

Leibniz-Institut für Katalyse e.V.  
an der Universität Rostock

**Übergangsmetallkomplex-katalysierte  
Dehydropolymerisation von  
primären Amin-Boran-Addukten**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium* (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

M. Sc. Felix Anke

geboren am 25.08.1990 in Rostock

Rostock, Dezember 2018



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2015 bis Dezember 2018 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock im Arbeitskreis von PD Dr. Torsten Beweries angefertigt.

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

Gutachter 2: PD Dr. Holger Helten  
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Datum der Einreichung: 13.12.2018

Datum der Verteidigung: 23.04.2019



# Danksagung

Für die Anfertigung der hier vorliegenden Arbeit möchte ich mich bei einigen Personen bedanken, die mich über die letzten drei Jahre und darüber hinaus unterstützt haben.

Im Besonderen möchte ich mich bei **PD Dr. Torsten Beweries** für sein entgegengebrachtes Vertrauen, für seine geduldige und verlässliche Betreuung sowie für die regen Diskussionen und Ideen sehr bedanken, die zum Voranschreiten dieser Arbeit beitrugen.

Für den Einstieg in diesem Arbeitskreis möchte ich **Prof. Dr. Uwe Rosenthal** danken, unter dessen Leitung ich meine Forschungsarbeit ursprünglich begonnen habe.

Außerdem gilt meinem Dank **Dr. Marcus Klahn** für sein umfangreiches Wissen in Bezug auf die Synthese von Organometall-Komplexverbindungen und für die Einarbeitung zur Bedienung der vollautomatischen Gasbüretten.

Ein großer Dank gilt **Benjamin Andres**, der von Beginn an im Labor für Recht & Ordnung sorgte, stets ein verlässlicher Partner war und den täglichen Laborwahnsinn ermöglichte.

Ich möchte mich bei allen **Mitgliedern der Arbeitsgruppe** bedanken, insbesondere bei Dr. Delong Han, Dr. Michael Trose, Dr. Hemlata Agarwala, Dr. Sandeep Kaur, Dr. Markus Joksch, Dr. Christian Godemann, Dr. Laura Dura, Dr. Monica Ferro, Patrick Hasche, Julia Haak und Kevin Lindenau für eine angenehme und teils heitere Arbeitsatmosphäre sowie den respektvollem Umgang miteinander. Nicht zu vergessen sind alle ehemaligen und derzeitigen Mitarbeiter des ursprünglichen Bereichs „Rosenthal“.

Des Weiteren möchte ich mich sehr bei **PD Dr. A. Lederer** und **Dr. Susanne Boye**, vom Leibniz-Institut für Polymerforschung in Dresden für die Kooperation, Durchführung und Auswertung der Gelpermeationschromatographie-Analysen bedanken.

Allen Mitarbeiter der **analytischen Abteilung** bin ich zu großem Dank verpflichtet. Hier sei besonders die Unterstützung von **PD Dr. Wolfgang Baumann**, **Andreas Koch** und **Susann Buchholz** bei der Durchführung von zahlreichen NMR-spektroskopischen Sondermessungen erwähnt. **Dr. Christine Fischer** und **Susanne Schareina** danke ich für die zahlreichen GPC-Messungen. Für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen möchte ich mich sehr bei **Dr. Anke Spannenberg** bedanken.

Als gelungene Abwechslung zum Laboralltag bedanke ich mich bei der **Likat-Fußball-Truppe** für den wöchentlichen Budenzauber auf dem Bolzplatz.

Zum Schluss danke ich von ganzem Herzen meinen **Freunden** und **Kommilitonen** für die aufregende Zeit sowie meiner ganzen **Familie** für die bedingungslose Unterstützung und Rückhalt in den letzten Jahren.



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst Untersuchungen von frühen und späten Übergangsmetallkomplex-Katalysatorsystemen zur Dehydropolymerisation von Methylamin-Boran sowie die Entwicklung und Dehydrierung von neuartigen Amin-Boran-Addukten zu *N*-funktionalisierten Polyaminoboranen. Neben der Möglichkeit Wasserstoff aus den Amin-Boran-Addukten freizusetzen um diese als Wasserstoffspeicher-Material zu nutzen, sind neuerdings die dabei entstehenden „BN“-Produkte in den Fokus der Forschung gerückt. Polyaminoborane sind isoelektronisch zu den technisch vielseitig einsetzbaren Polyolefinen und bieten für die Zukunft ein enormes Potential für die Entwicklung von neuen Materialien mit ungewöhnlichen thermophysikalischen, elektronischen und optischen Eigenschaften. Obwohl in der Vergangenheit eine Reihe von Katalysatoren für die Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten untersucht wurde, ist das Verständnis für den Mechanismus zur B–N-Knüpfung bei der Polymerbildung sehr begrenzt. Mit den hier untersuchten Eisen-Pinzetten-, Iridium-/Rhodium-Carben- und Zirconium-Komplexen werden neue Erkenntnisse für den Prozess der B–N-Bildung bei der Dehydropolymerisation von Methylamin-Boran gewonnen. Basierend auf diesen Ergebnissen wird dieses Wissen auf die Synthese von neuen *N*-funktionalisierten Polyaminoboranen angewandt.

## Abstract

The present work includes the investigation of early and late transition metal complex-based catalysts for the dehydropolymerization of methylamine borane as well as the development and dehydrogenation of novel amine borane adducts to form *N*-functionalized polyaminoboranes. Besides the possibility to release hydrogen from amine borane adducts in order to use them as hydrogen storage materials, the resulting "BN" products have recently moved into the focus of research. Polyaminoboranes are isoelectronic to technically versatile polyolefins and offer an enormous potential for the development of new materials with unusual thermophysical, electronic and optical properties. Although a number of catalysts for the dehydrogenation of amine borane adducts have been investigated in the past, the understanding of the mechanism for B–N coupling in polymer formation is very limited. Herein iron pincer, iridium/rhodium carbene as well as zirconium complexes are investigated and new findings for the process of B–N formation during dehydropolymerization of methylamine borane are reported. Based on these results this knowledge is applied for the synthesis of new *N*-functionalized polyaminoboranes.

*Wir irren uns empor.*

Prof. Dr. Dr. Gerhard Vollmer

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Motivation und Zielstellung.....	4
3	Ergebnisse und Diskussion .....	5
3.1	Dehydropolymerisation von <i>N</i> -Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen.....	5
3.1.1	Aktueller Kenntnisstand .....	5
3.1.2	Dehydropolymerisation mit einem Eisen-Borat-Komplex.....	23
3.1.3	Dehydropolymerisation mit einem Eisen-Amido-Komplex .....	35
3.1.4	Dehydropolymerisation mit einem tertiären Eisen-Amido-Komplex .....	44
3.1.5	Dehydrokupplung mit einem Iridium/Rhodium-Carben-Komplex.....	51
3.2	Dehydropolymerisation von <i>N</i> -Methylamin-Boran mit frühen Übergangsmetall-Komplexen.....	55
3.2.1	Aktueller Kenntnisstand .....	55
3.2.2	Dehydropolymerisation mit einem dinuklearen Zirconocen-Komplex.....	57
3.3	Synthese und Dehydrierung von <i>N</i> -funktionalisierten primären Amin-Boran-Addukten.....	65
3.3.1	Kenntnisstand .....	65
3.3.2	Synthese und Dehydrierung von <i>N</i> -Trimethylsilylmethylamin-Boran .....	68
3.3.3	Synthese und Dehydrierung von Alkoxy-silylpropylamin-Boran.....	77
3.4	Gelpermationschromatographie zur Charakterisierung von Polyaminoboranen.....	83
4	Zusammenfassung.....	87
5	Experimenteller Teil .....	90
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	90
5.2	Analysenmethoden.....	90
5.3	Synthesevorschriften.....	94
5.4	Katalytische Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten.....	100
5.5	Kristallografische Daten .....	107
6	Anlage .....	109

7	Übersicht der Verbindungen.....	124
8	Literaturverzeichnis .....	127
9	Veröffentlichungen.....	134
10	Erklärung.....	135
11	Lebenslauf.....	136

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Probe des isolierten PMAB (links) und das entsprechende $^{11}\text{B}$ - und $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (rechts). # = THF, * = <i>n</i> -Butan. <sup>[57]</sup> .....	6
Abbildung 2. Synthese deuterierter Amin-Boran-Addukte und vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydropolymerisation von MAB (links). Grafische Auftragung der Molmasse $M_n$ des PMAB gegen den Umsatz (rechts), entnommen aus der Veröffentlichung von Weller <i>et al.</i> <sup>[75]</sup> .....	10
Abbildung 3. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex <b>Fe2</b> in THF (links) und Toluol (rechts). Reaktionsbedingungen: <b>Fe2</b> , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....	23
Abbildung 4. $^1\text{H}$ (300 MHz)-, $^{11}\text{B}$ (96 MHz)- und $^{13}\text{C}$ (101 MHz)- NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten PMAB.....	25
Abbildung 5. Berechnete $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen ausgewählter Amin-Boran-Addukte. <sup>[101]</sup> .....	26
Abbildung 6. <i>In situ</i> $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 256 Scans, Toluol- $d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB. Reaktionsbedingungen: 5 mol% <b>Fe2</b> , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . R = Me.....	28
Abbildung 7. <i>In situ</i> $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 256 Scans, THF- $d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB. Reaktionsbedingungen: 5 mol% <b>Fe2</b> , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . R = Me.....	28
Abbildung 8. Graphische Auftragung des Umsatzes gegen den Polymerisationsgrad zur Unterscheidung zwischen Ketten- und Stufenwachstum in der Theorie (links) und für mit Komplex <b>Fe2</b> hergestellte PMAB (rechts). .....	30
Abbildung 9. Molekülstruktur von Komplex <b>Fe4</b> . Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die <i>i</i> -Propyl-Reste sind der Übersichtlichkeit halber reduziert dargestellt. Wasserstoffatome außer H1, H2, H3 und H4 sind nicht abgebildet. ....	32
Abbildung 10. $^1\text{H}$ (300 MHz)-, $^{11}\text{B}$ (96 MHz)-, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz) von Verbindung <b>Fe4</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$ . .....	33
Abbildung 11. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex <b>Fe1</b> in THF (links) und Toluol (rechts). Reaktionsbedingungen: <b>Fe1</b> , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....	35
Abbildung 12. Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten PMAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% Kat., $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . * Hexan, # Silikon-Fett. ....	36
Abbildung 13. Vergleich der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten PMAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% Kat., $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	36

Abbildung 14. Graphische Gegenüberstellung der Molmassen des isolierten PMAB gegen den Umsatz: links in THF, rechts in Toluol. Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% <b>Fe1</b> , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Messbedingungen: absolute Molmassen, LS-Detektor bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{PMAB}} = 4 \text{ mg mL}^{-1}$ , Eluent: 0.1 Gew.% TBAB in THF. ....	38
Abbildung 15. <i>In situ</i> $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 256 Scans, THF- $d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% <b>Fe1</b> , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . ..	39
Abbildung 16. <i>In situ</i> $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 256 Scans, Toluol- $d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% <b>Fe1</b> , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . ..	39
Abbildung 17. <i>In situ</i> $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 1024 Scans, THF- $d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 2 mol% <b>Fe1</b> + 6 Äq. Cyclohexen, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	40
Abbildung 18. <i>In situ</i> $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren (96 MHz, 1024 Scans, THF- $d_8$ bzw. Toluol- $d_8$ ). Reaktionsbedingungen: 1 mol% <b>Fe2</b> , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{DMAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	43
Abbildung 19. Vergleich der Gasentwicklungskurven während der Dehydrierung von MAB mit den Komplexen <b>Fe1</b> und <b>Fe5</b> in THF (links) und Toluol (rechts). ....	44
Abbildung 20. <i>In situ</i> $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 1024 Scans, THF- $d_8$ bzw. Toluol- $d_8$ ) nach der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex <b>Fe1</b> oder <b>Fe5</b> . Reaktionsbedingungen: 1 mol% Kat. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	45
Abbildung 21. Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten PMAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% <b>Fe5</b> , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . ....	46
Abbildung 22. Vergleich der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten PMAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% Kat., $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	46
Abbildung 23. <i>In situ</i> $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 1024 Scans, THF- $d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB mit <b>Fe5</b> in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 1 mol% <b>Fe5</b> + 6. Äq. Cyclohexen, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	46
Abbildung 24. <i>In situ</i> $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 1024 Scans, Toluol- $d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB mit <b>Fe5</b> in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 1 mol% <b>Fe5</b> + 6. Äq. Cyclohexen, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	47

Abbildung 25. <i>In situ</i> $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF- $d_8$ ) nach der stöchiometrischen Reaktion von MAB mit <b>Fe1</b> .....	48
Abbildung 26. <i>In situ</i> $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF- $d_8$ ) nach der stöchiometrischen Reaktion von MAB mit <b>Fe1</b> .....	49
Abbildung 27. <i>In situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF- $d_8$ ) nach der stöchiometrischen Reaktion von MAB mit <b>Fe1</b> .....	49
Abbildung 28. Gasentwicklungskurven während der Dehydrierung von MAB mit <b>Ir2</b> und <b>Rh2</b> in THF und Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% <b>Ir2/Rh2</b> , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	51
Abbildung 29. Vergleich der <i>in situ</i> $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, THF- $d_8$ , Toluol- $d_8$ ) aufgenommen nach Beendigung der Reaktion mit Komplex <b>Ir2</b> in THF und Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% <b>Ir2</b> . $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	52
Abbildung 30. Vergleich der <i>in situ</i> $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, THF- $d_8$ , Toluol- $d_8$ ) aufgenommen nach Beendigung der Reaktion mit Komplex <b>Rh2</b> in THF und Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% <b>Rh2</b> . $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	53
Abbildung 31. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB in Toluol mit verschiedenen Zirconocen-Komplexen (links) und mit verschiedenen Katalysatorbeladungen mit <b>Zr1</b> + 2 Äq. MeLi (rechts). Reaktionsbedingungen: <b>Zr1</b> , <b>Zr2</b> , <b>Zr3</b> (2.50 mol% + 1.1 Äq. MeLi), <b>Zr4</b> (5.0 mol% + 1.1 Äq. MeLi), $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	58
Abbildung 32. Vergleich der <i>in situ</i> $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ), nach der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex <b>Zr1</b> , <b>Zr2</b> und <b>Zr4</b> in Toluol. Reaktionsbedingungen: <b>Zr1</b> , <b>Zr2</b> (2.5 mol% + 1.1 Äq. MeLi), <b>Zr4</b> (5.0 mol% + 1.1 Äq. MeLi), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.....	59
Abbildung 33. Vergleich der <i>in situ</i> $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ), nach der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex <b>Zr1</b> in Toluol. Reaktionsbedingungen: 2.5 - 0.65 mol% <b>Zr1</b> + 1.1 Äq. MeLi, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.....	59
Abbildung 34. Vergleich der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten Polymers. Reaktionsbedingungen: 2.5 - 0.65 mol% <b>Zr1</b> + 1.1 Äq. MeLi, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	60
Abbildung 35. Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz) des isolierten Polymers gelöst in $\text{CDCl}_3$ . Reaktionsbedingungen: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . * Hexan; # Silikon-Fett. ....	60

Abbildung 36. Graphische Gegenüberstellung der Molmassen des isolierten PMAB gegen den Umsatz. Reaktionsbedingungen: 1.25 mol% <b>Zr1</b> + 1.1 Äq. MeLi, Toluol, $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Messbedingungen: absolute Molmassen, LS-Detektor bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $c_{\text{PMAB}} = 2 \text{ mg mL}^{-1}$ , Eluent: 0.1 Gew.% TBAB in THF. ....	61
Abbildung 37. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB unter Verwendung unterschiedlicher Basen (links) und deuteriertem MAB (rechts). Reaktionsbedingungen: 1.25 mol% <b>Zr1</b> + 1.1 Äq. MeLi, Li[MeNH·BH <sub>3</sub> ] oder BuLi, Toluol, $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	63
Abbildung 38. <sup>1</sup> H (300 MHz)-, <sup>11</sup> B (96 MHz)-, <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}(101 MHz)-, <sup>29</sup> Si{inept}-NMR Spektrum (79 MHz) von TMSMAB in CDCl <sub>3</sub> . ....	68
Abbildung 39. Molekülstruktur von TMSMAB. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. ....	69
Abbildung 40. Gasentwicklungskurve während der Dehydrierung von TMSMAB mit <b>Ir1</b> und [Rh(COD)Cl] <sub>2</sub> in THF. Reaktionsbedingungen: 5 mol% <b>Ir1</b> oder [Rh(COD)Cl] <sub>2</sub> , $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	70
Abbildung 41. <i>In situ</i> <sup>11</sup> B-NMR-Spektren (96 MHz, THF- <i>d</i> <sub>8</sub> ) aus der Reaktionslösung nach der Dehydrierung von TMSMAB in THF. Reaktionsbedingungen: 5 mol% <b>Ir1</b> oder [Rh(COD)Cl] <sub>2</sub> , $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . R = Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> . ....	70
Abbildung 42. Gasentwicklungskurven während der Dehydrierung von TMSMAB mit <b>Fe1</b> in THF (links) und Toluol (rechts). Reaktionsbedingungen: 2 mol% <b>Fe1</b> , $c_{\text{TMSMAB}} = 0.21 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	71
Abbildung 43. <i>In situ</i> <sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektren (96 MHz, THF- <i>d</i> <sub>8</sub> oder Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub> ) nach der Dehydropolymerisation von TMSMAB mit <b>Fe1</b> . R = Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> . Reaktionsbedingungen: 2 mol% <b>Fe1</b> , $c_{\text{TMSMAB}} = 0.21 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	71
Abbildung 44. Gasentwicklungskurven während der Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB (links) und Dehydropolymerisation von TMSMAB mit Komplex <b>Fe1</b> (rechts). Reaktionsbedingungen: <b>Fe1</b> , $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	72
Abbildung 45. <sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektren (96 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) entnommen nach Beendigung der Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB (1:1). Reaktionsbedingungen: 2 mol% <b>Fe1</b> , Toluol $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. ....	73
Abbildung 46. <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) des isolierten Rückstandes nach der Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB (1:1) in Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% <b>Fe1</b> , Toluol, $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33 \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	74

- Abbildung 47. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, Toluol- $d_8$ , 256 Scans) aus der Reaktionslösung entnommen nach Beendigung der Reaktion.  $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$ ;  $\ast = \text{Me}_2\text{EtN}\cdot\text{BH}_3$ .<sup>[56]</sup> Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% **Fe1** + 10 mol%  $\text{Me}_2\text{EtN}$ , Toluol,  $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 75
- Abbildung 48.  $^1\text{H}$  (300 MHz),  $^{11}\text{B}$  (96 MHz)-,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (96 MHz)-NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten Poly-TMSMAB.  $\# = \text{Hexan}$ . Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% **Fe1** + 10 mol%  $\text{Me}_2\text{EtN}$ , Toluol,  $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 76
- Abbildung 49.  $^1\text{H}$  (300 MHz)-,  $^{11}\text{B}$  (96 MHz)-,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TMOSPAB..... 77
- Abbildung 50.  $^1\text{H}$  (300 MHz)-,  $^{11}\text{B}$  (96 MHz)-,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TEOSPAB..... 78
- Abbildung 51. Gasentwicklungskurve während der Dehydropolymerisation von TEOSPAB mit **Fe1**. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe1**, 20 mol%  $\text{NMe}_2\text{Et}$ ,  $c_{\text{TEOSPAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 78
- Abbildung 52. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, Toluol- $d_8$ ) nach der Dehydropolymerisation von TEOSPAB mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe1**, 20 mol%  $\text{NMe}_2\text{Et}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{TEOSPAB}} = 0.33 \text{ M}$ .  $\# = \text{Me}_2\text{EtN}\cdot\text{BH}_3$ ..... 79
- Abbildung 53. Gasentwicklungskurven während der Co-Dehydropolymerisation von TMOSPAB bzw. TEOSPAB mit MAB oder TMSMAB in Toluol mit **Fe1**. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 80
- Abbildung 54. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, Toluol- $d_8$ , 1024 Scans) nach der Co-Dehydropolymerisation von TEOSPAB + TMSMAB (1:3) (oben) und TEOSPAB + MAB (1:3) (unten) mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $c = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{R} = (\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$  oder  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. .... 80
- Abbildung 55.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom isolierten Rückstand nach der Co-Dehydropolymerisation von MAB + TEOSPAB (3:1) mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 81
- Abbildung 56.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom isolierten Rückstand nach der Co-Dehydropolymerisation von TMSMAB + TEOSPAB (3:1) mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 81
- Abbildung 57.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 1024 Scans) vom isolierten Rückstand nach der Co-Dehydropolymerisation von TMSMAB + TEOSPAB (3:1) (oben) und MAB + TEOSPAB (3:1) (unten) mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{R} = (\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  oder  $\text{Me}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert. .... 82

