

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 Allenediid-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, a plethora of 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 preparative 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.