



Reduzierte Arenkomplexe von Hafnium mit einem Triamidoaminliganden

Priyabrata Ghana, Sebastian Schrader, Thayalan Rajeshkumar, Thomas P. Spaniol, Ulli Englert, Laurent Maron* und Jun Okuda*

Abstract: Hafniumkomplexe mit reduzierten Arenen der Formel $[K(L)][Hf(Xy-N_3N)(Aren)]$ ($Xy-N_3N = \{(3,5-Me_2C_6H_3)NCH_2CH_2\}_3N^{3-}$, $L = THF$, 18-Krone-6; $Ar = C_{10}H_8^{2-}$, $C_{14}H_{10}^{2-}$) ahmen die Chemie von Hafnium in seiner formalen Oxidationsstufe + II nach. Alle Verbindungen wurden nach Reduktion des Chloridkomplexes $[HfCl(Xy-N_3N)(THF)]$ mit zwei Äquivalenten Kaliumnaphthalinid oder -anthracenid erhalten. Die reduzierende Natur und die Basizität des reduzierten Anthracenliganden wurden bei der Reaktion von Benzonitril und Azobenzol bzw. durch Deprotonierung von *tert*-Butylacetylen untersucht. Die Reduktion von Benzonitril liefert ein anfängliches doppeltes Insertionsprodukt zweier Nitrile unter kinetischer Kontrolle, das nach Abgabe eines der inserierten Nitrile zu einem Hafniumimido-komplex als thermodynamisches Produkt umlagert. Die Reduktion von Azobenzol führte zu einem Diphenylhydrazido(2-)-Komplex. Die Umsetzung von terminalen Alkinen mit dem Anthracen- oder Diphenylhydrazido(2-)-Komplex führte zur selektiven Protonierung des entsprechenden dianionischen Liganden.

Einleitung

Metallkomplexe reduzierter polycyclischer Arenliganden stellen eine spezielle Klasse metallorganischer Reagenzien dar, welche aufgrund der Labilität der Arenliganden während der Reduktion als lösliche Metall-basierte Reduktionsmittel dienen.^[1] Die häufigsten Beispiele sind Alkali- oder Erdal-

kalimetallnaphthalinide und -anthracenide.^[2,3] In jüngster Zeit wurde zudem großes Interesse an der Synthese reduzierter Arenkomplexe von Übergangsmetallen gezeigt, was auf ihre mögliche Verwendung als speicherbare Quelle für niedervalente Übergangsmetalle zurückzuführen ist.^[4] So fungiert beispielsweise der reduzierte Eisen(II)-Naphthalinkomplex $[K(18-Krone-6)][Cp^*Fe(\eta^4-C_{10}H_8)]$ ($Cp^* = C_5Me_5$) als geeignete Cp^*Fe^- -Quelle bei der Aktivierung von weißem Phosphor, wobei dieser einen formalen Fe^0 -Komplex imitiert.^[5] Während eine Vielzahl von reduzierten Arenkomplexen für Titan^[6] und Zirkonium^[7] isoliert wurde, sind entsprechende Komplexe für das schwerere Homologe Hafnium auf homoleptische Derivate $[K(18-Krone-6)]_2[Hf(Aren)_3]$ ($Aren = C_{10}H_8^{2-}$, $C_{14}H_{10}^{2-}$, Cyclooctatetraenid ($C_8H_8^{2-}$)) beschränkt.^[8] Diese Tris(aren)hafnate mit einem formalen Hf^{2+} -Zentrum wurden als geeignete Vorläufer für Studien zur wenig erforschten niedervalenten Hafniumchemie vorgeschlagen. Bisher wurden lediglich fünf Hafniumkomplexe in der formalen Oxidationsstufe + II isoliert, z.B. $[Cp_2Hf(CO)_2]$, $[CpHf(dmpe)Cl(CO)_2]$, $[Hf_2I_4(PMe_2Ph)_4(\mu-\eta^{12}-Aren)]$ und $[(Me_2cAAC)_2Hf(X)_2]$ ($X = Cl, CH_2Ph$).^[9] Infolgedessen könnte eine neue Klasse von Hafnium(IV)-Komplexen mit dianionischen Naphthalin- oder Anthracenliganden eine alternative Route zur Erforschung der Chemie reduzierter Hf-Komplexe ebnen. Wir berichten hier über eine Reihe von Hafniumkomplexen mit reduziertem Naphthalin- und Anthracenliganden, welche durch einen arylsubstituierten Triamidoaminliganden ($\{(3,5-Me_2C_6H_3)NCH_2CH_2\}_3N^{3-}$) stabilisiert werden.^[10] Die stark reduzierende Natur dieser reduzierten Arenkomplexe wurde durch die Reduktion von Benzonitril und Azobenzol demonstriert, während die hohe Basizität der reduzierten Arenliganden durch die Reaktion mit schwachen Brønsted-Säuren wie *tert*-Butylacetylen gezeigt wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Struktur von Arenkomplexen

Das Ausgangsmaterial $[HfCl(Xy-N_3N)(THF)]$ (**1-Cl**; $Xy-N_3N = \{(3,5-Me_2C_6H_3)NCH_2CH_2\}_3N^{3-}$) wurde durch Umsetzung vom $H_3(Xy-N_3N)$ mit $Hf(NMe_2)_4$ nach einem ähnlichen Verfahren wie für $[TiCl(Xy-N_3N)]$ hergestellt.^[11] Im ersten Schritt wurde ein Gemisch aus $H_3(Xy-N_3N)$ und $[Hf(NMe_2)_4]$ für 30 min bei Raumtemperatur in Toluol gerührt, um $[Hf(NMe_2)(Xy-N_3N)]$ (**1-NMe₂**) zu erhalten, welches nach der Aufarbeitung als farbloser Feststoff in 82 % Ausbeute

[*] Dr. P. Ghana, S. Schrader, Dr. T. P. Spaniol, Prof. U. Englert, Prof. J. Okuda
Institut für anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

Dr. T. Rajeshkumar, Prof. L. Maron
Université de Toulouse et CNRS
INSA, UPS, UMR 5215, LPCNO
135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse (Frankreich)
E-Mail: laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202103755> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial No-Derivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

isoliert wurde (siehe Hintergrundinformationen (SI), Abschnitt 2.1). Die Protonierung von **1-NMe₂** mit [NEt₃H]Cl in THF unter Normalbedingungen ergab den Chloridokomplex **1-Cl** als farblosen Feststoff in 96 % Ausbeute (siehe SI, Abschnitt 2.2). Bei der Protonierung in CH₂Cl₂ wurde hingegen der Chloridokomplex [HfCl(Xy-N₃N)(NMe₂H)] als NMe₂H-Addukt gebildet.^[12] Die höhere Koordinationszahl für den Hafniumchloridokomplex im Vergleich zum entsprechenden Titanokomplex kann mit der höheren Größe des Hafniumions erklärt werden. Beide Ausgangsmaterialien wurden vollständig durch mehrkernige NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Zusätzlich wurde die oktaedrische Geometrie des Hafniumzentrums in **1-Cl** durch Einkristall-Röntgenbeugung bestätigt (siehe SI, Abbildung S29). Verbindung **1-Cl** ist das erste Beispiel eines strukturell charakterisierten Hafniumchlorids auf Basis eines Triamidoaminliganden.

