vide supra*).

Table 1 Thermodynamic values (in kcal mol^{-1}) for the proposed catalytic cycle shown in Fig. 7 (ref. 38)

	R = H		R = H_3BNMe_2	
	$\Delta_{\text{R}}H^\theta$	$\Delta_{\text{R}}G^\theta$	$\Delta_{\text{R}}H^\theta$	$\Delta_{\text{R}}G^\theta$
Step 1	-12.1	-0.3	-13.2	-0.9
Step 2	35.3	37.6	26.3	29.7
Step 3	-32.6	-33.7	-24.9	-28.2
Step 4	-2.1	-9.9	-1.3	-8.7
Step 5	10.5	10.1	5.5	5.3
Step 6	-7.1	-8.8	-0.6	-1.3
Step 7	4.0	-7.9	4.1	-8.9

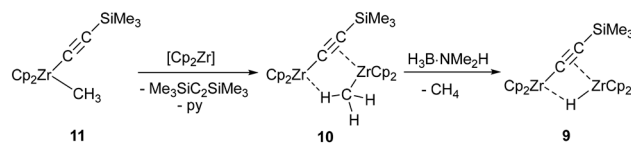
Furthermore, with $\text{R} = \text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2$ the activation barrier for this step is considerably lowered compared to $\text{R} = \text{H}$ and the reaction should only occur at room temperature in the first case. Steps 3 and 4 are both exergonic and result in elimination of H_2 and formation of an amidoborane group at the Zr centre (**Int3**). From these structures, release of $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ and recovery of the proposed catalytically active species show only low energy barriers. Dimerisation of $\text{H}_2\text{B}=\text{NMe}_2$ to produce $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$ is essentially thermoneutral ($\Delta_{\text{R}}G^\theta = -0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) with an energy barrier of $21.8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Evaluation of the role of dinuclear complexes 7, 9, and 10 – bond situation and implications for catalysis

Improved synthesis of the dinuclear hydride 9. For the above-mentioned reasons, the synthesis of complex **9**³⁷ via complex **7** is not convenient (Scheme 3b). We have therefore chosen a slightly different route using the related methyl bridged complex **10** which was prepared by addition of $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ to the mononuclear precursor $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{C}_2\text{SiMe}_3)$ (**11**) (Scheme 6). Addition of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ to **10** gave the hydride complex **9** in good yield. However, this complex shows a limited stability in solution and decomposes rapidly upon prolonged workup, which has been observed before.³⁷

To further evaluate the pathways for the formation of new dinuclear complexes **7** and **9** we have next performed a set of control experiments: In dehydrocoupling of $\text{D}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ with **1/MeLi** no signal at $\delta -5.09 \text{ ppm}$ was found, indicating that H transfer occurs from the borane moiety to the bridging allenediide ligand of **1**. Also, addition of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ to **7** gave blue-green **9** along with SiMe_4 and $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$ (Fig. S30†). Hydride transfer from B–H to Zr–H was confirmed by using $\text{D}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$, which gave a Zr complex **9-D** that showed no resonance at $\delta -7.21 \text{ ppm}$. Notably, full conversion of **7** into **9** (Scheme 4) required a large excess of amine borane or performing the reaction in a closed flask to allow buildup of H_2 pressure. In line with this, pressurising a J. Young NMR tube containing **10** with H_2 also slowly furnished **9**.

Discussion of the bond situation in dinuclear complexes 7, 9, and 10. Considering the synthesis sequences, we used for complexes **7** and **10** (Schemes 3b and 6, respectively), two different bond situations are conceivable. The formal oxidation state +4 of the precursors **8** and **11** could be preserved and a Zr(II) centre could be established via a π coordination at the alkynyl as well as the alkyl bridge.



Scheme 6 Alternative synthesis of complex **9** [$\text{Cp}_2\text{Zr} = \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$].

Alternatively, ligand transfer from the Zr(IV) precursor to the Zr(II) fragment could result in redox-comproportionation to yield a dinuclear Zr(III)–Zr(III) complex with ligand assisted antiferromagnetic coupling, making such species readily observable by NMR spectroscopy (Fig. S106 and S107†). The diamagnetic nature of these dinuclear systems was corroborated using EPR spectroscopy which gave no resonances, neither for the isolated complexes **7**, **9**, or **10**, nor for the parent catalytic system **1**/MeLi. Similar group migrations have been described for bis-alkynyl complexes⁴² and can proceed very rapidly, making it difficult to distinguish between the two situations described above. To evaluate the bond situation in complexes **7** and **10**, we first calculated the Gibbs free reaction enthalpies for both binding modes as well as the transition states for the respective migration of an alkynyl or methyl group. Interestingly, the two systems differ significantly: whereas in **7** the mixed-valent Zr(IV/II) state is thermodynamically favoured, the Zr(III/III) motif is slightly preferred in **10**, but energetically almost identical (Fig. S106 and S107†). The activation barriers of alkynyl migration are significantly higher ($\Delta_R G^\ominus = 24.3$ (**7**): 28.6 (**10**) kcal mol⁻¹) compared to those of methyl units ($\Delta_R G^\ominus = 5.3$ (**7**): 1.3 (**10**) kcal mol⁻¹), suggesting interconversion of the two redox isomers *via* alkyl migration. In ¹H–¹³C HMBC NMR experiments **7** shows a correlation of the methylene protons with both carbon atoms of the alkynyl ligand. In contrast, **10** does not show this correlation, which is in line with the different connectivity (Fig. S25 and S37†). SC-XRD analyses unambiguously confirm complex **7** as the Zr(IV/II) isomer and **10** as the Zr(III/III) isomer in the solid state (Fig. 8).

Although the C–C distances of the alkynyl units in **7** and **10** are in the same range (**7**: C2–C3 1.292(8); **10**: C2–C3 1.277(2) Å), which is similar to the values in the dinuclear alkynyl complex [Cp₂ZrC₂SiMe₃]₂ (1.249(7)/1.260(7) Å),⁴³ the distances of the σ -bonded C atom to the respective Zr atom differ significantly (**7**: C2–Zr1 2.010(5); **10**: C2–Zr2 2.124(2) Å). In both complexes, Zr–C(methylene/methyl) distances (**7**: Zr1–C1 2.328(8)/2.903(8); **10**: Zr–C1 2.474(2)/2.520(2) Å) are longer compared to Cp₂ZrMe₂ (2.280(5)/2.273(5) Å).⁴⁴ In line with the assumed different structural motifs and formal

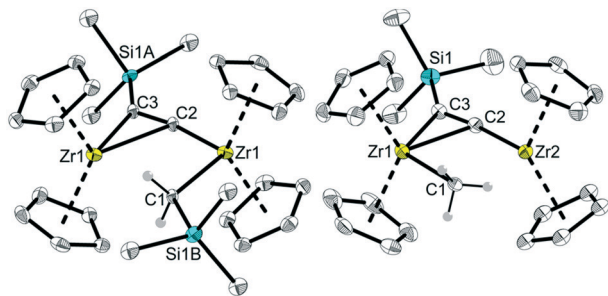


Fig. 8 Molecular structure of complexes **7** and **10**. Thermal ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms (except those of the Zr bound CH₃ and CH₂ units) as well as one part of disordered moieties in **7** are omitted for clarity.

oxidation states, these are significantly different in **7** and **10**, which should have consequences for the performance of such species in catalytic dehydrocoupling.

Catalytic dehydrocoupling of H₃B·NMe₂H using dinuclear complexes **7, **9**, and **10**.** As both dinuclear complexes **7** and **9** can be independently prepared and isolated, we have next used these species as precatalysts for dehydrocoupling of H₃B·NMe₂H without using MeLi. Under the same reaction conditions as employed before, *i.e.* 2.5 mol% catalyst in toluene with [H₃B·NMe₂H] = 1.33 M in an isobaric system, complex **7** only produces approximately 0.2 equivalents of H₂ after 140 hours (Fig. 9). This behaviour is in line with the above-described finding that **7** reacts very slowly with H₃B·NMe₂H at ambient conditions. Thus, this species shows no significant contribution to the macroscopically observed catalytic activity of the parent **1**/MeLi system.

In contrast, reactions with the crude material obtained for the hydride complex **9** (approx. 90% purity) produced 0.8 equivalents of H₂ within approximately two days (Fig. 9). Although this reaction is much slower than that of **1**/MeLi, several aspects should be noted: (i) no induction period is observed, (ii) after comparably rapid H₂ evolution at the onset of the reaction, a zero-order type regime follows up to the end of the reaction, (iii) the system shows an intense blue-green colour throughout the course of the reaction, comparable to the final stage of the catalytic dehydrocoupling reaction using **1**/MeLi. After workup of the reaction solution after decrease of activity no **9** could be detected by ¹H NMR, indicating that this Zr(III) hydride complex is highly sensitive. ¹¹B NMR analysis of the reaction solution at maximum conversion shows traces of residual H₃B·NMe₂H as well as [H₂BNMe₂]₂ as main product (Fig. S55†).

As we show in Scheme 6, complex **9** can be obtained by reaction of methyl bridged complex **10** with excess H₃B·NMe₂H. It is thus reasonable to use the latter as a stable single-component precursor to the catalytically active dinuclear Zr monohydrido complex **9**. Monitoring of a catalytic reaction using 2.5 mol% **10** shows that this reaction shows a pronounced induction period, possibly due to slow formation of **9**, that is followed by steady H₂ evolution and close to full

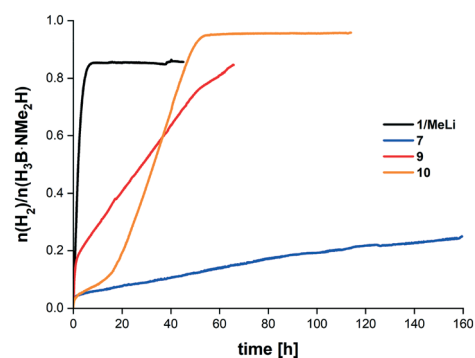


Fig. 9 Comparison of the volumetric curves of dehydrocoupling of H₃B·NMe₂H using the parent system **1**/MeLi and dinuclear complexes **7**, **9**, and **10** (2.5 mol% precatalyst, toluene, 25 °C).

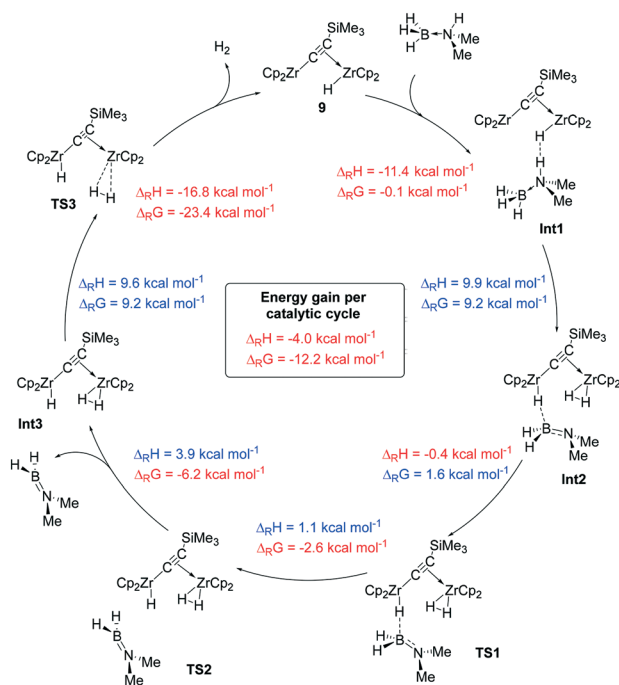


Fig. 10 Proposed mechanism for catalytic dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ with complex **9**. Colour code: red – exergonic reaction, blue – endergonic reaction.

conversion of $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ (Fig. 9). ^{11}B NMR analysis of the reaction mixture revealed formation of $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$ along with traces of $\text{HB(NMe}_2)_2$ (Fig. S57†).

DFT analysis of the catalytic reaction using **9.** DFT analysis of the dehydrogenation of $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ with complex **9** revealed a total energy gain per suggested catalytic cycle of $\Delta_R G^\ddagger = -12.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Fig. 10). We have attempted to model the formation of the spectroscopically observed $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$ via the linear diborazane $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{BH}_2\text{-NMe}_2\text{H}$, however, we could not locate possible transition structures that correspond to B–N bond formation at the Zr centres. We thus assume again off-metal coupling to $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$. In a first step $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ binds to complex **9** via interaction of the amine proton with the hydride ligand ($\Delta_R G^\ddagger = -0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) which next forms a dinuclear hydride/dihydrogen complex coordinated by $\text{H}_2\text{B=NMe}_2$ with a moderately low activation barrier (**Int1** → **TS1**: $\Delta_R G^\ddagger = 10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$). This is followed by release of $\text{H}_2\text{B=NMe}_2$ and formation of a dinuclear hydride/dihydrogen complex (**TS1** → **Int3**: $\Delta_R G^\ddagger = -8.8 \text{ kcal mol}^{-1}$). From this intermediate the catalytically active species **9** and H_2 are formed via **TS3** with a low activation barrier of $\Delta_R G^\ddagger = 9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Complexes **9** and **10** can be regarded as dinuclear Zr(III) complexes with antiferromagnetic coupling of both metal centers. M(III) complexes of group 4 metals were discussed as potent catalysts for dehydrocoupling reactions in the past.⁵ The herein described complexes are distinct examples for this promising class of complexes as they possess a potentially higher reactivity than M(II) and M(IV) species and offer the possibility of straight-forward NMR tracing of the

catalytic process. Furthermore, the herein reported stepwise protocol for the synthesis of dinuclear catalysts (Schemes 3b and 6) should facilitate a systematic investigation of substituent effects at the alkynyl as well as the cyclopentadienyl ligands. Especially the more convenient access to hydride bridged bimetallic complexes such as **9**, compared to the previously reported protocol,³⁷ allows us to study this class of compounds in detail. These experiments are ongoing in our lab and results will be reported in due course. Moreover, these complexes should hold further potential in related dehydrogenation reactions such as silane dehydrocoupling and dehydrosilylation as described for dinuclear hydride bridged titanium⁴⁵ and iron⁴⁶ systems.

Conclusions

In summary, we have investigated the mechanism of dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ using an *in situ* mixture of a dinuclear zirconocene allenediide bridged precatalyst (**1**) and MeLi as a model for the previously described dehydropolymerisation of $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$. We have shown that activation of the Zr complex with MeLi does not instantaneously give the postulated catalytically relevant dimethyl complex **2**. Unexpectedly slow reaction of the organolithium compound with the precatalyst occurs to produce a mixture of Zr monomethyl (**6**) and dimethyl complexes. We thus conclude that the mechanism of precatalyst activation goes beyond the simple reaction with MeLi to produce a dimethyl complex **2** and subsequent protonation by the substrate $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ to yield a Zr bis(amidoborane) species **3b**. Instead, direct reaction via the precatalyst **1** or the monomethyl complex **6** can be regarded as a viable mechanistic alternative. Activation of $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$ and formation of $\text{Li[NMe}_2\text{BH}_3]$ occurs, the latter activating the precatalyst to produce a Zr amidoborane species and a catalytically active hydride complex. Due to the presence of multiple interconvertible Zr species quantitative kinetic interpretation of this catalytic system is not possible. However, this study offers important insights, *e.g.* regarding the role of free NMe_2H that poisons the early transition metal catalyst, an effect that is contradictory to previous findings for late transition metal-based amine borane dehydrogenation catalysts. We would like to point out that the herein described system represents another example for the commonly applied approach of *in situ* precatalyst activation where intuitively postulated active species are not exclusively responsible for the observed catalytic activity.

Combinations of *in situ* and stoichiometric NMR spectroscopic monitoring experiments indicate degradation of the precatalyst and transient Zr amidoborane or hydride species into at least two dinuclear Zr complexes that possess fragments of the activated allenediide unit of the precatalyst. The identification, independent synthesis and isolation of these unusual Zr(III)/Zr(III) and Zr(II)/Zr(IV) species has allowed for the evaluation of these complexes in catalytic dehydrocoupling of $\text{H}_3\text{B-NMe}_2\text{H}$. Although the catalytic activity of these complexes is lower compared to that of the

parent system 1/MeLi, such compounds could be of relevance for the macroscopically observed catalytic activity of this system in dehydrocoupling and dehydropolymerisation reactions. We have once more shown that dinuclear complexes can be potent catalyst for dehydrocoupling reactions. Initial catalytic tests using the dinuclear Zr(III)/Zr(III) hydride complex **9** suggest that such species can be of interest as well-defined single-component early transition metal catalysts for these and related catalytic applications.

Experimental details

General

All manipulations were carried out in an oxygen- and moisture-free argon atmosphere using standard Schlenk and drybox techniques. The solvents were purified with the Grubbs-type column system "Pure Solv MD-5" and dispensed into Schlenk flasks containing molecular sieves (4 Å) and stored in the refrigerator. Cp₂ZrCl₂ was purchased from MCAT. Complex **1**,⁴⁷ Cp₂Zr(η²-butadiene),⁴⁸ H₃B·NMe₂BH₂·NMe₂H,⁴⁹ Cp₂Zr(Cl)Me, Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)³¹ as well as Cp₂Zr(Cl)CH₃SiMe₃⁵⁰ were prepared following literature procedures. The synthesis of the deuterated amine boranes was done following literature procedures.⁵¹ Complex **2** was synthesised following literature procedures.⁸

NMR spectra were recorded on Bruker AV300 and AV400 spectrometers. ¹H and ¹³C chemical shifts were referenced to the solvent signal: benzene-*d*₆ (δ_H 7.16, δ_C 128.06), toluene-*d*₈ (δ_H 2.08, δ_C 20.43).⁵²

Raman spectra were recorded on a LabRAM HR 800 Raman Horiba spectrometer equipped with an Olympus BX41 microscope with variable lenses. The samples were excited by different laser sources: 633 nm (17 mW, air cooled), 784 nm laser diode (100 mW, air-cooled) or 473 nm Ar⁺ laser (20 mW, air-cooled). All measurements were carried out at ambient temperature under argon atmosphere.

IR spectra were recorded on a Bruker Alpha FT-IR, ATR spectrometer which is placed in an Ar drybox. Spectra are not corrected.