Abbildung 58. Elutionschromatogramme bei der GPC-Analyse mit unterschiedlichen Konzentrationen von PMAB und verschiedenen Eluenten. ....	84
Abbildung 59. Beeinflussung der Molekülgröße von Polymeren durch Quellungseffekte (links) und Solvatationseffekte (rechts). Die Grafiken sind dem Lehrbuch <i>Praxis der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie</i> entnommen und wurden teilweise modifiziert. <sup>[162]</sup> .....	85
Abbildung 60. Elutionschromatogramme bei der GPC-Analyse von PMAB entnommen aus der Veröffentlichung von Manners aus dem Jahr 2010. Links: reines THF als Lösungsmittel. Rechts: THF + 0.1 Gew.% TBAB. <sup>[60]</sup> .....	86

## Schemataverzeichnis

Schema 1. Vergleich der Bindungsbildung in Olefinpolymerisation und Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten. ....	2
Schema 2. Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten mit Komplex <b>Ir1</b> . ....	5
Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus zur Oligomerisation von AB mit Komplex <b>Ir1</b> . Die Werte für die berechnete Freie Gibbs-Energie sind in kcal mol <sup>-1</sup> angegeben. ....	7
Schema 4. Der erste Insertionsschritt bei der Dehydrokupplung von MAB mit <b>Ir3</b> . [BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Anionen sind nicht dargestellt. ....	8
Schema 5. Synthese kationischer Rh <sup>I</sup> -Komplexe mit chelatisierenden Bisphosphan- und Amin-Boran-Liganden. [BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Anionen sind nicht dargestellt. ....	8
Schema 6. Mögliche Koordinationsmodi von <i>B</i> -aryl-substituierten Amin-Boran-Addukten an kationischen Rh <sup>I</sup> -Komplexen vom Typ [Rh(L <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> (L <sub>2</sub> = bidentater Phosphan-Ligand oder L = monodentates Phosphan). [BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Anionen sind nicht dargestellt. ....	9
Schema 7. Synthese von Rh <sup>III</sup> -Xantphos $\eta^1$ -Amin-Boran-Komplex <b>PhRh5</b> und Hydroborierung von <i>t</i> -Butylethen zu Komplex <b>PhRh6</b> . [BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Anionen sind nicht dargestellt. ....	11
Schema 8. Kontrolle von Molekulargewicht $M_n$ bei der Dehydropolymerisation von MAB durch Variation der Reaktionsbedingungen. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 0.2 mol% <b>PhRh6</b> , $c_{\text{MAB}} = 0.44$ M, $T = 25$ °C. <b>A</b> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F als Lösungsmittel, offenes System; <b>B</b> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F als Lösungsmittel, geschlossenes System; <b>C</b> = THF als Lösungsmittel, offenes System; <b>D</b> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F als Lösungsmittel + 2.5 Äq. Cyclohexen, offenes System. ....	11
Schema 9. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydropolymerisation von MAB mit <b>PhRh6</b> . ....	12

Schema 10. Synthese des bimetallichen Komplex <b>PhRh8</b> . [BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Anionen sind für <b>PhRh7</b> und <b>PhRh5</b> nicht dargestellt. ....	13
Schema 11. Kationische Rh <sup>III</sup> -und neutrale Rh <sup>I</sup> -Präkatalysatoren für die Dehydropolymerisation von MAB. [BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Anionen sind für <b>Rh5</b> und <b>Rh9</b> nicht dargestellt.....	13
Schema 12. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydrierung von MAB mit kationischen und neutralen Rh-Komplexen und anschließendem Kettenaufbau am Rh-Zentrum.....	15
Schema 13. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydropolymerisation von AB mit Komplex <b>Co2</b> . ....	16
Schema 14. Vorgeschlagener Mechanismus für den koordinativen Insertionsmechanismus während der Dehydro-polymerisation von AB mit <b>Fe6</b> . ....	17
Schema 15. Dehydrokupplung von AB und MAB mit <b>Fe7</b> . ....	18
Schema 16. Vorgeschlagener Mechanismus zur Dehydrokupplung von DMAB mit einer heterogenen (oben) und homogenen Eisen-Spezies (unten). ....	18
Schema 17. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydrierung von AB mit <b>Ru2</b> . ....	20
Schema 18. Vorgeschlagener Mechanismus zur Dehydrierung von AB und B–N-Kupplung mit Komplex <b>Fe1</b> . ....	21
Schema 19. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydrierung von AB mit Präkatalysator <b>Os1</b> . ....	22
Schema 20. Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex <b>Fe2</b> . ....	23
Schema 21. Verminderung der aktiven Zentren bei der Bildung von Nanopartikeln am Beispiel des Eisen-Komplexes <b>Fe2</b> . Die Abbildung wurde für diese Arbeit aus der Veröffentlichung von Morris <i>et al.</i> entnommen und modifiziert. <sup>[88]</sup> ....	27
Schema 22. Unterscheidung zwischen Metall- und nicht-Metall-zentrierter Dehydrokupplung von primären Amin-Boran- Addukten. Dieses Schema wurde aus den Veröffentlichungen von Baker <sup>[48]</sup> und Weller <sup>[76]</sup> entnommen und modifiziert. ....	29
Schema 23. Vorgeschlagener Mechanismus bei der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex <b>Fe2</b> in THF basierend auf den Untersuchungen von Schneider. <sup>[56]</sup> ....	31
Schema 24. Dehydropolymerisation von MAB mit <b>Fe1</b> . ....	35
Schema 25. Dehydrokupplung von DMAB. <sup>[66, 90, 112, 114]</sup> ....	42
Schema 26. Dehydrierung von MAB mit Komplex <b>Fe5</b> . ....	44
Schema 27. Postulierter Mechanismus während der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex <b>Fe1</b> und <b>Fe5</b> . ....	49

Schema 28. Dehydrierung von MAB mit <b>Ir2</b> und <b>Rh2</b> .	51
Schema 29. Vorgeschlagener Mechanismus zur Dehydrokupplung von DMAB mit einem Titanocen-System.	55
Schema 30. Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex <b>Zr1</b> .	57
Schema 31. Vorgeschlagene Reaktionswege zur Aktivierung von Komplex <b>Zr1</b> mit MeLi bei der Dehydropolymerisation von MAB.	62
Schema 32. Entwickelte Syntheserouten von Ramachandran <i>et al.</i> zur Darstellung von <i>N</i> -funktionalisierten Amin-Boranen.	65
Schema 33. Überblick über die Dehydropolymerisation von primären <i>N</i> - und <i>B</i> -funktionalisierten Amin-Boran-Addukten.	66
Schema 34. Synthese von TMSMAB.	68
Schema 35. Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB mit Komplex <b>Fe1</b> .	72
Schema 36. Synthese von Alkoxysilyl-funktionalisierten Amin-Boran-Addukten.	77
Schema 37. Co-Dehydropolymerisation von verschiedenen Amin-Boran-Addukten mit <b>Fe1</b> .	79

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Übersicht der ermittelten Molmassen mit Polydispersitäten des PMAB.....	30
Tabelle 2. Absolute Molmassen des PMAB.....	37
Tabelle 3. Vergleich der GPC-Daten nach der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex <b>Fe1</b> und <b>Fe5</b> .....	45
Tabelle 4. Ermittelte GPC-Daten des isolierten PMAB bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen. .....	61
Tabelle 5. Vergleich der $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen verschiedener Kupplungsprodukte nach der Dehydrierung von MAB und TMSMAB.....	70
Tabelle 6. Vergleich der erhaltenen Molmassen bei unterschiedlichen Probenkonzentrationen und Eluenten mittels GPC-Analyse derselben PMAB-Probe <sup>a</sup> .....	84
Tabelle 7. TON und TOF der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren. ....	92
Tabelle 8. Übersicht der chemischen Verschiebungen im $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum während der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten.....	100
Tabelle 9. Kristallografische Daten von <b>Fe4</b> und TMSMAB. ....	107
Tabelle 10. Kristallografische Daten von <b>Zr1-Me</b> und <b>Zr2</b> .....	108

## Abkürzungsverzeichnis

$\sum r_{kov}$	Summe der Kovalenzradien
AB	Ammoniak-Boran
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
$BAr_4^{F-}$	Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat
BCDB	<i>B</i> -(cyclo-diborazanyl)-Amin-Boran
COD	1,5-cyclooctadien
Cp	Cyclo-penta-dienyl
Cp*	Pentamethyl-cyclo-penta-dienyl
CTB	Cyclotriborazan
Cy	Cyclohexen
dad	Diazadien
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAB	Dimethylamin-Boran
dppb	1,4-bis(diphenylphosphino)propan
dppe	1,2-bis(diphenylphosphino)ethan
dppp	1,3-bis(diphenylphosphino)propan
dpppt	1,5-bis(diphenylphosphino)propan
ESI-MS	Elektronensprayionisations-Massenspektrometrie
Et	Ethyl
<i>G</i>	Freie Gibbs-Energie
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie (engl. <i>size exclusion chromatography</i> )
HB	Hydrazin-Boran
HMQC	Engl. <i>Heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
<i>i</i> -Pr, <sup><i>i</i></sup> Pr	Isopropyl
KIE	Kinetischer Isotopeneffekt
LS	Lichtstreuung
MAB	Methylamin-Boran

Me	Methyl
MeLi	Methyl-Lithium
$M_n$	Zahlenmittlere Molmasse
$M_w$	Gewichtsmittlere Molmasse
nbd	2,5-norbornadien
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuAB	<i>n</i> -Butylamin-Boran
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyl-Lithium
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> )
NP	Nanopartikel
PDI, $\mathcal{D}$	Polydispersität
Ph	Phenyl
PMAB	<i>N</i> -Methyl-polyaminoboran
PN <sup>H</sup> P	HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
PN <sup>Me</sup> P	MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
PNP	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
POCOP	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OP <sup><i>i</i></sup> Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
ppm	Ein Millionstel (engl. <i>part per million</i> )
RI	Brechungsindex
TBAB	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid
<i>t</i> -Bu, <sup><i>t</i></sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl. <i>thermal conductivity detector</i> )
TEOSPAB	Triethoxysilylpropylamin-Boran
THF	Tetrahydrofuran
TMOSPAB	Trimethoxysilylpropylamin-Boran
TMS	Trimethylsilyl
TMSMAB	Trimethylsilylmethylamin-Boran
TOF	Umsatzfrequenz (engl. <i>Turnover frequency</i> )
TON	Umsatzzahl (engl. <i>Turnover number</i> )
trop	5 <i>H</i> -dibenzo[ <i>a,d</i> ]cyclohepten-5-yl
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen
$\delta$	Chemische Verschiebung

## Vom SI-System abweichende Einheiten

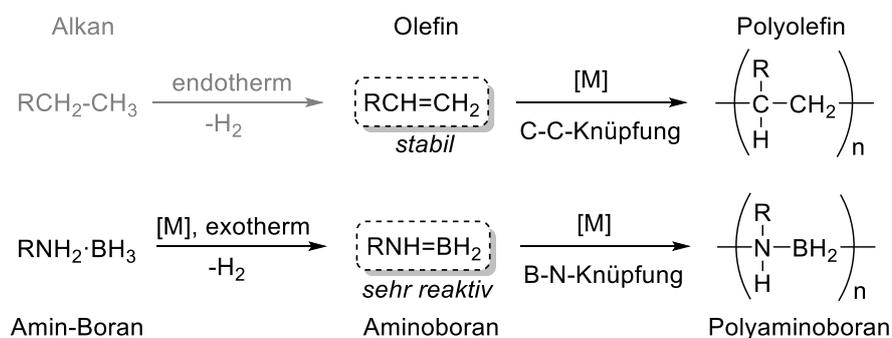
Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Druck	mbar	Millibar	$1 \text{ mbar} = 1 \cdot 10^2 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Energie	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \cdot 10^3 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
	kcal	Kilokalorie	$1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
Frequenz	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Konzentration	M	Molar/ mol je Liter	$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1} = 1 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$T [\text{K}] = T [^\circ\text{C}] + 273.15$
Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$

# 1 Einleitung

Die Entwicklung von milden Reaktionsprozessen mit Hilfe von Katalysatoren in der Synthese von hochmodernen Molekülen und organischen Makromolekülen hat in den vergangenen Jahrzehnten eine zentrale Rolle gespielt.<sup>[1]</sup> So ist es wenig verwunderlich, dass die Entdeckungen zur Knüpfung von C–C-Bindungen im Bereich der Olefinpolymerisation, Olefinmetathese und Kreuzkupplungsreaktion in den Jahren 1963, 2005 und 2010 in der Verleihung des Nobel-Preises gipfelte.<sup>[2-4]</sup> Auch andere Transformationsreaktionen wie die Hydroborierung, Hydrosilylierung, Hydroaminierung oder Hydrophosphorylierung zur Bildung von C–E-Bindungen (E = B, N, O, P, Si) wurden in der Vergangenheit weiterentwickelt.<sup>[5]</sup> In den frühen 1920er Jahre legte Hermann Staudinger mit der Einführung des Konzeptes der Makromoleküle und der Definition des Polymerisationsprozesses den Grundstein für ein neues Gebiet in der Chemie, wofür er im Jahr 1953 ebenfalls mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde.<sup>[6]</sup> Polyolefine  $[-RCH-CH_2-]_n$ , insbesondere Polyethylen und Polypropylen sind in unserem Alltag ein wichtiger Bestandteil und machen mehr als die Hälfte der jährlich hergestellten Polymerproduktion aus. Obwohl die grundlegendsten physikalischen und chemischen Eigenschaften vieler Polymere weitestgehend verstanden sind, wird weiterhin an der kontrollierten Polymerisation in Bezug auf die Taktizität und Polydispersität geforscht um maßgeschneiderte Materialien herzustellen.<sup>[7]</sup> Im Vergleich dazu hinkt die Entwicklung von katalytischen Synthesemethoden für die Kupplung homonuklearer (E–E) oder heteronuklearer (E–E') Bindungen mit Elementen der Hauptgruppe 3-5 hinterher.<sup>[1]</sup> Die klassischen katalytischen Polymerisationsverfahren für die C–C-Bindungsbildung können für die Synthese von anorganischen Polymeren nicht angewandt werden. Lange Zeit wurde daher auf die traditionellen Methoden wie die reduktive Kupplung und Salzmetathese zurückgegriffen.<sup>[8]</sup> Als prominentestes Beispiel sei hier die Wurtz-Kupplung zur Darstellung von Polysilanen  $[-R_2Si-]_n$  genannt.<sup>[9]</sup> Für die katalytische Bildung von Bindungen zwischen den Hauptgruppenelementen hat sich die Dehydrokupplung von Substraten mit einer E–H-Bindung unter  $H_2$ -Eliminierung etabliert.<sup>[1, 10]</sup> Das Einbinden von anorganischen Elementen in die Polymerkette kann zu nützlichen Eigenschaften führen und die entsprechenden Verbindungen sind vielversprechende Kandidaten für ein breites Spektrum von Anwendungen. Beispielsweise besitzen Polysilane und Polystannane  $[-R_2Sn-]_n$  ungewöhnliche elektrische und optische Eigenschaften. Polysiloxane  $[-R_2SiO-]_n$  und Polyphosphazane  $[-R_2PN-]_n$  zeigen bemerkenswerte thermophysikalische Eigenschaften und werden unter anderem in Thermoplasten oder Elastomeren eingesetzt.<sup>[1]</sup> Die isoelektronische Beziehung zwischen der C–C- und B–N-Bindung hat in den vergangenen Jahren ein enormes Interesse an der Synthese von analogen B–N-Verbindungen geweckt. Inspiriert durch die CC/BN-Analogie wurde eine Vielzahl neuer Moleküle und Materialien wie B–N-Analoga zu Kohlenstoff-basierten Polymeren<sup>[11]</sup>, polycyclischen aromatischen

Kohlenwasserstoffen<sup>[12-18]</sup> und verwandten allotropen Formen des Kohlenstoffs<sup>[19-25]</sup> hergestellt. Auch der Austausch von C=C-Doppelbindungen durch B=N-Einheiten in  $\pi$ -konjugierten Verbindungen ist möglich um Zugang zu neuartigen organisch-anorganischen Hybrid-Materialien zu erlangen.<sup>[26-27]</sup>

Polyaminoborane  $[\text{RNH}-\text{BH}_2]_n$  sind isoelektronisch zu den technisch vielseitig einsetzbaren Polyolefinen und werden als Vorstufe für B-N-Keramiken, hexagonales Bor-Nitrid (*h*-BN, auch „weißes Graphen“ genannt) sowie für die Anwendung in piezoelektrischen Materialien diskutiert.<sup>[28-33]</sup> Die Synthese von Polyaminoboranen kann ausgehend von den entsprechenden Amin-Boran-Addukten  $\text{RRNH}\cdot\text{BH}_3$  (R = H oder Alkyl) erfolgen. In den letzten Jahren rückte das Ammoniak-Boran  $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$  (AB) in den Fokus der Wissenschaft, weil es aufgrund des hohen gravimetrischen Wasserstoffanteils (19.6 Gew.%) vielfach als Wasserstoffspeicher-Material untersucht und diskutiert wurde. Jedoch liefert die Dehydrierung von AB thermodynamisch sehr stabile B-N-Strukturen, die sich bisher nur schwer wieder regenerieren lassen.<sup>[34-39]</sup> Darüber hinaus werden Amin-Borane auch bei milden Transferhydrierungsreaktionen eingesetzt.<sup>[40-42]</sup> Amin-Boran-Addukte sind wiederum isoelektronisch zu den Alkanen, jedoch unterscheiden sich beide Substrate deutlich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. So erfordert die Dehydrierung von Alkanen einen  $\text{H}_2$ -Akzeptor und/oder hohe Temperaturen<sup>[43]</sup>, wohingegen die Dehydrierung von Amin-Boranen einen leicht exothermen Prozess darstellt (Schema 1).



Schema 1. Vergleich der Bindungsbildung in Olefinpolymerisation und Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten.

Im Gegensatz zu den Olefinen  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  sind die analogen Aminoborane  $\text{RNH}=\text{BH}_2$  sehr kurzlebig und können bisher nur bei sehr tiefen Temperaturen<sup>[44]</sup>, koordiniert am Metall-Zentrum<sup>[45-47]</sup> oder in Gegenwart von Cyclohexen<sup>[48]</sup> spektroskopisch beobachtet werden. Obwohl für die Dehydrierung keine  $\text{H}_2$ -Akzeptoren oder Katalysatoren notwendig sind, kann die Produktverteilung maßgeblich von Katalysatoren beeinflusst werden.<sup>[49]</sup> Heutzutage sind eine Vielzahl von Katalysatorsystemen für die Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten basierend auf Übergangsmetall-Komplexen, Elementen der Hauptgruppenverbindungen und Lewis-Säuren bekannt.<sup>[10, 39, 50]</sup> Die Herausforderung beim Katalysator-Design für die Dehydropolymerisation ist nicht die Dehydrierung, sondern die gezielte und selektive B-N-Kupplung zu polymeren Verbindungen. Ein weiterer wichtiger Unterschied bei der Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten, im Gegensatz zu Olefinpolymerisation ist, dass

der Katalysator bifunktional agiert und das Amin-Boran-Addukt zunächst dehydrieren und im Anschluss das entstehende reaktive Aminoboran koppeln muss (Schema 1).