Die Reduktion von **1-Cl** mit zwei Äquivalenten Kaliumnaphthalinid (KNaph) oder -anthracenid (KAnth) unter einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre führte zu einem deutlichen Farbwechsel von Farblos nach Dunkelbraun (für KNaph) oder Dunkelrot (für KAnth). ¹H-NMR-Spektroskopie zeigte die selektive Bildung der reduzierten Arenkomplexe [K(THF)][Hf(Xy-N₃N)(Naph)] (**2-Naph**) oder [K(THF)][Hf(Xy-N₃N)(Anth)] (**2-Anth**) zusammen mit einem Äquivalent freiem Aren an (Schema 1). Nach der Aufarbeitung wurden die reduzierten Arenkomplexe als hellbraune und dunkelrote Feststoffe in 82 bzw. 91 % Ausbeute isoliert (siehe SI, Abschnitt 2.3 und 2.4). Im Gegensatz zu unserem zuvor beschriebenen reduzierten Scandium-Naphthalinkomplex [K(THF)₂][Sc{N(tBu)(Xy)}₂(Naph)] reduziert **2-Naph** Anthracen nicht, um den entsprechenden reduzierten Anthracenkomplex **2-Anth** zu bilden. Dies weist auf ein geringeres Reduktionspotential von **2-Naph** im Vergleich zu dem des Scandiumkomplexes hin.^[4i] Während **2-Anth** ein thermisch stabiler Feststoff ist, zersetzt sich Verbindung **2-Naph** bei Lagerung bei Raumtemperatur langsam sowohl in Lösung als

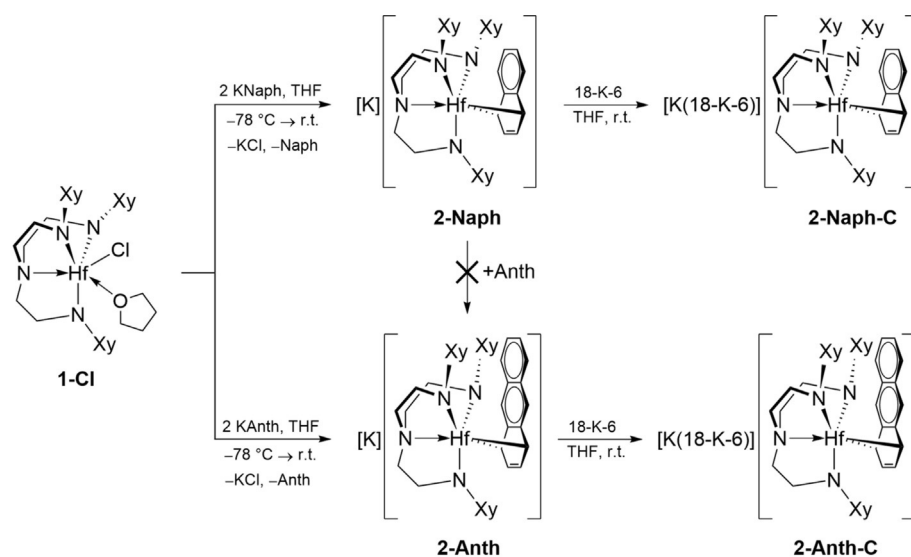
auch im festen Zustand. **2-Naph** kann jedoch mehrere Monate bei –40 °C unter Argonatmosphäre gelagert werden. Die Arenkomplexe sind in THF und DME gut löslich, in Et₂O und aromatischen Lösungsmitteln mäßig löslich und in aliphatischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die Reduktion von **1-Cl** resultierte in einem völlig anderen Ergebnis als die des analogen Titan(IV)-Komplexes [TiCl(Xy-N₃N)]. Während die Reduktion von [TiCl(Xy-N₃N)] mit zwei Äquivalenten Kaliummetall oder Kaliumnaphthalinid unter Stickstoffatmosphäre einen stabilen Titan-distickstoffkomplex K₂[[Ti(Xy-N₃N)]₂(μ₂-N₂)] ergab,^[11] ergab die Reduktion von **1-Cl** mit Kaliumnaphthalinid unter Stickstoffatmosphäre den reduzierten Naphthalin-Hafnium-Komplex anstelle eines Distickstoffkomplexes K₂[[Hf(Xy-N₃N)]₂(μ₂-N₂)]. Ein solcher Unterschied im Ergebnis der Reduktion von [MCl(Xy-N₃N)(THF)_n] (M = Ti, n = 0; M = Hf, n = 1) ist höchstwahrscheinlich auf die Inertheit von Hafnium gegenüber der Bildung von Komplexen mit niedervalentem Hafnium, das zur Aktivierung von Distickstoff benötigt wird, zurückzuführen.^[13]

Die Umsetzung der reduzierten Arenkomplexe **2-Naph** und **2-Anth** mit einem Äquivalent 18-Krone-6 in THF führte zu den entsprechenden Kronenetherkomplexen [K(18-Krone-6)][Hf(Xy-N₃N)(Naph)] (**2-Naph-C**) und [K(18-Krone-6)][Hf(Xy-N₃N)(Anth)] (**2-Anth-C**) (Schema 1), welche als dunkelgrüne bzw. orangefarbene Feststoffe in hoher Ausbeute isoliert wurden (siehe SI, Abschnitt 2.4 und 2.6). Diese Kronenetherkomplexe sind thermisch stabiler als ihre entsprechenden kronenetherfreien Analoga.

Die reduzierten Arenkomplexe wurden durch mehrkernige NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Zusätzlich wurde die Festkörperstruktur von **2-Anth-C** durch Einkristall-Röntgenbeugung bestätigt (Abbildung 1). Mehrere Versuche, Kristallstrukturen anderer reduzierter Arenkomplexe zu erhalten, blieben aufgrund der Instabilität der Kristalle, die die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle sehr schnell zu verlieren schienen, erfolglos. Die Molekülstruktur von **2-Anth-C** zeigte

ein getrenntes Ionenpaar mit dem Kaliumkation in einer Tasche, welche aus 18-Krone-6 und zwei THF-Molekülen gebildet wird. Der dianionische Anthracenligand bindet das Hafniumzentrum in einer σ²,π-Koordinationsweise mit Hf1-C1/C4- und Hf1-C2/C3-Abständen von 2,500(9)/2,474(9) Å und 2,455(9)/2,445(10) Å. Die Hf1-C1/C4-Bindungen sind geringfügig länger als die Hf1-C2/C3-Bindungen. Dieses Bindungsmuster unterscheidet sich von denen der zuvor bekannten reduzierten Arenkomplexe mit σ²,π-Koordination, bei denen die σ-Bindungen kürzer als die π-Bindungen sind.^[4i] Die alternierenden Bindungslängen von C1-C2 (1,442(14) Å), C2-C3 (1,376(14) Å) und C3-C4 (1,457(13) Å) sowie ein gro-



Schema 1. Synthese der Hafnium-reduzierten Arenkomplexe; Xy = C₆H₃-3,5-Me₂.

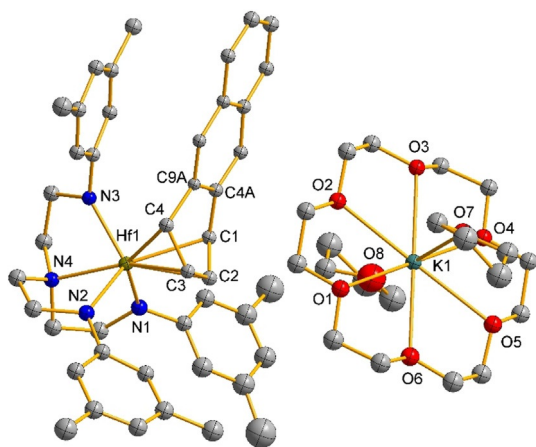


Abbildung 1. Molekülstruktur der Verbindung **2-Anth-C** im Kristall von **2-Anth-C·(THF)₂** im festen Zustand mit Verschiebungsparametern mit einer Wahrscheinlichkeit von 30%.^[22] Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Winkel (°): Hf1–N1 2,114(9), Hf1–N2 2,133(9), Hf1–N3 2,191(9), Hf1–N4 2,358(9), Hf1–C1 2,500(9), Hf1–C2 2,455(9), Hf1–C3 2,445(10), Hf1–C4 2,474(9), C1–C2 1,442(14), C2–C3 1,376(14), C3–C4 1,457(13), C4–C9A 1,483(12), C9A–C9A 1,432(13), C1–C9A 1,446(12); N1–Hf1–N2 116,9(3), N1–Hf1–N3 113,0(3), N2–Hf1–N3 101,5(3), N1–Hf1–N4 71,6(3), N2–Hf1–N4 72,4(3), N3–Hf1–N4 71,0(3).