MS analysis was done using a Finnigan MAT 95-XP instrument (Thermo-Electron) in CI⁺/CI⁻ mode (isobutene). ESI-MS analysis was done using a Advion expression-CMS instrument.

CHN analysis was done using a Leco Tru Spec elemental analyser. Especially in the case of the bimetallic zirconocene complexes we could not obtain satisfactory elemental analysis in most cases. Despite repeated recrystallisation, repeated measurements with and without oxidiser V₂O₅ and modified furnace temperature, we observed up to 20% less carbon content than calculated/expected. This behaviour might be explained by formation of mixed zirconium-silicon-carbides in the furnace and therefore the carbon content dramatically decreases.⁵³

Melting points are uncorrected and were determined in sealed capillaries under Ar atmosphere using a Mettler-Toledo MP 70 device.

X-Ray diffraction data were collected on a Bruker Kappa APEX II Duo and a Stoe IPDSII diffractometer, respectively. The structures were solved by direct methods (SHELXS-97)⁵⁴ and refined by full-matrix least-squares procedures on *F*² (SHELXL-2014).⁵⁵ CCDC 2046121 (**4**), 2046122 (**6**), 2069778 (**7**) and 2069777 (**10**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. XP (Bruker AXS) and Diamond⁵⁶ were used for graphical representations.

DFT analysis. First calculations were performed with the pure density functional BP86 (ref. 57) in combination with the LANL2DZ⁵⁸ basis set and corresponding effective core potential at Zr and the TZVP⁵⁹ basis set on all other atoms. During a series of unsatisfying calculations, we realised that the use of dispersion correction is more feasible for the optimisation of transition state structures as it was described before for the mechanistic elucidation of the dehydrocoupling of H₃B·NMe₂H using titanocene catalysts.⁶⁰ Therefore we used the well-known hybrid functional DFT method B3LYP^{32,61} in combination with basis set def2tzvp⁶² and the empirical dispersion correction GD3BJ⁶³ for all other calculations described herein. If not specifically noted all structures were optimised on this level of theory and vibrational frequencies were also computed, to include zero-point vibrational energies in thermodynamic parameters and to characterise all structures as minima on the potential energy surface. Transition state structures were confirmed by performing intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations. In addition to the ESI,† we provide a multi-structure xyz-file including all calculated molecules.

Synthesis of complex 4. Compound **1** (400 mg, 0.57 mmol) was mixed with LiNMe₂ (58.6 mg, 1.15 mmol), dissolved in 15 mL of Et₂O and the mixture was stirred overnight. The colour of the reaction mixture changed from red to orange and Et₂O was removed *in vacuo*. The orange solid residue was dissolved in benzene, followed by filtration. After washing with benzene (3 × 2 mL) the solution was concentrated to obtain orange crystals of **4** (326 mg, 82%). Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a pentane solution. **¹H NMR** (25 °C, benzene-*d*₆, 300 MHz): δ = 0.39 (s, 2J(¹H, ²⁹Si) = 6.2 Hz, 18H, (SiCH₃)₃), 2.86 (s, 12H, NMe₂), 5.99 (s, 10H, Cp), 6.05 ppm (s, 10H, Cp). **¹³C NMR** (25 °C, benzene-*d*₆, 100 MHz): δ = 193.6 (C=C=C), 111.6 (Cp), 111.3 (Cp), 85.5 (C=C=C), 51.6 (N(CH₃)₂), 3.2 ppm (SiCH₃). **²⁹Si-Inept NMR** (25 °C, benzene-*d*₆, 79.49 MHz): δ = -3.78 ppm (SiMe₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν = 3095 (w), 2815 (vw), 2766 (vw), 1760 (s, C=C=C), 1230 (m), 937 (m), 787 cm⁻¹ (s). **Raman** (633 nm, 10 s, 10 scans): ν = 3116 (vw), 3048 (vw), 2954 (vw), 2899 (vw), 2821 (vw), 2771 (vw), 2158 (vw), 1768 (vw), 1443 (vw), 1367 (vw), 1229 (w), 1130 (s), 1069 (w), 943 (m), 845 (vw), 802 (vw), 674 (vw), 625 (vw), 544 (vw), 534 (vw), 352 (vw), 292 (w), 264 (w) cm⁻¹. **MS-Cl⁺ (isobutene)**: *m/z* (%): 640 (80) [(Cp₂Zr)₂(Me₃-SiC₃SiMe₃NMe₂)⁺], 403 (7) [Cp₂Zr(Me₃SiC₃SiMe₃)⁺], 263 (15) [Cp₂ZrNMe₂]⁺, 185 (44) [Me₃SiC₃SiMe₃]⁺, 109 (100) [C₃SiMe₃]⁺, 73 (15) [Si(CH₃)₃]⁺. **Mp**: 159 °C (decomp.). **CHN analysis**: calc (%) for C₃₃H₅₀N₂Si₂Zr₂: C, 55.5; H, 7.1; N, 3.9. Found: C, 48.9; H, 6.4; N, 2.6 (best value of four measurements).

Synthesis of complex 5. Compound **1** (200 mg, 0.26 mmol) and NaBH₄ (20 mg, 0.53 mmol) were dissolved in 15 mL of Et₂O and the mixture was stirred for one week at 40 °C. The orange solution was cannula-filtered, and all volatiles were removed from the filtrate *in vacuo*. The orange foam was dissolved in benzene and was placed in a warm water bath. After slow cooling to room temperature overnight orange crystals of **5** were obtained (152 mg, 76%). It should be noted that complex **5** could not be synthesised in high purity for melting point and CHN analysis. ¹H NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 300 MHz): δ = 0.36 (s, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.4 Hz, 18H, (SiCH₃)₃), 0.69 (br, 8H, BH₄), 5.93 (s, 10H, Cp), 5.96 ppm (s, 10H, Cp). ¹³C NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 100 MHz): δ = 186.5 (C=C=C), 111.5 (Cp), 111.3 (Cp), 86.2 (C=C=C), 51.6, 3.7 (SiCH₃). ²⁹Si-Inept NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 79.49 MHz): δ = -5.39 ppm (SiMe₃). ¹¹B NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 96.32 MHz): δ = -2.57 (br, BH₄). ¹H{¹¹B} NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 300 MHz): δ = 0.69 (br, 8H, BH₄). IR (ATR, cm⁻¹): ν = 3108 (vs), 2951 (s), 2893 (s), 2438 (s), 2390 (s), 2116 (s), 2050 (vs), 1776 (m), 1438 (s), 1319 (s), 1240 (m), 1125 (m), 1065 (s), 968 (s), 828 (m), 729 (w), 674 (m), 620 (m), 515 cm⁻¹ (s). Raman (633 nm, 4 s, 20 scans): ν = 3127 (vw), 3113 (w), 3101 (vw), 2951 (vw), 2899 (w), 2437 (vw), 2388 (vw), 2196 (vw), 2117 (vw), 1793 (vw), 1437 (vw), 1403 (vw), 1362 (w), 1317 (vw), 1254 (vw), 1231 (vw), 1203 (vw), 1124 (vs), 1067 (vw), 1020 (vw), 1024 (vw), 914 (vw), 907 (vw), 895 (vw), 853 (vw), 843 (vw), 824 (vw), 813 (vw), 805 (vw), 797 (vw), 775 (vw), 676 (vw), 622 (w), 523 (vw), 516 cm⁻¹ (vw). MS-Cl⁺ (*isobutene*): *m/z* (%): 655 (2) [M]⁺, 624 (11) [(Cp₂Zr)₂(Me₃SiC₃SiMe₃)₂]⁺, 415 (45) [Cp₂Zr(Me₃SiC₃SiMe₃)BH₄]⁺, 404 (21) [Cp₂Zr(Me₃SiC₃SiMe₃)⁺, 235 (100) [Cp₂ZrBH₄]⁺, 220 (17) [Cp₂Zr]⁺, 185 (2) [Me₃SiC₃SiMe₃]⁺, 73 (28) [Si(CH₃)₃]⁺.

Synthesis of complex 6. Compound **1** (300 mg, 0.43 mmol) was dissolved in benzene (7 mL), MeLi (0.27 μL, 0.43 mmol, 1.6 M in Et₂O) was added slowly and the mixture was stirred overnight at 40 °C. The colour of the reaction mixture changed from red to orange and the solution was filtered off. Benzene was removed *in vacuo*. The orange solid was dissolved in Et₂O and concentrated to obtain **6** as orange crystals (122 mg, 40%). Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained as mixed crystals of **6** and **2** from an Et₂O solution. ¹H NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 300 MHz): δ = 0.35 (s, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.4 Hz, 18H, (SiCH₃)₃), 0.37 (s, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.2 Hz, 18H, (SiCH₃)₃), 0.42 (s, 6H, -CH₃), 5.95 (s, 5H, CpZrMe), 6.00 (s, 5H, CpZrMe), 6.05 (d, 5H, CpZrCl), 6.05 ppm (d, 5H, CpZrCl). ¹³C NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 100 MHz): δ = 175.3 (C=C=C), 113.4 (CpZrCl), 113.2 (CpZrCl), 111.4 (CpZrMe), 110.9 (CpZrMe), 105.7 (C=C=CZrCl), 105.1 (C=C=CZrMe), 36.6 (CH₃), 3.3 (SiCH₃), 3.2 ppm (SiCH₃). ²⁹Si-Inept NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 79.49 MHz): δ = -6.42; (SiMe₃), -7.72; (SiMe₃).

Synthesis of complex 7

Method A. Compound **1** (300 mg, 0.43 mmol) was dissolved in 20 mL of toluene and the solution was cooled to -78 °C. To the resulting orange solution NaBET₃H (1.08 mL, 1.08 mmol, 1 M in toluene) was added dropwise over 10 minutes. After stirring overnight, the resulting dark green solution was cannula-filtered and concentrated until

precipitation occurred. The green solution was filtered off to obtain red crystals of the product complex. After washing with pentane (3 × 2 mL) complex **7** was received as a dark red solid (78 mg, 26%). ¹H NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 400.13 MHz): δ = -5.09 (s, 2H, CH₂), 0.33 (s, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.3 Hz, 9H, (SiCH₃)₃), 0.37 (s, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.5 Hz, 9H, (SiCH₃)₃), 5.25 (s, 10H, Cp), 5.27 ppm (s, 10H, Cp). ¹³C NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 100.63 MHz): δ = 256.1 (Zr-C≡C), 179.5 [C≡C-(SiCH₃)₃], 104.4 (Cp), 102.4 (Cp), 4.9 (SiCH₃), 3.2 (CH₂), 1.6 ppm (SiCH₃). ²⁹Si-Inept NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 79.49 MHz): δ = 14.04, (CH₂-SiMe₃), -9.68 ppm (C≡C-SiMe₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν = 2947 (s), 2887 (vs), 1677 (s), 1436 (s), 1364 (s), 1310 (m), 1234 (m), 1060 (s), 1009 (s), 902 (m), 833 (m), 806 (m), 779 (s), 733 (s), 674 (w), 614 (s), 529 (s), 474 (m), 459 cm⁻¹ (m). Raman (784 nm, 10 s, 10 scans): ν = 2030 (vw), 1678 (vw), 1438 (vw), 1362 (vw), 1127 (s), 1071 (vw), 844 (vw), 808 (w), 753 (vw), 648 (vw), 594 (vw), 558 (vw) cm⁻¹. MS-Cl⁺ (*isobutene*): *m/z* (%): 626 (100) [M]⁺, 537 (15) [(Cp₂Zr)₂C≡CSiMe₃]⁺, 307 (19) [Cp₂ZrCH₂SiMe₃]⁺, 73 (42) [Si(CH₃)₃]⁺. **mp**: 185 °C (decomp.). **CHN analysis**: calc C₂₉H₄₀Si₂Zr₂: C, 55.5; H, 6.4. Found: C, 55.8; H, 6.2.

Method B. White solid of complex **8** (16 mg, 0.04 mmol) was mixed with Cp₂Zr(η²-butadiene) (10.8 mg, 0.04 mmol) in a Schlenk flask and dissolved in benzene (0.6 mL). The red solution was stirred at 75 °C for three days. Benzene was removed *in vacuo* and the red solid was dried for 2 h to obtain **7** (12 mg, 75%).

Synthesis of complex 8. Note: all synthesis steps were performed under exclusion of light. The white solids of Cp₂Zr(Cl)C≡CSiMe₃ (64 mg, 0.18 mmol) and LiCH₂SiMe₃ (19 mg, 0.18 mmol) were placed in a Schlenk flask and dissolved in 10 mL of Et₂O at -78 °C. The colourless solution was stirred at this temperature overnight. The Et₂O was removed *in vacuo* and the white solid was washed with pentane (3 × 0.5 mL) at -78 °C and filtered off. Colourless crystals of **8** could be obtained by storing at -78 °C (53 mg, 83%). ¹H NMR (25 °C, toluene-*d*₈, 300.2 Hz): δ = 5.91 (s, 10H, Cp), 0.64 (s, 2H, CH₂), 0.24 ppm (s, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.9 Hz, Si(CH₃)₃), 0.10 ppm (s, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.3 Hz, Si(CH₃)₃). ¹³C NMR (25 °C, toluene-*d*₈, 100.6 MHz): δ = 160.2 (Zr-C≡C), 129.2 (C≡C-SiMe₃), 110.7 (Cp), 56.6 (ZrCH₂), 3.5 (SiMe₃), 0.7 ppm (SiMe₃). ²⁹Si NMR (25 °C, toluene-*d*₈, 79.49 MHz): δ = -1.61 (SiMe₃), -24.4 ppm (SiMe₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν = 3082 (vw), 2948 (w), 2893 (vw), 2026 (w), 1439 (w), 1404 (w), 1329 (w), 1243 (s), 1125 (s), 1015 (m), 834 (m), 799 (s), 715 (m), 678 (m), 601 (w), 413 (w) cm⁻¹. Raman (633 nm, 15 s, 10 scans): ν = 3118 (vw), 3085 (vw), 2955 (vw), 2895 (vw), 2839 (vw), 2026 (s), 1440 (vw), 1366 (vw), 1255 (vw), 1125 (s), 1067 (w), 883 (vw), 835 (vw), 812 (vw), 801 (vw), 719 (vw), 698 (vw), 681 (vw), 610 (w), 415 cm⁻¹ (w). **MS**: (ESI): *m/z* (%): 405 (25) [M]⁺, 338 (16) [CpZrC≡CSiMe₃CH₂SiMe₃]⁺, 307 (46) [M-CH₂SiMe₃]⁺, 257 (100) [CpZrC≡CSiMe₃]⁺, 229 (96) [CpZrSiMe₃]⁺. **mp**: 131 °C. **CHN analysis**: calc for C₁₉H₃₀Si₂Zr: C, 56.23; H, 7.45. Found: C, 47.58; H, 2.78 (best value of four measurements).

Synthesis of complex 9

Method A. In a Young NMR tube, complex **7** (25 mg, 0.83 mmol) and H₃B-NMe₂H (45 mg, 0.75 mmol) were dissolved

in 0.6 mL of benzene-*d*₆ to furnish a dark red solution. The tube was closed immediately. After one day the colour of the solution had changed from red to blue, indicating the presence of complex **9**, which was confirmed by NMR.

Method B. Complex **10** (133 mg, 0.24 mmol) and H₃B-NMe₂H (600 mg, 10.18 mmol) were placed in a Schlenk flask and dissolved in 15 mL of benzene. The mixture was stirred overnight to result in a colour change from red to dark green. All volatiles were removed, and the residue was dried in a warm water bath *in vacuo*. After washing with pentane (4 × 3 mL) the product was obtained as a blue-green solid (97 mg, 72%). Complex **9** must be kept cold to avoid decomposition (decomposition starts immediately when trying to dry or when storing at room temperature). Spectroscopic data are in agreement with previously published data:³⁷ ¹H NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 400.13 MHz): δ = 5.77 (s, 10H, Cp), 5.76 (s, 10H, Cp), 0.10 (s, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.5 Hz, 9H, Si(CH₃)₃), -7.22 ppm (s, 1H, H). ¹³C NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 100.6 MHz): δ = 283.3 (Zr-C≡C), 197.2 (C≡C-SiMe₃), 105.2 (Cp), 104.3 (Cp), 1.3 ppm (SiMe₃). ²⁹Si-Inept NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 79.49 MHz): δ = -13.24 ppm (SiMe₃).

Synthesis of complex 10. Complex **11** (0.24 g, 0.74 mmol) and Cp₂Zr(py)(Me₃SiC₂SiMe₃) (0.35 g, 0.74 mmol) were placed in a Schlenk flask and dissolved in 50 mL of benzene. The solution was stirred overnight at 60 °C, followed by removal of all volatiles *in vacuo*. The obtained red solid was dissolved in 20 mL of pentane and 0.1 mL of THF. The solution was slowly cooled to -78 °C to yield a red crystalline precipitate. The orange supernatant was filtered off at -78 °C and the red residue was dried *in vacuo* (0.13 g, 33%). ¹H NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 300.2 Hz): δ = 5.19 (s, 10H, Cp); 5.17 (s, 10H, Cp); 0.39 (s, ¹J(¹H, ²⁹Si) = 118 Hz, ²J(¹H, ²⁹Si) = 6.5 Hz, 9H, Si(CH₃)₃); -2.92 ppm (s, 3H, Me). ¹³C NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 100.63 MHz): δ = 259.5 (CCSiMe₃); 180.9 (CCSiMe₃); 104.5 (Cp); 102.2 (Cp); 2.2 (ZrMe); 1.8 ppm (SiMe₃). ²⁹Si NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 79.49 MHz): δ = -8.86 ppm (²J_{Si,H} = 6.5 Hz, SiMe₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν = 445 (m), 542 (m), 612 (m), 683 (s), 744 (vs), 783 (vs), 832 (m), 1011 (m), 1064 (w), 1238 (m), 1435 (w), 1688 (m), 2033 (w), 2948 (w). Raman (784, 632, 532, 473 nm): decomposition during measurement with all four available laser sources. MS-Cl⁺ (*isobutene*): *m/z* (%): 554 (100) [Cp₂Zr(CCSi(CH₃)₃)ZrCp₂CH₃]⁺, 475 (4) [M-Cp-Me]⁺, 333 (1) [M-ZrCp₂]⁺, 239 (1) [Cp₂ZrMe]⁺, 171 (13) [CpZrMe]⁺. Mp: 149 °C. CHN analysis: calc (%) for C₂₆H₃₂SiZr₂: C, 56.26; H, 5.81. Found: C, 37.36; H, 5.44 (best value of six measurements).