In den Kapiteln 3.1.1 und 3.2.1 werden die bisherigen Ergebnisse für die Dehydropolymerisation von primären Amin-Boran-Addukten mit späten und frühen Übergangsmetall-Komplexen genauer vorgestellt. Im Abschnitt 3.3.1 wird dann konkreter auf die Darstellungsmöglichkeiten von primären Amin-Boran-Addukten eingegangen.

## 2 Motivation und Zielstellung

Polyaminoborane, insbesondere das lösliche *N*-Methyl-Polyaminoboran, stellen eine interessante Stoffklasse dar. Ausgehend vom Methylamin-Boran (MAB) wird in dieser Arbeit die Dehydropolymerisation mit literaturbekannten Eisen-Komplexen untersucht, welche bereits umfassend als Katalysatoren in Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen eingesetzt wurden.<sup>[51-56]</sup> Obwohl eine Vielzahl von Katalysatoren für die Dehydropolymerisation von MAB bekannt sind, ist das Verständnis über die Polymerbildung begrenzt. Die Komplexität dieser Reaktion rührt daher, dass viele Prozesse wie Dehydrierung, Polymerisation und die Bildung von Nebenprodukten gleichzeitig ablaufen.<sup>[49]</sup> Darum sind mechanistische Untersuchungen zur Polymerisationskinetik ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit. Dafür wird vor allem auf *in situ* NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie zurückgegriffen.

Die ersten Katalysatoren für die Olefinpolymerisation basierten auf frühen Übergangsmetallen. Umgekehrt begann die Entwicklung von Katalysatorsystemen für die Dehydropolymerisation von MAB, welche vorwiegend auf späten Übergangsmetall-Komplexen beruht. Darüber hinaus wurde in der Vergangenheit gezeigt, dass dinukleare Komplexe bei der Dehydropolymerisation von MAB eine Rolle spielen können. Aufgrund dessen werden in dieser Arbeit zwei dinukleare Zirconocen-Komplexe vorgestellt und hinsichtlich der Fähigkeit MAB zu polymerisieren näher untersucht.

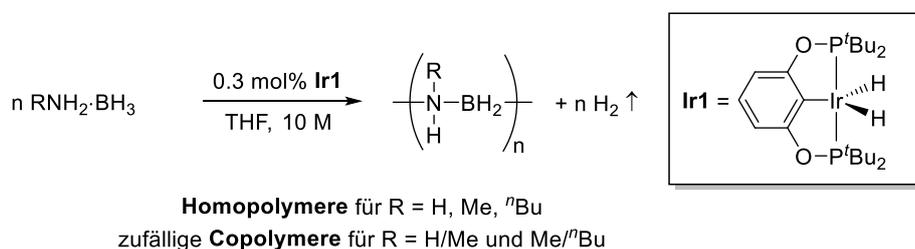
Nachdem das erste katalytische System zur Dehydropolymerisation von MAB vor rund zehn Jahren vorgestellt wurde, ist das Substrat-Spektrum für die Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten nach wie vor sehr begrenzt. Daher soll in dieser Arbeit auch die Synthese und die (Co-)Dehydropolymerisation von funktionalisierten Amin-Boran-Addukten vorgestellt werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

#### 3.1.1 Aktueller Kenntnisstand

Der erste Bericht über die Metall-katalysierte Synthese eines löslichen Polyaminoborans wurde 2008 von der Gruppe um Manners veröffentlicht. Als Katalysator diente Brookharts Iridium-Komplex IrH<sub>2</sub>(POCOP) **Ir1** (POCOP = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), welcher sowohl *N*-Methylamin-Boran (MAB), als auch Ammoniak-Boran (AB) und weitere primäre Amin-Boran-Addukte zu linearen Polyaminoboranen dehydropolymerisierte (Schema 2).<sup>[57]</sup>



Schema 2. Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten mit Komplex **Ir1**.

Zuvor verwendeten im Jahr 2006 Heinekey und Goldberg den gleichen Komplex **Ir1** zuerst für die Dehydrierung von AB um ein unlösliches Polyaminoboran zu bilden.<sup>[58]</sup> Zeitgleich zu den Arbeiten von Manners untersuchten Heinekey und Goldberg die Dehydrierung von MAB mit Komplex **Ir1**. Der wesentliche Unterschied in beiden Arbeiten lag bei der Versuchsdurchführung in der Konzentration des Substrates in Lösung (10 M vs 0.5 M). Heinekey und Goldberg arbeiteten mit einer sehr geringen MAB-Konzentration und bestimmten das isolierte Produkt als ein Gemisch aus cyclischen und nicht-cyclischen Oligomeren unterschiedlicher Kettenlänge.<sup>[59]</sup> Allerdings wurde das isolierte Produkt aus den Experimenten von Manners als ein lineares Polyaminoboran beschrieben und zeigte im <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum die typischen breiten Signale, ohne ein Aufspaltungsmuster im protonengekoppelten <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (Abbildung 1).<sup>[57]</sup> In einer nachfolgenden tiefergehenden Studie wurde die lineare Struktur des *N*-Methyl-polyaminoborans (PMAB) durch ein breites Spektrum weiterer Analysenmethoden bestätigt.<sup>[60]</sup> Gelpermeationschromatographische Untersuchungen zeigten, dass ausgehend von MAB ein Polymer mit einer Molmasse von 160 000 g mol<sup>-1</sup> und einer Molmassenverteilung *D* von 2.9 erhalten wurde. Für das Addukt *n*-BuNH<sub>2</sub>·BH<sub>3</sub> (*n*-BuAB) wurde ein sehr definiertes Polyaminoboran, mit einer Molmasse *M<sub>w</sub>* bis zu 405 000 g mol<sup>-1</sup> und einem Polydispersitätsindex von 1.6 synthetisiert. Darüber hinaus gelang es verschiedene Copolymere aus

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

AB, MAB, *n*-BuAB darzustellen und zu charakterisieren. Bereits in dieser Arbeit aus dem Jahr 2010 konnten Manners *et al.* zeigen, dass der Mechanismus zur Bildung von Polyaminoboranen von den zwei klassischen Fällen, Stufen- bzw. Kettenwachstum, abzuweichen schien.

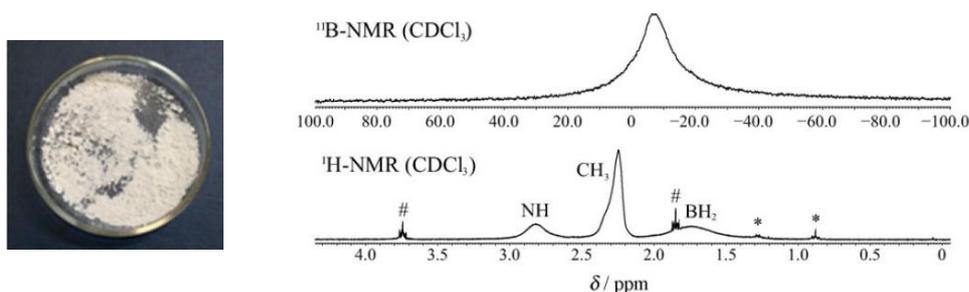
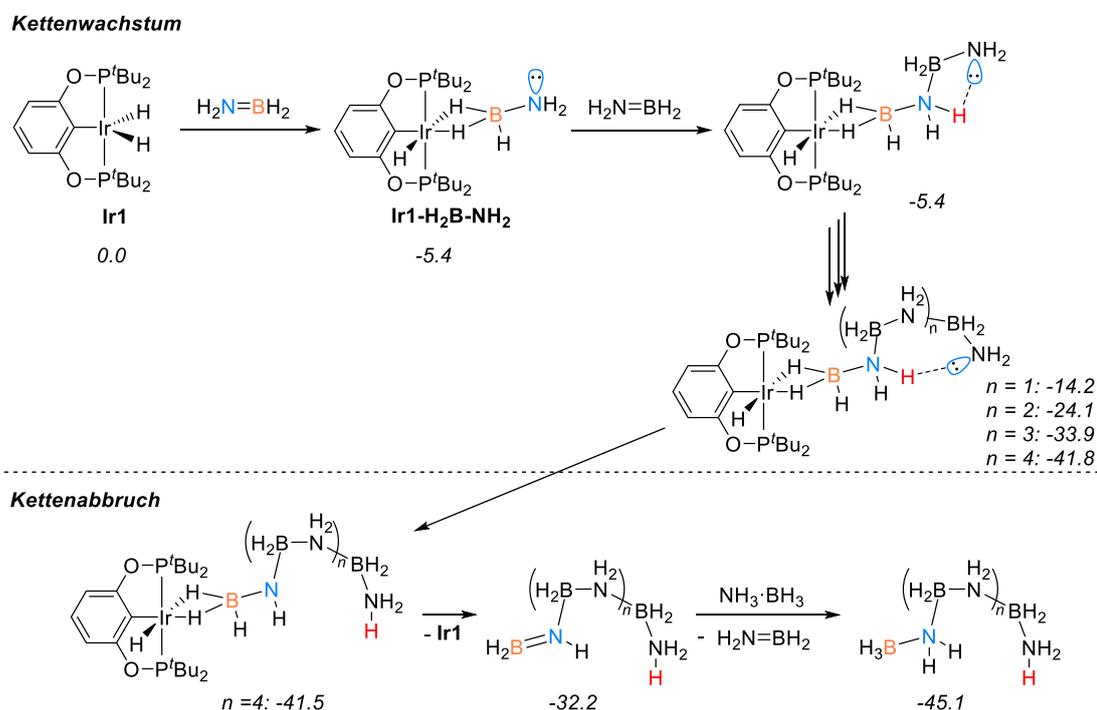


Abbildung 1. Probe des isolierten PMAB (links) und das entsprechende  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (rechts). # = THF, \* = *n*-Butan.<sup>[57]</sup>

Untersuchungen bei denen das Polymer nach einem bestimmten Umsatz analysiert wurde, weisen auf ein Kettenwachstum des Polymers am Metall-Zentrum hin. Dem entgegengesetzt führte eine größere Katalysatorbeladung zu größeren Molmassen. Das Iridium-Zentrum ist während der Reaktion sowohl an der Dehydrierung von MAB zum  $\text{MeNH}=\text{BH}_2$  als auch an der Polymerisation beteiligt.<sup>[60]</sup> Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass Komplex **Ir1** nach Beendigung der Reaktion weiterhin aktiv bleibt und frisches Substrat erneut dehydropolymerisiert. Gleiches wurde auch in anderen Studien für die Dehydrierung von AB<sup>[58]</sup> und Hydrazin-Boran<sup>[61]</sup> (HB) beobachtet. Derselbe Katalysatorkomplex **Ir1** wurde später erfolgreich für die Dehydropolymerisation von *B*-aryl-funktionalisierten Amin-Boran-Addukten genutzt, um das erste Beispiel zu der Polystyrol-analogen B–N-Verbindung  $[\text{NH}_2\text{--BHA}r]_n$  (Ar = Ph, *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) zu repräsentieren.<sup>[62]</sup> Vorangegangene Versuche dies mit Komplex **Ir1** für *B*-Methyl-substituierte Amin-Borane zu erreichen scheiterten an der zu geringen Stabilität des *B*-Methyl-Polyaminoborans  $[\text{NH}_2\text{--BHMe}]_n$ .<sup>[63]</sup>

Quantenmechanische Berechnungen von Paul *et al.* sollten später die experimentellen Beobachtungen von Manners für die Dehydropolymerisation von AB und MAB mit Komplex **Ir1** unterstreichen. Im Hinblick auf die Oligomerisation bzw. Polymerisation ist die  $\eta^2$ -Koordination des  $\text{BH}_2$ -Endes des Aminoborans  $\text{NH}_2=\text{BH}_2$  an das Metall-Zentrum entscheidend für das Kettenwachstum und eröffnet einen Polymerisationspfad über eine sehr niedrige Energiebarriere (Schema 3).<sup>[64]</sup> Es bildet sich zunächst ein Metall-Monomer-Komplex  $[\text{Ir1-NH}_2\text{BH}_2]$  aus, welcher nukleophil genug ist um über das freie Elektronenpaar am Stickstoff mit der elektronenarmen  $\text{BH}_2$ -Einheit eines weiteren Aminoborans  $\text{NH}_2=\text{BH}_2$  zu reagieren. Das dabei entstehende  $\text{NH}_2$ -Ende der verlängerten Kette ist selbst wieder in der Lage über das freie Elektronenpaar mit neuem Aminoboran das Kettenwachstum fortzusetzen. Jedes Oligomer-Fragment, welches nach dem Kettenwachstum erzeugt wird, neigt zur Bildung einer gewickelten Struktur und wird über eine Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert. Die Daten von Paul *et al.* heben hervor, dass der Pfad der Polymerbildung gegenüber dem des Ringschlusses sowohl kinetisch als auch thermodynamisch favorisiert ist und dieses Reaktionssystem eher lange

Polyaminoboran-Ketten voraussagt als cyclische Oligomere. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Beobachtungen von Manners überein.<sup>[60]</sup> Ein Kettenabbruch wird dann durch einen intramolekularen Protonentransfer zwischen zwei Amin-Funktionen initiiert. Anschließend wird Komplex **Ir1** freigesetzt und es entsteht eine noch terminal ungesättigte Aminoborankette, welche mit einem weiteren Molekül AB durch einen Proton-/Hydrid-Transfer gesättigt wird und ein neues Molekül Aminoboran generiert. Der vorgeschlagene Mechanismus für die Ir-katalysierte Amin-Boran-Oligomerisation entspricht im wesentlichen dem eines Kettenwachstums mit einer niedrigen Energiebarriere und erinnerte die Autoren irrtümlicherweise an die Ethylen-Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren. Hier ist jedoch hervorzuheben, dass in der Ethylen-Polymerisation nach Ziegler-Natta das Kettenwachstum des Polymers durch Insertion des Ethylens in die Metall-Kohlenstoff-Bindung erfolgt, wohingegen in der Metall-katalysierten Aminoboran-Polymerisation das freie Elektronpaar der endständigen NH<sub>2</sub>-Funktion mit dem Lewis-sauren BH<sub>2</sub>-Ende eines ankommenden Aminoborans wechselwirkt. Dieser Mechanismus hat jedoch mehr gemein mit einer radikalischen Polymerisation von Olefinen, wo jedes Monomer ein neues reaktives Radikal erzeugt, was wiederum mit einem weiteren Monomer reagieren kann um das Kettenwachstum fortzusetzen.

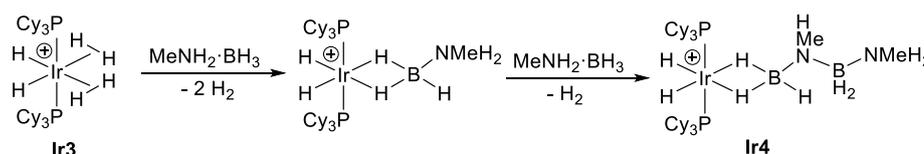


Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus zur Oligomerisation von AB mit Komplex **Ir1**. Die Werte für die berechnete Freie Gibbs-Energie sind in kcal mol<sup>-1</sup> angegeben.

Mechanistische Erkenntnisse, die aus der direkten Beobachtung von Zwischenprodukten in der Dehydropolymerisation von MAB stammen sind sehr selten. Dennoch gelang es, ausgehend vom Iridium-Komplex  $[\text{Ir}(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)_2]^+$  **Ir3**, im ersten Insertionsschritt mit MAB das Intermediat  $[\text{Ir}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})_2(\eta^2\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{NMeHBH}_2\cdot\text{NMeH}_2)]^+$  **Ir4** zu isolieren und zu charakterisieren, welches ein  $\eta^2$ -gebundenes Borazan am Iridium-Zentrum enthält (Schema 4).<sup>[47]</sup> Mit dem Modell-Komplex **Ir3**

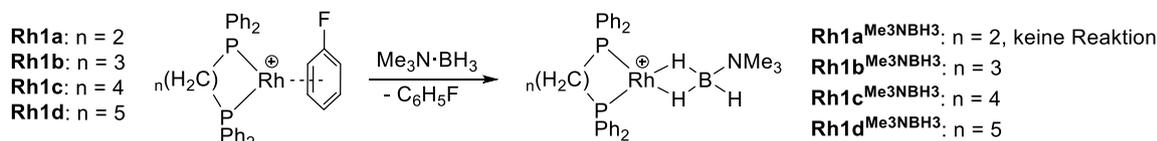
### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

ließ sich ein Trend für die Oligomerisation abzeichnen, welcher die Bedeutung des sterischen Einflusses an Amin-Boran-Addukten bei einem Kettenwachstum unterstreicht. Die Analyse des Produktes aus der Reaktion mit **Ir3** und AB mit Hilfe der Elektronensprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) ergab ein am Iridium-Zentrum  $\eta^2$ -gebundenes Borazan, welches aus bis zu vier monomeren Bausteinen besteht.<sup>[65]</sup> Für das MAB wurde nur ein Oligomerisationsschritt beobachtet (Komplex **Ir4**) und Reaktionen mit DMAB führten zu keiner Insertion, sondern nur zum entsprechenden Aminoboran-Komplex  $[\text{Ir}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})_2(\eta^2\text{-H}_2\text{B}=\text{NMe}_2)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ .<sup>[66]</sup> DFT-Berechnungen bestätigten den Einfluss der Sterik auf die B–N-Knüpfung, da laut den Berechnungen die kinetischen Energiebarrieren für die B–N-Bindungsbildung von primären Amin-Boran-Addukten wie AB und MAB energetisch niedriger liegen als für das sekundäre DMAB-Addukt.<sup>[65]</sup>



Schema 4. Der erste Insertionsschritt bei der Dehydrokupplung von MAB mit **Ir3**.  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$  Anionen sind nicht dargestellt.

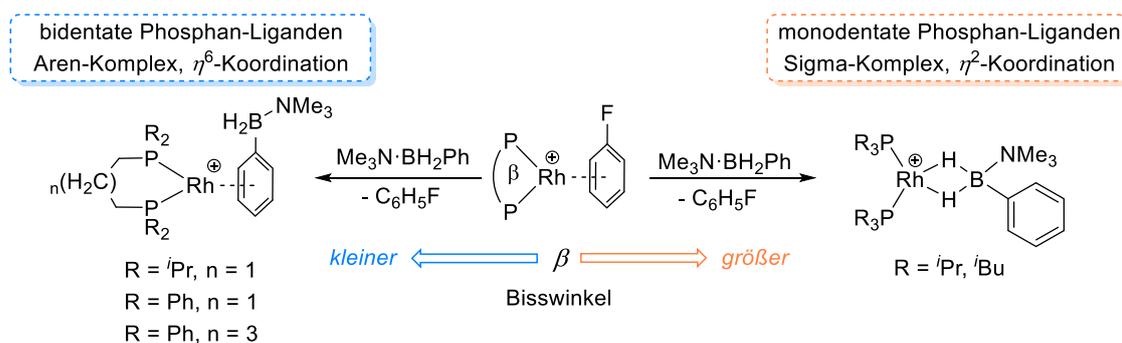
Angetrieben durch die Ergebnisse, dass die Geschwindigkeit der katalytischen Dehydrokupplung von DMAB mit Rhodium-Phosphan-Komplexen maßgeblich von der Größe des P–Rh–P-Bisswinkels abhängt, untersuchten Weller, Manners und Mitarbeiter systematisch eine Reihe von verwandten  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexen mit variablen chelatisierenden Bisphosphan-Liganden.<sup>[67-69]</sup> Hierbei stellte sich heraus, dass größere Winkel den Rh–B-Abstand verkürzten, da Rh–B-Wechselwirkungen verstärkt wurden und infolgedessen die Katalyse verlangsamen. Ausgehend von den  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexen  $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**Rh1b-d**),  $n = 3-5$ ), welche als Quelle für die Darstellung der reaktiven kationischen  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Spezies  $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)(\eta^2\text{-H}_3\text{B-NMe}_3)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**Rh1b-d** <sup>$\text{Me}_3\text{NBH}_3$</sup> ),  $n = 3-5$ ) dienten, wurden die Aktivitäten der verwandten Komplexe miteinander verglichen (Schema 5).<sup>[70]</sup>



Schema 5. Synthese kationischer  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexe mit chelatisierenden Bisphosphan- und Amin-Boran-Liganden.  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$  Anionen sind nicht dargestellt.