Der Faltwinkel von 40,6(8)° zwischen den durch C1–C2–C3–C4 und C1–C9A–C4A–C4 definierten Ebenen weisen eher auf eine σ^2, π -Koordination des reduzierten Anthracenliganden als auf eine π^2 -kanonische Struktur hin. Die Hf–C_{Anth}-Bindungslängen ($d(\text{Hf}-\text{C}_{\text{Anth}})_{\text{avg}} = 2,4685 \text{ Å}$) in **2-Anth-C** sind sehr gut mit denen des einzigen bekannten homoleptischen Hafnium-reduzierten Anthracen-Komplexes $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{Hf}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_3]$ ($d(\text{Hf}-\text{C}_{\text{Anth}})_{\text{avg}} = 2,467 \text{ Å}$) vergleichbar.^[8] Wie erwartet, bindet der Triamidoaminligand das Hafniumzentrum in einer trigonalen monopyramidalen Geometrie, wobei das Hafniumzentrum 0,672(5) Å über der durch die drei Amido-Stickstoffatome gebildeten Äquatorebene liegt.

Weitere Strukturinformationen der reduzierten Arenkomplexe **2-Naph/2-Naph-C** und **2-Anth/2-Anth-C** in Lösung werden durch ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie erhalten. Im Gegensatz zur pseudo-C_{3v}-symmetrischen Struktur im festen Zustand zeigt ein einzelner Satz von Signalen für den Triamidoaminliganden eine C_{3v}-symmetrische Gesamtstruktur in [D₈]THF oder [D₈]Benzol (siehe SI, Abbildung S6–S13). Diese höhere Symmetrie ist nicht der einzige Beweis für einen Austauschprozess auf der NMR-Zeitskala. Eine Addition von freiem Anthracen an die Anthracen-Komplexe führt aufgrund des schnellen Austauschs mit dem reduzierten Anthracen-Liganden zu sehr breiten Signalen im ¹H-NMR-Spektrum. Ein ähnliches Austauschverhalten wurde auch für einen reduzierten Naphthalinkomplex von Zirkonium mit einem ähnlichen tetradentaten trianionischen [O₃C]-Liganden beobachtet.^[7b] Die charakteristischsten Signale in den ¹H-NMR-Spektren sind die der reduzierten Naphthalin- und Anthracenliganden, welche im Vergleich zu denen der freien Liganden deutlich ins Hochfeld verschoben sind. Beispielsweise zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **2-Naph** vier Multipletts für den Naphthalinliganden bei $\delta = 2,60$ (C^{1,4}-H), 5,02

(C^{2,3}-H), 5,30 (C^{5,8}-H) und 5,82 ppm (C^{6,7}-H; Abbildung S6), die in einem signifikant höheren Feld als in freiem Naphthalin auftreten ($\delta = 7,45$ und 7,84 ppm in [D₈]THF). In ähnlicher Weise zeigt **2-Anth** fünf ins Hochfeld verschobene Signale für den reduzierten Anthracenliganden bei $\delta = 2,63$ (C^{1,4}-H), 4,96 (C^{2,3}-H), 5,06 (C^{9,10}-H), 6,48 (C^{5,8}-H) und 6,55 ppm (C^{6,7}-H; Abbildung S10). Das am stärksten hochfeldverschobene Multiplett bei $\delta = 2,63$ für **2-Anth** bestätigt auch, dass der Anthracenligand über seinen terminalen und nicht über seinen zentralen Ring koordiniert, da in diesem Fall das C^{9,10}-H-Singulettssignal am stärksten hochfeldverschoben sein sollte. Das gleiche Koordinationsverhalten in Lösung ist auch bei erhöhter Temperatur in ¹H-NMR-Spektren zwischen 298 K und 363 K zu beobachten, welche keine signifikante Veränderung des Signalmusters des Anthracenliganden aufzeigen (Abbildung S14), mit Ausnahme einer Verbreiterung einiger Signale bei höheren Temperaturen.

Um die Art der Koordination des Anthracenliganden in **2-Anth-C** zu erklären, wurden DFT-Berechnungen (B3PW91-Funktional) durchgeführt.^[14] Insbesondere wurde die Energiedifferenz zwischen der 1,4- und der 9,10-Koordination des Anthracen-Dianions untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass beide Koordinationsmodi mit einer Präferenz von 12,0 kcal mol⁻¹ für die 1,4-Koordination im Einklang mit der experimentellen Beobachtung möglich sind. Das HOMO des Komplexes beschreibt die Hf-Anthracen- σ -Wechselwirkung (Abbildung 2). Auf der Ebene der natürlichen Bindungsorbitale werden zwei Hf-C- σ -Bindungen gefunden, die in Übereinstimmung mit einer ausgeprägten ionischen Wechselwirkung stark in Richtung C (82,5%) polarisiert zu sein scheinen. Dies erklärt die niedrigen Wiberg-Bond-Indizes (ca. 0,1) für die Hf-C-Bindungen. Bei der Donor-Akzeptor-Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) zweiter Ordnung wird auch eine Donierung aus der C2–C3- π -Bindung (ungefähr 60 kcal mol⁻¹) in Übereinstimmung mit einem σ^2, π -Koordinationsmodus gefunden. Für den 9,10-Koordinationsmodus ergibt sich eine ähnliche Bindungsanalyse (WBI von 0,1), wobei die Hf-C-Bindungen rein vom Donor-Akzeptor-Typ und somit schwächer sind, was die geringere Stabilität dieses Koordinationsmodus erklärt.

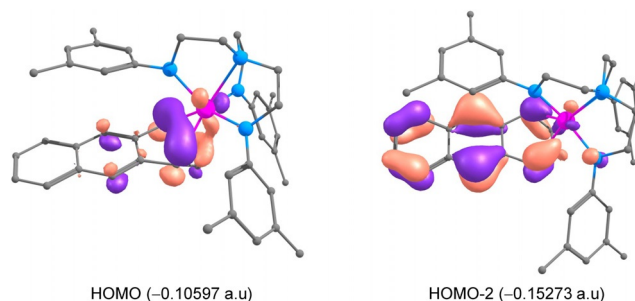
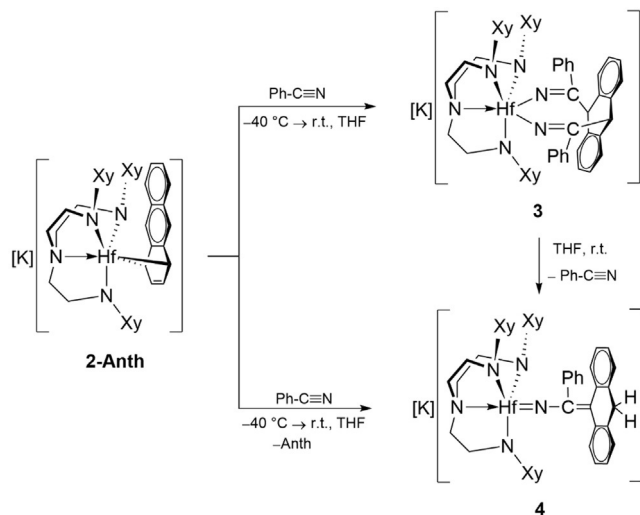


Abbildung 2. DFT-berechnete HOMO- und HOMO-2-Orbitale von **2-Anth-C** (1,4-Koordination). Wasserstoffatome und das Gegenkation sind weggelassen. Farbcode: pink (Hf), grau (C), blau (N), orange (positive Dichte), violett (negative Dichte).

Reaktion mit Benzonitril

Die stark reduzierende Natur der Anthracen-Komplexe wurde bei der C-C-Kupplungsreaktion zwischen Organonitrilen und dem Anthracenliganden ausgenutzt. Die Zugabe eines Überschusses an Benzonitril zu einer THF-Lösung von **2-Anth** bei -36°C führte zu einem schnellen Farbwechsel von Hellrot nach Grünlichbraun. Die Reaktionsverfolgung des Reaktionsgemisches durch ^1H -NMR-Spektroskopie ergab eine sofortige Bildung des ungewöhnlichen Bis(iminyl)-Komplexes $[\text{K}(\text{THF})][\text{Hf}(\text{Anth})(\text{Xy}-\text{N}_3\text{N})(\text{PhC}=\text{N})_2]$ (**3**) als Ergebnis einer Insertion von zwei Äquivalenten Benzonitril in die $\text{Hf}-\text{C}_{\text{Anth}}$ -Bindungen (Schema 2). Die Verbindung **3** wurde



Schema 2. Reduktion von Benzonitril durch einen reduzierten Anthracenkomplex.