Synthesis of complex 11. Note: all synthesis steps were performed under exclusion of light. Cp₂Zr(Me)Cl (2.88 g, 10.59 mmol, 1 eq) and LiC≡CSiMe₃ (1.12 g, 12.71 mmol, 1.2 eq) were weighed into a 250 mL Schlenk flask in the glove box. To this white mixture 100 mL of pre-cooled (-78 °C) toluene was added. The resulting white suspension was allowed to slowly warm to room temperature overnight. Filtering off the supernatant and removal of the solvent from the filtrate under vacuum gave a red solid. This solid was repeatedly recrystallised from saturated *n*-hexane solutions until the

filter cake was grey. Grey needles of **11** (1.08 g, 32%) were dried under vacuum. ¹H NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 300.2 Hz): δ = 5.88 (s, 10H, Cp); 0.26 (s, ²J(¹H, ²⁹Si) = 7.0 Hz, 9H, Si(CH₃)₃); 0.18 ppm (s, ³J(¹H, ²⁹Si) = 117.0 Hz, 3H, Me). ¹³C NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 100.63 MHz): δ = 160.7 (CCSiMe₃); 127.6 (CCSiMe₃); 110.9 (Cp); 37.8 (ZrMe); 0.9 ppm (SiMe₃). ²⁹Si NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 79.49 MHz): δ = -24.3 ppm (SiMe₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν = 436 (m), 489 (w), 602 (m), 675 (vs), 740 (s), 795 (vs), 836 (m), 1015 (m), 1244 (m), 1407 (vw), 2023 (vw), 2952 (vw), 3083 (vw). Raman (633 nm, 10 s, 20 scans): ν = 303 (w), 490 (vw), 602 (m), 1068 (vw), 1124 (vs), 1365 (w), 2022 (s), 2895 (w), 2960 (vw), 3085 (vw), 3116 (w). MS-Cl⁺ (*isobutene*): *m/z* (%): 414 (13) [Cp₂Zr(CCSi(CH₃)₃)₂]⁺, 373 (4) [M + iso-butene]⁺, 333 (100) [M]⁺, 317 (54) [M-CH₃]⁺, 235 (34) [M-CCSi(CH₃)₃]⁺, 220 (8) [Cp₂Zr]⁺, 73 (4) [Si(CH₃)₃]⁺. Mp: 105 °C (decomp.). CHN analysis: calc (%) for C₁₆H₂₂SiZr: C, 57.6; H 6.65. Found: C, 56.99; H 6.62.

Synthesis of Li[NMe₂BH₃]. H₃B-NMe₂H (400 mg, 6.80 mmol) was weighed into a Schlenk flask and dissolved in 15 mL of THF at -78 °C. *n*-BuLi (2.90 mL, 7.50 mmol, 2.50 M in *n*-hexane) was added dropwise and gas evolution was noticed. The reaction was warmed to room temperature and stirred overnight. All volatiles were removed *in vacuo* and the precipitate was washed with pentane (2 × 5 mL). The product was obtained as a white solid (350 mg, 87%). ¹H NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 400.13 MHz): δ = 2.48 (s, 6H, CH₃), 1.36 ppm (br, 3H, BH₃). ¹¹B NMR (25 °C, benzene-*d*₆, 96.32 MHz): δ = -14.7 ppm (q, 3H, BH₃).

Synthesis of BH₂(μ-Me₂N)(μ-H)BH₂. H₃B-NMe₂H (30 mg, 0.51 mmol) was weighed into a Young NMR tube and dissolved in 0.6 mL of benzene. H₃B-SMe₂ (48 μL, 0.51 mmol) was added to the colourless solution and the mixture was heated to 80 °C overnight. The product could be observed by NMR spectroscopy. ¹¹B NMR (25 °C, toluene-*d*₈, 96.32 MHz): δ = -19.6 ppm (m).

General procedure for dehydrocoupling experiments. H₃B-NMe₂H (78.4 mg, 1.33 mmol) and the corresponding precatalyst were weighed in the glovebox and transferred to a three-necked reaction vessel. The H₃B-NMe₂H containing reaction vessel was connected to an automatically operating gas buret^{6b} under Ar atmosphere. The gas buret was initialised and H₃B-NMe₂H and the precatalyst were dissolved in 4 mL of toluene. The MeLi solution (1.6 M in Et₂O) was transferred to the reaction vessel and data acquisition was started immediately. After the dehydrocoupling reaction, a gas sample was taken and analysed by GC-TCD. An aliquot was taken from the solution and analysed by ¹¹B NMR spectroscopy (NMR spectra were recorded from *in situ* samples as well as from vacuum-dried samples that were redissolved in NMR solvent).

Numerical rank matrix analysis and singular value decomposition of UV-vis spectra. Numerical rank analyses of absorption matrices are often used to determine the number of linearly independent chemical species. However, this problem can also be solved graphically, using *extinction diagrams*. This not only determines the number of linearly

independent partial reactions, but also provides information about the stoichiometric coefficients of the reaction.^{64–66} Apart from the first point,⁶⁷ the extinction diagram (Fig. S82†) shows straight lines, indicating a kinetically uniform reaction. Thus, it can be assumed that in case of activation of complex **1** with MeLi, the second partial reaction, the reaction of **5** to **2**, was monitored with the experiment (*vide supra*).⁶⁸ Further a singular value decomposition (SVD)⁶⁹ of the data is used to identify the number of absorbing species. The SVD of a matrix D reads $D = U\Sigma V^T$ with U and V being orthonormal matrices and S being a rectangular up diagonal matrix with the singular values on its diagonal. For a rank- s -matrix the first s singular values are positive, and the remaining ones are zero. For idealised spectroscopic data based on the Lambert–Beer-model $D = CE^T$ the number of non-zero singular values equals the number of linear independent and absorbing species. For noisy data that follow the Lambert–Beer model approximatively, the same holds for the number of singular values that are larger than a proper threshold. If the signal-to-noise-ratio is well (as for UV-vis-data), then the singular values associated with significant contributions are clearly separated from the ones corresponding to perturbations.⁷⁰

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank our technical and analytical staff, in particular PD Dr. Wolfgang Baumann and Andreas Koch, as well as Dr. Jabor Rabeah for assistance. Financial support by the DFG (project code 419924354) is gratefully acknowledged. F. R. thanks Dr. Jonas Bresien for fruitful discussions^{1c,26} about the computational results, the ITMZ at the University of Rostock for access to the Cluster Computer and especially M. Willert for technical support.

Notes and references

- (a) E. M. Leitao, T. Jurca and I. Manners, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 817–829; (b) R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 775–788; (c) T. Beweries and H. Helten, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2020, pp. 1–25, DOI: 10.1002/9781119951438.eibc2717.
- (a) H. Johnson, T. Hooper and A. Weller, in *Synthesis and Application of Organoboron Compounds*, ed. E. Fernández and A. Whiting, Springer International Publishing, 2015, vol. 49, pp. 153–220; (b) A. Rossin and M. Peruzzini, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 8848–8872; (c) S. Bhunya, T. Malakar, G. Ganguly and A. Paul, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 7907–7934; (d) D. Han, F. Anke, M. Trose and T. Beweries, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **380**, 260–286.
- A. Jacobs Elizabeth, A. Fuller, J. Coles Simon, A. Jones Garth, J. Tizzard Graham, A. Wright Joseph and J. Lancaster Simon, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 8647–8658.
- (a) T. J. Clark, C. A. Russell and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9582–9583; (b) M. E. Sloan, A. Staubitz, T. J. Clark, C. A. Russell, G. C. Lloyd-Jones and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3831–3841; (c) E. A. Jacobs, A. Fuller, S. J. Coles, G. A. Jones, G. J. Tizzard, J. A. Wright and S. J. Lancaster, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 8647–8658.
- (a) D. Pun, E. Lobkovsky and P. J. Chirik, *Chem. Commun.*, 2007, 3297–3299; (b) H. Helten, B. Dutta, J. R. Vance, M. E. Sloan, M. F. Haddow, S. Sproules, D. Collison, G. R. Whittell, G. C. Lloyd-Jones and I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 437–440; (c) E. A. LaPierre, B. O. Patrick and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 20009–20015.
- (a) T. Beweries, S. Hansen, M. Kessler, M. Klahn and U. Rosenthal, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 7689–7692; (b) T. Beweries, J. Thomas, M. Klahn, A. Schulz, D. Heller and U. Rosenthal, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1865–1868; (c) J. Thomas, M. Klahn, A. Spannenberg and T. Beweries, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 14668–14672.
- M. Klahn, D. Hollmann, A. Spannenberg, A. Brückner and T. Beweries, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 12103–12111.
- M. Trose, M. Reiß, F. Reiß, F. Anke, A. Spannenberg, S. Boye, A. Lederer, P. Arndt and T. Beweries, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 12858–12862.
- (a) H. C. Johnson and A. S. Weller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 10173–10177; (b) A. Kumar, N. A. Beattie, S. D. Pike, S. A. Macgregor and A. S. Weller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 6651–6656; (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 and A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 1481–1495.
- A. L. Colebatch and A. S. Weller, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 1379–1390.
- Details of the experimental setup were published before in ref. 6b.
- C. D. T. Nielsen and J. Burés, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 348–353.
- Gas evolution curves showed different kinetic regimes already at less than 10–15% conversion. Analysis of the initial rates of the reaction was therefore not possible.
- Selected examples: (a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9424–9434; (b) D. Pun, E. Lobkovsky and P. J. Chirik, *Chem. Commun.*, 2007, 3297–3299; (c) A. Friedrich, M. Drees and S. Schneider, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 10339–10342; (d) E. M. Titova, E. S. Osipova, A. A. Pavlov, O. A. Filippov, S. V. Safronov, E. S. Shubina and N. V. Belkova, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 2325–2333.
- A. P. M. Robertson, E. M. Leitao, T. Jurca, M. F. Haddow, H. Helten, G. C. Lloyd-Jones and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 12670–12683.
- Details of the computational studies are found in the Experimental section and in the ESI†.
- (a) P. Hasche, J. Haak, F. Anke, C. Kubis, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Jiao and T. Beweries, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, DOI: 10.1039/D1CY00124H; (b) D. E. Ryan, K. A. Andrea, J. J. Race, T. M. Boyd, G. C. Lloyd-Jones and A. S. Weller, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 7443–7448; (c) T. M. Boyd, K. A. Andrea, K. Baston, A. Johnson, D. E. Ryan and A. S. Weller,

- Chem. Commun.*, 2020, **56**, 482–485; (d) G. M. Adams, D. E. Ryan, N. A. Beattie, A. I. McKay, G. C. Lloyd-Jones and A. S. Weller, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 3657–3666; (e) F. Anke, S. Boye, A. Spannenberg, A. Lederer, D. Heller and T. Beweries, *Chem. – Eur. J.*, 2020, **26**, 7889–7899; (f) A. Glüer, M. Förster, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, M. C. Holthausen and S. Schneider, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 7214–7217.
- 18 E. Hey-Hawkins, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1661–1717.
- 19 Equivalents of formed H₂ are referred to n0(H₃B·NMe₂H).
- 20 Details on the characterisation of this complex, as well as its molecular structure, are depicted in the ESI†.
- 21 Details on the characterisation of this complex are depicted in the ESI†.
- 22 In related Zr–BH₄ complexes the BH₄ resonance was either absent or very broad at room temperature. Examples: (a) F. Schaper and H.-H. Brintzinger, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2000, **56**, e78; (b) S. C. P. Joseph, F. G. N. Cloke, C. J. Cardin and P. B. Hitchcock, *Organometallics*, 1995, **14**, 3566–3569; (c) J. E. Gozum and G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3829–3837.
- 23 D. Selent and D. Heller, *Catalysis From Principle to Application*, ed. M. Beller, A. Renken and R. van Santen, Wiley-VCH, 2012.
- 24 H. J. Reich, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 7130–7178.
- 25 A view of the disordered molecules of the asymmetric unit is shown in the ESI†.
- 26 Selected examples: (a) J. R. Nitschke and T. D. Tilley, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 3673–3676; (b) X. Yan, C. Lai and C. Xi, *Chem. Commun.*, 2009, 6026–6028; (c) S. Yu, M. Xiong, X. Xie and Y. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 11596–11599.
- 27 H. Nöth, S. Thomas and M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 1996, **129**, 451–458.
- 28 T. D. Forster, H. M. Tuononen, M. Parvez and R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6689–6691.
- 29 J. Schottek, G. Erker and R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 551–558.
- 30 Details of the synthesis of complex 9x as well as its molecular structure are given in the ESI†.
- 31 U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov and V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, **621**, 77–83.
- 32 J. H. Kiefer, P. S. Mudipalli, S. S. Sidhu, R. D. Kern, B. S. Jursic, K. Xie and H. Chen, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 4057–4071.
- 33 Pyrolysis at T > 1000 K: (a) H. Hopf, H. Priebe and R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 1210–1212; (b) C. H. Wu and R. D. Kern, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 6291–6296.
- 34 Photolysis with E = 7–30 eV: K. Alnama, S. Boye-Peronne, S. Douin, F. Innocenti, J. O'Reilly, A.-L. Roche, N. Shafizadeh, L. Zuin and D. Gauyacq, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 044304.
- 35 Treatment at T = 458 K and Fe/Co catalyst: C. P. Khulbe and R. S. Mann, *Can. J. Chem.*, 1978, **56**, 2791–2796.
- 36 J. Pinkas, R. Gyepes, I. Cisarova, J. Kubista, M. Horacek and K. Mach, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 7276–7291.
- 37 L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, P. V. Petrovskii, Z. S. Klemenkova, B. V. Loshkin, V. V. Burlakov and V. B. Shur, *Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 820–823.
- 38 K. A. Erickson and J. L. Kiplinger, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 4276–4280.
- 39 P. F. Xu and X. Xu, *Organometallics*, 2019, **38**, 3212–3217.
- 40 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 and A. S. Weller, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 14724–14736.
- 41 For the mechanism described here, due to the large number of atoms (>90), the structures were optimized with the def2svp basis set and in the following single point calculations were performed with the def2tzvp basis set for the calculation of the Gibbs energies.
- 42 (a) G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor and C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 463–465; (b) G. Erker, W. Fromberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund and C. Krüger, *Organometallics*, 1989, **8**, 911–920.
- 43 N. Metzler and H. Nöth, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **454**, C5–C7.
- 44 W. E. Hunter, D. C. Hrnecir, R. V. Bynum, R. A. Penttila and J. L. Atwood, *Organometallics*, 1983, **2**, 750–755.
- 45 C. T. Aitken, J. F. Harrod and E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4059–4066.
- 46 D. Gasperini, A. K. King, N. T. Coles, M. F. Mahon and R. L. Webster, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 6102–6112.
- 47 F. Reiß, M. Reiß, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, U. Rosenthal and T. Beweries, *Chem. – Eur. J.*, 2018, **24**, 5667–5674.
- 48 G. Erker, J. Wicher, K. Engel and C. Krüger, *Chem. Ber.*, 1982, **115**, 3300–3310.
- 49 C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9424–9434.
- 50 S. L. Hart, A. McCamley, P. J. McCormack and P. C. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **553**, 507–509.
- 51 N. T. Coles, M. F. Mahon and R. L. Webster, *Organometallics*, 2017, **36**, 2262–2268.
- 52 G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw and K. I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, **29**, 2176–2179.
- 53 S. Chen, J. Wang and H. Wang, *Mater. Des.*, 2016, **90**, 84–90.
- 54 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 55 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 56 *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>.
- 57 (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100; (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822–8824.
- 58 (a) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270–283; (b) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299–310.
- 59 A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829–5835.
- 60 J. Zhu, E.-L. Zins and M. E. Alikhani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 15687–15695.

- 61 (a) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200–1211; (b) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789; (c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **157**, 200–206; (d) A. D. J. Becke, *Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 62 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 63 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.
- 64 H. Mauser, *Formale Kinetik-Experimentelle Methoden der Physik und der Chemie*, Bertelsmann Universitätsverlag, 1974.
- 65 J. Polster, Spectrophotometric analysis of simultaneous protolysis equilibria, *Talanta*, 1984, **31**, 113–116.
- 66 B. Ursin and H. Kleindienst, *Z. Naturforsch., A: Phys., Phys. Chem., Kosmophys.*, 1986, **41**, 989–997.
- 67 The deviation of the first point can be explained by the fact that it is part of the first partial reaction.
- 68 This is in direct analogy to the reaction of $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Cl})]_2$ with diphosphine ligands, forming a precatalyst of the type $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{diphosphine})]_2$. In this case, a stepwise exchange was demonstrated in which the exchange of the first diolefin is considerably faster than that of the second: A. Meißner, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, A. König and D. Heller, *ChemPlusChem*, 2015, **80**, 169–180.
- 69 G. H. Golub and C. F. Van Loan, *Matrix computations*, Johns Hopkins University Press, Baltimore, 2012.
- 70 More details on the reconstruction of the profiles using an SVD can be found in: (a) M. Maeder and Y. M. Neuhold, *Practical data analysis in chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2007; (b) M. Sawall, H. Schröder, D. Meinhardt and K. Neymeyr, On the ambiguity underlying multivariate curve resolution methods, in *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis*, Elsevier, 2020, pp. 199–231.