Rhodium-Komplexe von Typ **Rh1a-d** wurden als Präkatalysatoren für die Dehydrokupplung von DMAB zum cyclischen Diborazan  $[\text{Me}_2\text{N-BH}_2]_2$  getestet. Hierbei zeigte der Komplex **Rh1b** mit der kürzesten  $\text{CH}_2$ -Brücke dppp (dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propan) und dem kleinsten Chelat-Bisswinkel die größte Aktivität, während **Rh1d** mit dppt (dppt = 1,5-bis(diphenylphosphino)pentan) im Ligandengerüst die geringste Aktivität aufwies. Bei der Verwendung des dppe-Komplexes **Rh1a** (dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethan) wurde keine Reaktion mit DMAB beobachtet, was sich auch

mit der fehlenden Reaktion vom Präkatalysatorkomplex **Rh1a** und  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$  deckt (Schema 5). Basierend auf den Vorversuchen wurden die Komplexe **Rh1b-d** hinsichtlich der katalytischen Dehydropolymerisation von MAB näher untersucht. Die Molmassen  $M_w$  der entsprechenden gebildeten hochmolekularen PMAB liegen zwischen 120 000 und 180 000  $\text{g mol}^{-1}$  ( $D = 1.35 - 2.20$ ). PMAB mit höheren Molekulargewichten wurden bei der Reaktion mit kleineren Bisswinkel-Liganden wie dppp und dppb (dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butan) erhalten. Eine Erhöhung der Katalysatorbeladung hatte zur Folge, dass PMAB mit einer breiteren Molmassenverteilung synthetisiert wurden, was auf eine konkurrierende Kettenspaltung bei höheren Katalysatorkonzentrationen schließen lässt. Interessanterweise sind verwandte  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexe mit monodentaten Phosphan-Liganden wie  $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{F})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**Rh3**) für die Dehydropolymerisation von MAB ungeeignet und unterstreichen damit die wichtige Rolle der chelatisierenden Bisphosphan-Liganden.<sup>[70]</sup> Um dieses Verhalten der höheren Aktivität der Präkatalysatoren mit zweizähligen Phosphan-Liganden zu erklären, wurde ein Zusammenspiel von Bisswinkel, fehlender Ligandenflexibilität hinsichtlich der *cis/trans*-Isomerisierung und der relativen Instabilität von  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Dihydriden mit chelatbildenden Liganden in Bezug auf den Wasserstoffverlust diskutiert.<sup>[71]</sup> Die enorme Bedeutung des Bisswinkels von chelatisierenden Bisphosphan-Liganden wurde in einer weiteren Arbeit zur Koordination von *B*-aryl-substituierten Amin-Boran-Addukten an Rhodium-Komplexen bekräftigt (Schema 6).<sup>[72]</sup>



Schema 6. Mögliche Koordinationsmodi von *B*-aryl-substituierten Amin-Boran-Addukten an kationischen  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexen vom Typ  $[\text{Rh}(\text{L}_2)]^+$  ( $\text{L}_2$  = bidentater Phosphan-Ligand oder  $\text{L}$  = monodentates Phosphan).  $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$  Anionen sind nicht dargestellt.

Monodentate Phosphan-Liganden, als Beispiel für einen größeren Bisswinkel, begünstigen die  $\text{Rh}\cdots\text{H}_2\text{B}$   $\eta^2$ -Koordination. Bei der Reaktion mit sekundären *B*-aryl-substituierten Amin-Boranen erfolgte die schnelle B–H/N–H-Aktivierung unter Bildung eines  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Dihydrido-Komplexes und der Freisetzung des entsprechenden *B*-substituierten Aminoborans. Im Gegensatz dazu ist für chelatisierende Bisphosphan-Liganden mit kleinerem Bisswinkel die  $\text{Rh}\cdots\text{Aren}$   $\eta^6$ -Koordination mit einem intakten Amin-Boran bevorzugt und die anschließende Dehydrierung sehr langsam. Überraschenderweise steht dieser Trend im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Reaktivität von DMAB und MAB und sollte bei der Dehydropolymerisation von aryl-substituierten Amin-Boran-Addukten zur Herstellung anorganischer Analoga von Polystyrol berücksichtigt werden.<sup>[73-74]</sup>

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

Erst kürzlich veröffentlichten Weller *et al.* eine Strategie zur Synthese von partiell und vollständig *B*-/*N*-deuterierten MAB-Addukten in hoher Reinheit und untersuchten die anschließende Dehydropolymerisation mit Komplex **Rh1b** zu den bis dahin neuartigen deuterierten Polyaminoboranen (Abbildung 2).<sup>[75]</sup> Die deuterierten PMAB unterscheiden sich in den physikalischen Eigenschaften kaum von den undeuterierten Polymeren, sodass die Molmassen  $M_n$  und die thermischen Zersetzungscharakteristika nur geringfügig variieren. Auswertungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Polymers zeigten bei den partiell deuterierten PMAB einen signifikanten H/D-Austausch, was darauf hinweist, dass die B–H/B–D-Aktivierung während der Katalyse reversibel ist. Im Unterschied dazu wurde kein H/D-Austausch an der Amin-Funktion beobachtet, was darauf hindeutet, dass die N–H-Aktivierung bei diesem Rhodium-System irreversibel ist. Für die Polymerisation von MAB mit Komplex **Rh1b** wird ein ungewöhnlicher gemischter Kettenwachstums-/Stufenwachstums-Mechanismus vorgeschlagen. Bei hohen Konzentrationen an MAB (Umsatz < 90%) ist eine koordinative Insertion des Aminoborans zum Aufbau einer Kette am Metall-Zentrum wahrscheinlich. Nahe dem vollständigen Umsatz (> 90%) und somit bei geringeren MAB-Konzentrationen in Lösung, ist ein Stufenwachstum-Mechanismus dominant (Abbildung 2).

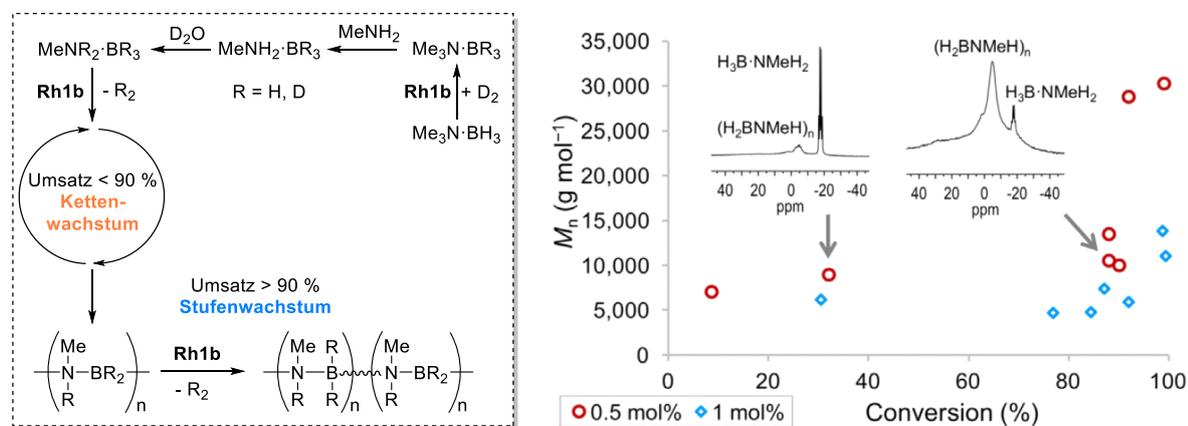
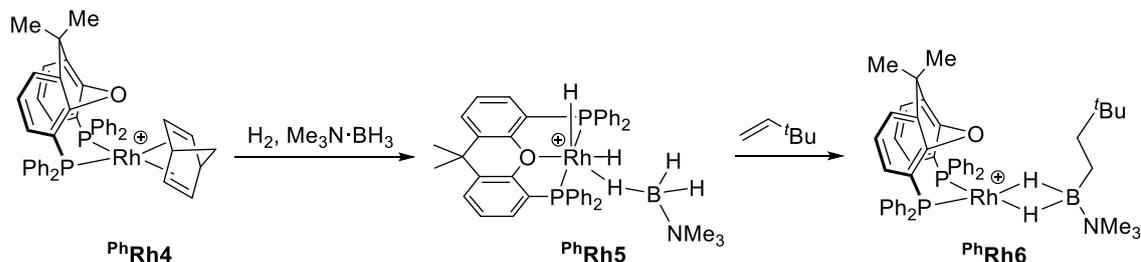


Abbildung 2. Synthese deuterierter Amin-Boran-Addukte und vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydropolymerisation von MAB (links). Grafische Auftragung der Molmasse  $M_n$  des PMAB gegen den Umsatz (rechts), entnommen aus der Veröffentlichung von Weller *et al.*<sup>[75]</sup>

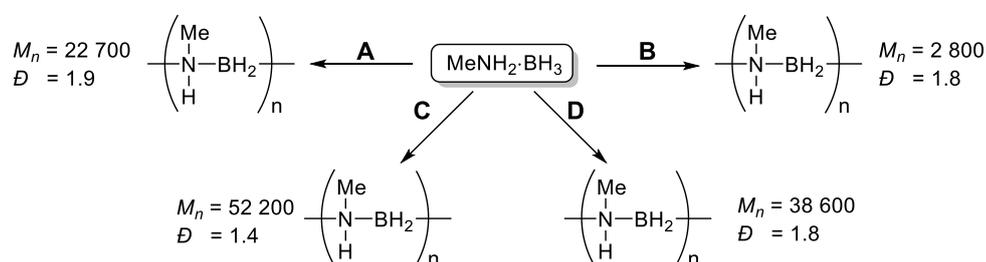
Eine weitere Studie zur Dehydropolymerisation von MAB mit einem Rhodium-Komplex wurde im Jahr 2014 vorgestellt.<sup>[76]</sup> Jene Xantphos-basierten  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Präkatalysatoren, ähnlich zu **Rh1a-d**, sind jedoch nicht über die Hydrierung entsprechender Olefin-Komplexe zugänglich. Ausgehend vom  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplex  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Xantphos})(\text{nbd})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**Rh4** (nbd = 2,5-norbornadien) gelang in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{N-BH}_3$  die Hydrierung zum  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Dihydridokomplex  $[\text{Rh}(\kappa^3\text{-P,O,P-Xantphos})(\text{H})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B-NMe}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**Rh5**). Es stellte sich heraus, dass dieser Komplex nur unter einer Wasserstoffatmosphäre stabil ist. Bei der Reaktion von *t*-Butylethen mit Komplex **Rh4** ließ sich eine stabile  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Spezies  $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-P,P-Xantphos})(\eta^2\text{-Me}_3\text{N-H}_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{'Bu})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**Rh6**) isolieren<sup>[77]</sup>,

welche als Präkatalysator für die Dehydrokupplung von DMAB und Dehydropolymerisation von MAB eingesetzt wurde (Schema 7).<sup>[76]</sup>



Schema 7. Synthese von Rh<sup>III</sup>-Xantphos η<sup>1</sup>-Amin-Boran-Komplex **RhRh5** und Hydroborierung von *t*-Butylethen zu Komplex **RhRh6**. [BAR<sub>4</sub><sup>F</sup>]<sup>-</sup> Anionen sind nicht dargestellt.

Eindrucksvoll zeigte die Gruppe um Weller, dass die Molmassen  $M_n$  durch Variation der Reaktionsbedingungen beeinflusst wurden.<sup>[76]</sup> Die Natur der Polymerbildung wurde zuvor als Kettenwachstums-Mechanismus bestimmt, nachdem bei der Auswertung der GPC-Daten die Molmasse  $M_n$  bereits bei geringem Umsatz eine polymere Verbindung anzeigte und diese bis zum Reaktionsende weitestgehend unverändert blieb (Schema 8, Reaktionsweg **A**). Molekularer Wasserstoff fungierte als Kettenübertragungsreagenz, sodass bei der Dehydropolymerisation in einem geschlossenem System ein wachsartiges Polymer mit einem niedrigem Molekulargewicht erhalten wurde (Schema 8, Reaktionsweg **B**), was an die Insertionspolymerisation von Ethylen erinnert. Bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel wurde der Kettentransfer gedämpft und es bildete sich im Vergleich zu den Reaktionen im Fluoraromaten längere Polymerketten aus (Schema 8, Reaktionsweg **C**). Überraschenderweise wurde bei den Einfang-Experimenten zum Nachweis des freien Aminoborans durch Zugabe von Cyclohexen als Nebeneffekt das Molekulargewicht des isolierten PMAB erhöht (Schema 8, Reaktionsweg **D**).

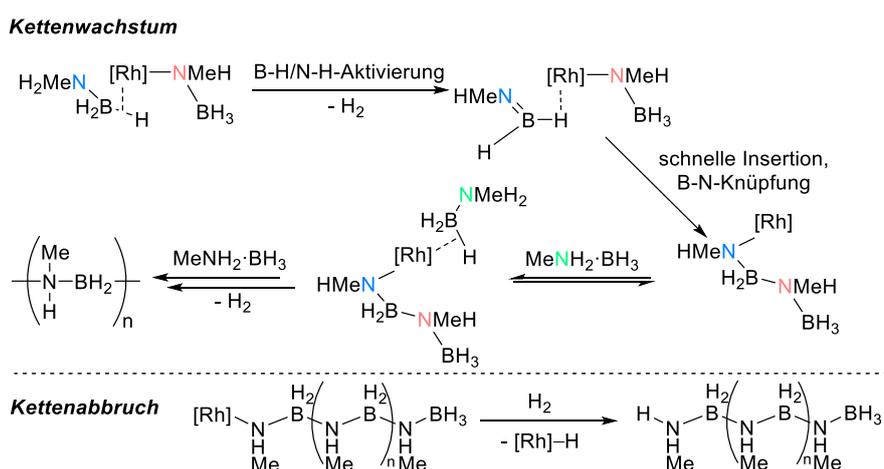


Schema 8. Kontrolle von Molekulargewicht  $M_n$  bei der Dehydropolymerisation von MAB durch Variation der Reaktionsbedingungen. Allgemeine Reaktionsbedingungen: 0.2 mol% **RhRh6**,  $c_{\text{MAB}} = 0.44 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . **A** = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F als Lösungsmittel, offenes System; **B** = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F als Lösungsmittel, geschlossenes System; **C** = THF als Lösungsmittel, offenes System; **D** = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F als Lösungsmittel + 2.5 Äq. Cyclohexen, offenes System.

Eine mögliche Erklärung könnte die Reduktion des Rh<sup>III</sup>-Präkatalysators durch das Cyclohexen zu Rh<sup>I</sup> sein, sodass für die Katalyse weniger aktive Rh<sup>III</sup>-Zentren zur Verfügung stehen.<sup>[77]</sup> Alternativ könnte das Cyclohexen mit H<sub>2</sub> um die Bindung zum Metall-Zentrum konkurrieren und so den Kettentransfer verhindern. Bei den volumetrischen Messungen während der Dehydropolymerisation von MAB wurde

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

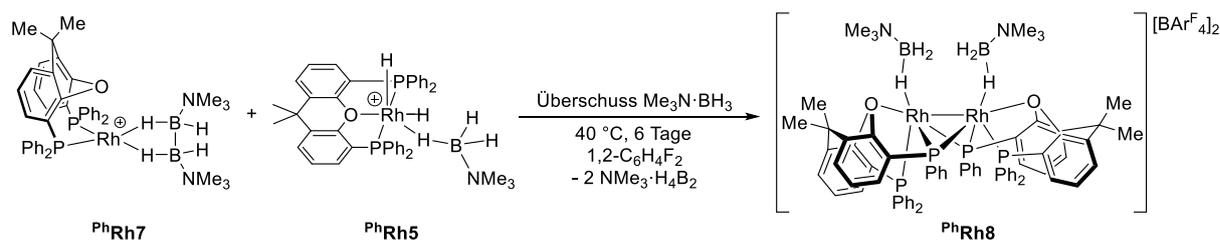
eine Induktionsperiode beobachtet. Diese ließ sich auf die Bildung der aktiven Spezies, ein  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Amidoboran-Komplex, zurückführen, welcher ein weiteres Amin-Boran-Molekül reversibel bindet (Schema 9). Unterstützt wird dies durch die zusätzlichen kinetischen Untersuchungen mit DMAB, welche zeigen, dass während der Katalyse eine Sättigungskinetik vorliegt. Die  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Amido-Spezies dehydriert MAB zum Aminoboran, welches in die Rh–N-Bindung der Amidoboran-Spezies und somit in die wachsende Polymerkette insertiert. Messungen von kinetischen Isotopeneffekten (KIE) deuten darauf hin, dass die N–H-Aktivierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt während der Katalyse ist. Die Eigenschaft eines koordinativen Insertions-Prozesses zur B–N-Verknüpfung und die Hydrogenolyse der wachsenden Polymer-Spezies erinnern sehr an die Insertionspolymerisation von Ethylen.



Schema 9. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydropolymerisation von MAB mit  $^{\text{Ph}}\text{Rh6}$ .

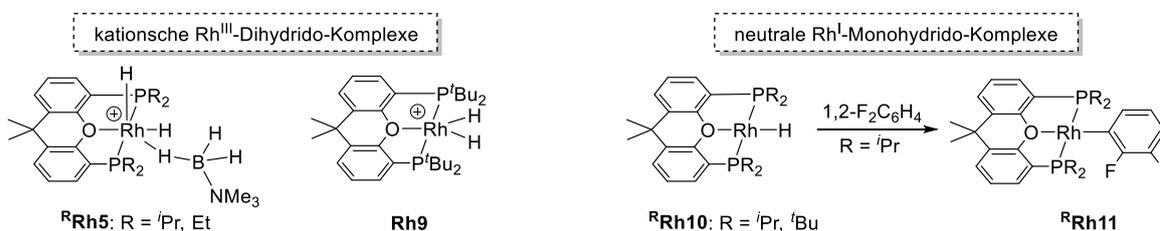
Die ohnehin enorme Komplexität zur mechanistischen Aufklärung bei der Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten wurde in einer weiteren Arbeit von Weller *et al.* um ein weiteres Kapitel ergänzt, wobei Dimeren der verwandten Rh-Xantphos-Spezies  $^{\text{Ph}}\text{Rh6}$  eine Rolle bei der Katalyse zugeschrieben wurde. Bei der Reaktion von  $\text{Rh}(\kappa^2\text{-P,P-}^{\text{Ph}}\text{Xantphos})(\text{H}_4\text{B}_2\cdot 2\text{NMe}_3)[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  ( $^{\text{Ph}}\text{Rh7}$ ) mit  $[\text{Rh}(\kappa^3\text{-P,O,P-}^{\text{Ph}}\text{Xantphos})(\text{H})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3)[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  ( $^{\text{Ph}}\text{Rh5}$ ) und einem Überschuss an  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$  wird der bimetallische P–C-aktivierte Komplex  $^{\text{Ph}}\text{Rh8}$  erhalten (Schema 10).<sup>[78]</sup> Dieser Komplex zeigte eine signifikante Reaktivität für die Dehydrierung von DMAB zum cyclischen Dimer  $[\text{Me}_2\text{N-BH}_2]_2$  über das Aminoboran  $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ . Ähnlich zu den vorangegangenen Untersuchungen mit Komplex  $^{\text{Ph}}\text{Rh6}$  wurde nach Bestimmung des KIE die N–H-Aktivierung als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ausfindig gemacht bzw. ist am vorigen Gleichgewicht beteiligt und die Bildung einer Amidoboran-Spezies ist ebenfalls sehr wahrscheinlich. Eine weitere Gemeinsamkeit des Katalysators  $^{\text{Ph}}\text{Rh8}$  gegenüber  $^{\text{Ph}}\text{Rh6}$  ist die Tatsache, dass bei der Dehydropolymerisation von MAB ein Polymer mit einer ähnlichen Molmasse  $M_n$  von  $28\,700\text{ g mol}^{-1}$  ( $D = 1.7$ ) erhalten wurde. Zusammen mit den ähnlichen kinetischen Profilen, KIEs und den Molekulargewichten der Polymere deuten die Daten darauf hin, dass die mechanistischen Szenarien zur Dehydropolymerisation von

MAB durch die dimere Verbindung **PhRh8** und Komplex **PhRh6** eng miteinander verwandt sind. Bei der Betrachtung von Reaktionsmechanismen für die Dehydropolymerisation sollte deshalb auch die Möglichkeit einer bimetallichen Kooperativität berücksichtigt werden.