nach Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte THF-Lösung eines Gemisches aus **2-Anth** und Benzonitril bei -36°C als thermolabiler roter Kristall isoliert (siehe SI, Abschnitt 2.7). Verbindung **3** ist in THF mäßig löslich, in aromatischen Lösungsmitteln schwer löslich und in aliphatischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die Festkörperstruktur von **3** wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung vermessen und zeigt, dass die C-C-Kupplungsreaktion über die C9/C10-Atome des Anthracenliganden verläuft, obwohl dieser über den terminalen Ring an das Hafniumzentrum koordiniert. Das Molekül kristallisiert als Kontaktenpaar mit dem Kaliumkation in einer Tasche, welche aus drei THF-Molekülen ($d(\text{K1}-\text{O})_{\text{avg}} = 2,73 \text{ \AA}$), einem Iminylligand ($d(\text{K1}-\text{N1}) = 3,085(5) \text{ \AA}$), einem Amidoligand ($d(\text{K1}-\text{N3}) = 2,947(4) \text{ \AA}$) und den aromatischen Ringen des Triamidoamin- und Anthracenliganden ($d(\text{K1}-\text{C})_{\text{avg}} = 3,19 \text{ \AA}$) besteht (Abbildung 3). In der C_1 -symmetrischen Struktur befindet sich das Hafniumzentrum in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung, die durch die Liganden Triamidoamin und Diiminylanthracen gebildet wird. Die drei Amidogruppen binden meridional an das Hafniumzentrum, wobei der Bisswinkel zwischen $85,04(18)$ und $89,87(17)^{\circ}$ variiert. Die äquatoriale $\text{Hf}-\text{N}_{\text{Iminyl}}$ -Bindung ($d(\text{Hf1}-\text{N1}) = 2,167(4) \text{ \AA}$) ist deutlich länger als die axiale $\text{Hf}-\text{N}_{\text{Iminyl}}$ -Bin-

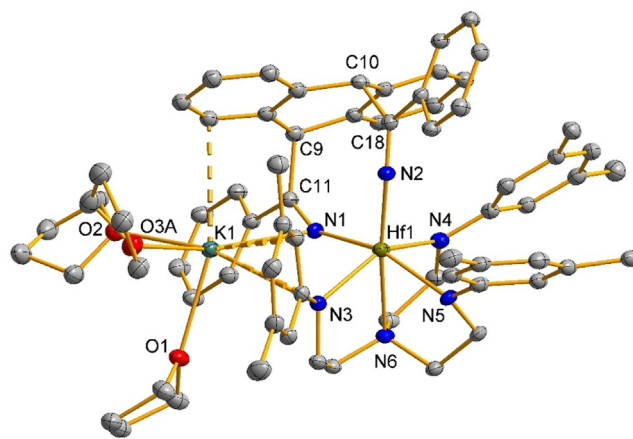


Abbildung 3. Molekülstruktur der Verbindung **3** im Kristall von **3**·(THF)₂ im festen Zustand mit Verschiebungsparametern mit einer Wahrscheinlichkeit von 30%.^[22] Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$): Hf1-N1 2,167(4), Hf1-N2 2,075(4), Hf1-N3 2,206(4), Hf1-N4 2,157(5), Hf1-N5 2,211(4), Hf1-N6 2,366(4), C11-N1 1,245(7), C18-N2 1,235(7), C9-C11 1,575(7), C10-C18 1,564(7), K1-N1 3,085(5), K1-N3 2,947(4); N1-Hf1-N5 158,47(17), N2-Hf1-N6 173,94(17), N3-Hf1-N4 146,85(17), N1-Hf1-N2 99,75(16), Hf1-N1-C11 153,4(4), Hf1-N2-C18 158,4(4).

dung ($d(\text{Hf1}-\text{N2}) = 2,075(4) \text{ \AA}$), was höchstwahrscheinlich auf den stärkeren *trans*-Einfluss des Amidliganden, im Vergleich zum Aminliganden, zurückzuführen ist. Die äquatoriale $\text{Hf}-\text{N}_{\text{Iminyl}}$ -Einfachbindungs-länge ist jedoch gut mit den anderen $\text{Hf}-\text{N}_{\text{Amid}}$ -Einfachbindungs-längen vergleichbar ($d(\text{Hf1}-\text{N}_{\text{Amid}})_{\text{avg}} = 2,191 \text{ \AA}$). Die nahezu identischen C=N-Doppelbindungs-längen der Iminylgruppen ($d(\text{C11}-\text{N1}) = 1,245(7) \text{ \AA}$ und $d(\text{C18}-\text{N2}) = 1,235(7) \text{ \AA}$) lassen sich gut mit den C=N-Bindungs-längen unserer kürzlich berichteten Mono(iminyl)anthracen-Komplexe von Scandium $[\text{Li}(\text{THF})_n][\text{Sc}(\text{N}(\text{tBu})\text{Xy})_2(\text{Anth})(\text{RC}=\text{N})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4-4\text{-OMe}$ ($d(\text{CN}) = 1,259(5) \text{ \AA}$), tBu ($d(\text{CN}) = 1,264(4) \text{ \AA}$); $\text{Xy} = \text{C}_6\text{H}_3-3,5\text{-Me}_2$; $n = 0-2$) vergleichen.^[41] Der Anthracenligand in (**3**) ist flacher als der des Vorgängers **2-Anth-C**, wie aus dem Faltwinkel von $13,3(4)^{\circ}$ gegenüber $40,6(8)^{\circ}$ (**2-Anth-C**) hervorgeht. Nach unserem Kenntnisstand ist eine solche doppelte C-C-Kupplungsreaktion reduzierter Nitrilgruppen durch einen reduzierten Anthracen-Komplex beispiellos. Die Reduktion von Organonitrilen mit Alkalimetallen oder mit reduzierten Arenkomplexen von Alkalimetallen führt üblicherweise zur Decyanierung der Nitrile, und C-C-Kupplungsreaktionen der reduzierten Nitrilgruppen werden selten beobachtet.^[41,15] Allerdings sind C-C-Kupplungsreaktionen zwischen zwei Organonitrilen an Metallzentren der Gruppe 4 eine bekannte Reaktion.^[16]

Im Gegensatz zur C_1 -symmetrischen Struktur im Festkörper zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **3** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ in Lösung eine Struktur mit einer höheren Symmetrie (C_s), wie aus den beiden Signalsätzen in einem 2:1-Verhältnis für den Triamidoaminliganden hervorgeht (Abbildung S16 und S17). Die bemerkenswertesten Signale im ^1H -NMR-Spektrum von **3** sind diejenigen der Benzylgruppe ($\text{C}^{9,10}\text{-H}$) des Anthracenliganden bei $\delta = 6,24$ und $6,47 \text{ ppm}$, die trotz ihrer sp^3 -Hybridisierung bei einem signi-

fikant tieferen Feld auftreten. Tatsächlich erscheinen diese Signale in einem noch tieferen Feld als die in unserem kürzlich beschriebenen Scandiumiminylanthracen-Komplex $[\text{Li}][\text{Sc}\{\text{N}(\text{tBu})\text{Xy}\}_2(\text{Anth})(\text{RC}\equiv\text{N})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}$); δ -($\text{C}^{10}\text{-H}$) = 5,68 ppm).^[4] Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die charakteristischsten Signale die der Iminylgruppen ($\text{PhC}\equiv\text{N}^-$) bei $\delta = 167,0$ und $176,0$ ppm.

Die Verfolgung der Zersetzung von **3** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ durch ^1H -NMR-Spektroskopie ergab, dass der Diiminylanthracen-Komplex selektiv ein Äquivalent Benzonitril verliert, um den Hafnium-Imido-Komplex $[\text{K}(\text{THF})][\text{Hf}(\text{Anth})(\text{Xy-N}_3\text{N})\text{-}(\text{PhCN})]$ (**4**) nach Migration eines Protons vom C9 zum C10 Kohlenstoffatom des Anthracenliganden zu bilden (Schema 2). Tatsächlich führte das Rühren einer grünlich-braunen Lösung von **2-Anth** und Benzonitril (1 Äquiv.) bei Raumtemperatur für 48 Stunden zur selektiven Bildung von **4**, das nach Aufarbeitung als analytisch reiner, orangefarbener Feststoff in 61 % Ausbeute isoliert wurde (siehe SI, Abschnitt 2.8). Im Gegensatz zu **3** ist Verbindung **4** thermisch stabil, zersetzt sich jedoch schnell, wenn sie Luft ausgesetzt wird. Der Grund für die Extrusion eines Benzonitrils aus **3** zur Verbindung **4** ist noch nicht bekannt, liegt aber höchstwahrscheinlich an der sterischen Überlastung um das Hafniumzentrum in **3**.