Synthesis and Characterization of Dinuclear Allenediide Bridged Hafnocene(IV) Complexes

Kevin Lindenau, Edgar Zander, Claas Schünemann, Anke Spannenberg, Maxim V. Andreev, Vladimir V. Burlakov, Fabian Reiß,* and Torsten Beweries*

Cite This: *Organometallics* 2021, 40, 3177–3184

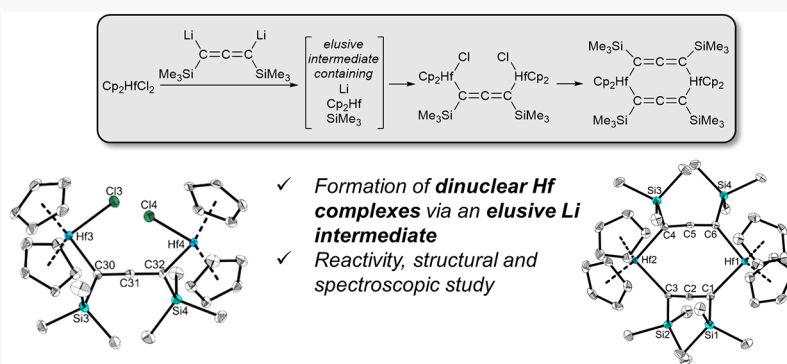
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



ABSTRACT: We describe reactions of the dilithioallene precursor $\text{Li}_2(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)$ (**1**) with Cp_2HfCl_2 , which depending on the stoichiometric ratio furnishes either a highly sensitive dinuclear allenediide bridged hafnocene dichloride complex (**2-Hf**) or a chemically robust dihafnacyclooctatetraene (**3-Hf**). Both complexes were fully characterized, and their formation was analyzed by *in situ* NMR spectroscopy. Other than that described before for the Zr analogues, the generation of both isolated complexes occurs via a Li containing, yet structurally elusive, metallocene intermediate.

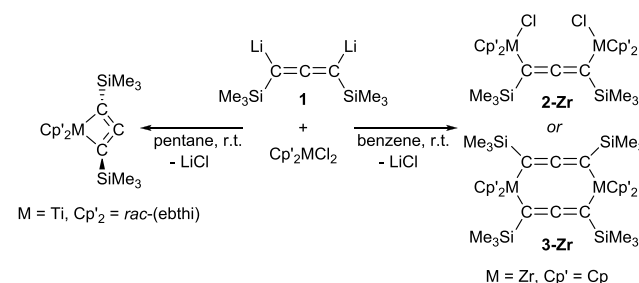
INTRODUCTION

The study of the structures and reactivity of structurally related complexes within a transition metal group is an ever-interesting question for organometallic chemists. For group 4, the chemistry of hafnocene complexes is underrepresented compared to that of the corresponding titanocene and zirconocene complexes. However, a number of interesting studies show the great potential of Hf compounds for stoichiometric and catalytic bond activation reactions as well as for the stabilization of unusual coordination geometries.^{1–10} The synthesis and reactivity of metallacycles, in particular of metallacyclocumulenes of group 4 metals, is a well-studied area in organometallic chemistry.^{11–14} The synthesis and characterization of small unsaturated hafnacycles such as hafnacycloprenes, $\text{Cp}'_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{R})$ (Cp' = substituted or unsubstituted η^5 -cyclopentadienyl; R = Ph, SiMe_3), was reported.^{3,15,16} Hafnacyclocumulenes were obtained by simple reaction of $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$ with diynes.^{17,18} Further, it was found that during the formation of $\text{Cp}^*\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ and its derivatives, C–H and Si–C bond activations occur that were unprecedented for the Ti and Zr analogues.¹⁹

Recently, our group has synthesized a 1-titanacyclobuta-2,3-diene complex, the first four-membered group 4 metallacycloallene, by salt metathesis of *rac*-(ebthi) TiCl_2 (*rac*-ebthi

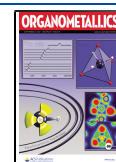
= *rac*-1,2-ethylene-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl)) with $\text{Li}_2(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)$ (**1**) (Scheme 1, left).^{20,21} This compound possesses an unusual electronic structure with partial biradical character that results in antiferromagnetic coupling of the

Scheme 1. Synthesis of Metallacyclic and Dinuclear Metallocene Compounds Using **1**^{20,22,24}



Received: June 25, 2021

Published: September 3, 2021

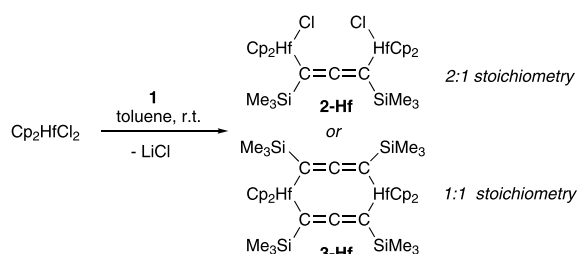


Ti(III) center with the C_3 ligand. In reactions with Cp_2ZrCl_2 , use of the same organolithium synthon furnished dinuclear allenediide bridged zirconocene complexes (Scheme 1, right).²² The dinuclear zirconocene chloride complex **2-Zr** was obtained by reaction of **1** with 2 equiv of Cp_2ZrCl_2 . **2-Zr** is characterized by an intense red color and can be stored at ambient temperature under Ar atmosphere. Complex **2-Zr** shows high activity in the dehydrocoupling of amine boranes and can serve as a precursor for the synthesis of further dinuclear zirconocene complexes.^{23,24} The unusual dizirconacyclooctatetraene **3-Zr** was synthesized by applying 1:1 stoichiometry of the reactants and shows a very high stability. We are now interested to extend this chemistry to hafnocenes and attempted to synthesize and characterize structurally related metallacyclic or dinuclear hafnocene complexes.

RESULTS AND DISCUSSION

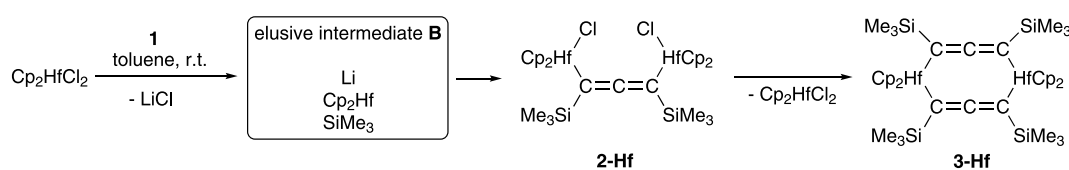
Reaction of 1 with Cp_2HfCl_2 . Having the optimized reaction conditions for the preparation of **2-Zr** in hand, we first evaluated the reaction of 2 equiv of Cp_2HfCl_2 with 1 equiv of **1** in benzene at room temperature (Scheme 2). A color change

Scheme 2. Synthesis of Dinuclear Hafnocene Complexes 2-Hf and 3-Hf



to red and finally to yellow was observed. In benzene, we found the formation of byproducts, but good conversion into a main component which shows three resonances in the 1H NMR spectrum in 10:10:18 ratio at δ 6.09, 6.03, and 0.40 ppm (Figure S44), likely the hafnocene allenediide chloride complex $(Cp_2HfCl)_2(C_3(SiMe_3)_2)$, **2-Hf**. Subsequent slow transformation of this species yielded a new compound (δ 6.00 and 0.41 ppm) and the starting material Cp_2HfCl_2 (Scheme 3, Figure S44). To optimize the synthesis conditions of **2-Hf** and to avoid the formation of secondary products, we next investigated the influence of different solvents. In aprotic coordinating solvents, reactions were rather unselective: Reactions in Et_2O only yielded a complex reaction mixture (Figure S16). During the reaction in THF, formation of three different species was observed and the solution was analyzed by 2D NMR spectroscopy (vide infra) (Figures S11–S13). Further reactions using noncoordinating solvents pentane and cyclohexane did not result in the formation of defined products (Figure S16).

Scheme 3. Synthesis of 2-Hf via an Elusive Intermediate B and Subsequent Reaction to 3-Hf



Finally, we performed the reaction of **1** with Cp_2HfCl_2 in 1:2 stoichiometry in toluene at -78 °C. In this case, the selective formation of **2-Hf** took place without decomposition (Figure S16) and the compound was stable in solution at 100 °C for 2 weeks (Figure S35). ^{13}C NMR analysis shows the central allene carbon atom at 182.8 ppm, which is in the same range as the value found for the zirconocene analogue **2-Zr** (cf. δ 174.7 ppm).²² In addition we determined the antisymmetric vibration of the $C=C=C$ unit at $\tilde{\nu} = 1844$ cm^{-1} in the IR spectrum (cf. $\tilde{\nu} = 1776$ cm^{-1} for **2-Zr**)²² (Figure S53). Taken together, the shifted signals to lower field in NMR and higher wavenumbers in IR analysis of **2-Hf** compared to **2-Zr** point to a stronger $M-C$ bond in the Hf complex. Single crystals of the highly air and moisture sensitive compound **2-Hf** were obtained from a toluene solution at -78 °C (Figure 1). Two

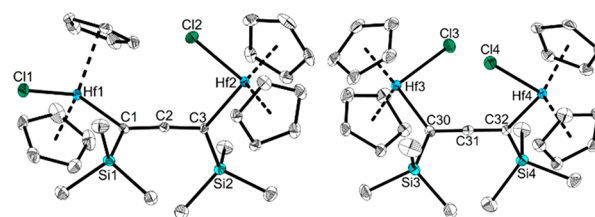


Figure 1. Molecular structure of both isomers of 2-Hf present in the asymmetric unit. Left: 2-Hf_{out-in} isomer. Right: 2-Hf_{in-in} isomer. Thermal ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms and the second position of disordered Cp ligands were omitted for clarity.

isomers are present in the solid state that differ in the orientation of the chloride ligand at the Hf center with respect to the allenediide unit (i.e., **2-Hf_{in-in}** and **2-Hf_{out-in}** isomer). This is well in line with quantum chemical calculations showing the $Cl_{in}-Cl_{in}$ isomer to be thermodynamically preferred, but almost thermoneutral, and the $Cl_{out}-Cl_{in}$ isomer to be slightly higher in energy ($\Delta_R G^\theta = +8$ (**2-Hf_{out-in}**); $+17$ $kJ \cdot mol^{-1}$ (**2-Hf_{out-out}**); (level of theory B3LYP^{25–31}/GD3BJ^{32,33}/def2tzvp³⁴). Moreover, the same isomers were found in the SC-XRD analysis of **2-Zr** (for further discussions, see below).²²

We next varied the stoichiometry and investigated the reaction of Cp_2HfCl_2 with **1** in 1:1 ratio in toluene at -78 °C followed by warming to room temperature overnight. This resulted in the formation of only one major component. After separation from LiCl, 1H NMR spectroscopic analysis shows two signals in 20:36 ratio (δ 6.00 and 0.41 ppm), suggesting the presence of symmetric Cp and SiMe₃ groups (Figure S4). These values are identical to those identified as secondary or follow-up products during formation of **2-Hf** (vide supra). A ^{13}C resonance is found at δ 177.8 ppm (δ 171.4 ppm for **3-Zr**)²², characteristic for the central allene carbon atom (Figure S5). The presence of an antisymmetric $C=C=C$ vibration is illustrated by intense bands in the IR spectrum at $\tilde{\nu}$ 1793 and 1775 cm^{-1} and weak band at 1774 and 1756 cm^{-1} in the

Raman spectrum (Figures S55 and S56). Due to the presence of two allene units we assign the in-phase vibration to values at higher wavenumbers and the out of phase vibration to the band at slightly lower energy. These results are well in line with those for the Zr analogues (IR: $\tilde{\nu}$ 1784 and 1772 cm^{-1} , Raman: 1787 cm^{-1}).²² Single crystals of **3-Hf** suitable for an X-ray analysis (Figure 2) were isolated from a toluene solution at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

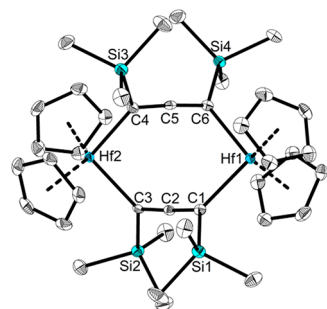


Figure 2. Molecular structure of **3-Hf**. Thermal ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

For **2-Hf** and **3-Hf**, all C=C distances in the allenediide units in the complexes are similar (1.298(9), 1.317(9) Å for **2-Hf_{in-in}** and 1.307(7), 1.330(7), 1.306(7), and 1.312(7) Å for **3-Hf**) and are best described as slightly shortened C=C bonds ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{C}=\text{C})$ 1.34 Å).³⁵ Hf–C distances are in the range of slightly shortened single bonds (**2-Hf_{in-in}**: 2.252(7), 2.239(6) Å; **3-Hf** 2.248(5), 2.269(5), 2.259(5), and 2.258(5) Å; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Hf}-\text{C})$ 2.27 Å). Compared to the Zr analogues, the M–Cl and M–C bond length in the Hf complexes are slightly shorter (Table S2).^{36,37} Because of the 4f lanthanide contraction of Hf, zirconocenes and hafnocenes exhibit very similar atomic radii.³⁶ As a consequence, the hafnocene complexes possess shorter M–C and M–Cl bonds compared to the zirconocene complexes.^{36,38–40}

Stability Tests and Reactivity. In contrast to **2-Zr**, the hafnocene complex **2-Hf** could not be obtained in purity greater than approximately 90% based on ¹H NMR integration. The yellow crystals of **2-Hf** must thus be separated morphologically from colorless crystals of Cp₂HfCl₂ in the glovebox. Compound **2-Hf** decolorizes within a few minutes in air and decomposes in aprotic coordinating solvents within days (Figures S16 and S45). The products of rearrangement of **2-Hf** in THF are Cp₂HfCl₂, **3-Hf**, and a third, yet structurally unknown species **A**. This compound **A** was formed during the synthesis of **2-Hf** in THF or by dissolving **2-Hf** in THF (Figure S11, S45). ¹H NMR spectroscopy shows two signals (δ 6.28 and 6.26 ppm) for possible Cp ligands and two peaks at δ 0.12 ppm for SiMe₃ groups in a 5:5:9:9 ratio (Figure S11). In addition, a new signal was detected at δ 3.07 ppm, corresponding to one proton. Using ¹H–¹H NOESY NMR spectroscopy, correlations between these signals were detected. Furthermore, the ¹H resonance at 3.07 ppm shows a direct ¹J coupling to a carbon atom at 52.6 ppm and a further correlation to a signal at 193.9 ppm in the 2D HMBC spectrum, indicating the presence of a C₃ unit (Figure S13). ¹³C DEPT NMR spectroscopy confirmed this ¹H resonance to be a CH unit (52.6 ppm, Figure S14, bottom). Even if the source of the proton of this CH group is not clear, we can exclude the solvent, since we observed the same signals after

reactions in THF-*d*₈. It should be noted that we observed the same instability in aprotic coordinating solvents for the previously reported complex **2-Zr**, which also rearranged into **3-Zr** and Cp₂ZrCl₂ (Figure S47). To support the solvent dependence of this rearrangement, we calculated the Gibbs free reaction enthalpies and entropies of this reaction. Without consideration of the solvent, in both cases, the formation of **3-M** from **2-M** is slightly endergonic ($\Delta_{\text{R}}G^{\theta} = +17.8$ (**3-Zr**) + 11.5 (**3-Hf**) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Using the *smd*⁴¹ approach for solvent correction, we found exergonic reaction enthalpies ($\Delta_{\text{R}}G^{\theta} = -44.3$ (**3-Zr**, benzene), -36.5 (**3-Zr**, THF), -27.3 (**3-Hf**, benzene), -45.9 (**3-Hf**, THF), $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) in both cases for reactions in benzene and THF, which is in agreement with the observed reactivity. Furthermore, we found the rearrangement to be endothermic with slightly larger $\Delta_{\text{R}}H^{\theta}$ values in the case of benzene as the solvent, underpinning the slower rearrangement in noncoordinating solvents ($\Delta_{\text{R}}H^{\theta} = +61.4$ (**3-Zr**, benzene), $+45.8$ (**3-Zr**, THF), $+63.7$ (**3-Hf**, benzene), $+42.4$ (**3-Hf**, THF), $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Figure S44–S47).

The reactivity of **2-Hf** was further evaluated in the presence of different substrates. In the reaction of **2-Hf** with Ph₂PCl in benzene at room temperature the formation of Cp₂HfCl₂ and an allenediide diphosphine **4-P** was observed (Scheme 4,

Scheme 4. Products of Derivatization Experiments

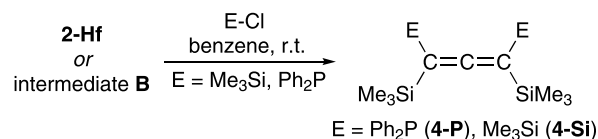


Figure S36). Similarly, the reaction with Me₃SiCl also resulted in the formation of Cp₂HfCl₂ and tetrakis(trimethylsilyl)allene, (Me₃Si)₂C=C=C(SiMe₃)₂ (Scheme 4, **4-Si**). Reactions with Me₃SiI resulted in the formation of Cp₂HfI₂⁴² and Cp₂HfCl, which indicates the typical ligand exchange reactions, known in metallocene chemistry (Figure S36).^{43,44} Reactions of **2-Hf** with carbonyl compounds that were found to show insertion and coupling reactivity for the related 1-titanacyclobuta-2,3-diene complex (Scheme 1, left) gave mixtures of products that contain the free C₃ ligand Me₃SiCH₂C₂SiMe₃ and Cp₂HfCl₂ (Figures S37–S39).

We then analyzed the reactivity/stability of complex **3-Hf** and noted remarkable stability to air and moisture. Further, addition of **3-Hf** to an excess of acetone, water, dichloromethane, Me₃SiCl, or carbonyl compounds showed its complete inertness according to ¹H NMR spectroscopy (Figures S40–S43). Although this behavior is unusual for metallocycles of early transition metals, which should readily form oxido- or chlorido complexes,^{45,46} similar observations were made for the zirconocene analogues.²² We recognize that the highly nonpolar structure and inactivity of **3-Hf** could be explained by the Cp and SiMe₃ units that perfectly shield the metal centers (Figure S50).

