

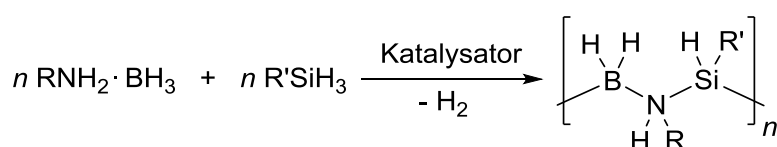
Katalytische Wege zu neuartigen Amin-Boran-Silan-Copolymeren

1. Einleitung

Das Knüpfen von Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen ist von großer Bedeutung für die gezielte und effiziente Synthese neuer Moleküle und Materialien. Als Beispiel hierfür ist die Wurtz-Synthese zur Darstellung von Oligo- und Polysilanen zu nennen. Verglichen mit den etablierten katalytischen Verfahren zum Aufbau von C–C und C–X-Bindungen sind Möglichkeiten zum Aufbau höhermolekularer Hauptgruppenverbindungen jedoch relativ wenig erforscht.¹ Die katalytische Dehydrooligomerisation und -polymerisation von Amin-Boran-Addukten bietet eine solche Möglichkeit; die dabei entstehenden BN-Materialien sind formal isoelektronisch mit großtechnisch vielseitig einsetzbaren Polyolefinen. In der Literatur ist eine Vielzahl von Katalysatoren zur Dehydrokupplung von Amin-Boran-Addukten bekannt, da diese Verbindungen in den letzten Jahren vor allem im Zusammenhang der Wasserstoffspeicherung diskutiert werden.² Viele dieser Systeme liefern jedoch bei der Dehydrierung lediglich cyclische oder verzweigte Oligomere und nicht die potentiell interessanten linearen Polymere. Die Copolymerisation von Amin-Boran-Addukten mit anderen Monomeren wie sie auch in der Olefin-Copolymerisation eingesetzt werden (CO₂, Lactone, etc.) oder Silanen ist bisher nicht bekannt. Die im letzteren Fall denkbaren BNSi-Oligomere und Polymere sollten sehr interessante Materialeigenschaften (z.B. als Vorstufen für neue BNSi-Keramiken oder als vielseitig einsetzbare Polymere) haben und darüber hinaus neuartige, aus akademischer Sicht hochinteressante Strukturelemente aufweisen. Ähnliche Verbindungen wurden bereits früher u.a. durch Sneddon und Mitarbeiter auf anderem Wege hergestellt und als Vorstufen für BNSi-Keramiken untersucht.³

2. Ergebnisse und Diskussion

Ziel des Projekts war die Untersuchung der Möglichkeit der Co-Dehydrokupplung von Amin-Boran-Addukten mit Silanen zu neuartigen BNSi-Oligomeren oder Polymeren. Dazu sollten zunächst zu Beginn des Projekts geeignete Katalysatoren für die Dehydrokupplung von Amin-Boran-Addukten und die Oligomerisierung von Silanen getrennt voneinander untersucht werden, um geeignete Kandidaten und Katalysator-Struktur motive für die Kombination beider Reaktionen in einer Co-Dehydrokupplung zu identifizieren (Schema 1, Abbildung 1).



Schema 1. Prinzip der Co-Dehydrokupplung von Amin-Boran-Addukten mit Silanen.

Bei der Dehydrierung von MeNH₂·BH₃ (MAB) mit dem Eisen-Komplex **1** ist die Produktverteilung durch den Zusatz einer Base beeinflussbar. Die durchgeführten Experimente liefern bei Raumtemperatur neben linearem Polymer (*M* = 40.000-130.000 vs. Polystyrol, PDI = 1.5-2.1) auch Spuren von *N*-Trimethylborazin. Durch Zusatz einer Base bildet sich unter Freisetzung von zwei Äquivalenten H₂ hauptsächlich das cyclische *N*-Trimethylborazin. Die Dehydrierung von MAB mit Komplex **1** als Katalysator wurde eingehend hinsichtlich der Lösungsmittelabhängigkeit (THF vs. Toluol) der Aktivität und der

Produktverteilung untersucht und ein Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus wurde auf Basis von in-situ NMR-spektroskopischen Untersuchungen vorgestellt.⁴