Verbindung **4** wurde durch heteronukleare NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Molekülstruktur wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung bestätigt, welche ein Kontaktionenpaar mit dem Kaliumkation zwischen zwei Molekülfragmenten durch Koordination mit einem Imido-Stickstoffatom und drei Xylylgruppen der beiden Triamidoamin-Liganden zeigt und eine Polymerstruktur im Festkörper bildet (Abbildung 4 und Abbildung S30). Das Hafniumzentrum nimmt eine verzerrte trigonal-bipyramidale

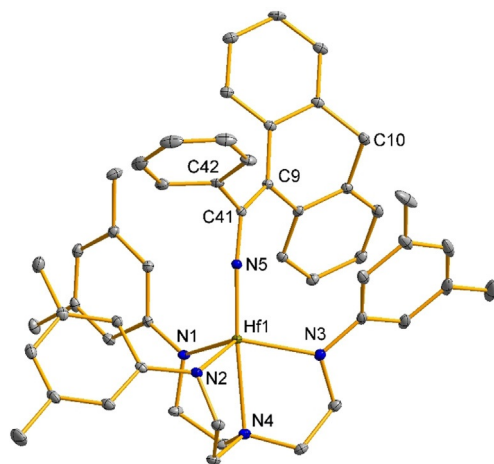


Abbildung 4. Molekülstruktur der Verbindung **4** im Kristallgitter von **4** ($\text{C}_{26}\text{H}_{16}$) im festen Zustand mit Verschiebungsparametern mit einer Wahrscheinlichkeit von 30%.^[22] Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Hf1–N1 2,1682(16), Hf1–N2 2,1710(17), Hf1–N3 2,1375(17), Hf1–N4 2,4137(17), Hf1–N5 1,9093(17), N5–C41 1,345(2), C9–C41 1,377(3); N1–Hf1–N2 104,05(6), N2–Hf1–N3 117,72(6), N1–Hf1–N3 111,18(5), N1–Hf1–N4 76,91(6), N2–Hf1–N4 75,70(6), N3–Hf1–N4 74,32(6), N4–Hf1–N5 175,60(6), Hf1–N5–C41 167,88(14), N5–C41–C9 124,73(18), N5–C41–C42 113,35(16), C9–C41–C42 121,84(18).

Koordinationsgeometrie an, wobei die Imido- und die Aminstickstoffe die beiden apikalen Positionen ($\angle\text{N4-Hf1-N5} = 175,60(6)^\circ$) einnehmen und die anderen drei Amidstickstoffe auf der Äquatorebene verbleiben. Die Hf1–N5-Doppelbindung ist mit 1,9093(17) Å signifikant kürzer (11,6 %) als die Hf1–N_{Amid}-Bindung ($d(\text{Hf1-N}_{\text{Amid}})_{\text{avg}} = 2,1589$ Å), lässt sich jedoch gut mit den angegebenen Hf–N-Bindungslängen in den Hafniumimido-komplexen ($d(\text{Hf1-N}_{\text{Imido}})_{\text{avg}} = 1,963$ Å) vergleichen.^[17] Die Anthracengruppe ist über eine Doppelbindung an die Benzonitrilgruppe gebunden, wie aus dem C9–C41-Abstand von 1,377(3) und der Planarität um die Atome C9 ($\Sigma\angle\text{C9} = 359,89^\circ$) und C41 ($\Sigma\angle\text{C41} = 359,92^\circ$) hervorgeht.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen liefern weitere Strukturinformationen von **4** in Lösung. Im Gegensatz zur C_1 -symmetrischen Struktur im Festkörper zeigt Verbindung **4** eine zeitlich gemittelte C_3 -Symmetrie in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 298 K, was durch einen einzelnen Satz von Signalen für den Triamidoaminliganden angezeigt wird (Abbildung S18). Das charakteristischste Signal im ^1H -NMR-Spektrum ist das des CH_2 -Protons der Anthracengruppe bei $\delta = 3,34$ ppm, welches im Vergleich zu dem des C9/C10-H von **3** ($\delta = 6,24$ und $6,47$ ppm) deutlich ins Hochfeld verschoben erscheint. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome C9 und C41 bei $\delta = 116,1$ bzw. $160,0$ ppm. Diese spektroskopischen Merkmale unterstützen die durch Einkristall-Röntgenbeugung beobachtete Festkörperstruktur vollständig.

DFT-Berechnungen wurden zum Verständnis des Reaktionsmechanismus für die Reaktion von **2-Anth** mit Benzonitril durchgeführt (Abbildung 5). Die Reaktion startet mit der Koordination von Benzonitril an das leicht endotherme Hf-Zentrum ($3,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und bildet das Zwischenprodukt **Int1**. Die endotherme Reaktion erklärt sich aus der Tatsache, dass die Koordination von Benzonitril den Wechsel von der 1,4- zur 3,4-Koordination des Anthracenliganden zum Hafniumzentrum induziert. Ab **Int1** können zwei mögliche Insertionen entweder am C1 oder am C10 erfolgen. Beide wurden berechnet, und die Insertion am C10 ist um $8,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ bevorzugt (siehe **TS1** und **TS1'** in Abbildung 5). Die Insertionsbarriere beträgt $5,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (nur $2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ vom **Int1**) in Übereinstimmung mit einer kinetisch bevorzugten Reaktion. Die Höhe der Barriere lässt sich leicht dadurch erklären, dass es durch die Koordination des Benzonitrils an das Hafnium zu einer Verschiebung der Elektronenpaare zwischen den Ringen kommt, welche wiederum eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares von C1 und speziell C10 impliziert. Nach der intrinsischen Reaktionskoordinate ergibt sich das halbwegs stabile Intermediat **Int2** ($-1,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ in Bezug auf den Eingangskanal) mit einer 3,10-Koordination. Aus ähnlichen Gründen wie oben beschrieben kann eine zweite Benzonitrilinsertion an der C9-Position nach der bevorzugten Koordination des PhCN (**Int4**, $-8,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) auftreten. Die zugehörige Barriere beträgt $3,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, was auf eine schnelle Reaktion hinweist. Dies ergibt die Bildung des Komplexes **3**, der thermodynamisch stabil ist ($-15,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). In Abwesenheit eines zweiten Benzonitrilmoleküls kann **Int2** unter Bildung eines stabileren Komplexes isomerisieren. Tatsächlich ergibt ein direkter 1,4-

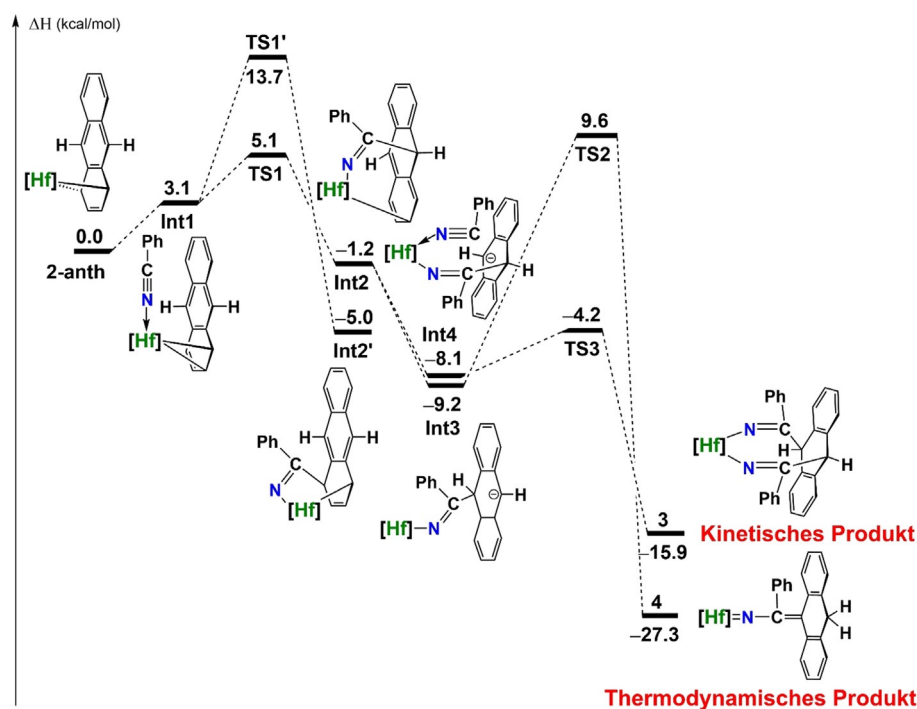


Abbildung 5. Berechnetes Enthalpieprofil für die Reaktion von **2-Anth** mit PhCN bei Raumtemperatur. In der Abbildung stellt $[\text{Hf}][\text{K}(\text{THF})][\text{Hf}(\text{Xy-N}_3\text{N})]$ dar; Ladungen sind nicht dargestellt.