Reaction Monitoring. In the reaction of Cp₂HfCl₂ with **1**, regardless of the stoichiometry, a stepwise color change to red and finally to yellow was observed (vide supra). We have thus investigated the system using time-resolved NMR spectroscopy to shed light on the reaction mechanism and attempted to characterize intermediates. In ¹H NMR experiments in 1:2 stoichiometry, the formation of four new resonances in the Cp (δ 6.15, 6.05, 6.05, and 5.90 ppm) and SiMe₃ (δ 0.61, 0.52, 0.41, and 0.30 ppm) regions was observed (Figure 3, top,

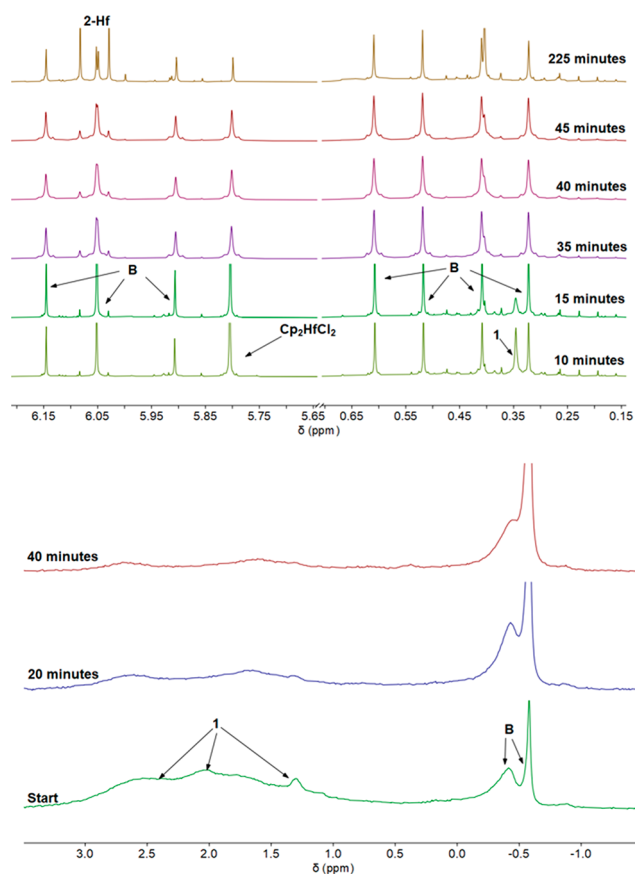


Figure 3. Top: In situ ^1H NMR spectra of synthesis of complex **2-Hf** (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 400.1 MHz). Conditions: room temperature, benzene, 0.05 mmol Cp_2HfCl_2 , 0.03 mmol **1**. Bottom: In situ ^7Li NMR spectra of the synthesis of complex **2-Hf** (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 155.5 MHz). Conditions: room temperature, benzene, 0.05 mmol Cp_2HfCl_2 , 0.03 mmol **1**.

Figure S23), which could indicate the formation of a mixed Li/hafnocene halide containing compound. 2D NOESY NMR revealed that all signals show correlation, confirming the presence of a *single* new species, referred to as **B** (Figure S26). This observation is accompanied by a color change to red and a decrease of the signals for the starting materials (δ 5.80 and 0.33 ppm). Especially the higher field resonance of **1** was already absent after 35 min. After 225 min, selective formation of the major compound **2-Hf** was detected (Figure 3, top).

The formation of the same set of four signals in the Cp and SiMe₃ regions, respectively, was also observed in the synthesis of compound **3-Hf** (Figure S20). The reaction of **1** with an excess of Cp_2HfCl_2 (up to 1:4 ratio) leads to **B** which is stable in solution for 5 h (Figure S28). In contrast, reactions with an excess of **1** (4:1 ratio) only gave complex mixtures (Figure S27). Notably, we did not observe any of such color changes or the formation of the described resonances in time-resolved ^1H NMR spectroscopy for the zirconocene analogues (Figure S22).

Although speculative, formation of **2-Hf** and **3-Hf** could proceed via a species **B** that possesses a complex organolithium aggregate. We have previously shown that the Li precursor **1** crystallizes as a tetramer, bearing eight lithium atoms and four allenediide units.²² These types of aggregates are well-known in organolithium chemistry.^{47,48} To further support that **B** is a lithiated species, ^7Li NMR spectroscopic experiments were

performed. Immediately at the onset of the reaction the formation of a new Li containing species (δ -0.42 to -0.58 ppm) was observed, which would be in line with the generation of the discussed aggregated species (Figure 3, bottom). Simultaneously, a rapid decrease of the broad resonance of **1** (δ 1.0–3.0 ppm) was detected (Figure 3, bottom).²² After 1 day, a decrease of the signal of the new lithiated species **B** was observed, in agreement with the consumption of this compound and formation of **2-Hf** and **3-Hf** (Figure S21).

Rapid evaporation of the solvent after a reaction time of 30 min allowed for the isolation of a red solid. IR spectroscopic analysis shows a spectrum distinct from that of the precursor **1** with a Cp vibration at 1014 cm^{-1} and three vibrations for C=C units at 1904, 1846, and 1758 cm^{-1} (Figure S58). Also new C–H vibrations at approximately 3100 cm^{-1} were observed. These results support the possible formation of a highly asymmetric structure with [X–Hf–C₃–Li–X] units for **B**. Simple coordination of LiCl to **2-Hf** or **3-Hf** could be excluded by addition of LiCl to isolated complexes (Figures S48–49). Taken together, the reaction of Cp_2HfCl_2 with **1** proceeds via a lithiated intermediate, most likely prior to the thermodynamically favorable formation of LiCl. This observation is rather unusual as transmetalation from organolithium compounds to highly electropositive metals is typically considered to occur fast, giving the desired transition metal alkyls.^{49,50} The example shown here again demonstrates that this simplified assumption can be preceded by the formation of complex bimetallic structures.⁵¹ Furthermore, in a recent study on the activation of **2-Zr** as the precatalyst for dehydrocoupling of amine boranes with MeLi, we showed that formation of the Zr alkyl complex can proceed relatively slowly.²⁴

To obtain further structural information on **B**, derivatization experiments were performed (Scheme 4). The addition of selected reactants or trapping reagents to a reaction mixture to obtain information about the intermediate is a well-known approach in organolithium chemistry.⁵² For the derivatization experiments, we added Me₃SiCl, Me₃SiI, and Ph₂PCL, respectively, after stirring the reaction mixture for 30 min, which proved to be optimal to enrich the intermediate **B** (Figures S18 and S19). Addition of 4 equiv of Me₃SiCl to the red reaction mixture leads to the formation of **2-Hf** and **4-Si** (Figure S34). After quenching the reaction mixture with an excess of Me₃SiCl a decomposition to Cp_2HfCl_2 was detected (Figure S34). When Me₃SiI was added to the reaction after 30 min, the formation of **2-Hf** and **3-Hf** and new resonances were found (Figures S32 and S33). Also, ligand exchange reactions to Cp_2HfI_2 , Cp_2HfICl , Cp_2HfCl_2 , and Me₃SiCl were evident.^{43,44,53} The observation of these compounds after addition of Me₃SiCl or Me₃SiI supports the suggestion of an [X–Hf–C₃–Li–X] unit in compound **B**. After addition of Ph₂PCL, formation of Cp_2HfCl_2 and conversion into the above-mentioned diphosphine **4-P** was found (Scheme 4, Figure S31). Using the crown ether 12-crown-4 (1,4,7,10-tetraoxacyclododecane), which should be ideal to coordinate to an exposed Li site, we noted almost the same product distribution as in the reactions performed in THF (*vide supra*) (Figure S30).

CONCLUSIONS

In summary, we have reported reactions of the highly reactive dilithiated allene precursor **1** with Cp_2HfCl_2 , which resulted in the formation of two dinuclear complexes that are structurally

similar to previously described Zr complexes. Subtle differences in the reactivity of Zr vs Hf became evident in the selective formation of a moderately stable Li containing intermediate that was investigated by NMR and IR spectroscopy and appears to possess elements of the metallocene and the organolithium synthon. The observation of such intermediates is rather unusual as reactions of metal halides with Li alkyls in noncoordinating solvents are typically considered to be fast due to thermodynamically preferred salt formation. We are currently systematically investigating reactions of other group 4 metallocenes with this and other dilitiated allene precursors, results will be reported in due course.

EXPERIMENTAL SECTION

All manipulations were carried out in an oxygen- and moisture-free argon atmosphere using standard Schlenk and drybox techniques. The solvents were purified with the Grubbs-type column system "Pure Solv MD-5" and dispensed into thick-walled glass Schlenk bombs equipped with Young-type Teflon valve stopcocks. Cp_2HfCl_2 was purchased from MCAT, Me_3SiCl from TCI chemicals, and Ph_2PCL from Sigma-Aldrich. Compound **1** and $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$ was prepared following literature procedures.^{17,22}

NMR spectra were recorded on Bruker AV300 and AV400 spectrometers. ^1H and ^{13}C chemical shifts were referenced to the solvent signal: benzene- d_6 ($\delta_{\text{H}} = 7.16$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 128.06$ ppm), toluene- d_8 ($\delta_{\text{H}} = 2.08$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 20.43$ ppm), and THF- d_8 ($\delta_{\text{H}} = 3.58$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 25.3$ ppm).⁵⁴

Raman spectra were recorded on a LabRAM HR 800 Raman Horiba spectrometer equipped with an Olympus BX41 microscope with variable lenses. The samples were excited by different laser sources: 633 nm (17 mW, air cooled), 784 nm Laser diode (100 mW, air-cooled) or 473 nm Ar+ Laser (20 mW, air-cooled). All measurements were carried out at ambient temperature.

IR spectra were recorded on a Bruker Alpha FT-IR, ATR spectrometer, and spectra are not corrected.

MS analysis was done using a Finnigan MAT 95-XP instrument (Thermo-Electron) in CI^+/CI^- mode (isobutene) and for the air stable compounds in EI mode.

CHN analysis was done using a Leco TruSpec elemental analyzer. At this point, it should be pointed out that in the case of the bimetallic hafnocene complexes we could not obtain satisfactory elemental analysis in most cases. Despite repeated recrystallization and repeated measurements with and without oxidizer V_2O_5 and modified furnace temperature, we observed up to 20% less carbon content than calculated/expected. This behavior might be explained by the formation of mixed metal-silicon-carbides (ceramics) in the furnace and therefore the carbon content dramatically decreases.⁵⁵

Melting points are uncorrected and they were determined in sealed capillaries under Ar atmosphere using a Mettler-Toledo MP 70.

X-ray diffraction data were collected on a Bruker Kappa APEX II Duo diffractometer. The structures were solved by direct methods (SHELXS-97)⁵⁶ and refined by full-matrix least-squares procedures on F^2 (SHELXL-2014 and SHELXL-2018, respectively).⁵⁷ Diamond⁵⁸ was used for graphical representations.

All DFT calculations were carried out with the Gaussian 16 package of molecular orbital programs.⁵⁹

Synthesis of 2-Hf. White solids of Cp_2HfCl_2 (300 mg, 0.79 mmol) and **1** (77 mg, 0.40 mmol) were placed in a Schlenk flask in the glovebox and dissolved in toluene (10 mL) at -78°C . The resulting yellow solution was stirred overnight at -78°C . A color change to red was observed immediately after addition of solvent. After filtration at -78°C , another 0.5 equiv of **1** was added to the solution at room temperature and the mixture was stirred overnight at -78°C . The yellow solution was filtered off, and the filtrate was concentrated in vacuum and stored at -78°C overnight. Yellow crystals of **2-Hf** could be obtained from toluene at -78°C , but they must be separated morphologically from colorless crystals of

Cp_2HfCl_2 in the glovebox (63 mg, 21%). ^1H NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 300.2 MHz): δ 6.08 (s, 10H, Cp), 6.03 (s, 10H, Cp), 0.40 ppm (s, $^2J_{\text{H,Si}} = 6.3$ Hz, 18H, $(\text{SiCH}_3)_3$). ^{13}C NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 100 MHz): δ 182.8 (C=C=C), 113.0 (Cp), 112.6 (Cp), 101.6 (C=C=C), 3.5 ppm (SiCH_3). ^{29}Si -inept NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 79.5 MHz): δ -4.08 ppm (SiMe_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 523$ (w), 622 (w), 799(vs), 1014 (s), 1238 (s), 1438 (m), 1733 (s), 1768 (s), 1844 (m), 2893 (w), 2949 (w), 3104 (w) cm^{-1} . RAMAN (633 nm, 10 s, 8 scans): 131 (m), 147 (s), 166 (w), 263 (s), 292 (w), 318 (vs), 612 (vw), 828 (vw), 852 (vw), 1067 (w), 1129 (ws), 1366 (w), 1441 (w), 3122 (m) cm^{-1} . MS- CI^+ (isobutene): m/z (%): 835 (25) $[(\text{Cp}_2\text{Hf})_2(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3\text{Cl})]^+$, 799 (20) $[(\text{Cp}_2\text{Hf})_2(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)]^+$, 669 (31) $[(\text{Cp}_2\text{Hf}_2\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)]^+$, 492 (100) $[\text{Cp}_2\text{HfMe}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]^+$, 185 (10) $[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]^+$, 73 (8) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$. Mp: 124°C (decomp.). CHN analysis: calc (%) for $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{Si}_2\text{Hf}_2\text{Cl}_2$: C 40.1, H 4.40; Found: C 28.3, H 3.1.

Synthesis of 3-Hf. White solids of Cp_2HfCl_2 (151 mg, 0.40 mmol) and **1** (78 mg, 0.40 mmol) were placed in a Schlenk flask in the glovebox and dissolved in toluene (10 mL) at -78°C . A color change to red was observed immediately. The red solution was stirred overnight at -78°C . After filtration the solution was concentrated and stored at -78°C overnight. Orange crystals could be obtained from toluene at -78°C (136 mg, 90%). ^1H NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 300.2 MHz): δ 6.00 (s, 20H, Cp), 0.41 ppm (s, $^2J_{\text{H,Si}} = 6.2$ Hz, 18H, $(\text{SiCH}_3)_3$). ^{13}C NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 75.5 MHz): δ 177.8 (C=C=C), 109.7 (Cp), 106.1 (C=C=C), 3.9 ppm (SiCH_3). ^{29}Si -inept NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 79.5 MHz): δ -6.70 ppm (SiMe_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 492$ (m), 619 (m), 674 (m), 742 (w), 787 (w), 821 (m), 1017 (m), 1239 (s), 1447 (w), 1775 (vs) 1793 (s), 2897 (w), 2948 (w) cm^{-1} . Raman (633 nm, 20 s, 15 scans): $\tilde{\nu} = 297$ (w), 315 (w), 370 (m), 513 (vw), 622 (vw), 783 (vw), 795 (vw), 1074 (vw), 1132 (s), 1367 (w), 1439 (w), 1779 (w), 1797 (w), 2894 (m), 2953 (vw), 3111 (w), 3142 (vw) cm^{-1} . MS- CI^+ (isobutene): m/z (%): 982 (100) $[(\text{Cp}_2\text{Hf})_2(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)_2]^+$, 917 (23) $[(\text{Cp}_2\text{Hf})(\text{CpHf})(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)_2]^+$, 185 (17) $[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]^+$, 73 (29) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$. Mp: 320°C (subl.). CHN analysis: calc (%) for $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{Si}_4\text{Hf}_2$: C 46.4, H 5.75; Found: C 46.2, H 5.40.

Synthesis of Cp_2HfI_2 . The white solid of $\text{Cp}_2\text{Hf}(n\text{-Bu})_2$ (25 mg, 0.06 mmol) was placed in an NMR tube in the glovebox and dissolved in benzene- d_6 (0.6 mL) at room temperature. An excess of I_2 was added to the reaction mixture, and the sample was analyzed by NMR spectroscopy. Colorless crystals could be obtained from benzene at room temperature after storing overnight. ^1H NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 400.1 MHz): δ 5.86 ppm (s, 10H, Cp).⁶⁰

Synthesis of 4-P. The white solid of **1** (250 mg, 1.27 mmol) was placed in a Schlenk flask in the glovebox and dissolved in benzene at 10°C . Neat Ph_2PCL (0.5 mL, 2.73 mmol) was slowly added via a syringe at 10°C , and the mixture was stirred overnight. The colorless solution was filtered and concentrated slowly in a flow of argon. The obtained colorless solid was washed with pentane. Colorless crystals of **4-P** could be obtained from hexane at -78°C . (233 mg, 77%). The Raman spectrum could not be measured because the sample heats up due to the irradiation and thus no meaningful spectra can be recorded. ^1H NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 400.1 MHz): δ 7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.26 (m, 4H, Ar-H), 7.10 (m, 12H, p, Ar-H), 0.13 ppm (s, $^2J_{\text{H,Si}} = 6.6$ Hz, 18H, $(\text{SiCH}_3)_3$). ^{13}C NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 100.6 MHz): δ 203.6 (C=C=C), 138.0 (Ar-C), 137.0 (Ar-C), 135.1 (Ar-C), 134.7 (Ar-C), 129.1 (C=C=C), 128.9 (C=C=C), 128.4 (Ar-C), 80.2 (Ar-C), 79.7 (Ar-C), 0.4 ppm (SiCH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 121.5 MHz): δ -10.9 ppm. ^{29}Si -inept NMR (25 $^\circ\text{C}$, benzene- d_6 , 79.49 MHz): δ -0.55 (SiMe_3), -0.92 ppm (SiMe_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 694$ (s), 739 (s), 853 (m) 1244 (m), 1432 (m), 1877 (vs), 2893 (vw), 2955 (w), 3046 (vw), 3069 (vw) cm^{-1} . MS- CI^+ (isobutene): m/z (%): 553 (100) $[(\text{Ph}_2\text{P})_2[\text{C}_3(\text{SiMe}_3)_2]]^+$. Mp: 108°C (decomp.). CHN analysis: calc (%) for $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Si}_2$: C 71.7, H 6.93; Found: C 71.6, H 7.05.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.1c00385>.