Schema 10. Synthese des bimetallichen Komplex **PhRh8**.  $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$  Anionen sind für **PhRh7** und **PhRh5** nicht dargestellt.

In einer erst kürzlich erschienen Veröffentlichung fügten Weller *et al.* dem Puzzle der Amin-Boran Dehydropolymerisation weitere Teile hinzu. Die beschriebene Arbeit zeigte, dass die Sterik und die Gesamtladung den Verlauf bei der Dehydropolymerisation von MAB mit Rh-<sup>R</sup>Xantphos-basierten Katalysatoren beeinflussen.<sup>[79]</sup> Dazu wurden eine Reihe von neutralen und kationischen Rh<sup>I</sup>- und Rh<sup>III</sup>-Komplexen synthetisiert, die als gemeinsames Merkmal ein <sup>R</sup>Xantphos-Rückgrat (R = Et, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu) enthielten (Schema 11).

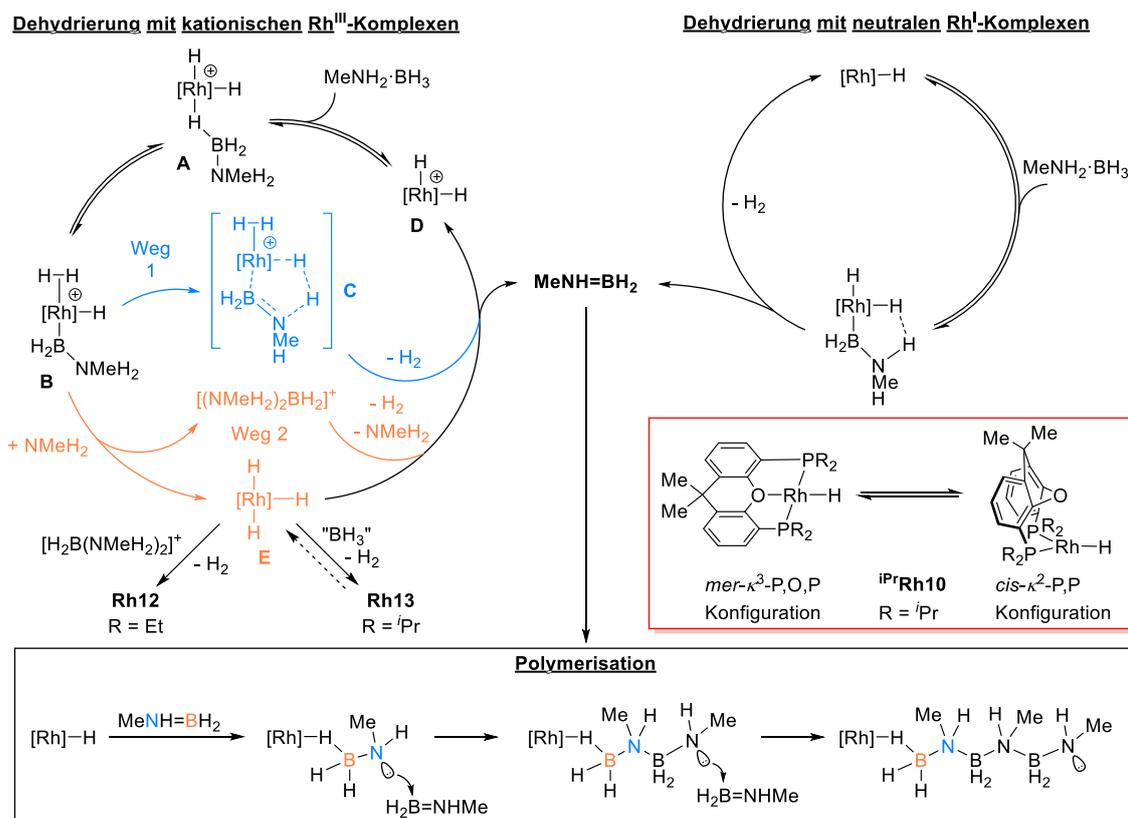


Schema 11. Kationische Rh<sup>III</sup>- und neutrale Rh<sup>I</sup>-Präkatalysatoren für die Dehydropolymerisation von MAB.  $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$  Anionen sind für **Rh5** und **Rh9** nicht dargestellt.

Die Synthese der Komplexe <sup>i</sup>Pr**Rh5** und <sup>Et</sup>**Rh5** erfolgte aus den entsprechenden <sup>i</sup>PrXantphos- und <sup>Et</sup>Xantphos-Diolefin-Komplexen durch Hydrierung in 1,2-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> in Gegenwart eines Äquivalents Me<sub>3</sub>N·BH<sub>3</sub>. Erstaunlicherweise sind diese Komplexe im Gegensatz zu **PhRh5** auch in Abwesenheit einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre stabil. Goldmann *et al.* haben bereits 2013 die Synthese von Komplex **Rh9** beschrieben (Schema 11, links).<sup>[80]</sup> Bei der Dehydropolymerisation wurden für die beiden Komplexe <sup>i</sup>Pr**Rh10** und <sup>t</sup>Bu**Rh10** verschiedene Reaktivitäten gegenüber dem Lösungsmittel beobachtet. Durch C–H-Aktivierung des Fluoraromaten mit <sup>i</sup>Pr**Rh10** bildete sich Komplex <sup>i</sup>Pr**Rh11** aus. Die analoge <sup>t</sup>Bu-Spezies <sup>t</sup>Bu**Rh10** war gegenüber dem Lösungsmittelmolekül stabil und zeigte die Unterschiede auf, die sich aus dem unterschiedlichen sterischen Anspruch der Alkyl-Reste am Phosphor-Donor ergaben (Schema 11, rechts). In den anschließenden Experimenten zur Dehydropolymerisation von MAB (0.2 mol% Katalysator, 1,2-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) wandelte der kationische <sup>i</sup>PrXantphos-Präkatalysator <sup>i</sup>Pr**Rh5** und der neutrale Komplex **Rh9** in vergleichsweise kurzen Reaktionszeiten den Großteil des Substrates in PMAB um. Begleitet wurde die Reaktion durch die Bildung eines geringen Anteils an Borazin. Wurde die Konzentration des Katalysators auf 10 mol% angehoben, so ließ sich als Hauptbestandteil das

Borazin identifizieren. Im Unterschied dazu war die Katalyse für die <sup>t</sup>BuXantphos-Vertreter **Rh9** und <sup>t</sup>Bu**Rh10** deutlich langsamer und es entstand neben dem Polymer ein größerer Teil an Borazin und anderen Dehydrokupplungsprodukten. Sobald das Lösungsmittel von 1,2-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> zu THF gewechselt wurde, brach der Umsatz bei Verwendung von <sup>i</sup>Pr**Rh5** drastisch ein, wahrscheinlich durch die Bildung eines THF-Addukts [Rh( $\kappa^3$ -P,O,P-<sup>i</sup>PrXantphos)(H)<sub>2</sub>(THF)][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]. Die Koordination und Dehydrierung von MAB wurde durch die starke Bindung des THF-Moleküls behindert. Auf beeindruckende Weise konnte ein weiteres Mal gezeigt werden, welchen erheblichen Einfluss die Sterik der Liganden auf das Ergebnis der Dehydropolymerisation von MAB mit den hier verwendeten Rh-Systemen hat. Sperrige und weniger flexible Liganden wie <sup>t</sup>BuXantphos behindern die Koordination und Aktivierung des MAB und führen zu deutlich langsameren Reaktionen und geringeren Ausbeuten an Polymer. Dahingegen weisen die <sup>i</sup>PrXantphos-Vertreter ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Stabilität und Aktivität auf, was sich positiv auf die Reaktionszeit und die selektive Polymerbildung auswirkt. Sehr bemerkenswert ist, dass der <sup>Et</sup>Xantphos-Präkatalysator <sup>Et</sup>**Rh5** als Katalysator zur selektiven Bildung von PMAB ungeeignet war. Während der Katalyse wurde eine katalytisch inaktive dimere Spezies [ $\{\text{Rh}(\kappa^3\text{-P,O,P-}^{\text{Et}}\text{Xantphos})\}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-H}_2\text{BNMeH})$ ][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] **Rh12** gebildet. Am Ende der Dehydropolymerisation mit <sup>i</sup>Pr**Rh5** wurde ebenfalls eine dimere Spezies, ein Dimetalloborylen-Komplex [ $\{\text{Rh}(\kappa^3\text{-P,O,P-}^{\text{iPr}}\text{Xantphos})\}_2\text{B}$ ]<sup>+</sup> **Rh13** isoliert, welcher in diesem Fall als ruhende inaktive Form des Präkatalysator angesehen wurde.

Auf Grundlage der oben beschriebenen Erkenntnisse wurden zwei Katalysezyklen für die Dehydrierung von MAB mit kationischen und neutralen Rhodium-Komplexen postuliert. Mit den kationischen Rh<sup>III</sup>-Präkatalysatoren erfolgt die Dehydrierung über das positiv geladene Fragment [Rh(L)(H)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -H<sub>3</sub>B·NMeH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (**A**, L= <sup>R</sup>Xantphos), welches eine Borylhydrido-Diwasserstoff-Spezies **B** ausbildet (Schema 12, links). Nach der anschließenden intramolekularen N–H-Aktivierung in **C**, was als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert wurde, erfolgt unter Wasserstoffabspaltung die Überführung in den Rh-Hydrido-Komplex **D** und das Aminoboran (Weg 1, blau). Alternativ liefert die Freisetzung einer Boroniumspezies aus **B** einen neutralen Rh-Trihydrido-Komplex **E**, der durch Protonierung durch das Boroniumkation H<sub>2</sub>, Aminoboran und die Spezies **D** generiert (Weg 2, orange). Die Bildung einer Boroniumspezies wurde NMR-spektroskopisch (*in situ*) bei der Reaktion von [Rh( $\kappa^3$ -P,O,P-<sup>i</sup>PrXantphos)(H)<sub>2</sub>( $\eta^1$ -H<sub>3</sub>B·NMeH<sub>2</sub>)][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] mit MAB bestätigt und in einer anderen Arbeit von Conejero *et al.* zuvor für die Dehydrierung von DMAB mit einem kationischen Komplex vom Typ [Pt(NHC)]<sup>+</sup> diskutiert.<sup>[81]</sup> Abseits des Reaktionszyklus resultiert die Desaktivierung der aktiven Spezies in den dimeren Verbindungen **Rh12** und **Rh13**.

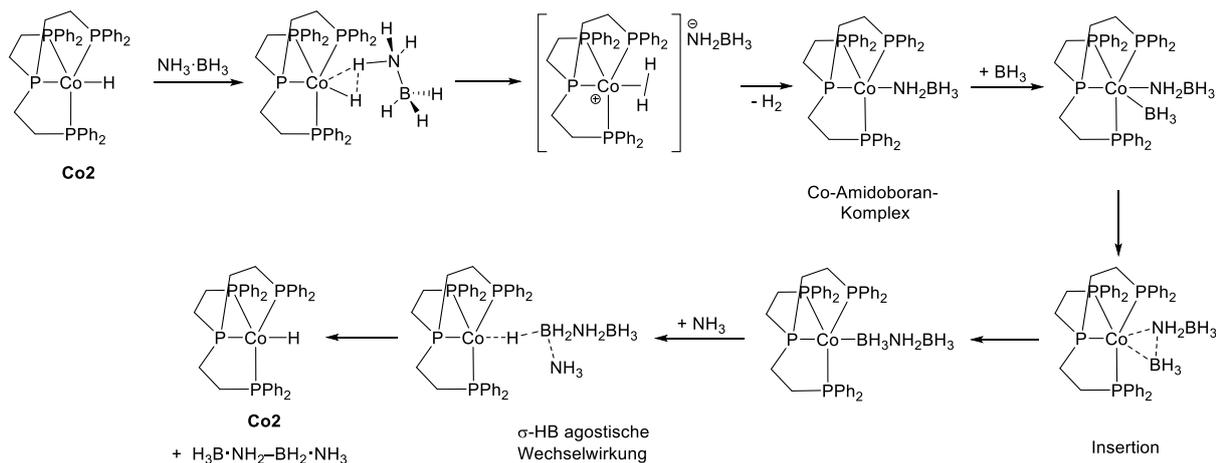


Schema 12. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydrierung von MAB mit kationischen und neutralen Rh-Komplexen und anschließendem Kettenaufbau am Rh-Zentrum.

Für die neutralen Komplexe **<sup>i</sup>PrRh10** und **<sup>t</sup>BuRh10** wird zunächst eine B–H-Bindungsspaltung vorgeschlagen, gefolgt von einer N–H-Aktivierung und nachfolgender Eliminierung von H<sub>2</sub> und Aminoboran, wie es zuvor von Esteruelas für die Dehydrierung von AB<sup>[82]</sup> diskutiert wurde (Schema 12, rechts). Vermutet wird auch, dass Komplex **<sup>i</sup>PrRh10** von einer *mer*-κ<sup>3</sup>-P,O,P Konfiguration zu *cis*-κ<sup>2</sup>-P,P-Form wechselt (Schema 12, rote Box).<sup>[79]</sup> Obwohl die beiden Katalysatoren **<sup>i</sup>PrRh5** und **<sup>i</sup>PrRh10** auf den ersten Blick mit Komplex **<sup>Ph</sup>Rh5** verwandt zu sein scheinen, deuten die erhaltenen Daten aus der Polymerisationskinetik (Polymerisationsgrad vs. Umsatz), fehlende H<sub>2</sub>-Sensitivität sowie der fehlende Einfluss bei Variation der Katalysatorbeladung auf das Molekulargewicht des PMAB, auf zwei unterschiedliche Prozesse hin. Ein schneller Endkettenwachstums-Mechanismus, statt eines koordinativen Dehydrierung-Insertionsprozesses wie bei **<sup>Ph</sup>Rh5**, wird vorgeschlagen. Ähnlich wie für den Iridium-Komplex **Ir1** greift dieser zweifach in die Katalyse ein und ist in getrennten Reaktionen sowohl für die Dehydrierung als auch für die Polymerisation verantwortlich. Als Ausgangspunkt für die Kettenfortpflanzung ist die Reaktion eines neutralen Rh-Hydrides mit einem Aminoboran in Form eines Lewis-Säure-Base Adduktes wahrscheinlich (Schema 12, graue Box).

Cobalt(I)-Hydrido-Komplexe mit tetradentaten P<sub>3</sub>E Liganden (κ<sup>4</sup>-P<sub>3</sub>E)Co(H) (**Co1**: E = N; **Co2**: E = P) wurden erfolgreich für die homogene Dehydrierung von AB untersucht.<sup>[83]</sup> Beide Liganden mit

N- oder P-Donoren sind flexibler als die analogen Kohlenstoffgerüste und können die Basizität am Metall-Zentrum erhöhen. Beide Metall-Komplexe unterscheiden sich hinsichtlich der freigesetzten Wasserstoffvolumina und der Produktselektivität, was sich auf die unterschiedliche Koordinationsflexibilität des tripodalen Liganden zurückführen lässt. Eine Umstellung der Haptizität von  $\kappa^4$ -P,P,P,N auf  $\kappa^3$ -P,P,P im P<sub>3</sub>N-Liganden hat einen entscheidenden Einfluss auf die Leistung des katalytischen Systems, indem die Aktivierungsbarriere für die Dehydrierung von AB herabgesenkt wird. Aus diesem Grund wurden bei der Reaktion des P<sub>3</sub>N-Derivates **Co1** mit AB bis zu zwei Äquivalente an H<sub>2</sub> eliminiert und als Hauptprodukt wurde das Borazin nachgewiesen. Dagegen ist das apikale P-Atom des P<sub>3</sub>P-Liganden in Komplex **Co2** weniger flexibel, was sich positiv auf die Bildung von [NH<sub>2</sub>-BH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> auswirkte und nur ein Äquivalent H<sub>2</sub> wurde eliminiert. Aus den ermittelten Daten der KIE-Experimente bei der Reaktion von **Co2** lässt sich ableiten, dass die B-H- und N-H-Aktivierung nach voriger Koordination des AB am Cobalt-Zentrum gleichzeitig ablaufen. Das freie Aminoboran NH<sub>2</sub>=BH<sub>2</sub> wurde nur bei der Reaktion mit **Co1** durch Zugabe von Cyclohexen, aber nicht mit Komplex **Co2**, als NH<sub>2</sub>=BCy<sub>2</sub> nachgewiesen. Daher wurde ein Mechanismus zum Kettenaufbau durch eine sequentielle Einführung von BH<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>-Gruppen in den zuvor gebildeten Amidoboran-Komplex [Co]-NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub> postuliert (Schema 13). Die berechneten Freien Gibbs-Energien für die vorgeschlagenen Zwischenprodukte und Übergangszustände entsprechen einer Dehydrierung von AB, die nur bei erhöhten Temperaturen (*T* = 55°C) ablaufen kann und eine Dissoziation von AB in NH<sub>3</sub> und BH<sub>3</sub> wird vorgeschlagen.

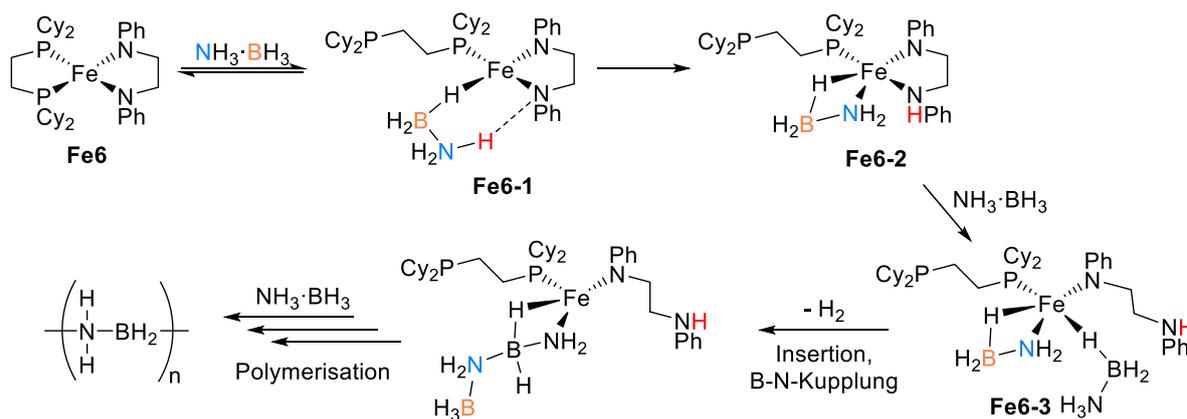


Schema 13. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydropolymerisation von AB mit Komplex **Co2**.

Es ist jedoch zu beachten, dass für dieses Szenario erhebliche Mengen an freiem NH<sub>3</sub> und BH<sub>3</sub> im Reaktionsgemisch vorhanden sein müssen. Alternativ könnte die Reaktion des Co-Amidoboran Zwischenproduktes mit weiterem AB zu H<sub>2</sub> und einem  $\eta^1$ -Aminoboran Komplex führen, wie es bereits von Weller *et al.* für das Rh-System beschrieben wurde (Schema 9).