Shift von Wasserstoff (von C9 nach C10) mit einer überwindbaren Barriere von $18,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ Komplex **4**, welcher den stabilsten Komplex ($-27,3 \text{ kcal mol}^{-1}$) darstellt. Daraus lässt sich schließen, dass Komplex **3** unter kinetischer Kontrolle gebildet wird, während Komplex **4** das thermodynamische Produkt darstellt.

Reaktion mit Azobenzol

Die reduzierende, labile Natur des Anthracenliganden in **2-Anth** wurde bei der Reduktion von Azobenzol weiter untersucht. Die Behandlung von **2-Anth** mit einem Äquivalent Azobenzol führte nach Eliminierung von Anthracen zum Diphenylhydrazido(2-)-Komplex $[\text{K}][\text{Hf}(\eta^2\text{-PhNNPh})(\text{Xy-N}_3\text{N})]$ (**5**). Bei dieser Reaktion wirkt die dianionische Anthracenylgruppe als Zwei-Elektronen-Donorligand. Verbindung **5** wurde als analytisch reines gelbes Pulver in 77 % Ausbeute isoliert (siehe SI, Abschnitt 2.9). Obwohl Diphenylhydrazido(2-)-Komplexe der Metalle Ti und Zr der Gruppe 4 bekannt sind,^[18] blieb ein entsprechendes Hafniumanalogon schwer fassbar, und Verbindung **5** stellt das erste Beispiel eines strukturell charakterisierten Hafniumdiphenylhydrazido(2-)-Komplexes dar. Als Feststoff ist es thermisch stabil, zersetzt sich jedoch sofort, wenn es Luft ausgesetzt wird.

Einkristall-Röntgenbeugung von Verbindung **5** zeigt ein Kontaktenpaar mit dem Kaliumkation, welches an drei THF-Moleküle, einen Amidostickstoff von Azobenzol und zwei Xylylgruppen des Triamidoaminliganden gebunden ist (Abbildung 6). Das sechsfach koordinierte Hafniumzentrum nimmt eine verzerrte trigonal-prismatische Geometrie an.

Die Phenylgruppen des Azobenzolliganden sind in einer gestaffelten Konformation orientiert, wie aus dem $C_{\text{Ph}}\text{-N1-N2-C}_{\text{Ph}}$ -Torsionswinkel von $-82,6(4)^\circ$ ersichtlich ist. Die dianionische Natur des Azobenzolliganden ist aus der verlängerten N-N-Bindung ($d(\text{N1-N2}) = 1,463(4) \text{ \AA}$) in **5** im Vergleich zu freiem Azobenzol ($d(\text{NN}) = 1,249(4) \text{ \AA}$) ersichtlich.^[19] Zusätzlich lassen sich die kurzen Hf1-N1- und Hf1-N2-Bindungen von $2,190(3)$ bzw. $2,082(3) \text{ \AA}$ besser mit den anderen Hf-N_{Amid}-Bindungen ($d(\text{Hf1-N}_{\text{Amid}})_{\text{avg}} = 2,147 \text{ \AA}$) vergleichen als die Hf1-N_{Amin}-Bindung von $2,347(3) \text{ \AA}$ in **5**.

Verbindung **5** wurde weiter durch heteronukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert, und ihre Zusammensetzung wurde durch Elementaranalyse bestätigt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigen einen einzelnen Satz von Signalen für die Xylylgruppen und den Azobenzolliganden, was auf eine C_3 -symmetrische Struktur in Lösung hinweist. Die höhere Symmetrie in Lösung im Vergleich zur pseudo- C_s -symmetrischen Struktur im Festkörper kann mit einem Austauschprozess auf der NMR-Zeitskala erklärt werden, der sich auch aus der

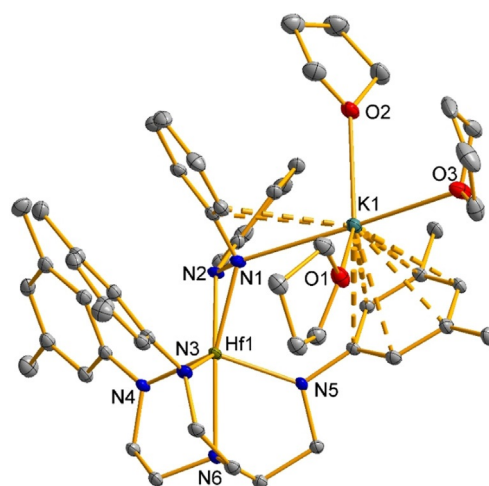
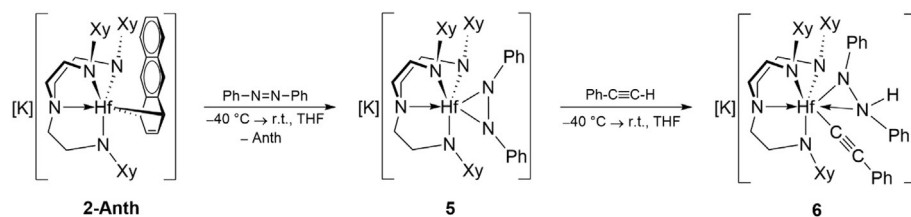


Abbildung 6. Molekülstruktur der Verbindung **5** im Kristallgitter von **5·3(THF)** im festen Zustand mit Verschiebungsparametern mit einer Wahrscheinlichkeit von 30%.^[22] Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Hf1-N1 $2,190(3)$, Hf1-N2 $2,082(3)$, Hf1-N3 $2,162(3)$, Hf1-N4 $2,155(3)$, Hf1-N5 $2,123(3)$, Hf1-N6 $2,347(3)$, N1-N2 $1,463(4)$, K1-O1 $2,790(3)$, K1-O2 $2,723(3)$, K1-O3 $2,840(3)$, K1-N1 $2,940(3)$; N1-Hf1-N6 $158,58(10)$, N2-Hf1-N6 $158,24(11)$, N1-Hf1-N2 $39,96(11)$, N3-Hf1-N6 $73,09(10)$, N4-Hf1-N6 $74,54(10)$, N5-Hf1-N6 $72,54(10)$.

Verbreiterung mehrerer Signale sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ergibt (Abbildung S21 und S22).

Es ist bekannt, dass Metallhydrazido(2-)-Komplexe der Gruppe 4 je nach Art der Alkine über zwei verschiedene Wege mit Alkinen reagieren.^[18a,c] Während terminale Alkine mit einem schwach sauren Proton vorzugsweise eine der Amidgruppen des Hydrazido(2-)-Liganden zur Bildung eines Hydrazido(1-)-Komplexes protonieren, gehen interne Alkine eine Cycloaddition ein, um Metallacyclen zu bilden. Wurde Verbindung **5** mit einem Äquivalent eines terminalen Alkins, wie Phenylacetylen, umgesetzt, bildete sich bei Raumtemperatur selektiv der Hydrazido(1-)-Komplex $[\text{K}][\text{Hf}(\text{PhNN}(\text{H})\text{Ph})(\text{Xy-N}_3\text{N})(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (**6**, Schema 3). Verbindung **5** reagiert jedoch nicht mit internen Alkinen wie Diphenylacetylen oder 4,4-Dimethyl-2-pentin, wobei wahrscheinlich eine mögliche sterische Spannung am Hafniumzentrum der Grund hierfür ist. Nach der Aufarbeitung wurde Verbindung **6** als analytisch reiner, gelber Feststoff in 90 % Ausbeute isoliert (siehe SI, Abschnitt 2.10). **6** ist ein thermisch stabiler Feststoff, der jedoch luftempfindlich ist.