Experimental, crystallographic, spectroscopic, and computational details (PDF)

All optimized structures (XYZ)

Accession Codes

CCDC 2092157–2092160 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, or by emailing 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 Authors

Fabian Reiß – Leibniz-Institut für Katalyse e.V., 18059 Rostock, Germany; orcid.org/0000-0002-1119-0343; Email: Fabian.Reiss@catalysis.de

Torsten Beweries – Leibniz-Institut für Katalyse e.V., 18059 Rostock, Germany; orcid.org/0000-0002-2416-8874; Email: Torsten.Beweries@catalysis.de

Authors

Kevin Lindenau – Leibniz-Institut für Katalyse e.V., 18059 Rostock, Germany

Edgar Zander – Abteilung für Anorganische Chemie, Institut für Chemie, Universität Rostock, 18059 Rostock, Germany

Claas Schünemann – Leibniz-Institut für Katalyse e.V., 18059 Rostock, Germany

Anke Spannenberg – Leibniz-Institut für Katalyse e.V., 18059 Rostock, Germany

Maxim V. Andreev – A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia; orcid.org/0000-0002-9831-1901

Vladimir V. Burlakov – A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia; orcid.org/0000-0002-4110-3618

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.1c00385>

Notes

The authors declare no competing financial interest. The crystallographic data are also provided free of charge by the Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

■ ACKNOWLEDGMENTS

F.R. thanks Prof. Uwe Rosenthal for his constant support and fruitful discussions. We thank our technical and analytical staff in particular PD Dr. Wolfgang Baumann for the Li NMR measurements. Furthermore, we thank the ITMZ at the University of Rostock for access to the Cluster Computer and especially Malte Willert for technical support. Financial support by the DFG (Project Code 452714985) is gratefully acknowledged.

■ REFERENCES

- (1) Bernskoetter, W. H.; Olmos, A. V.; Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. N–C Bond Formation Promoted by a Hafnocene Dinitrogen Complex: Comparison of Zirconium and Hafnium Congeners. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10696–10697.
- (2) Bernskoetter, W. H.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Nitrogen–Carbon Bond Formation from N₂ and CO₂ Promoted by a Hafnocene Dinitrogen Complex Yields a Substituted Hydrazine. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2858–2861.
- (3) Beweries, T.; Fischer, C.; Peitz, S.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Heller, D.; Rosenthal, U. Combination of Spectroscopic Methods: In Situ NMR and UV/Vis Measurements To Understand the Formation of Group 4 Metallocyclopentanes from the Corresponding Metallocyclopropenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4463–4469.
- (4) Knobloch, D. J.; Benito-Garagorri, D.; Bernskoetter, W. H.; Keresztes, I.; Lobkovsky, E.; Toomey, H.; Chirik, P. J. Addition of Methyl Triflate to a Hafnocene Dinitrogen Complex: Stepwise N₂ Methylation and Conversion to a Hafnocene Hydrazonato Compound. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14903–14912.
- (5) Zirngast, M.; Flock, M.; Baumgartner, J.; Marschner, C. Group 4 Metallocene Complexes of Disilenes, Digermenes, and a Silagermene. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15952–15962.
- (6) Johnson, R. P. Strained cyclic cumulenes. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.
- (7) Wang, L.; Li, D.; Ren, H.; Wang, Y.; Wu, W.; Gao, Y.; Wang, X.; Gao, H. Ioselective 4-methylpentene polymerization by pyridylamido hafnium catalysts. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 3556–3563.
- (8) Park, C. Y.; Switzer, J. M.; Speer, J.; Medvedev, G. A.; Caruthers, J. M.; Abu-Omar, M. M. Kinetics of Ethylene/1-Hexene Copolymerization over a Single-Site Hafnium Bis(phenolate) Catalyst: Insights into Insertion Complexity and Deactivation Pathways. *Macromolecules* **2021**, *54*, 4101–4111.
- (9) Arz, M. I.; Kratky, T.; Günther, S.; Rodewald, K.; Burger, T.; Heuberger, M.; Rieger, B. Sequential immobilization of ansahafnocene complexes for propene polymerization. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *909*, 121075.
- (10) Faingold, E. E.; Saratovskikh, S. L.; Panin, A. N.; Babkina, O. N.; Zharkov, I. V.; Garifullin, N. O.; Shilov, G. V.; Bravaya, N. M. Ethylene/propylene and ethylene/propylene/5-ethylidene-2-norbornene copolymerizations on metallocene/(2,6-tBu₂PhO)Al(iBu)₂ catalyst systems. *Polymer* **2021**, *220*, 123559.
- (11) Hsu, D. P.; Davis, W. M.; Buchwald, S. L. Synthesis and structure of seven-membered cyclic cumulene. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10394–10395.
- (12) Rosenthal, U.; Ohff, A.; Baumann, W.; Kempe, R.; Tillack, A.; Burlakov, V. V. Synthesis and Structure of the Smallest Cyclic Cumulene; Reaction of 1,3-Diynes with Zirconocene Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1605–1607.
- (13) Aysin, R. R.; Bukalov, S. S. Aromaticity of 5- and 7-Membered Metallocyclocumulenes of Group 4. *Organometallics* **2021**, *40*, 938–947.
- (14) Ugolotti, J.; Dierker, G.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Erker, G. Five-Membered Metallacyclic Allenoids: Synthesis and Structure of Remarkably Stable Strongly Distorted Cyclic Allene Derivatives. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2622–2625.
- (15) Beweries, T.; Burlakov, V. V.; Peitz, S.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. Synthesis and Reactions of Cp*₂Hf(η²-PhC₂SiMe₃) with Water and Carbon Dioxide. *Organometallics* **2008**, *27*, 3954–3959.
- (16) Beweries, T.; Burlakov, V. V.; Bach, M. A.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. Complexation of Bis(trimethylsilyl)acetylene by Decamethylhafnocene To Give the Hafnacyclopentene Cp*₂Hf(η²-Me₃SiC₂SiMe₃): An Unusually Strong Metal–Alkyne Interaction. *Organometallics* **2007**, *26*, 247–249.
- (17) Burlakov, V. V.; Beweries, T.; Bogdanov, V. S.; Arndt, P.; Baumann, W.; Petrovskii, P. V.; Spannenberg, A.; Lyssenko, K. A.; Shur, V. B.; Rosenthal, U. Synthesis and Isolation of Di-n-butylhafnocene and Its Application as a Versatile Starting Material

for the Synthesis of New Hafnacycles. *Organometallics* **2009**, *28*, 2864–2870.

(18) Burlakov, V. V.; Beweries, T.; Kaleta, K.; Bogdanov, V. S.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Shur, V. B.; Rosenthal, U. Reactions of the Five-Membered Hafnacyclocumulene $Cp_2Hf(\eta_4-t-Bu-C_4-t-Bu)$ with the Lewis Acids Tris(pentafluorophenyl)borane and Diisobutylaluminum Hydride. *Organometallics* **2010**, *29*, 2367–2371.

(19) Beweries, T.; Burlakov, V. V.; Bach, M. A.; Peitz, S.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U.; Pathak, B.; Jemmis, E. D. Tandem Si–C and C–H Activation for Decamethylhafnocene and Bis(trimethylsilyl)acetylene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6907–6910.

(20) Reiß, F.; Reiß, M.; Bresien, J.; Spannenberg, A.; Jiao, H.; Baumann, W.; Arndt, P.; Beweries, T. 1-Titanacyclobuta-2,3-diene – an elusive four-membered cyclic allene. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5319–5325.

(21) Rosenthal, U.; Rosenthal, U. A Ghost Trapped: Realization of the 1-Titanacyclobuta-2,3-diene as the First Four-Membered Group 4 Metallacycloallene. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 3456–3461.

(22) Reiß, F.; Reiß, M.; Spannenberg, A.; Jiao, H.; Baumann, W.; Arndt, P.; Rosenthal, U.; Beweries, T. Visiting the Limits between a Highly Strained 1-Zirconacyclobuta-2,3-diene and Chemically Robust Dizirconacyclooctatetraene. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 5667–5674.

(23) Trose, M.; Reiß, M.; Reiß, F.; Anke, F.; Spannenberg, A.; Boye, S.; Lederer, A.; Arndt, P.; Beweries, T. Dehydropolymerisation of methylamine borane using a dinuclear 1,3-allenediyl bridged zirconocene complex. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12858–12862.

(24) Lindenau, K.; Janssen, N.; Rippke, M.; Al Hamwi, H.; Selle, C.; Drexler, H. J.; Spannenberg, A.; Sawall, M.; Neymeyr, K.; Heller, D.; Reiss, F.; Beweries, T. Mechanistic insights into dehydrocoupling of amine boranes using dinuclear zirconocene complexes. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 4034–4050.

(25) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.

(26) Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822–8824.

(27) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.

(28) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789.

(29) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.

(30) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

(31) Haehnel, M.; Schubert, K.; Becker, L.; Arndt, P.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. Reactions of Group 4 Metallocenes with N,N'-Diphenylformamidate – Hydrogen Generation versus Oxidative Addition. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2532–2536.

(32) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.

(33) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

(34) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

(35) Pykkö, P.; Atsumi, M. Molecular Double-Bond Covalent Radii for Elements Li–E₁₁₂. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.

(36) Karttunen, V. A.; Linnolahti, M.; Turunen, A.; Pakkanen, T. A.; Severn, J. R.; Maaranen, J.; Kokko, E.; Pitkanen, P. The influence of the ligand structure on activation of hafnocene polymerization

catalysts: A theoretical study. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 155–163.

(37) Shaltout, R. M.; Corey, J. Y.; Rath, N. P. The X-ray crystal structures of the ansa-metallocenes, $Me_2C(C_3H_4)_2MCl_2$ (M = Ti, Zr and Hf). *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 205–212.

(38) King, W. A.; Di Bella, S.; Gulino, A.; Lanza, G.; Fragalà, I. L.; Stern, C. L.; Marks, T. J. Absolute Metal–Ligand σ Bond Enthalpies in Group 4 Metallocenes. A Thermochemical, Structural, Photoelectron Spectroscopic, and ab Initio Quantum Chemical Investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 355–366.

(39) Simoes, J. A. M.; Beauchamp, J. L. Transition metal-hydrogen and metal-carbon bond strengths: the keys to catalysis. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629–688.

(40) Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L. Geometric flexibility, ligand and transition metal electronic effects on stereoselective polymerization of propylene in homogeneous catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 129–154.

(41) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.

(42) Leitch, D. C.; Turner, C. S.; Schafer, L. L. Isolation of Catalytic Intermediates in Hydroamination Reactions: Insertion of Internal Alkynes into a Zirconium–Amido Bond. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6382–6386.

(43) Parfenova, L. V.; Kovyazin, P. V.; Gabdrakhmanov, V. Z.; Istomina, G. P.; Ivchenko, P. V.; Nifant'ev, I. E.; Khalilov, L. M.; Dzhemilev, U. M. Ligand exchange processes in zirconocene dichloride–trimethylaluminum bimetallic systems and their catalytic properties in reaction with alkenes. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16918–16937.

(44) Hart, S. L.; McCamley, A.; McCormack, P. J.; Taylor, P. C. Synthesis of racemic chiral-at-metal complexes of the group 4 metals by a lithium chloride catalysed ligand redistribution reaction. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 507–509.

(45) Hillhouse, G. L.; Bercaw, J. E. Reactions of water and ammonia with bis(pentamethylcyclopentadienyl) complexes of zirconium and hafnium. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5472–5478.

(46) Buchwald, S. L.; LaMaire, S. J.; Nielsen, R. B.; Watson, B. T.; King, S. M. A Modified Procedure for the Preparation of $Cp_2Zr(H)Cl$ (Schwartz's Reagent). *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3895–3898.

(47) Knauer, L.; Strohmman, C. The structure-defining incorporation of chloride in methylolithium dimers. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2020**, *56*, 13543–13546.

(48) Reich, H. J. Role of Organolithium Aggregates and Mixed Aggregates in Organolithium Mechanisms. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130–7178.

(49) Cowley, M. J.; Abersfelder, K.; White, A. J. P.; Majumdar, M.; Scheschke, D. Transmetalation reactions of a lithium disilenide. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6595–6597.

(50) Castelló-Micó, A.; Herbert, S. A.; León, T.; Bein, T.; Knochel, P. Functionalizations of Mixtures of Regioisomeric Aryllithium Compounds by Selective Trapping with Dichlorozirconocene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 401–404.

(51) Negishi, E.-I.; Kondakov, D. Y. An odyssey from stoichiometric carbotitanation of alkynes to zirconium-catalysed enantioselective carboalumination of alkenes. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 417–426.

(52) Seyferth, D.; Langer, P.; Doering, M. New and Convenient Synthesis of Lithiated Allenes and Ketenimines Based on Readily Available Aryl-Substituted Ketones and Amides. *Organometallics* **1995**, *14*, 4457–4459.

(53) Negishi, E. I.; Takahashi, T. Product class 11: organometallic complexes of zirconium and hafnium. *Sci. Synth.* **2003**, *2*, 681–848.

(54) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

(55) Chen, S.; Wang, J.; Wang, H. Synthesis, characterization and pyrolysis of a high zirconium content zirconocene–polycarbosilane precursor without Zr–O bond. *Mater. Des.* **2016**, *90*, 84–90.

(56) Sheldrick, G. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.

(57) Sheldrick, G. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.

(58) Putz, H.; Brandenburg, K. *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, 2021.

(59) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Rana-singhe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Far-kas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16*, rev. C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.

(60) Takahashi, K.; Morishita, H.; Ogiwara, Y.; Sakai, N. Group 4 Metallocene Difluoride/Palladium Bimetallic Catalysts for the Reductive Cross-Coupling of Alkynes with Aryl Iodides and Bromides. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13734–13742.


 Cite this: *RSC Adv.*, 2022, 12, 26277

Mono- and dinuclear zirconocene(IV) amide complexes for the catalytic dehydropolymerisation of phenylsilane†

 Kevin Lindenau, Anke Spannenberg, Fabian Reiß * and Torsten Beweries *

The dehydropolymerisation of phenylsilane is investigated using group 4 metallocene amide complexes as catalysts. The dinuclear zirconocene amide complex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)(\mu\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)\text{Zr}(\text{NMe}_2)\text{Cp}_2$ (**2**) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$) shows high activity in dehydrocoupling reactions, producing polyphenylsilanes with molecular weights ranging from 200 to 3000 g mol^{-1} and linear-to-cyclic product ratios of up to 80 : 20. Likewise, different ratios of oligomers and polymers with different tacticities could be described. *Ansa*-zirconocene amide complexes possessing the ebthi (ebthi = 1,2-ethylene-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl)) ligand systems were prepared and evaluated for catalytic dehydropolymerisation in comparison to the dinuclear catalyst system.

 Received 8th August 2022
 Accepted 8th September 2022

DOI: 10.1039/d2ra04955d

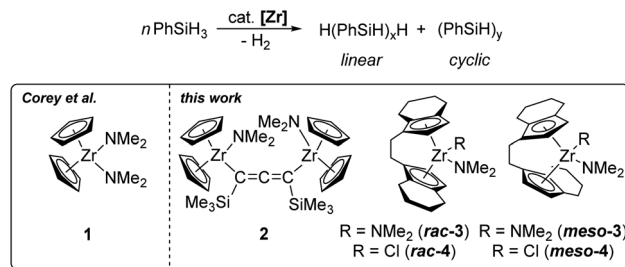
rsc.li/rsc-advances

Introduction

The catalytic formation of Si–Si bonds to produce inorganic-organic polymers and hybrid materials has been intensively studied since the 1980s.^{1–5} The special properties of polysilanes such as σ electron delocalisation have led to the application of these materials for the development of new ceramics, semiconductors and nonlinear optical materials.⁴ For converting silane-based monomers several different approaches are feasible.^{6–9} Catalytic dehydrocoupling of hydrosilanes represents an atom-efficient method compared to the Wurtz coupling that produces stoichiometric amounts of salts as waste products and shows a poor functional-group-tolerance.^{10,11} Early investigations focused on group 4 metallocene-based catalysts, although complexes of later transition metals were also studied and showed comparable catalytic performance in some cases.^{12–18} The main advantages are generally good yields (>90%), the possibility for ligand variation and post-polymerisation functionalisation.^{1,19,20} It should however be noted that typically low molecular weight polymers with ill-defined tacticity and poor linear-to-cyclic ratios are obtained.¹ However, the utility of this approach for the construction of Si rich polymers containing poly(cyclosilane) units was recently demonstrated by Klausen and co-workers.^{21,22} For group 4 metallocene catalysis, experimental parameters like concentration effects, catalyst deactivation pathways, optimal

metallocene substitution patterns, and the pressure dependence on molecular weight, were studied in great detail in the past, mainly by the groups of Corey, Harrod and Tilley.^{12–14} The dehydropolymerisation of the primary silane PhSiH_3 using the system $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/n\text{-BuLi}$ was well-studied in the past, giving >99% polysilane with a mass distribution of $M_n/M_w = 3200/1600 \text{ g mol}^{-1}$ and a ratio of linear/cyclic products of 65/35.^{23–26} These systems require the use of strong base for activation of the precatalyst. Formation of oligomers and polymers was described to occur *via* σ bond metathesis for group 4 metals.^{27–29} An alternative approach could be the use of well-defined highly reactive species such as metallocene alkyne complexes, silyl, alkyl, or amide complexes.^{27,30–33} In the area of dehydropolymerisation of PhSiH_3 , only a handful of zirconium amide complexes were described as catalysts.^{34–36} Corey *et al.* have reported the mononuclear complex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) as catalyst for the dehydropolymerisation of phenylsilanes (Scheme 1).³⁴

Modification of the cyclopentadienyl scaffold is a common approach in group 4 metallocene chemistry, to synthesise



Scheme 1 Catalytic dehydropolymerisation of PhSiH_3 using different zirconocene amide complexes.

Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany.
 E-mail: fabian.reiss@katalyse.de; torsten.beweries@katalyse.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental, crystallographic and spectroscopic details, SEC analysis, and catalytic data. CCDC 2181386 and 2181387. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see <https://doi.org/10.1039/d2ra04955d>



optically active compounds or polymers with well-defined tacticity.^{37–39} *Ansa*-zirconocene amide complexes have been reported by Jordan *et al.*, who demonstrated the selective synthesis of [*rac*/*meso*-(*ebi*)Zr(NMe₂)₂] (*ebi* = 1,2-ethylene-1,1'-bis(η^5 -indenyl)) by amine elimination.^{40,41} Likewise, this route furnishes other zirconocene amide complexes with an indenyl ligand system.^{42,43} Such complexes are used for a wide range of applications in asymmetric catalysis.⁴⁴ Jordan *et al.* described the polymerisation of propene by using [*rac*-(*ebi*)Zr(NMe₂)₂] and [*rac*-(*sbi*)Zr(NMe₂)₂] (*sbi* = dimethylsilyl-1,1'-bis(η^5 -indenyl)) with additional MAO activation.⁴⁵ The group showed that amide complexes are significantly less active compared to the chloride-related systems.⁴⁵ Kim *et al.* described the formation of various cationic zirconocene species by using [*rac*-(*ebi*)Zr(NMe₂)₂] as catalyst for polymerisation of propene.^{46,47}

Recently, our group synthesised a set of dinuclear zirconocene complexes, including the amide species Cp₂Zr(NMe₂)₂(μ -Me₃SiC₃SiMe₃)Zr(NMe₂)Cp₂ (**2**) (Scheme 1) which exhibited high activity in the dehydrocoupling of H₃B·NMe₂H.^{48–50} Dinuclear cooperative reactivity of both metal centers was discussed as an important mechanistic feature. Intrigued by the high activity of this complex at room temperature, we aimed at the study of this species for related dehydrocoupling reactions such as the well-known dehydropolymerisation of PhSiH₃. In this contribution, we describe the application of **2** as catalyst for the dehydropolymerisation of phenylsilane and discuss its performance in comparison to mononuclear complexes. Furthermore, the synthesis of a series of previously unknown *ansa*-zirconocene amide complexes is described, as well as the application of these complexes as single-component catalysts.

Results and discussion

Synthesis and characterisation of *ansa*-zirconocene amides

Based on the previously reported reaction conditions for the preparation of the dinuclear amide complex **2**,⁴⁸ we carried out the reaction of [*rac*-(*ebthi*)ZrCl₂] (*ebthi* = 1,2-ethylene-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl)) with two equivalents of LiNMe₂ in a similar fashion (Scheme 2). Formation of one main compound that shows three characteristic resonances in the ¹H NMR spectrum in 2 : 2 : 12 ratio (δ 6.08, 5.31 and 2.97 ppm, Fig. S4†) was observed. A single crystal X-ray diffraction (SC-XRD) analysis using crystals that were obtained from toluene at –78 °C

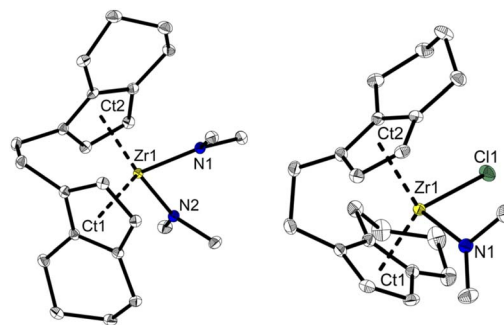
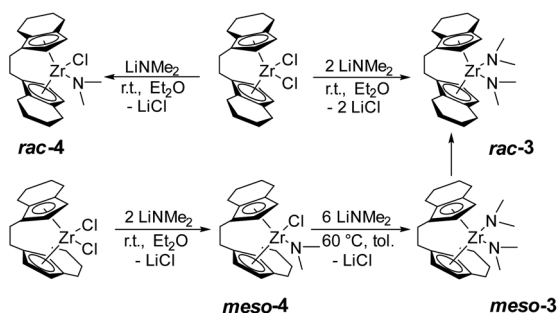


Fig. 1 Molecular structures of complexes *rac*-**3** and *meso*-**4**. Selected bond lengths and angles **3**: Zr1–N1 2.1074(13), Zr1–N2 2.1065(13), C11–Zr1 2.284, C12–Zr1 2.286 [Å]; N1–Zr1–N2 95.09(5), C11–Zr1–C12 121.14, C_{ind1}–C_{et1}–C_{et2}–C_{ind2}–40.78(19)°. **4**: Zr1–C1 2.4772(8), Zr1–N1 2.064(3), C11–Zr1 2.232, C12–Zr1 2.275 [Å]; N1–Zr1–C1 96.78(8), C11–Zr1–C12 123.55, C_{ind1}–C_{et1}–C_{et2}–C_{ind2}–46.2(4)°. Thermal ellipsoids correspond to 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.⁵¹

confirms the assignment as [*rac*-(*ebthi*)Zr(NMe₂)₂] (*rac*-**3**) (Fig. 1). ¹³C NMR analysis shows all typical resonances of the *ebthi* ligand system and a resonance at δ 48.5 ppm for the NMe₂ ligand which is in line with the value of δ 51.6 ppm found for complex **2** (Fig. S5†).

We next investigated the reaction of the *meso* isomer [*meso*-(*ebthi*)ZrCl₂] with two equivalents of LiNMe₂ in Et₂O at room temperature, aiming at the synthesis of a related bis(amide) complex. To our surprise, only one of the chloride ligands was replaced under these conditions, as evidenced by the ¹H NMR analysis, which shows resonances at δ 6.06, 5.38 and 2.82 ppm in a ratio of 2 : 2 : 6 (Fig. S12†). 2D NMR analysis revealed that all signals show correlation, confirming the presence of a single new species (Fig. S14 and S15†). Crystals of the highly air and moisture sensitive compound suitable for an SC-XRD analysis were obtained from benzene solution at room temperature and confirm the proposed structure of [*meso*-(*ebthi*)Zr(Cl)(NMe₂)] (*meso*-**4**) (Fig. 1).

We next varied the reaction conditions to investigate the direct synthesis of a *meso*-(*ebthi*) bis(amide) complex. By varying the temperature to 60 °C in Et₂O formation of bis(amide) compound *meso*-**3** could be observed along with three new resonances at δ 3.01, 2.97 and 2.93 ppm in a ratio of 6 : 12 : 6. As the resonance at δ 2.97 ppm resembles that of the *rac*-(*ebthi*) complex *rac*-**3** isomerisation of the metallocene scaffold is possible. Addition of further four equivalents of LiNMe₂ results in full conversion of *meso*-**4** to furnish the desired bis(amide) complex [*meso*-(*ebthi*)Zr(NMe₂)₂] *meso*-**3** in 80% NMR yield along with the *rac*-(*ebthi*) bis(amide) *rac*-**3** (Fig. S7†). To optimise the synthesis conditions of *meso*-**3** and to avoid the formation of *rac*-**3**, we next investigated the influence of different solvents. In aprotic non-coordinating solvents at –40 °C, the reaction was rather unselective and only mixtures containing both isomers could be obtained (Fig. S7†). In benzene, only a complex reaction mixture resulted, from which only a dark yellow oil could be isolated (Fig. S8†). Use of pentane for work up did not result in the formation of defined products



Scheme 2 Synthesis of *ansa*-zirconocene amide complexes.



(Fig. S9†). During work up in toluene with subsequent crystallisation from toluene/CH₂Cl₂ at -78 °C only the isomeric mixture could be isolated which converts to the racemic complex *rac*-3 as the main product at room temperature (Fig. S7†). Every route to separate the *meso* complex *meso*-3 only leads to the formation of the thermodynamically preferred *rac* complex *rac*-3 ($\Delta_R H^\theta(\textit{meso} \textit{vs.} \textit{rac}) = -18.5$, $\Delta_R G^\theta(\textit{meso} \textit{vs.} \textit{rac}) = -14.8$ kJ mol⁻¹)⁵² probably *via* ring-slippage of an indenyl unit.⁵³ To investigate the steric hindrance in the *meso* compared to the *rac* ligand system a buried volume analysis was performed.^{54,55} The spherical sterical hindrance map shows that the global sterical demand is identical for *meso*-3 (buried volume $V_{\text{bur}} = 54.9\%$) as for *rac*-3 ($V_{\text{bur}} = 55.0\%$, see ESI†). If the analysed space is decomposed into four equally sized quadrants (NE/SE/SW/NW), the main differences between the two ligand systems become apparent, as expected. The distribution of the space requirement values of $V_{\text{bur,quad.}} = 47.1/62.9/47.1/62.9$ (*rac*-3) and 45.2/47.4/63.0/64.1 (*meso*-3) agree with C_2 and C_s symmetries of the metallocene scaffolds. Theoretically, *meso*-4 could exist in two isomeric forms that differ in the position of the chloride and amide ligands relative to the metallocene unit ($N_{\text{in}}\text{-Cl}_{\text{out}}$ and $N_{\text{out}}\text{-Cl}_{\text{in}}$). As expected, the space requirement analysis of the two quadrants facing away from the metallocene pocket clearly shows the larger space requirement of the amide ligand which can be satisfied in the case of formation of the $N_{\text{out}}\text{-Cl}_{\text{in}}$ isomer [N_{out} : $V_{\text{bur(NE/SE)}} = 42.6/44.8\%$, Cl_{out} : $V_{\text{bur(NE/SE)}} = 38.2/38.4\%$, see ESI†]. This was confirmed experimentally as only the thermodynamically preferred isomer $N_{\text{out}}\text{-Cl}_{\text{in}}$ ($\Delta_R H^\theta(N_{\text{in}}\text{-Cl}_{\text{out}} \textit{vs.} N_{\text{out}}\text{-Cl}_{\text{in}}) = -33.8$, $\Delta_R G^\theta(N_{\text{in}}\text{-Cl}_{\text{out}} \textit{vs.} N_{\text{out}}\text{-Cl}_{\text{in}}) = -32.9$ kJ mol⁻¹) is present in the crystal. In consequence the chloride ligand in *meso*-4 is sterically protected in the *meso*-(*ebthi*) pocket which explains the necessity of higher temperatures and larger amounts of LiNMe₂ for formation of complex *meso*-3. Notably, attempts to prepare a dinuclear zirconocene amide complex from [(*meso*-(*ebthi*))ZrCl₂](μ -Me₃SiC₃SiMe₃)⁵⁶ also led to formation of the mononuclear complex *meso*-3 in low yield (Fig. S6†).

We next examined the selective formation of the mixed chloride/amide complex [*rac*-(*ebthi*))Zr(Cl)(NMe₂)] *rac*-4 by addition of one equivalent of LiNMe₂ to [*rac*-(*ebthi*))ZrCl₂] in Et₂O at room temperature. Selective formation of five new resonances at δ 6.16, 6.09, 5.54, 5.12 and 2.87 ppm in a 1 : 1 : 1 : 1 : 6 ratio suggests the formation of the desired mono(amide) species (Fig. S10†). ¹³C NMR analysis shows the characteristic amide resonance at δ 48.4 ppm (Fig. S11†). However, it was difficult to separate complex *rac*-4 from simultaneously formed bis(amide) *rac*-3 (9 : 1 ratio, Fig. S10†).

Catalytic dehydropolymerisation of PhSiH₃

Catalytic studies using complex 2. The dehydropolymerisation of PhSiH₃ (1.85 mmol) was studied using 0.2 mol% of dinuclear complex 2 without solvent at room temperature in an open reaction vessel with pressure compensation and volumetric monitoring of the reaction system (Scheme 1).⁵⁷ The colour of the reaction mixture changed from bright yellow to

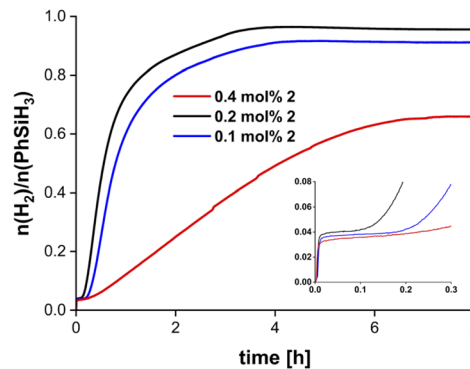


Fig. 2 Volumetric curves of dehydropolymerisation of PhSiH₃ using complex 2. Conditions: room temperature, no solvent, 1.85 mmol PhSiH₃. The inset shows the induction period that was detected in all catalytic runs (units were removed for clarity and are identical to the full plot).

dark yellow after addition of PhSiH₃ and a glassy yellow solid was obtained at maximum conversion of the substrate after 3 h (Fig. 2). According to the amount of evolved hydrogen no full conversion of PhSiH₃ could be achieved ($n(\text{H}_2)/n_0(\text{PhSiH}_3) = 0.90$). Variation of the catalyst concentration showed that a similar degree of conversion was observed at 0.1 mol%. To our surprise, catalytic runs with 0.4 mol% of 2 gave much lower conversion and the reactions were considerably slower. Reactions of 2 with four equivalents of PhSiH₃ suggest a complete deactivation and no reaction could be observed under these conditions (Fig. S42†). In all cases an induction period was observed when using 2 (Fig. 2). This behaviour contrasts with dehydropolymerisation reactions of silanes using the mononuclear 1 where no induction period was observed and the conversion increased with higher catalyst concentrations (Fig. S52†). Differences in the activation and/or reaction mechanism must thus be assumed when going from the mononuclear (1) to the dinuclear precatalyst (2). Initial monomerisation of 2 could play a role, however, we have no experimental evidence for this activation step. In fact, cleavage of 2 should result in formation of the alkyne Me₃SiCH₂C₂SiMe₃, which was not observed by ¹H NMR spectroscopy.

Control experiments showed that an open reaction setup with pressure compensation and continuous stirring of the reaction solution was required to perform the dehydropolymerisation (Fig. S33†). A significantly decreased activity was found when performing the reaction in solution (Fig. S34†).⁵⁸ To ensure that the catalytic activity of 2 is based on activation and conversion of the silane at the Zr centre we performed NMR scale reactions of PhSiH₃ with different amine bases. NMR analysis of PhSiH₃ (1.85 mmol) in the presence of tetramethylethylenediamine (0.37 mmol) or LiNMe₂ (0.06 mmol) shows no conversion of the substrate (Fig. S43–S48†), indicating that the presence of the metal centre is essential for the dehydropolymerisation of PhSiH₃ and the basicity of the NMe₂ group is not sufficient to activate the silane. In line with literature data of reactions using group 4 metal complexes, sterically and electronically different secondary aryl silanes or



alkyl silanes such as Ph₂SiH₂, Et₂SiH₂, or *n*-BuSiH₃ showed no conversion (Fig. S49, S50 and S51†).^{59–61} When *p*-tolSiH₃ (*p*-tol = *p*-CH₃-C₆H₄) was used the reaction time increased drastically and only low conversion could be found at room temperature. The formation of minor amounts of polymer was confirmed by ¹H NMR spectroscopy (Fig. S32†).

Catalytic studies using *ansa*-zirconocene amides. We have next investigated the dehydropolymerisation of PhSiH₃ using the *ansa*-zirconocene amide complexes *rac/meso*-3/4 under the same reaction conditions, albeit with a higher concentration of 0.4 mol%, thus providing the same amount of Zr centres per silane as for **2**. With complex *rac*-3 H₂ evolution could be detected by ¹H NMR spectroscopy and was confirmed by gas chromatography (Fig. S35†). However, the formation of oligomeric or polymeric silanes was neglectable under these reaction conditions or at 60 °C (Fig. S35†). When increasing the catalyst concentration to 0.8 mol% of *rac*-3 the formation of a mixture of oligomeric silanes could be observed by ¹H and ²⁹Si DEPT NMR spectroscopy at 60 °C after five days. (Fig. S36–S38†). The drastic conditions required as well as the poor reactivity can be rationalised by the increased steric protection of the two amide ligands, which is evident in the buried volume analysis of *rac*-3 with *V*_{bur} 62.9%. As already shown, only the basic properties of the amide ligands do not lead to the conversion of the monomer (*vide infra*). No gas evolution or variations in the viscosity could be observed when using *meso*-4 at room temperature (Fig. S39†), which is in line with a sterically protected chloride ligand placed in the *meso* pocket (*vide infra*).

In contrast immediate H₂ evolution could be observed in the catalytic reaction using complex *rac*-4 (0.4 mol%) at room temperature with subsequent formation of a highly viscous brownish waxy solid. Volumetric measurement showed a reaction time of three hours with approximately 0.95 eq. of H₂ evolved before the stirring bar was fixed in the highly viscous polymer (Fig. S53†). Full conversion of PhSiH₃ could be determined by NMR spectroscopy (Fig. S40†). The significant difference in reactivity between isomeric *meso*-4 and *rac*-4 could also be attributed to the steric protection of the chloride ligand in *meso*-4 (*vide infra*). In consequence, this could result in more facile abstraction of the chloride ligand in *rac*-4, that could lead to highly reactive zirconocene(III) fragments.⁶² Such species were discussed as an active species in dehydrocoupling of silanes for the less sterically demanding zirconocenes [Cp₂Zr] and [CpCp*Zr].^{25,63} In summary, both the mono chloride functionality as well as the accessibility of this in *rac*-4 could contribute to the higher activity of this *ansa* zirconocene.

Molecular weight of polysilanes

The molecular weights of the obtained polymers were determined by size exclusion chromatography (SEC) with calibration using polystyrene as standard. Polymer samples were isolated as glassy yellow solids, soluble in most organic solvents such as benzene or THF and analysed by SEC and ²⁹Si NMR spectroscopy (*vide infra*). The molecular weights of polymers isolated from dehydropolymerisation reactions with **2** as catalyst ranged from *M*_n = 2100–3000 g mol⁻¹, depending on the catalyst

Table 1 Summary of SEC analysis of poly(phenylsilanes)

[Zr]	<i>c</i> [mol%]	<i>M</i> _n [g mol ⁻¹]	<i>M</i> _w [g mol ⁻¹]	PDI	L/C ^a
1	0.4	2650	3935	1.46	83 : 17
	0.8	2780	4690	1.68	88 : 12
2	0.1	2000–2200	3160	1.50	85 : 15
	0.2	2850–3000	5637	1.97	89 : 11
	0.4	2785–2910	5082	1.74	83 : 17
<i>rac</i> -4	0.4	2600	3200	1.22	85 : 15

^a Linear-to-cyclic ratios (L/C) were determined by ¹H NMR spectroscopy.

concentration (Table 1). SEC profiles of the polymers show minor tailing in the low molecular weight region (Fig. S63–S65†). Formation of low molecular weight cyclic byproducts in combination with linear polysilanes and the subsequent separation was described before for related systems and could serve as an explanation for this observation.^{12–14,23,29,64} The exact linear-to-cyclic ratios (L/C) were determined by SEC and from direct integration of ¹H NMR signals corresponding to Si–H fragments in linear (δ 4.3–4.9 ppm) and cyclic (δ 4.9–5.3 ppm) structures (Table 1).^{23,65,66}

An increase in catalyst concentrations results in the formation of higher molecular weight polymers, which is in line with previously reported results using the mononuclear complex **1** (Table 1, Fig. S61 and S62†).^{34,67} Moreover, higher catalyst concentration leads to longer reaction times and a decrease in conversion (Fig. 2, *vide supra*). Thus, catalyst concentrations of 0.2 mol% were found to be optimal with respect to monomer conversion and molecular weight distribution. Polydispersity indices (PDI) are in the range of 1.22–1.97, suggesting the presence of relatively well-defined polysilanes with narrow mass distribution (Fig. S61–S65†).