Die ersten Eisen-basierten Komplexe für die selektive Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten wurden von Baker, Gordon und Mitarbeiter vorgestellt, die bei der Dehydrokupplung von

AB unter Verwendung von Komplex  $[\text{Fe}(\text{PCy}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)(\text{PhNCH}_2\text{CH}_2\text{NPh})]$  **Fe6** ein unlösliches Polyaminoboran  $[\text{NH}_2\text{-BH}_2]_n$  synthetisierten. NMR-spektroskopische Analysen zeigten, dass während der Katalyse eine Abspaltung eines der chelatbildenden Phosphanarme auftrat, welche als Ursache für die anfängliche Induktionsperiode angesehen wird. Dadurch wird eine freie Koordinationsstelle am Eisen-Zentrum generiert, die die Koordination von AB zu einem  $\sigma\text{-B-H}$ -Komplex **Fe6-1** ermöglicht (Schema 14). Die anschließende Protonierung eines Armes des Amido-Liganden durch N-H-Aktivierung am Amin-Boran in Komplex **Fe6-2** bewirkt die Dissoziation der resultierenden Amin-Gruppe und eröffnet eine weitere Koordinationsstelle für ein zweites Äquivalent von AB (**Fe6-3**). Eine schnelle dehydrierende Insertion des koordinierten AB führt das Kettenwachstum fort, analog zur Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethylen. Begründet wird dieser Mechanismus durch den negativen Nachweis beim Versuch freies Aminoboran  $\text{NH}_2\text{=BH}_2$  mit Cyclohexen einzufangen. Alternativ kann ein Mechanismus für das Endkettenwachstum mit  $\text{Fe}\cdots\text{H}_2\text{B}$   $\eta^2$ -Koordination vorgeschlagen werden, ähnlich zu dem zuvor genannten Mechanismus mit  $\text{IrH}_2(\text{POCOP})$  **Ir1** (Schema 3), welcher sich aufgrund der geringen Stabilität von **Fe6** nicht beweisen ließ. Für die Dehydrierung von AB waren auch andere verwandte Eisenkomplexe mit mono- und auch bidentaten Amido- und Phosphan-Liganden aktiv, jedoch wurde in diesen Fällen mehr als ein Äquivalent an Wasserstoff produziert, wodurch große Mengen an Borazin als Nebenprodukt entstanden. Offensichtlich spielt das Vorhandensein zweizähliger N-/P-Donorliganden eine wichtige Rolle, da diese in der Lage sind reversibel am Metall-Zentrum zu koordinieren.

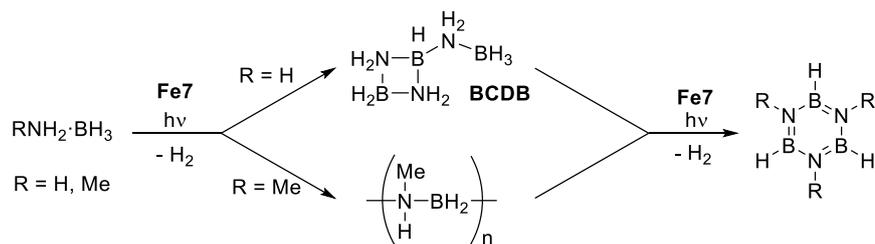


Schema 14. Vorgeschlagener Mechanismus für den koordinativen Insertionsmechanismus während der Dehydro-polymerisation von AB mit **Fe6**.

Der kommerziell erhältliche Komplex  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  **Fe7** ist ein aktiver Präkatalysator für die Dehydrokupplung von DMAB und AB sowie für die Dehydro-polymerisation von MAB.<sup>[84]</sup> Die Untersuchungen zur Dehydrokupplung von Amin-Boranen mit Komplex **Fe7** wurden unter UV-Licht durchgeführt, um den Präkatalysator zu aktivieren.  $^{11}\text{B}$ -NMR- und zusätzliche GPC-Analysen der Produkte bestätigten, dass nach der Reaktion mit MAB ein hochmolekulares PMAB ( $M_w = 117\,000\text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.8$ ) gebildet wurde. Überraschend bildet sich unter den identischen Versuchsbedingungen bei der Dehydrierung von AB kein Polyaminoboran  $[\text{NH}_2\text{-BH}_2]_n$  aus, sondern

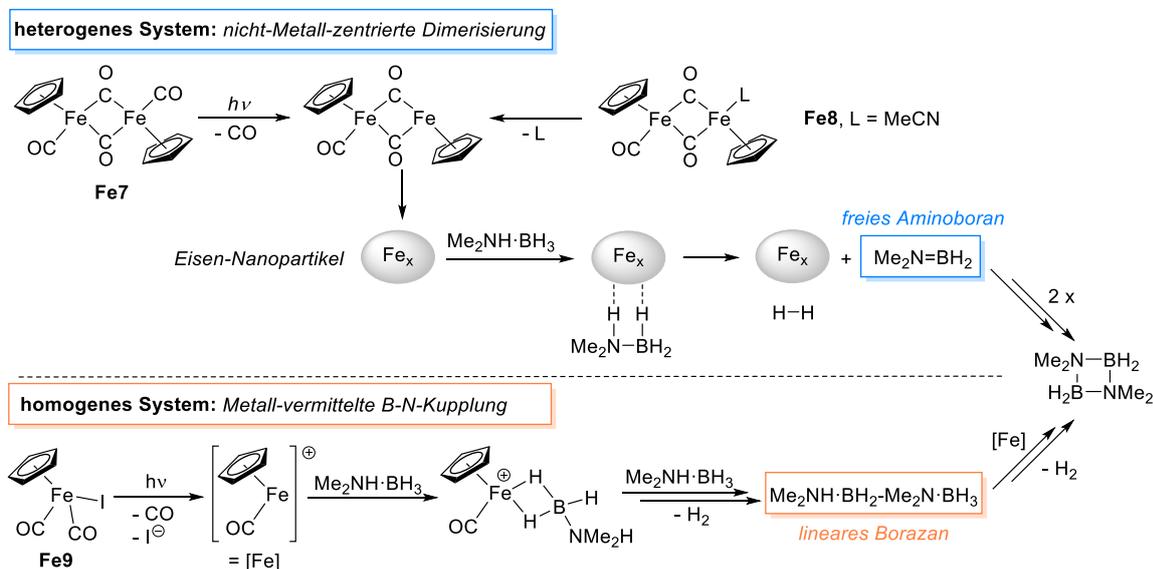
### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

das cyclische *B*-(cyclodiborazanyl)-Amin-Boran (BCDB). Weitere Bestrahlung der Reaktionslösung in Anwesenheit von **Fe7** führt zur Freisetzung eines zweiten Äquivalents  $H_2$  und zur Bildung des entsprechenden Borazins (Schema 15).



Schema 15. Dehydrokupplung von AB und MAB mit **Fe7**.

Mechanistische Untersuchungen mit Komplex **Fe7** und DMAB als Substrat zeigten, dass bei der Dehydrokupplung das freie Aminoboran  $Me_2N=BH_2$  das einzig nachweisbare Zwischenprodukt ist. Eine Bildung des linearen Borazans  $Me_2NH·BH_2-Me_2N·BH_3$ , als Vorläufer für das Cyclodiborazan  $[Me_2N-BH_2]_2$ , wurde nicht beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Dehydrokupplung über das freie Aminoboran ohne Beteiligung des Metall-Zentrums erfolgt (Schema 16, oben).



Schema 16. Vorgeschlagener Mechanismus zur Dehydrokupplung von DMAB mit einer heterogenen (oben) und homogenen Eisen-Spezies (unten).

Weiterführende Untersuchungen zu den verwandten Komplexen wie  $[Cp_2Fe_2(CO)_3(MeCN)]$  **Fe8** bestätigten, dass beide Komplexe in der Tat als Vorstufe zur Bildung von heterogenen Eisen-Nanopartikeln dienen.<sup>[85]</sup> Nach photoinduzierter oder thermischer Aktivierung dissoziiert CO bzw. MeCN und schafft eine freie Koordinationsstelle im Eisen-Komplex, welcher bei Anwesenheit von Amin-Boran zu Eisen-Nanopartikeln reduziert wird. Diese heterogene  $Fe_x$ -Spezies dehydriert das Amin-Boran zum freien Aminoboran  $Me_2N=BH_2$ . Im Gegensatz dazu bleibt der Komplex  $[CpFe(CO)_2I]$  **Fe9** nach der Photoaktivierung unter Eliminierung von CO und I in Lösung stabil und bildet als

Zwischenprodukt nur das lineare Diborazan. Die anschließende Dehydrokupplung zum Cyclodiborazan findet über eine intermolekulare B–N-Knüpfung am Metall-Zentrum statt (Schema 16, unten). Die Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe9** sollte ähnlich verlaufen, doch wurde dies bisher nicht näher untersucht.

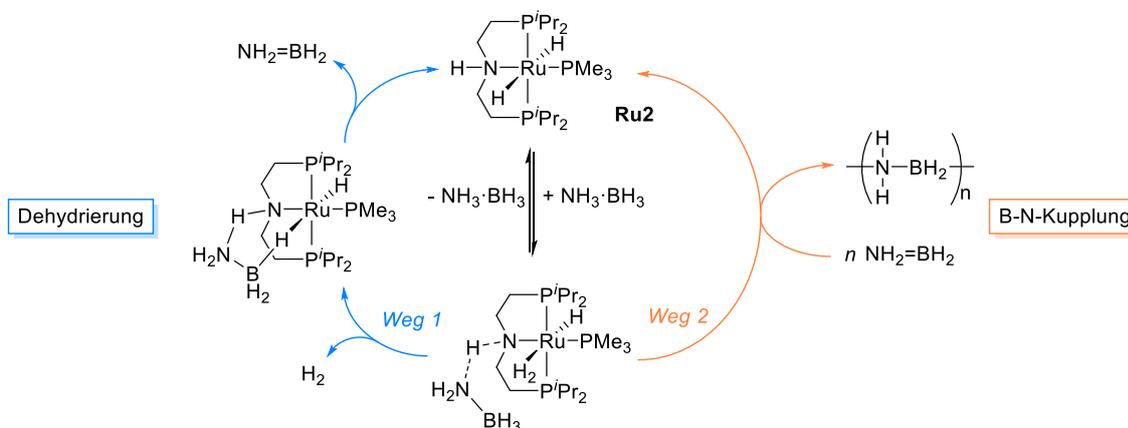
An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine Arbeit von Kawano *et al.* zur Dehydrokupplung von DMAB und MAB mit ähnlichen Mangan- und Chrom-Carbonyl-Komplexen kurz zuvor veröffentlicht wurde.<sup>[86]</sup> Nach der Aktivierung durch UV-Bestrahlung katalysieren die Komplexe  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  und  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  die Dehydropolymerisation von MAB. Bedauerlicherweise wurden keine mechanistischen Studien dazu angefertigt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Reaktionen ähnlich zu den Eisen-Carbonyl-Komplexen ablaufen.

Grützmaier *et al.* berichteten 2015 über die Synthese von zwei Eisen-Monodiazadien-Diolefin-Komplexen  $[\text{Fe}(\text{trop}_2\text{dad})(\text{L})]$  (**Fe10**; L = THF, MeCN; dad = Diazadien; trop = 5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yl), welche durch Ein-Elektron-Oxidation aus der Fe<sup>I</sup>-Spezies  $\text{NaFe}(\text{trop}_2\text{dad})(\text{THF})_3$  gewonnen werden.<sup>[87]</sup> Diese Präkatalysatoren zeigten eine hohe Aktivität und dehydropolymerisieren MAB innerhalb von weniger als 10 min (Katalysatorbeladung: 5 mol%). Ungewöhnlich ist, dass das hier isolierte PMAB eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufwies und daher durch IR-Spektroskopie identifiziert wurde. Auch fehlen jegliche NMR- und GPC-Daten zur Charakterisierung des PMAB. Lediglich MS-Messungen zeigten, dass mindestens 22 Wiederholungseinheiten vorhanden sind. Untersuchungen zur Polymerwachstumskinetik (bei 30 und 60% Umsatz) mittels MS-Analysen zeigten Molekulargewichte, die deutlich über den eines Stufenwachstumsmechanismus liegen und lassen daher eher ein Kettenwachstum vermuten. Das Vorhandensein einer Induktionsperiode für beide Komplexe <sup>THF</sup>**Fe10** und <sup>MeCN</sup>**Fe10** deutet darauf hin, dass diese nicht die katalytisch aktive Spezies darstellen. Eine Erklärung ist die Dissoziation des neutralen Liganden (THF oder MeCN) vom Metall-Zentrum, da eine Reduktion zu Eisen-Nanopartikeln durch Phosphan-Vergiftungsexperimente ausgeschlossen wurde.<sup>[88]</sup>

2009 beschrieben Schneider *et al.* die Synthese einer Ruthenium-Amido-Spezies  $\text{RuH}(\text{PNP})(\text{PMe}_3)$  **Ru1** (PNP =  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ ) und zeigten, dass dieser Präkatalysator AB<sup>[89]</sup> primär zum  $[\text{NH}_2\text{-BH}_2]_n$  dehydropolymerisiert und DMAB<sup>[90]</sup> zum Cycloborazan  $[\text{Me}_2\text{N-BH}_2]_2$  dehydrokuppelt. Die Aktivität von Komplex **Ru1** ist vergleichbar zu der des bifunktionalen Ruthenium-Katalysators von Fagnou, welcher zuvor für die Dehydrierung von AB und MAB beschrieben wurde.<sup>[91]</sup> Ein entscheidendes Merkmal beim Einsatz von **Ru1** zur Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten stellt die Bifunktionalität mit kooperativer Metall-Ligand-Wechselwirkung dar, welche zuvor bei Fagnou *et al.* in Analogie zu Noyoris Transferhydrierung<sup>[92]</sup> diskutiert und durch kinetische Isotopeneffekte mit deuteriertem AB bestätigt wurde.<sup>[89]</sup> Darüber hinaus zeigten experimentelle Untersuchungen, dass das vorgeschlagene Gleichgewicht zwischen den Komplexen  $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PN}^{\text{H}}\text{P})(\text{PMe}_3)$  **Ru2** ( $\text{PN}^{\text{H}}\text{P}$  =

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

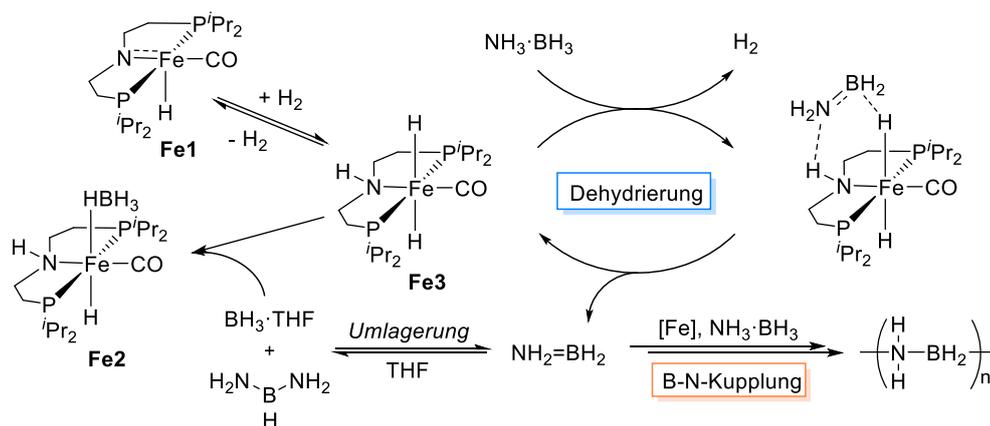
HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) und **Ru1** zu langsam ist um für die Dehydrierung relevant zu sein. In einer umfassenden mechanistischen Studie wurde der bifunktionale Charakter dieser Ruthenium-Komplexe näher untersucht und festgestellt, dass auch der *in situ* generierte Amin-Komplex **Ru2** ein aktiver Katalysator für die Dehydrierung und Bildung von Polyaminoboran darstellt.<sup>[93]</sup> Um die Bedeutung der Metall-Ligand-Kooperation für die Dehydrierung zu verifizieren wurde der tertiäre Amido-Komplex Ru(H)<sub>2</sub>(PN<sup>Me</sup>P)(PMe<sub>3</sub>) **Ru3** (PN<sup>Me</sup>P = MeN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) synthetisiert. Die Methylierung der N–H-Funktion verhindert die Möglichkeit eines bifunktionalen Prozesses, was sich negativ auf die Aktivität auswirkt (um bis zu zwei Größenordnungen langsamer im Vergleich zu Komplex **Ru2**), aber dennoch das Polyaminoboran [NH<sub>2</sub>–BH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> bildet. Zusätzlich sagen DFT-Berechnungen eine größere Energiebarriere für den Übergangszustand von Komplex **Ru3** voraus (10 kcal/mol höher als für **Ru2**). Ausgehend vom Komplex **Ru2** im Katalysezyklus erfolgt zunächst in beiden Fällen die Protonierung des Ruthenium-Hydrido-Liganden über N–H-Aktivierung und führt zum entsprechenden Diwasserstoff-Komplex (Schema 17). Für Komplex **Ru3** ist eine Kooperation von Ru–H und dem Liganden-Rückgrat nicht möglich und die Aminoboran-Bildung findet am Metallzentrum statt. Im Gegensatz dazu ist für Komplex **Ru2** zwischen Metall-Hydrid und N–H-Proton die Kooperativität möglich und erlaubt die Bildung eines Intermediats mit einem koordinierten Aminoboran. Die anschließende B–N-Knüpfung zum Polyaminoboran erfolgt unter Mitwirkung des Metall-Komplexes durch Insertion eines freien Aminoborans in die N–H-Bindung des koordinierten AB (Schema 17, Weg 2). Bei Kreuzkupplungs-Experimenten mit Me<sub>3</sub>N·BH<sub>3</sub> und NH<sub>3</sub>·BEt<sub>3</sub> in Anwesenheit von Komplex **Ru2** trat keine Kopf-End-Kupplung zur Bildung von Me<sub>3</sub>N·BH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>·BEt<sub>3</sub> auf und belegt, dass Proton- und Hydrid-Transfer vom selben Molekül zum Katalysator stattfinden müssen.



Schema 17. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydrierung von AB mit **Ru2**.

Kurze Zeit später stellten Schneider *et al.* einen verwandten Eisen-Pinzetten-Komplex FeH(PNP)(CO) **Fe1** zur katalytischen Dehydrierung von AB vor, welcher ein lineares Polyaminoboran [NH<sub>2</sub>–BH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> bildet und ein Äquivalent H<sub>2</sub> freisetzt.<sup>[56]</sup> Dies gelingt, wie bereits bei den Komplexen **Ru1** und **Ru2** auch bei Raumtemperatur ohne weitere Aktivierung durch Bestrahlung oder Zugabe einer Base. Eine

weitere Gemeinsamkeit ist die sowohl homogen Metall-katalysierte Dehydrierung als auch die Metall-vermittelte B–N-Bindungsknüpfung, welche über das freie Aminoboran  $\text{NH}_2\text{=BH}_2$  abläuft (Schema 18).