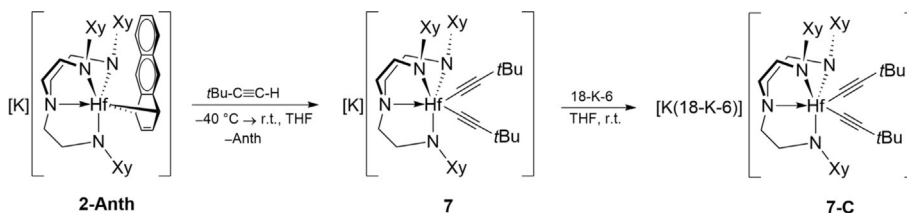
Zusammen mit der Einkristall-Röntgenbeugung wurde Verbindung **6** vollständig durch mehrkernige NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Zusammensetzung wurde durch Elementaranalyse bestätigt. Die Kristallstruktur zeigt eine ungeordnete Struktur mit co-kristallisierten Lösungsmittelmolekülen. Die Struktur bestätigt jedoch die erwartete atomare Konnektivität mit einem terminalen Phenylacetylidliganden (Abbildung S31). Aufgrund der ungeordneten Struktur wurden die Bindungsparameter nicht weiter diskutiert. Wie erwartet bestätigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei Raumtemperatur eine C_1 -symmetrische Struktur in Lösung und zeigen drei Sätze von Signalen für die Xylylgruppen (Abbildung S23 und S24). Das bemerkenswerteste Signal im ^1H -NMR-Spektrum ist das des tieffeldverschobenen N-H-Signals bei 6,36 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die dreifach gebundenen Kohlenstoffe des Phenylacetylidliganden bei 128,1 (CCPh) und 149,6 ppm (CCPh). Das in einem KBr-Pressling erhaltene IR-Spektrum zeigt ein schwaches Signal bei 3214 cm^{-1} , was für eine N-H-Streckschwingung charakteristisch ist. Das Signal erscheint bei einer etwas niedrigeren Wellenzahl als die entsprechende N-H-Streckbande in einem ähnlichen Zirkoniumhydrazido(1-)-Komplex $[(\text{ArO})_2\text{Zr}(\text{Me})(\eta^2\text{-NPhNHPh})]$ ($\text{ArO} = 2,6\text{-Di-tert-butylphenoxid}$), welches bei 3254 cm^{-1} erscheint.^[20]



Schema 3. Reduktion von Azobenzol mit **2-Anth** und weitere Umsetzung mit Phenylacetylen.

Reaktion mit *tert*-Butylacetylen

Versuche, den reduzierten Anthracenliganden mit $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{Cl}$ oder $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$ zu protonieren, führten zu einer unselektiven Zersetzung des Anthracenkomplexes **2-Anth**. Die Protonierung mit einer schwachen Brønsted-Säure wie *tert*-Butylacetylen führte jedoch zur selektiven Protonierung des Anthracenliganden, wobei der Diacetylidkomplex $[\text{K}][\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_2(\text{Xy-N}_3\text{N})]$ (**7**) zusammen mit 9,10-Dihydroanthracen erhalten wurde (Schema 4). Verbindung **7** wurde nach Aufarbeitung als hellgrünes Pulver in 80 % Ausbeute isoliert (siehe SI, Abschnitt 2.11). Behandlung von **7** mit einem Äq. von 18-Krone-6 in THF führte zu dem entsprechenden Kronenetherkomplex $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{Hf}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_2(\text{Xy-N}_3\text{N})]$ (**7-C**), der als grüne Kristalle durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte THF-Lösung von **7-C** isoliert wurde (siehe SI, Abschnitt 2.12). Beide Acetylidkomplexe sind thermisch stabile Feststoffe, zersetzen sich jedoch an der Luft.



Schema 4. Reaktion von **2-Anth** mit der schwachen Brønsted-Säure $\text{tBuC}\equiv\text{CH}$.

Die Diacetylidkomplexe **7** und **7-C** wurden durch mehrkernige NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Zusätzlich wurde die Molekülstruktur von **7-C** durch Einkristall-Röntgenbeugung bestimmt (Abbildung 7). Der Komplex **7-C** ist das erste Beispiel für einen strukturell charakterisierten Hafniumacetylidkomplex außerhalb des Cyclopentadienylligandensystems.^[21] Trotz der Einkapselung mit 18-Krone-6 ist das Kaliumkation immer noch an eine Xylylgruppe des Triamidoaminliganden koordiniert ($d(\text{K})_{\text{avg}} = 3,361\text{ \AA}$) und bildet im Festkörper ein Kontaktpaar. Das Hafniumzentrum in **7-C** nimmt eine verzerrte oktaedrische Geometrie an, die aus dem tetradentaten Triamidoaminliganden und zwei Acetylidliganden gebildet wird. Während die drei Amidostickstoffatome meridional an das Hafniumzentrum koordiniert sind, nehmen die beiden Acetylidliganden eine *cis*-Orientierung an ($\angle\text{C1-Hf1-C7} = 99,5(2)^\circ$). Die Hf-C-Abstände von 2,229(7) und 2,292(7) Å zu den linearen Acetylidliganden ($\angle\text{Hf1-C1-C2} = 168,0(6)^\circ$, $\text{Hf1-C7-C8} = 168,1(6)^\circ$) sind geringfügig höher als die für terminal gebundene Hafniumacetylidkomplexe (2,170(5)–2,220(1) Å) gefundenen.^[21c,e,g] Die beobachtete Verlängerung der Hf-C-Bindungen ist höchstwahrscheinlich auf den starken *trans*-Einfluss des Amins und des Amido-Liganden zurückzuführen. Die kurzen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen

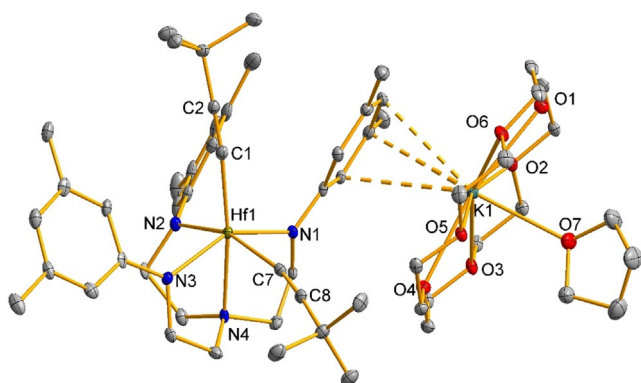


Abbildung 7. Molekülstruktur der Verbindung **7-C** im Kristall von **7-C**·(THF) im festen Zustand mit Verschiebungsparametern mit einer Wahrscheinlichkeit von 30%.^[22] Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Winkel (°): Hf1–N1 2,161(5), Hf1–N2 2,199(6), Hf1–N3 2,162(5), Hf1–N4 2,405(5), Hf1–C1 2,229(7), Hf1–C7 2,292(7), C1–C2 1,213(9), C7–C8 1,214(9), K1–O1 2,845(5), K1–O2 2,814(5), K1–O3 2,821(5), K1–O4 2,779(5), K1–O5 2,857(5), K1–O6 2,757(5), K1–O7 2,794(6); N1–Hf1–N2 88,5(2), N2–Hf1–N3 87,0(2), N3–Hf1–C7 84,3(2), N1–Hf1–C7 89,2(2), N1–Hf1–C1 106,8(2), N2–Hf1–C1 99,4(2), N3–Hf1–C1 106,8(2), C1–Hf1–C7 99,5(2), N1–Hf1–N4 75,35(19), N2–Hf1–N4 73,08(19), N3–Hf1–N4 71,51(19), C7–Hf1–N4 87,9(2), Hf1–C1–C2 168,0(6), Hf1–C7–C8 168,1(6).

($d(\text{C1-C2}) = 1,213(9)$ Å, $d(\text{C7-C8}) = 1,214(9)$ Å) der Acetylidyldliganden liegen im erwarteten Bereich für ein $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung. Wie erwartet ist der durchschnittliche Hf–NA_{mido}-Abstand (2,174 Å) viel kleiner als der Hf–NA_{min}-Abstand (2,405(5) Å).