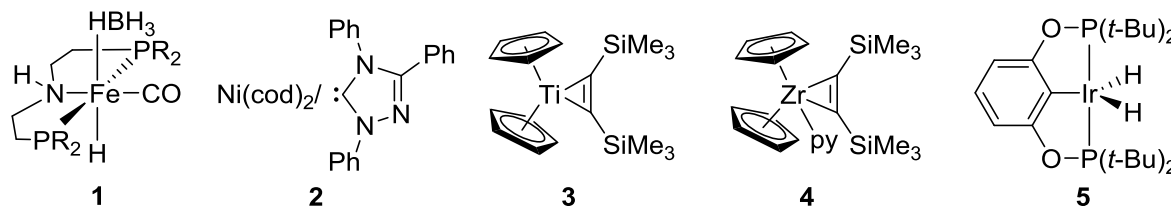


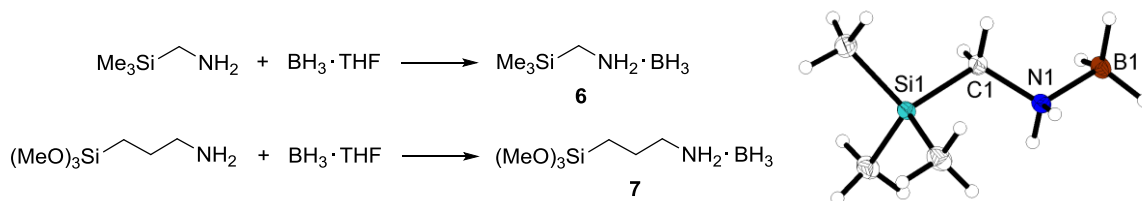
Abbildung 1. Katalysatoren zur Dehydrokupplung von Amin-Boran-Addukten und Silanen.

Das von Baker und Mitarbeitern für die Dehydrierung von Ammoniak-Boran⁵ erfolgreich eingesetzte System bestehend aus $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und einem *N*-heterocyclischen Carben (**2**) dehydriert das Substrat MAB in THF ausschließlich zum einfach dehydrierten Trimer *N*-Trimethylcycloborazan. Metallocen-Alkin-Komplexe wie **3** und **4** wurden bereits früher für die Dehydrokupplung von Dimethylamin-Boran eingesetzt⁶ und sind in der Lage, $\text{MeNH}_2 \cdot \text{BH}_3$ in THF oder Toluol bereits bei Raumtemperatur zu einem linearen Oligomer zu dehydropolymerisieren. Sterisch anspruchsvollere Komplexe mit Cp^* -Liganden zeigen dagegen keine Aktivität hinsichtlich der Dehydrierung von MAB. Die Dehydropolymerisation von MAB mit dem Ir-Komplex **5** wurde bereits von Manners und Mitarbeitern vorgestellt⁷, die Ergebnisse konnten von unserer Gruppe reproduziert werden.

Komplex **1** zeigte in Versuchen zur Dehydrokupplung von PhSiH_3 mit und ohne Zusatz einer Base auch bei eingehender Variation der Versuchsbedingungen keine Reaktivität. Die Untersuchung des Systems **2** zeigte, dass lediglich die Umverteilung von PhSiH_3 zu Ph_2SiH_2 und Ph_3SiH stattfindet. Über die Nutzung von frühen Übergangsmetallkomplexen, im Speziellen der Metallocen-Alkin-Komplexe **3** und **4** für die Aktivierung und Dehydropolymerisation von Silanen wurde bereits in der Vergangenheit von Marschner und Rosenthal berichtet⁸; diese Ergebnisse konnten reproduziert werden. Komplex **5** wurde zunächst von Waterman und Mitarbeitern für die Dehydrooligomerisation von PhSiH_3 beschrieben⁹ und stellte zu Beginn unserer Arbeiten den aussichtsreichsten Kandidaten für eine Co-Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten mit Silanen dar. Im Laufe der eigenen Untersuchungen musste jedoch festgestellt werden, dass die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse nicht reproduziert werden konnten.¹⁰

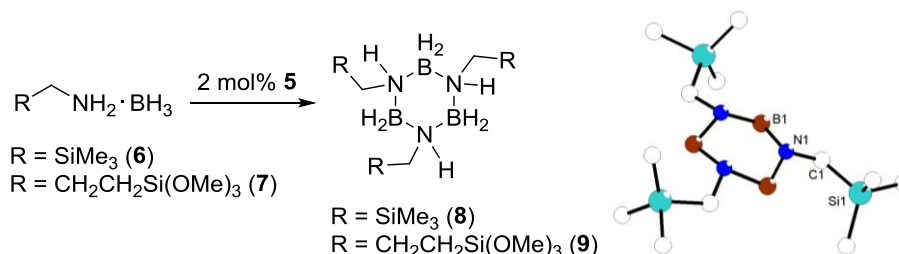
Erste Versuche zur Copolymerisation von MAB und PhSiH_3 mit den Komplexen **3** und **4** resultierten lediglich in einem Produktgemisch aus Oligosilan und Oligoaminoboran. Hinweise auf einen Einbau eines der Monomere in das entsprechende komplementäre Polymer unter Bildung einer BNSi-Verbindung konnten bisher nicht gefunden werden. Aus diesem Grund wurde in der Folge ein anderer Ansatz zur Bildung von BNSi-Polymeren gewählt. Anstelle des ursprünglich geplanten Aufbaus der BNSi-Einheiten durch Dehydrokupplung ist auch die Synthese definierter Si-haltiger Amin-Boran-Addukte denkbar, welche anschließend Metallkomplex-katalysiert zu entsprechenden BNSi-Oligo- und Polymeren umgesetzt werden können. Möglichkeiten zur Synthese silylierter Amin-Boran-Addukte wurden in der Literatur beschrieben¹¹, die Dehydrokupplung dieser ist jedoch bisher unbekannt.