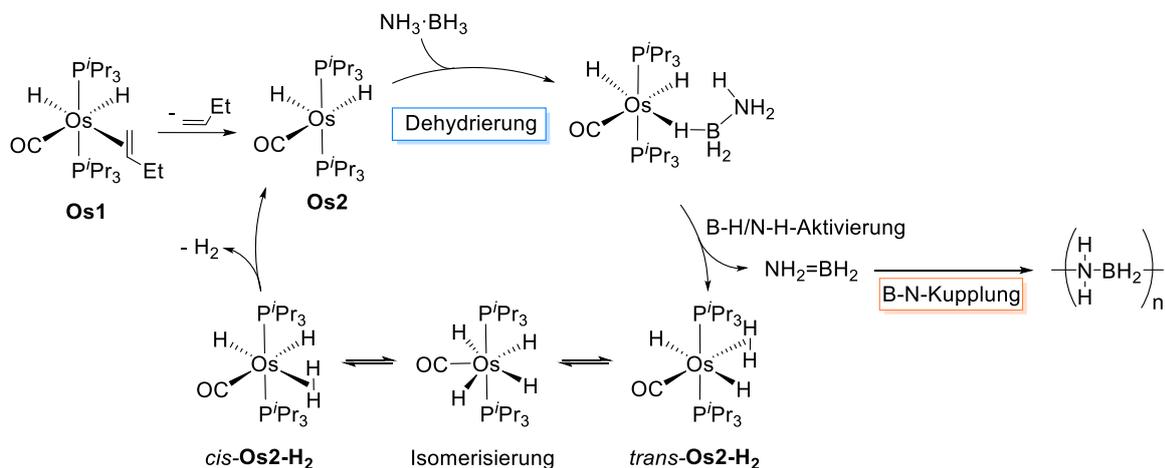
Schema 18. Vorgeschlagener Mechanismus zur Dehydrierung von AB und B–N-Kupplung mit Komplex **Fe1**.

Während der Katalyse wurde Komplex  $\text{Fe}(\text{H})_2(\text{PN}^{\text{H}}\text{P})(\text{CO})$  **Fe3** als wichtigste aktive Spezies identifiziert. Auch das Motiv einer kooperativen Metall-Ligand-Wechselwirkung wird als entscheidendes Merkmal zur Polymerisation herausgearbeitet. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, dass die berechnete Freie Gibbs-Energie für den höchsten Übergangszustand mit  $22.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  recht hoch ist und nicht übereinstimmt mit der Tatsache, dass die Reaktion bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Aktivierung abläuft. Alternativ kann an dieser Stelle eine einfache Säure-Base Reaktion mit den Protonen/Hydriden zwischen AB und Komplex **Fe3** in Betracht gezogen werden.<sup>[94]</sup> Die Desaktivierung zum Komplex **Fe2** resultiert aus der Reaktion mit freiem BH<sub>3</sub>, welches seinen Ursprung wahrscheinlich aus der Umlagerung von zwei Äquivalenten freiem Aminoboran hat (Schema 18).<sup>[95]</sup>

Esteruelas *et al.* stellten im Jahr 2015 erstmals einen Osmium-Präkatalysator  $\text{Os}(\text{H})_2(\text{CO})(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CHEt})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  **Os1** für die selektive Dehydropolymerisation von AB zum Polyaminoboran vor.<sup>[96]</sup> Kinetische und mechanistische Untersuchungen weisen darauf hin, dass **Os1** vor Beginn der eigentlichen Katalyse in die aktive Form **Os2** durch Dissoziation des Olefin-Liganden überführt wird. Der ungesättigte Komplex **Os2** besitzt nun eine freie Koordinationsstelle, an welcher ein AB-Molekül über die B–H-Einheit an das Metall-Zentrum bindet. Anschließend erfolgt die Eliminierung des Aminoborans über einen konzertierten Prozess durch B–H- und N–H-Wasserstofftransfer vom AB zum Metall-Zentrum und Hydrid-Liganden. Die H<sub>2</sub>-Freisetzung erfolgt über einen Dihydrido-Diwasserstoff-Komplex *cis*-**Os2-H<sub>2</sub>**, welcher durch rasche Isomerisierung aus dem entsprechenden Komplex *trans*-**Os2-H<sub>2</sub>** gebildet wurde (Schema 19). Interessant ist, dass die Dehydrierung ohne Mitwirkung des Liganden und ohne Änderung der Oxidationsstufe des Metalls abläuft. Während der Katalyse wurden keine weiteren Dehydrokupplungsprodukte im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum nachgewiesen und ein nicht-Metall-zentrierter Polymerisationsmechanismus wird vorgeschlagen. Dieses Modell

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

kann jedoch nicht die beobachtete Selektivität für das Polymer sowie das Fehlen von cyclischen Produkten erklären und eine weitere Beteiligung des Osmium-Komplexes für die B–N-Knüpfung ist nicht auszuschließen.

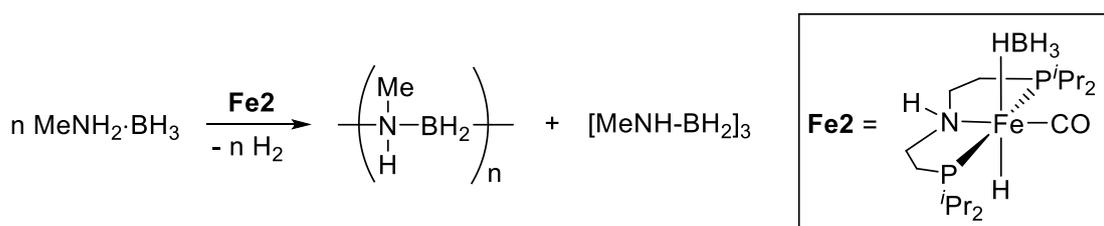


Schema 19. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dehydrierung von AB mit Präkatalysator **Os1**.

In der umfassenden Studie aus dem Jahr 2010 von Manners *et al.* wurden eine Reihe von potentiellen Katalysatoren auf Basis von Ruthenium, Rhodium und Palladium untersucht um den Anwendungsbereich für die Dehydropolymerisation von MAB zu erweitern. Die erhaltenen Molmassen  $M_w$  des isolierten PMAB lagen in einem Bereich von 8 000 bis 460 000 g mol<sup>-1</sup> mit Polydispersitäten  $D$  zwischen 1.2 bis 13.6. Demnach sind Metall-Komplexe die ein Pinzettengerüst als Liganden-Rückgrat beinhalten am besten geeignet für die Synthese von linearem Polyaminoboran mit hohen Molmassen  $M_w$  und kleiner Molmassenverteilung  $D$ , jedoch ist dies kein notwendiges Kriterium um lineares PMAB zu generieren. Ein weiteres interessantes Merkmal, das bei der Auswertung von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des isolierten PMAB auffiel, sind die unterschiedlichen Formen der Resonanzen der Methylgruppen die je nach Katalysator variierten und vermutlich auf die unterschiedliche Taktizität bzw. auf Quervernetzungen des PMAB zurückzuführen sind. Zusätzlich wurden erste Hinweise gefunden, dass die Auswahl geeigneter Amin-Borane für die Dehydropolymerisation mit Komplex **Ir1** auf den Einsatz von *n*-Alkyl-Amin-Boranen beschränkt ist.<sup>[60]</sup>

### 3.1.2 Dehydropolymerisation mit einem Eisen-Borat-Komplex

In diesem Abschnitt werden die ersten Untersuchungen zur Machbarkeit der Dehydrierung von MAB mit einem Eisen-Pinzetten-Komplex vorgestellt und sollen den Grundstein für die Dehydropolymerisation von funktionalisierten Amin-Boran-Addukten legen (Kapitel 3.3). Dabei liegt der Fokus auf der Dehydrierung und der Identifizierung der Eisen-Spezies während der Katalyse. Sobald eine MAB-Lösung in THF oder Toluol bei Raumtemperatur mit dem Komplex **Fe2** (1 - 5 mol%) versetzt wurde, stiegen Gasbläschen im Reaktionsgefäß auf (Schema 20). Überraschenderweise dehydrierte Komplex **Fe2** ohne weitere Aktivierung wie zum Beispiel durch Zugabe einer Base, Erhitzen oder Bestrahlung der Reaktionslösung das MAB und es bildete sich das PMAB. Das freiwerdende Gas wurde mittels GC analysiert und Wasserstoff ließ sich als einziger Bestandteil in der Gasphase nachweisen.



Schema 20. Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe2**.

Alle Reaktionen in THF zeigten im Reaktionsprofil eine leichte Induktionsperiode an und es wurden rund 1.2 Äquivalente  $\text{H}_2$  freigesetzt (Abbildung 3, links). Für die Bildung des einfach dehydrierten Polymers wäre jedoch nur ein Äquivalent Wasserstoff zu erwarten. Diese Beobachtung deutete auf einen weiteren Dehydrierungsprozess hin.

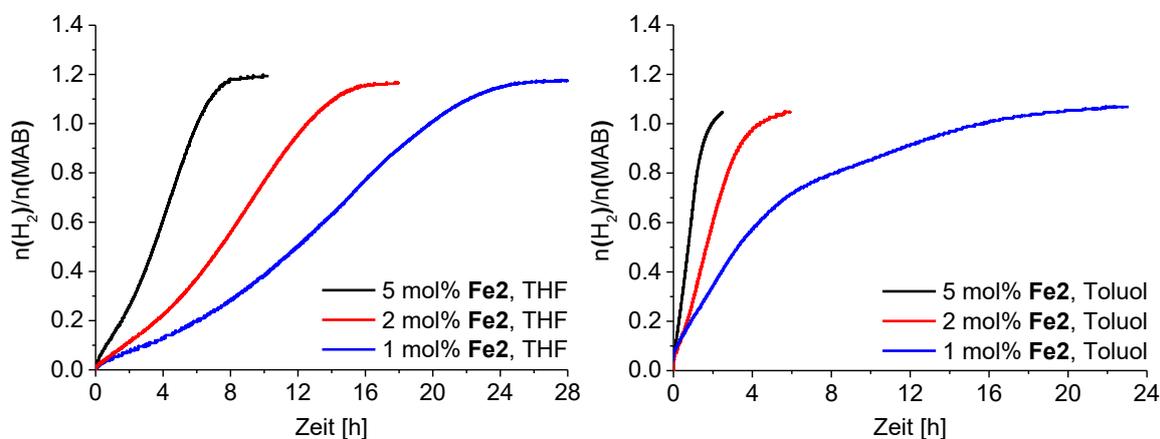


Abbildung 3. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe2** in THF (links) und Toluol (rechts). Reaktionsbedingungen: **Fe2**,  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Beim Austausch des Lösungsmittels hin zum unpolaren Toluol wurden mehrere Unterschiede festgestellt. Zum einen war sowohl das Substrat selbst als auch das resultierende Polymer schlechter löslich in Toluol. Zum anderen war das freigesetzte Volumen an Wasserstoff geringer im Vergleich zu

den Reaktionen in THF (Abbildung 3, rechts). Eine Induktionsperiode wurde nur bei den Reaktionen in THF beobachtet. Im Allgemeinen wird die Produktivität bzw. die Aktivität eines katalytischen Systems durch die Umsatzzahl (engl. *turnover number*, TON) bzw. Umsatzfrequenz (engl. *turnover frequency*, TOF) gekennzeichnet. Für die hier untersuchten katalytischen Systeme beziehen sich die Werte der TON und TOF auf den Zeitpunkt der Katalyse bei einem Umsatz von 50% mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol%, wobei ein Äquivalent H<sub>2</sub> einen Umsatz von 100% entsprechen. Allerdings sind Vergleiche der hier verwendeten Katalysatoren mit anderen Systemen nicht zulässig, da sich zum einen die Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Substratkonzentration und Reaktionstemperatur unterscheiden. Zusätzlich variiert in der Literatur der Zeitpunkt zur Berechnung der TOFs und die Daten werden bei einem Umsatz von 50% (TOF<sub>50%</sub>)<sup>[82]</sup>, einem Äquivalent H<sub>2</sub> (TOF)<sup>[79]</sup> oder bei einem maximalen Umsatz (TOF<sub>max</sub>)<sup>[93]</sup> bestimmt. Weitere Details können Abschnitt 5.2.6 entnommen werden. Das Lösungsmittel beeinflusste die Geschwindigkeit der Dehydrierung, sodass die Reaktionen in THF (TOF<sub>50%</sub> = 4.3 h<sup>-1</sup>) deutlich langsamer waren als in Toluol (TOF<sub>50%</sub> = 15.7 h<sup>-1</sup>). Als mögliche Ursache kann die koordinierende Eigenschaft des THF-Moleküls am Metall-Komplex angeführt werden. Bei der erneuten Zugabe von MAB zur Reaktionslösung in THF und Toluol wurde eine weitere Dehydrierung des Substrates beobachtet und damit belegt, dass der Katalysator noch intakt ist.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Polymer durch Zugabe von *n*-Hexan bei -78 °C ausgefällt, der Katalysator abfiltriert und der Rückstand anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das blass gelbe Pulver ist gut in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform, THF, Aceton oder DMF löslich. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum sind, wie für polymere Verbindungen typisch, breite Signale für die NH- ( $\delta^1\text{H} = 2.82$  ppm), CH<sub>3</sub>- ( $\delta^1\text{H} = 2.23$  ppm) und BH<sub>2</sub>-Funktionen ( $\delta^1\text{H} = 1.69$  ppm) zu erkennen (Abbildung 4). Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt für das lösliche PMAB ein breites symmetrisches Signal um  $\delta^{11}\text{B} = -6.5$  ppm, welches mit den in der Literatur beschriebenen Polymeren aus Arbeiten von Manners<sup>[57, 60]</sup> und Weller<sup>[76, 79]</sup> gut übereinstimmt. Die fehlende Aufspaltung des Signals für die BH<sub>2</sub>-Gruppe in ein Triplett, sowie das Fehlen des Signals für eine endständige BH<sub>3</sub>-Funktion ist ein Hinweis auf eine hochmolekulare polymere Verbindung. Beispielsweise ist bei kurzkettingen Oligomeren oder dem linearen Dimer MeNH<sub>2</sub>-BH<sub>2</sub>MeNH-BH<sub>3</sub> eine Kopplung der BH<sub>2</sub>-Funktion und ein zusätzliches Signal für die endständige BH<sub>3</sub>-Einheit zu beobachten.<sup>[47, 97]</sup> Außerdem kann das hier isolierte Polymer als eine linear verknüpfte Kette angesehen werden, da keine zusätzlichen Signale für „BN<sub>3</sub>“- oder „BN<sub>4</sub>“-Spezies zwischen +5 <  $\delta$  < -5 ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zu erkennen sind.<sup>[79, 93, 98]</sup> Lediglich die Gruppe um Grützmacher *et al.* berichtete von einem unlöslichen PMAB bei der Dehydrierung von MAB mit einem Eisen-Diazadien-Komplex, welches bedauerlicherweise nicht weiter mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht wurde.<sup>[87]</sup>

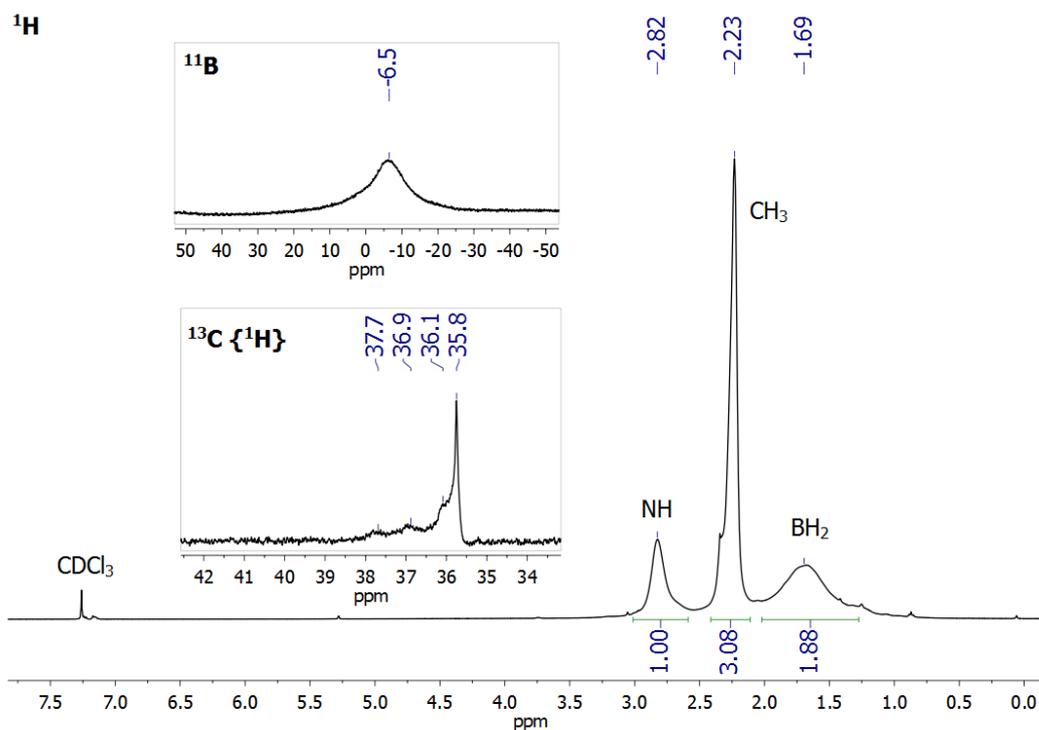


Abbildung 4.  $^1\text{H}$  (300 MHz)-,  $^{11}\text{B}$  (96 MHz)- und  $^{13}\text{C}$  (101 MHz)- NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten PMAB.