Im Gegensatz zur C_1 -symmetrischen Struktur im Festkörper zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **7** und **7-C** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei Raumtemperatur jeweils einen einzigen Satz von Signalen sowohl für den Triamidoamin- als auch für zwei Acetylidyldliganden, was auf eine C_{3v} -symmetrische Struktur in Lösung hindeutet. Eine solche höhere Symmetrie von **7** und **7-C** deutet auf einen Austauschprozess auf der NMR-Zeitskala hin. Abgesehen von den erwarteten Signalen für den Triamidoamin-Liganden zeigen die ^1H -NMR-Spektren von **7** und **7-C** ein Singulett bei 1,07 bzw. 1,11 ppm, entsprechend den 18 Protonen für die *tert*-Butylgruppen der Acetylidyldliganden. Die charakteristischsten Signale von **7** und **7-C** im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die des sp -hybridisierten Kohlenstoffs der Acetylidyldliganden bei 119,0 und 115,1 ppm für die C^β -Kohlenstoffatome und 146,6 und 151,9 ppm für die C^α -Kohlenstoffatome.

Zusammenfassung

Wir haben gezeigt, dass das Triamidoamin-gestützte Hafnium(IV)-chlorid selektiv reduziert werden kann, um eine Reihe von Hafniumnaphthalin- und -anthracen-Komplexen zu ergeben. Diese Komplexe können als Komplexe vom $[\text{HfX}_5]^-$ -Typ von Hafnium mit der Oxidationszahl +4 angesehen werden. Die Reaktivitätsstudien dieser reduzierten Arenkomplexe gegenüber ungesättigten organischen Substraten wie Organonitrilen, Azobenzol und terminalen Alkinen zeigten eine gewisse Ähnlichkeit mit der Reaktivität

zweiwertiger Hafniumkomplexe. Reaktionen treten im Allgemeinen an den 9,10-Kohlenstoffatomen des Anthracendiyl-liganden trotz seiner Koordination durch 1,4-Kohlenstoffatome auf. Dies wurde unter Verwendung von DFT-Berechnungen aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen den beiden Isomeren und der hohen Delokalisierung der π -Elektronendichte innerhalb des Anthracendiyl-liganden erklärt.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, F. Ritter für die Unterstützung bei der Röntgenkristallographie und Dr. G. Fink für die NMR-Spektroskopie. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Arenligand · Dichtefunktionalrechnungen · Hafnium · Insertion · Oxidationszustand

- [1] E. Ellis, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 9538.
- [2] a) R. Benken, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 694; b) M. Yus, R. P. Herrera, A. Guijarro, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3455; c) C. Melero, A. Guijarro, M. Yus, *Dalton Trans.* **2009**, 1286; d) T. A. Scott, B. A. Ooro, D. J. Collins, M. Shatruk, A. Yakovenko, K. R. Dunbar, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2009**, 65; e) A. Uresk, N. J. O'Neil, Z. Zhou, Z. Wei, M. A. Petrukhina, *J. Organomet. Chem.* **2019**, 897, 57.
- [3] a) R. G. Lawler, C. V. Ristagno, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1534; b) W. E. Rhine, J. Davis, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2079; c) B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1378; d) C. L. Raston, G. Salem, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1702; e) B. Bogdanović, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 960; *Angew. Chem.* **1985**, 97, 972; f) L. M. Engelhardt, S. Harvey, C. L. Raston, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 39; g) M. Nir, I. O. Shapiro, R. E. Hoffman, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1607.
- [4] For selected references, see: a) E. P. Kündig, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 912; b) J. E. Ellis, D. W. Blackburn, P. Yuen, M. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11616; c) W. W. Brennessel, J. E. Ellis, M. K. Pomije, V. J. Sussman, E. Urnezis, V. G. Young, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10258; d) W. W. Brennessel, V. G. Young, J. E. Ellis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7268; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7426; e) J. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3167; f) W. W. Brennessel, J. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 9076; g) W. Huang, S. I. Khan, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10410; h) W. Huang, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2216; i) P. Ghana, A. Hoffmann, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 10290.
- [5] a) R. Wolf, E.-M. Schnöckelborg, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2832; b) E.-M. Schnöckelborg, J. J. Weigand, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6657; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6787.

- [6] a) E. Urnezis, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. v. R. Schleyer, *Science* **2002**, 295, 832; b) Y. Nakanishi, Y. Ishida, H. Kawaguchi, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 6903.
- [7] a) M. Jang, J. E. Ellis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1973; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2036; b) Y. Nakanishi, Y. Ishida, H. Kawaguchi, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 15879; c) G. T. Plundrich, H. Wadepohl, E. Clot, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 9283; d) C. H. Low, J. N. Rosenberg, M. A. Lopez, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 11906.
- [8] R. E. Jilek, M. Jang, E. D. Smolensky, J. D. Britton, J. E. Ellis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8692; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8820.
- [9] a) Y. Wielstra, S. Gambarotta, J. B. Roedelof, M. Y. Chiang, *Organometallics* **1988**, 7, 2177; b) F. A. Cotton, P. A. Kibala, W. A. Wojtczak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1462; c) D. J. Sikora, K. J. Moriarty, M. D. Rausch, A. R. Bulls, J. E. Bercaw, V. D. Patel, A. J. Carty, *Inorg. Syn.* **2007**, 28, 248; d) Q. Liu, Q. Chen, X. Leng, Q.-H. Deng, L. Deng, *Organometallics* **2018**, 37, 4186.
- [10] a) G. E. Greco, A. I. Popa, R. R. Schrock, *Organometallics* **1998**, 17, 5591; b) G. E. Greco, R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3850.
- [11] P. Ghana, F. D. van Kruchten, T. P. Spaniol, J. van Leusen, P. Kögerler, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 3231–3234.
- [12] ¹H-NMR-Spektrum von [HfCl(Xy-N₃N)(NMe₂H)] in [D₆]Benzol (siehe SI, Abbildung S5): $\delta = 1,73$ (d, ³J(H,H) = 6,0 Hz, 6H, NMe₂H), 1,92 (sept, ³J(H,H) = 6,0 Hz, 1H, NMe₂H), 2,34 (s, 18H, C₆H₃(CH₃)₂), 2,56 (t, ³J(H,H) = 6,1 Hz, 6H, NCH₂), 3,62 (br t, 6H, NCH₂), 6,58 (s, 3H, *p*-C₆H₃), 7,13 ppm (s, 6H, *o*-C₆H₃).
- [13] S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2007**, 85, 42.
- [14] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) K. Burke, J. P. Perdew, W. Yang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions* (Hrsg.: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das), Plenum, New York, **1998**.
- [15] J.-P. Mazaleyrat, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 2731.
- [16] L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11396; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11607; and references therein.
- [17] Eine CSD-Umfrage (02.02.2021) ergab 10 Treffer für Komplexe mit einer Hf=N-Bindung mit einem durchschnittlichen Hf=N-Abstand von 1,963 Å.
- [18] a) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 894; b) L. D. Durfee, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1990**, 9, 75; c) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 13; d) K. Kaleta, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 370, 187; e) Z. W. Gilbert, R. J. Hue, I. A. Tonks, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 63.
- [19] J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1997**, 53, 662.
- [20] C. H. Zambrano, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1994**, 13, 1174.
- [21] a) M. Albrecht, G. Erker, M. Nolte, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, C21; b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 429; c) H. Lang, M. Herres, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465, 283; d) D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, S. Kotila, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1; e) S. Back, G. Rheinwald, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 73; f) J. Kralik, K. Kohler, T. Ruffer, H. Lang, *Z. Naturforsch. B* **2004**, 59, 1185; g) G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, S. Grimme, *Chem. Commun.* **2006**, 3912; h) V. V. Burlakov, T. Beweries, K. Kaleta, V. S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Organometallics* **2010**, 29, 2367.
- [22] Die Hinterlegungsnummern 20267640 (**2-Anth-C**·(THF)₂), 2067641 (**3**·(THF)₂), 2067642 (**4**·(C₆H₆)), 2067643 (**5**·3(THF)) und 2067645 (**7-C**·(THF)) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Manuskript erhalten: 16. März 2021

Akzeptierte Fassung online: 23. April 2021

Endgültige Fassung online: 7. Mai 2021