We have next analysed the kinetics of polymer growth. Therefore, we quenched the dehydropolymerisation reactions (0.2 mol% **2**) at different stages of conversion by addition of THF, which inhibits the reaction. SEC analysis of the reaction mixture after 60 minutes shows a broad low intensity peak corresponding to molecular weights in the range *M*_n = 150–400 g mol⁻¹ (Table 2, Fig. S67†). After 90 minutes a significant increase in *M*_n = 1300–1500 g mol⁻¹ was found (Table 2, Fig. S68†). Molecular weights determined at full conversion (*t* = 3 h) correspond to the values given in Table 2 (Fig. S69†). The presence of low molecular weight oligomers at early stages of the reaction and the significant increase in *M*_n after 60 min indicates that a chain growth mechanism is not likely for the dehydropolymerisation of PhSiH₃ with **2**. Instead, a step growth

Table 2 Conversion vs. *M*_n analysis

[Zr]	<i>c</i> [mol%]	<i>M</i> _n [g mol ⁻¹]	<i>M</i> _w [g mol ⁻¹]	PDI	Time [min]
1	0.4	200	400	2.02	5
		2685	3935	1.46	20
2	0.2	140–400	240–400	1.70	60
		1340–1550	2850–3000	2.00	90
		2900–3000	5600	1.95	180



mechanism could operate. The same scenario could play a role for complex **1**, which showed $M_n = 200\text{--}400\text{ g mol}^{-1}$ when measured after 5 minutes (Table 2).

When performing the dehydropolymerisation with higher catalyst concentrations we could observe that the catalyst was still present in the polymeric mixture (Fig. S22†). We have therefore added a second portion of PhSiH_3 (1.85 mmol) after a first catalytic run (0.4 mol% **2**) and found that this leads to further conversion to glassy yellow polymer (Fig. S25†). ^1H NMR analysis of the isolated polymer using 0.4 mol% **2** showed that the catalyst was still intact after further monomer addition (Fig. S25–S27†). The addition of a second portion of monomer does not lead to an increase in molecular weight ($M_n = 2500\text{--}2600\text{ g mol}^{-1}$, Fig. S66†), indicating that although the Zr catalyst is still present, reactive polysilane chain ends are not available for further polymer growth.

SEC analysis of polymer fractions obtained with 0.8 mol% **rac-3** at $60\text{ }^\circ\text{C}$ shows only the formation of low molecular weight oligomers ($M_n = 200\text{--}450\text{ g mol}^{-1}$) (Fig. S70†). Polymer isolated using 0.4 mol% **rac-4** as catalyst showed two SEC signals (2100–2300 and 260–400 g mol^{-1} , Fig. S71†). Compared to **2** low molecular weight fragments dominate, suggesting the formation of cyclic/linear oligomers (Fig. S71†).

Microstructure of isolated polysilanes

The microstructures of isolated polymers were analysed by ^{29}Si DEPT45 and DEPT135 NMR spectroscopy. Polymers that were isolated from reactions using 0.1–0.4 mol% **2** show a complex pattern of resonances in the ^{29}Si DEPT spectra (Fig. S16–S24†). Broad signals in the range of $\delta -55$ to -65 ppm correspond to the typical, mainly atactic structure of the polymer mixture (Fig. 3).^{29,68} ^{29}Si DEPT135 analysis shows that signals from $\delta -60$ to -65 ppm correspond to tertiary $\text{Si}_n(\text{Ph-SiH})\text{Si}_n$ units (Fig. 3).^{23,29,65} The DEPT135 experiment also confirmed the phase-shifted resonances at $\delta -56$ to -58 ppm as $-\text{SiH}_2$ end groups (Fig. 3).²⁹ Polymer samples synthesised with 0.2 mol% of **2** showed the most well-defined resonance patterns, which can

be divided into a high-intensity region from $\delta -60$ to -63 ppm and a lower-intensity region at $\delta -63$ to -65 ppm (Fig. S21†),^{62,68} the former corresponding to β silyl centres.⁶ Polymer fractions obtained from reactions using 0.1 and 0.4 mol% **2** show a significantly higher portion of linear/cyclic oligomers in the range $\delta -50$ to -55 ppm (Fig. S17, S18, S23 and S24†).⁶² In the case of 0.1 mol% **2**, this could be the explanation for the lower molecular weight (Table 1, Fig. S17 and S18†).

Investigations of polymer microstructure have been done before using deconvolution processes.^{6,29,68} Tertiary $\text{Si}_n(\text{Ph-SiH})\text{Si}_n$ units can be categorised into stereospecific triads, namely linear isotactic (mm), linear atactic (mr) and linear syndiotactic polysilane (rr) (Fig. 3).²⁹ Although reasonably good separation of the ^{29}Si DEPT resonances was observed for samples prepared with 0.2 mol% **2** (Fig. 3), the low resolution and the overlap of resonances made it impossible to analyse the tacticity of the polymer on the basis of these NMR spectra (Fig. S16–S24†).

^{29}Si DEPT NMR analysis of polymers obtained from reactions using *ansa*-zirconocene amide complex **rac-3** suggests the presence of an oligomeric mixture with a complex resonance pattern (Fig. S36–S38†). Formation of the products of PhSiH_3 dimerisation ($\delta -61.7$ ppm, SiH_2), trimerisation ($\delta -59.1$, SiH and -68.5 ppm, SiH_2), and tetramerisation (two isomers, two sets of resonances at $\delta -59.0$, SiH and -65.0 to -65.5 ppm, SiH_2) could be detected (Fig. S36–S38†).²⁵ The formation of higher oligomers can also be assumed, however the separation of the ^{29}Si DEPT resonances is not sufficient for a detailed assignment (Fig. S37 and S38†). These results are consistent with the previously reported formation of two diastereomers of the tetramer, showing that the coupling of the Si–Si bonds proceeds without stereoselectivity.²⁵ ^{29}Si DEPT spectra of samples produced with 0.4 mol% **rac-4** show the formation of isotactic and atactic polymer fractions with sharp resonances in the range of $\delta -61.0$ ppm (Fig. 3, S40, S41†). Compared to materials prepared with **2**, the distribution of oligomers and polymers was better resolved in the range upfield of $\delta -61.0$ ppm (Fig. 3, S41†). This result is consistent with SEC data indicating a larger amount of oligomers isolated using **rac-4** (Fig. S71,† *vide infra*). The C_2 chirality of the ebthi ligand system has a significant effect on the tacticity and the formation of low molecular weight oligomers, as previously shown in the literature.²⁵

Conclusion

The dinuclear zirconocene complex **2** shows selectivity for the dehydropolymerisation of phenylsilane that is comparable to that of the parent mononuclear analog $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$, producing a polymer that possesses isotactic, atactic and syndiotactic structures. The molecular weights of the isolated polyphenylsilane products are comparable to those prepared by previously studied related catalyst systems, which again shows the previously discussed limitations of this approach of silane dehydropolymerisation. SEC analysis of the polymers at varying conversion suggests step growth as a likely scenario for polymer formation. In contrast to previously reported highly active mononuclear complex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$, no decomposition of the

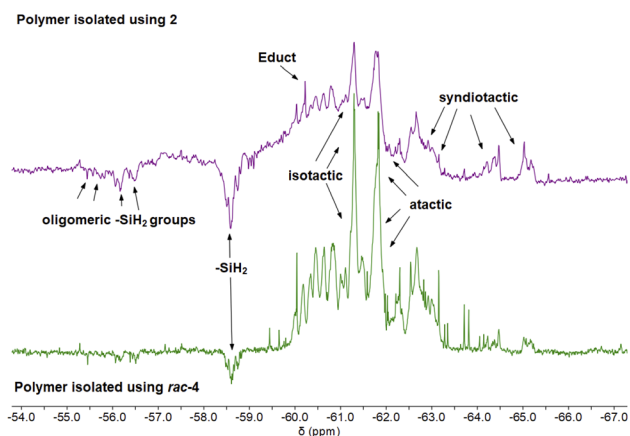


Fig. 3 Stacked ^{29}Si DEPT135 NMR spectra of poly(phenylsilane) obtained from catalytic dehydropolymerisation of PhSiH_3 using 0.2 mol% **2** (top), 0.4 mol% **rac-4** (bottom).



dinuclear catalyst **2** was observed, and the catalyst retains its activity at high conversion of substrate. As a consequence, we could show that selective polymer formation with a well-defined mass distribution can be observed after addition of further monomer. *Ansa*-zirconocene amide complexes prepared in this study were tested as catalysts and the activity of these species was found to be strongly dependent on the symmetry of the metallocene fragment and the presence of amide/chloride ligands. Only the C_2 symmetric mixed amide/chloride complex **rac-4** showed activity that was comparable to that of dinuclear **2**. Future studies will aim at evaluation of the potential of the herein reported and further dinuclear group 4 metallocene complexes for dehydrocoupling reactions.

Author contributions

K. L., F. R. and T. B. conceived and conceptualised the project. K. L. performed the experiments and analysed the data. A. S. performed the SC-XRD and F. R. the DFT study. F. R. and T. B. supervised the project. T. B. acquired funding. K. L., F. R. and T. B. prepared and revised the manuscript.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank our technical and analytical staff, in particular Hanan AlHamwi and PD Dr Wolfgang Baumann for assistance. We thank Sihan Li (LIKAT) for providing [(*meso*-(ebthi)ZrCl)₂(μ -Me₃SiC₃SiMe₃)] as well as Lanxess Organometallics GmbH (Bergkamen, Germany) for generously donating *ansa*-metallocene starting materials. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (project code 419924354) is gratefully acknowledged.

Notes and references

- J. Koe, M. Fujiki, *Organosilicon Compounds*, ed. V. Y. Lee, Academic Press, 2017, pp. 219–300.
- J. R. Koe, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, ed. D. M. P. Mingos and R. H. Crabtree, Elsevier, Oxford, 2007, pp. 549–649.
- H. Jamshidi and A. Rahimi, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2006, **181**, 2565–2576.
- R. D. Miller and J. Michl, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1359–1410.
- J. Koe, *Polym. Int.*, 2009, **58**, 255–260.
- R. G. Jones, R. E. Benfield, P. J. Evans, S. J. Holder and J. A. M. Locke, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **521**, 171–176.
- K. Matyjaszewski, Y. L. Chen and H. K. Kim, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1988, **360**, 78–88.
- K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 7641–7643.
- M. Ishifune, C. Sana, M. Ando and Y. Tsuyama, *Polym. Int.*, 2011, **60**, 1208–1214.
- T. J. Clark, K. Lee and I. Manners, *Chem.–Eur. J.*, 2006, **12**, 8634–8648.
- J. F. Harrod, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **206–207**, 493–531.
- J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.*, 2004, **51**, 1–52.
- F. Gauvin, J. F. Harrod and H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.*, 1998, **42**, 363–405.
- T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 22–29.
- M. Minato, T. Matsumoto, M. Ichikawa and T. Ito, *Chem. Commun.*, 2003, 2968–2969.
- F.-G. Fontaine and D. Zargarian, *Organometallics*, 2002, **21**, 401–408.
- E. E. Smith, G. Du, P. E. Fanwick and M. M. Abu-Omar, *Organometallics*, 2010, **29**, 6527–6533.
- N. T. Mucha and R. Waterman, *Organometallics*, 2015, **34**, 3865–3872.
- J. P. Banovetz, Y. L. Hsiao and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 2540–2541.
- Y.-L. Hsiao and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 9779–9780.
- F. Fang, Q. Jiang and R. S. Klausen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 7834–7842.
- C. P. Folster and R. S. Klausen, *Polymer Chemistry*, 2018, **9**, 1938–1941.
- Y. Obora and M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **595**, 1–11.
- J. Y. Corey and X. H. Zhu, *Organometallics*, 1992, **11**, 672–683.
- V. K. Dioumaev, K. Rahimian, F. Gauvin and J. F. Harrod, *Organometallics*, 1999, **18**, 2249–2255.
- V. K. Dioumaev and J. F. Harrod, *Organometallics*, 1994, **13**, 1548–1550.
- H. G. Woo and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 3757–3758.
- H. G. Woo, J. F. Walzer and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7047–7055.
- B. J. Grimmond and J. Y. Corey, *Organometallics*, 1999, **18**, 2223–2229.
- F. Lunzer, C. Marschner, B. Winkler, N. Peulecke, W. Baumann and U. Rosenthal, *Monatsh. Chem.*, 1999, **130**, 215–219.
- H. Hisako, O. Sachiko and K. Mitsuo, *Chem. Lett.*, 2000, **29**, 188–189.
- J. P. Banovetz, H. Suzuki and R. M. Waymouth, *Organometallics*, 1993, **12**, 4700–4703.
- J. F. Harrod and S. S. Yun, *Organometallics*, 1987, **6**, 1381–1387.
- Q. Wang and J. Y. Corey, *Can. J. Chem.*, 2000, **78**, 1434–1440.
- X. Liu, Z. Wu, Z. Peng, Y.-D. Wu and Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5350–5351.
- K. A. Erickson, M. P. Cibuzar, N. T. Mucha and R. Waterman, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 2138–2142.
- W. Asim, A. S. Waheeb, M. A. Awad, A. M. Kadhum, A. Ali, S. H. Mallah, M. A. Iqbal and M. M. Kadhim, *J. Mol. Struct.*, 2022, **1250**, 131925.
- M. A. Bau, S. Wiesler, S. L. Younas and J. Streuff, *Chem.–Eur. J.*, 2019, **25**, 10531–10545.
- A. Razavi, *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II: Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts*,



- ed. W. Kaminsky, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 43–116.
- 40 G. M. Diamond, R. F. Jordan and J. L. Petersen, *Organometallics*, 1996, **15**, 4030–4037.
- 41 G. M. Diamond, R. F. Jordan and J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 8024–8033.
- 42 J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan and J. L. Petersen, *Organometallics*, 1996, **15**, 4038–4044.
- 43 E. Polo, R. M. Bellabarba, G. Prini, O. Traverso and M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **577**, 211–218.
- 44 O. Olabisi, M. Atiqullah and W. Kaminsky, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, 1997, **37**, 519–554.
- 45 I. Kim and R. F. Jordan, *Macromolecules*, 1996, **29**, 489–491.
- 46 I. Kim, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 1998, **35**, 293–304.
- 47 I. Kim and G. Nam Hwang, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 1998, **35**, 1987–2008.
- 48 K. Lindenau, N. Jannsen, M. Rippke, H. Al Hamwi, C. Selle, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, M. Sawall, K. Neymeyr, D. Heller, F. Reiß and T. Beweries, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, **11**, 4034–4050.
- 49 M. Trose, M. Reiß, F. Reiß, F. Anke, A. Spannenberg, S. Boye, A. Lederer, P. Arndt and T. Beweries, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 12858–12862.
- 50 F. Reiß, M. Reiß, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, U. Rosenthal and T. Beweries, *Chem.–Eur. J.*, 2018, **24**, 5667–5674.
- 51 For clarity, we have shown only one isomer of the asymmetric unit. The asymmetric unit contains three isomers with disorders in the ebthi ligand system (Fig. S54†).
- 52 We optimized the structures, considering empirical dispersion correction, on a double zeta basis set, followed by triple zeta basis set single point calculations. Geometries were confirmed to be local minima on the potential energy surface by harmonic vibration frequency calculations on the same level of theory (B3LYP/GD3BJ/def2svp//def2tzvp).
- 53 J. M. O'Connor and C. P. Casey, *Chem. Rev.*, 1987, **87**, 307–318.
- 54 L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, L. Serra, R. Oliva, V. Scarano and L. Cavallo, *Organometallics*, 2016, **35**, 2286–2293.
- 55 L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano and L. Cavallo, *Nat. Chem.*, 2019, **11**, 872–879.
- 56 X. Shi, S. Li, M. Reiß, A. Spannenberg, T. Holtrichter-Rößmann, F. Reiß and T. Beweries, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 16074–16084.
- 57 T. Beweries, J. Thomas, M. Klahn, A. Schulz, D. Heller and U. Rosenthal, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1865–1868.
- 58 M. Horacek, J. Merna, R. Gyepes, J. Sykora, J. Kubista and J. Pinkas, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2011, **76**, 75–94.
- 59 C. T. Aitken, J. F. Harrod and E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4059–4066.
- 60 C. Aitken, J. F. Harrod and E. Samuel, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **279**, C11–C13.
- 61 W. H. Campbell, T. K. Hilty and L. Yurga, *Organometallics*, 1989, **8**, 2615–2618.
- 62 B. J. Grimmond and J. Y. Corey, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **330**, 89–94.
- 63 V. K. Dioumaev and J. F. Harrod, *Organometallics*, 1997, **16**, 2798–2807.
- 64 J. P. Banovetz, K. M. Stein and R. M. Waymouth, *Organometallics*, 1991, **10**, 3430–3432.
- 65 N. Choi, S.-y. Onozawa, T. Sakakura and M. Tanaka, *Organometallics*, 1997, **16**, 2765–2767.
- 66 P. T. K. Lee, M. K. Skjel and L. Rosenberg, *Organometallics*, 2013, **32**, 1575–1578.
- 67 Details on NMR spectroscopy of polymers using complex **1** are given in the supporting information (Fig. S28–S31†).
- 68 B. J. Grimmond, N. P. Rath and J. Y. Corey, *Organometallics*, 2000, **19**, 2975–2984.