Im Rahmen dieser Arbeiten konnten zwei neue silylierte Amin-Boran-Addukte durch Umsetzung des entsprechenden Amins mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ dargestellt und umfassend charakterisiert werden (Schema 2).



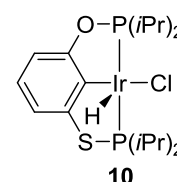
Schema 2. Darstellung silylierter Amin-Boran-Addukte und Molekülstruktur von Verbindung 6.

Erste Versuche zur Dehydrokupplung von Verbindung 6 mit dem Ir-Komplex 5 als Katalysator zeigten, dass in THF unter Eliminierung von einem Äquivalent Wasserstoff die Bildung des Trimers *N,N,N*-Tris((trimethylsilyl)methyl)cycloborazan stattfindet (Schema 3). Volumetrische Messungen deuten an, dass diese Reaktion verglichen mit der Dehydrierung von MAB sehr langsam abläuft. Das cyclische Reaktionsprodukt 8 konnte in guten Ausbeuten isoliert werden und steht für weitere Charakterisierung hinsichtlich seiner Eignung als Vorstufe für eine BNSi-Keramik zur Verfügung. Die Dehydrokupplung des längerkettigen Amin-Boran-Addukts 7 mit dem Katalysator 5 verläuft laut ^{11}B -NMR ähnlich.



Schema 3. Dehydrokupplung der silylierten Amin-Boran-Addukte 6 und 7 und Molekülstruktur von Verbindung 8.¹²

Die Entwicklung aktiverer Katalysatoren, welche im besten Fall nicht die Cyclotrimerisierung zum Cycloborazan oder Borazin, sondern die Bildung eines linearen Oligo- oder Polymers ermöglichen, steht in der Folge im Vordergrund. Erste Versuche unter Verwendung eines zu 5 analogen, bereits für die Transfer-Dehydrierung von Alkanen verwendeten Komplexes mit Schwefelsubstitution im Seitenarm des Pinzettenliganden (10)¹³ zeigen vielversprechende Ergebnisse. Darüber hinaus stehen weitere, bereits in anderen Reaktionen im Arbeitskreis etablierte, hochaktive Dehydrierungskatalysatoren zur Verfügung, welche in Zukunft untersucht werden sollen.



3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe geeigneter Katalysatoren für die Dehydrokupplung von Amin-Boran-Addukten mit Silanen getestet. Aussichtsreiche Kandidaten wurden für eine Co-Dehydrokupplung untersucht. In allen Fällen konnte diese jedoch nicht beobachtet werden, sondern lediglich die voneinander getrennte Dehydrooligomerisation der beiden Reaktionspartner. Die in der Folge betrachtete Nutzung silylierter Amine zur Synthese entsprechender Amin-Boran-Addukte mit anschließender Dehydrokupplung liefert viel versprechende Ergebnisse und soll im Rahmen zukünftiger Arbeiten weiter untersucht werden.

Referenzen

- 1 E. M. Leitao, T. Jurca, I. Manners, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 817.
- 2 C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279.
- 3 T. Wideman, K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2203.
- 4 F. Anke, *Masterarbeit*, Universität Rostock, 2015
- 5 R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844.
- 6 T. Beweries, S. Hansen, M. Kessler, M. Klahn, U. Rosenthal, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7689.
- 7 A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. S. a. d. Günne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332.
- 8 F. Lunzer, C. Marschner, B. Winkler, N. Peulecke, W. Baumann, U. Rosenthal, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 215.
- 9 A. E. Wetherby, N. T. Mucha, R. Waterman, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1404
- 10 Während unserer Arbeiten wurde der betreffende Artikel von den Autoren aufgrund von Fehlinterpretationen der Ergebnisse zurückgezogen: R. Waterman, *ACS Catal.* **2015**, 1736.
- 11 a) H. C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley, New York, 1975; b) P. V. Ramachandran, A. S. Kulkarni, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26207; c) P. V. Ramachandran, A. S. Kulkarni, Y. Zhao, J. Mei, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11885.
- 12 Vorläufiges Ergebnis einer Röntgenkristallstrukturanalyse von **8**. Wasserstoffatome sowie die zweite Position der fehlgeordneten Lage sind nicht abgebildet.
- 13 W. Yao, Y. Zhang, X. Jia, Z. Huang, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1414.