Eine weniger geläufige Methode zur Charakterisierung von Amin-Boran-Addukten und dessen Dehydrokupplungsprodukten stellt die NMR-spektroskopische Untersuchung der  $^{15}\text{N}$ -Umgebung dar. Mit Hilfe der zweidimensionalen  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMQC-Technik gelang es die chemische Verschiebung im Polymer zu ermitteln, ohne das Substrat zuvor mit  $^{15}\text{N}$ -Isotopen anzureichern. So ist eine Korrelation bei  $\delta^{15}\text{N} = -365.5$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) zu erkennen. Dieses Signal spaltet mit einer Kopplungskonstante  $J_{\text{NH}} = 65$  Hz in ein Duplett auf (Anlage 4). Dieser Wert ist im Vergleich zum Monomer ( $\delta^{15}\text{N} = -368.9$  ppm, t,  $J_{\text{NH}} = 71$  Hz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )<sup>[99]</sup> leicht tieffeldverschoben. Bisher sind keine Angaben für das Trimethylcycloborazan in der Literatur zu finden. Weitere Untersuchungen für den  $^{15}\text{N}$ -Kern beschränken sich in anderen Arbeiten vorwiegend auf das unsubstituierte Ammoniak-Boran<sup>[100]</sup> und dessen Dehydrokupplungsprodukte unter Verwendung von Festkörper-NMR-Techniken.<sup>[101-104]</sup> Bisher spielt die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie für die Strukturaufklärung des Polymers eine untergeordnete Rolle, was mit der geringen natürlichen Häufigkeit des  $^{15}\text{N}$ -Isotops ( $^{15}\text{N} = 0.37\%$ ) zusammenhängen könnte. Im Folgenden soll das Potenzial dieser Methode etwas näher erläutert werden, denn erstaunlicherweise blieb der spektroskopische Nachweis für die Bildung einer B–N-Bindung bis zum Jahr 2014 aus. Die chemischen Verschiebungen für die  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{BH}_3^-$ ,  $\text{BH}_2^-$ ,  $\text{BH}^-$  und Wasserstoff-freien B-Gruppen lassen sich eindeutig im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zuordnen. Dagegen ist im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine B–B-Bindung kaum von einer B–N-Bindung zu unterscheiden ( $\Delta\delta^{11}\text{B} = +0.5$  ppm), was theoretische Berechnungen von Kobayashi *et al.* zeigen (Abbildung 5, a). Im Gegensatz dazu sind die chemischen Verschiebungen beim  $^{15}\text{N}$ -Kern empfindlicher gegenüber dem Vorhandensein einer N–N-Bindung, sodass eine bessere Unterscheidung des Verknüpfungsmusters vorgenommen werden kann. Für die

modellierten Verbindungen, die keine N–N-Bindungen aufweisen, sind die berechneten chemischen Verschiebungen des  $^{15}\text{N}$ -Kerns zwischen  $-350$  und  $-400$  ppm zu erkennen (Abbildung 5, b). Dagegen liegen in den Molekülen mit einer N–N-Bindung diese Werte zwischen  $-220$  und  $-310$  ppm (Abbildung 5, c).<sup>[101]</sup> Der von uns ermittelte Wert liegt somit im Bereich einer eindeutigen B–N-Bindung. Zusätzlich hat die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie das Potential Quervernetzungen besser nachzuweisen, weil die Resonanzen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren oft verbreitert und überlagert sind. Weder mittels  $^{11}\text{B}$ - noch  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie konnte eine Querverknüpfungen nachgewiesen werden. Des Weiteren bekräftigen die aus der ATR-IR-Spektroskopie gewonnenen Schwingungsbanden die Synthese eines Polymers ( $\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3265 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{CH}} = 2983 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{BH}} = 2373 \text{ cm}^{-1}$ ) (Anlage 5).<sup>[57]</sup>

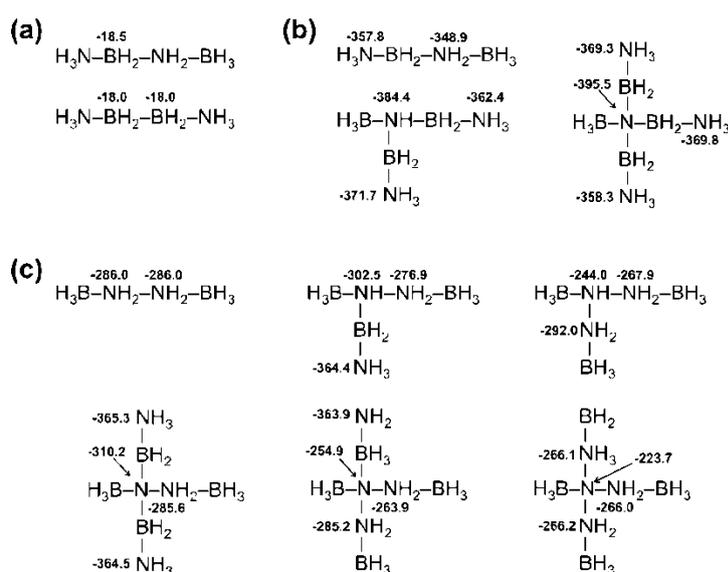
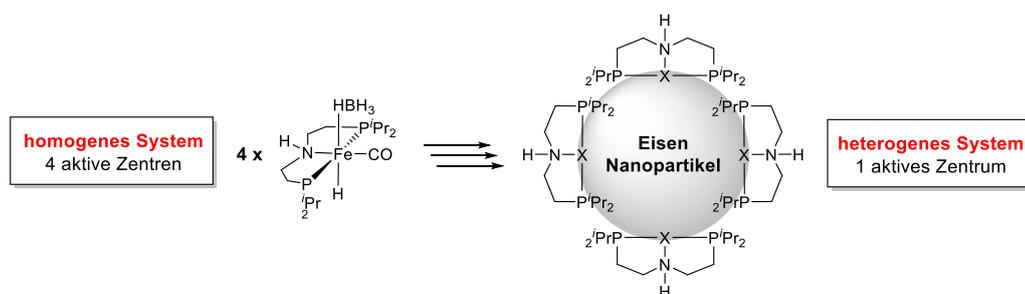


Abbildung 5. Berechnete  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen ausgewählter Amin-Boran-Addukte.<sup>[101]</sup>

Eine nähere Betrachtung des Reaktionsmechanismus für die Dehydropolymerisation ist nur möglich, wenn zunächst die chemische Natur des Dehydrierungsprozesses aufgeklärt wurde. Im Allgemeinen wird dem Katalysator während der Reaktion ein Gift zugeführt, welches anstelle des Substrates das aktive Zentrum blockiert und die Wirkung des Katalysators herabsetzt oder komplett aufhebt. Dabei sollten die nachfolgenden Versuche Aufschluss darüber geben, ob die aktive Spezies während der Dehydrierung homogen in Lösung vorliegt oder gegebenenfalls zu heterogenen Eisen-Nanopartikeln (NP) reduziert wird. Bei Zugabe von Quecksilber zur Reaktionslösung wäre im Fall eines heterogenen Systems eine Desaktivierung des Katalysators zu erwarten, da sich ein Amalgam bildet und jegliche weitere Umsetzung des Substrates stoppt. Eine Minderung oder gar ein Stopp der Reaktion wurde sowohl in THF als auch in Toluol nicht beobachtet (Anlage 7 und Anlage 8). Jedoch sei an dieser Stelle erwähnt, dass Quecksilber nicht mit allen Metallen stabile Amalgam-Verbindungen bildet und unter anderem auch für den Nachweis von Eisen-NP in der Literatur umstritten ist.<sup>[88]</sup> Um zweifelsfrei die Anwesenheit von NP ausschließen zu können, kann der Einsatz von substöchiometrischen Mengen

an Vergiftungsreagenzien wie Aminen, Phosphanen, Thiolen oder Alkoholen hilfreich sein. Wir entschieden uns für den Einsatz von Trimethylphosphan. Hierbei ist im Verhältnis zum eigentlichen Katalysator nur eine geringe Menge an Phosphan (etwa 10-20 %) notwendig. In der Annahme, dass in einem homogenen System jedes Metall-Zentrum ein aktives Zentrum repräsentiert, müssten ein oder mehr Äquivalente an Phosphan notwendigerweise kurzzeitig immer zur vollständigen Desaktivierung führen. Sollten während der Reaktion aber NP entstehen, dann bildet ein Großteil der Eisenatome nun den inneren Kern des sich bildenden NP und steht für die Katalyse nicht mehr zu Verfügung. Die Anzahl der aktiven Zentren ist somit stark reduziert, weil diese nur noch auf der Oberfläche des NP zu finden sind (Schema 21).<sup>[88]</sup>



Schema 21. Verminderung der aktiven Zentren bei der Bildung von Nanopartikeln am Beispiel des Eisen-Komplexes **Fe2**. Die Abbildung wurde für diese Arbeit aus der Veröffentlichung von Morris *et al.* entnommen und modifiziert.<sup>[88]</sup>

Der zweite Test zum Nachweis von NP unter Verwendung von Phosphanen war in beiden Lösungsmitteln ebenfalls negativ (Anlage 7 und Anlage 8). Darüber hinaus wurden auch keine schwarzen Ablagerungen am Magnetrührer beobachtet. Beide Experimente für den Nachweis von Eisen-NP verliefen negativ und unterstreichen somit den homogenen Charakter dieser Reaktion.

Im Anschluss wurde der Reaktionsverlauf <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch für beide Lösungsmittel separat verfolgt (Abbildung 6 und Abbildung 7). Zunächst wurde das MAB ( $\delta^{11}\text{B} = -18$  ppm) zum Polymer  $[\text{MeNH-BH}_2]_n$  oder Borazan ( $\delta^{11}\text{B} = -5$  ppm) unter Wasserstofffreisetzung umgesetzt. Erst wenn das Substrat vollständig verbraucht wurde, schließt sich ein zweiter Dehydrierungsschritt an. Unter erneuter Freisetzung von Wasserstoff wurde das Polymer zum cyclischen Borazin ( $\delta^{11}\text{B} = +33$  ppm) abgebaut. Um die beiden aufeinanderfolgenden Dehydrierungsprozesse zu prüfen, wurde eine Reaktionslösung in THF mit zuvor isoliertem PMAB und 5 mol% **Fe2** versetzt. Dabei wurde das Polymer zum *N*-Methylborazin  $[\text{MeN=BH}]_3$  abgebaut. Wir vermuten, dass bei längeren Reaktionszeiten die Bildung des Borazins über eine partielle am Metall-Zentrum lokalisierte B-N-Bindungsspaltung erfolgt und so die Polymerkette nach und nach gespalten werden kann. Um dies zu verhindern kann die Reaktion bei der Entwicklung von einem Äquivalent  $\text{H}_2$  gestoppt werden. Dass es möglich ist ein zuvor synthetisiertes PMAB wieder zu spalten, zeigten bereits die Arbeiten von Manners.<sup>[105]</sup> Nach rund 24 Stunden wurde der Unterschied in beiden Lösungsmitteln deutlich. Die Vermeidung der Bildung des ungewünschten Borazins ist ein großer Vorteil des hier beschriebenen Systems in Toluol. Oftmals wird die Synthese von Polyaminoboranen von einem zweiten

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

Dehydrierungsprozess begleitet und es kommt zur Ausbildung des thermodynamisch stabileren Borazins<sup>[60, 84, 106-107]</sup>, wie das auch im hier geschilderten Fall in THF der Fall ist. Der zusätzlich generierte Wasserstoff spiegelt sich auch in den aufgenommenen Gasentwicklungskurven wieder (Abbildung 3).

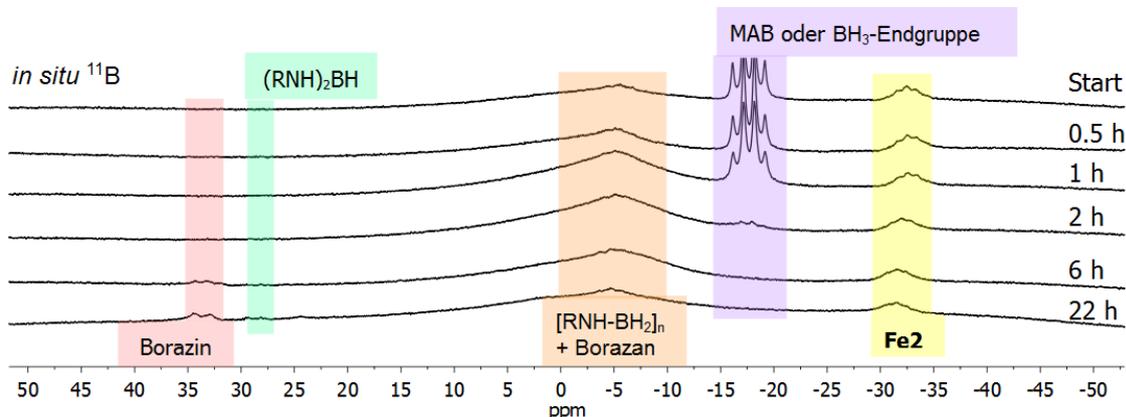


Abbildung 6. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 256 Scans, Toluol- $d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB. Reaktionsbedingungen: 5 mol%  $\text{Fe2}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .  $\text{R} = \text{Me}$ .

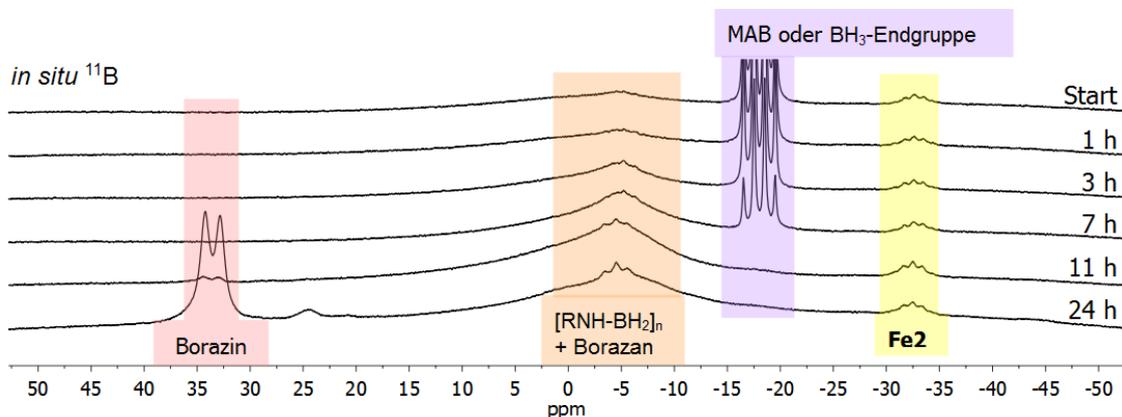
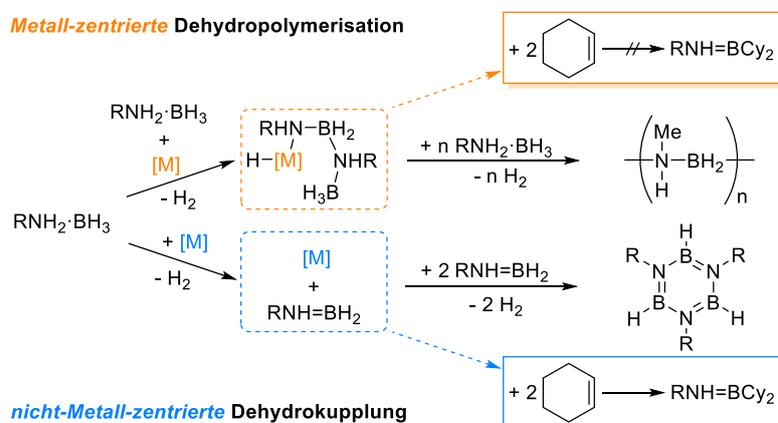


Abbildung 7. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 256 Scans, THF- $d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB. Reaktionsbedingungen: 5 mol%  $\text{Fe2}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .  $\text{R} = \text{Me}$ .

Ein Signal das auf die Anwesenheit von freiem Aminoboran  $\text{MeNH}=\text{BH}_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = +37.1\text{ ppm}$ ,  $t$ ,  $J_{\text{BH}} = 130\text{ Hz}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ )<sup>[44]</sup> hindeutet, wurde nicht nachgewiesen. Diese Spezies, welches das B–N-Analogon zum Propylen darstellt, ist hochreaktiv. In vorangegangenen Untersuchungen zur Dehydrierung von AB, ließ sich die Selektivität zur Bildung von cyclischen Verbindungen wie dem Borazin oder eben dem Polymer darauf zurückführen, wie stark das kurzlebige Intermediat  $\text{NH}_2=\text{BH}_2$  nach der Dehydrierung am Metall-Zentrum gebunden wird.<sup>[48]</sup> Baker *et al.* nahmen an, dass eine unmittelbare Freisetzung des Aminoborans vom Metall in einer Trimerisierung zum cyclischen Borazin resultiert (Schema 22, nicht-Metall-zentrierte Dehydrokupplung). Wenn jedoch das Aminoboran am Metall-Zentrum koordiniert bleibt und schnell in die wachsende Polymerkette insertiert, ist die Bildung des Polymers bevorzugt (Schema 22, Metall-zentrierte Dehydropolymerisation).<sup>[48, 76]</sup> In unserem Fall ließ sich durch Zugabe von Cyclohexen (Cy) während

der Dehydropolymerisation von MAB das hydroborierte Produkt  $\text{MeNH}=\text{BCy}_2$  (vgl. Lit.:  $\delta^{11}\text{B} = +44.9 \text{ ppm}$ ,  $\text{THF-}d_8$ )<sup>[108]</sup> nur in THF, nicht aber in Toluol nachweisen. Der indirekte Nachweis von  $\text{MeNH}=\text{BH}_2$  und auch der höhere Anteil an gebildetem Borazin in THF sind Indikatoren für eine nicht am Metall-Zentrum lokalisierte Polymerisation. Für die Reaktion in Toluol kann die Existenz von freiem Aminoboran nicht vollständig ausgeschlossen werden, da das freie Aminoboran gegebenenfalls in Toluol mit Cyclohexen zu langsam reagiert bevor es weiter polymerisiert.<sup>[60, 76, 93]</sup>



Schema 22. Unterscheidung zwischen Metall- und nicht-Metall-zentrierter Dehydrokupplung von primären Amin-Boran-Addukten. Dieses Schema wurde aus den Veröffentlichungen von Baker<sup>[48]</sup> und Weller<sup>[76]</sup> entnommen und modifiziert.

Im vorigen Abschnitt wurde die Annahme einer nicht am Metall-Zentrum lokalisierten Polymerisation herausgearbeitet. Um diese These weiter zu prüfen, wurden weitere Reaktionen durchgeführt, die gegebenenfalls Aufschluss über den Einfluss des Katalysators bei der Polymerbildung geben könnten. Hierzu wurden Experimente in einem geschlossenen System, in einer sich während der Reaktion bildenden  $\text{H}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. GPC-Analysen des isolierten PMAB (gegen Polystyrol-Standard, Brechungsindex-Detektor) ergaben Werte für die Molmasse  $M_n$ , die im selben Bereich liegen wie solche für Reaktionen im offenen System (Tabelle 1, Eintrag 4 und 9). Unter diesen Bedingungen konkurriert der Wasserstoff nicht mit freiem Aminoboran  $\text{MeNH}=\text{BH}_2$  oder der wachsenden Polymerkette und agiert nicht als Kettentransferreagenz, was den Abbruch der wachsenden Polymerkette bedeuten würde. Bei der Variation der Katalysatorkonzentration von **Fe2** wurden die ermittelten Werte der Molmassen  $M_n$  und der Polydispersität  $D$  verglichen. Eine große Abweichung zwischen den ermittelten Molmassen und den Polydispersitäten ließ sich nicht feststellen. Würde es sich hierbei um eine Metall-zentrierte-Dehydropolymerisation handeln, bei der das Metall-Zentrum im Aufbau der Polymerkette involviert ist, sollte sich eine deutliche Steigerung der Molmasse des Polyaminoborans mit abnehmender Katalysatorbeladung abzeichnen. Dies ist nicht der Fall, aber eine leichte Zunahme in Toluol (Eintrag 6-8) und eine leichte Abnahme der Molmassen in THF (Eintrag 1-3) bei Verringerung der Konzentration des Katalysators **Fe2** von 5 auf 1 mol% schließen einen Einfluss des Katalysators nicht komplett aus.

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

Tabelle 1. Übersicht der ermittelten Molmassen mit Polydispersitäten des PMAB.

Eintrag	Reaktionsbedingungen <sup>a</sup>	Zeit <i>t</i> [h]	Molmasse <sup>b</sup>		—
			$M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g mol <sup>-1</sup> ]	
1	THF, 1 mol% Fe2	28	27 000	59 400	2.2
2	THF, 2 mol% Fe2	16	31 000	55 800	1.8
3	THF, 5 mol% Fe2	9	35 000	77 000	2.2
4	THF, 2 mol% Fe2, geschlossenes System	24	23 000	46 000	2.0
5	THF, 2 mol% Fe2, 2x 50 Äq. MAB	32	38 000	79 800	2.1
6	Toluol, 1 mol% Fe2	23	29 000	46 000	1.6
7	Toluol, 2 mol% Fe2	6	27 000	51 300	1.9
8	Toluol, 5 mol% Fe2	2	24 000	38 400	1.6
9	Toluol, 2 mol% Fe2, geschlossenes System	24	31 000	58 900	1.9
10	Toluol, 2 mol% Fe2, 2x 50 Äq. MAB	12	26 000	57 200	2.2

<sup>a</sup>  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<sup>b</sup> relative Molmassen, gegen Polystyrol-Standard gemessen bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , RI-Detektor, Probenkonzentration =  $2 \text{ mg mL}^{-1}$ , Eluent: 0.1 Gew.% TBAB in THF.

Aufschluss über die Polymerisationskinetik kann eine Auftragung des Umsatzes gegen die Molmasse bzw. den Polymerisationsgrad geben. Letzteres lässt sich aus dem Quotienten der Molmasse  $M_n$  des Polymers und der molaren Masse des Aminoborans bestimmen. Im Allgemeinen kann zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden (Abbildung 8, links). Liegt eine Stufenwachstumsreaktion vor, so bilden sich bei geringeren Umsätzen zunächst Dimere, Trimere und kleinere Oligomere, welche erst bei nahezu vollständigem Umsatz zu hochmolekularen Verbindungen polymerisieren. Im Fall einer Kettenwachstumsreaktion liegen hochmolekulare Polymere schon bei geringen Umsätzen vor und das schnelle Wachstum wird durch eine Abbruchreaktion begrenzt. Ein Sonderfall der Kettenpolymerisation ist die fortwährende Insertion eines Monomers in die wachsende Polymerkette ohne Abbruchreaktion, auch lebende Polymerisation genannt. In Abbildung 8 (links) ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt.

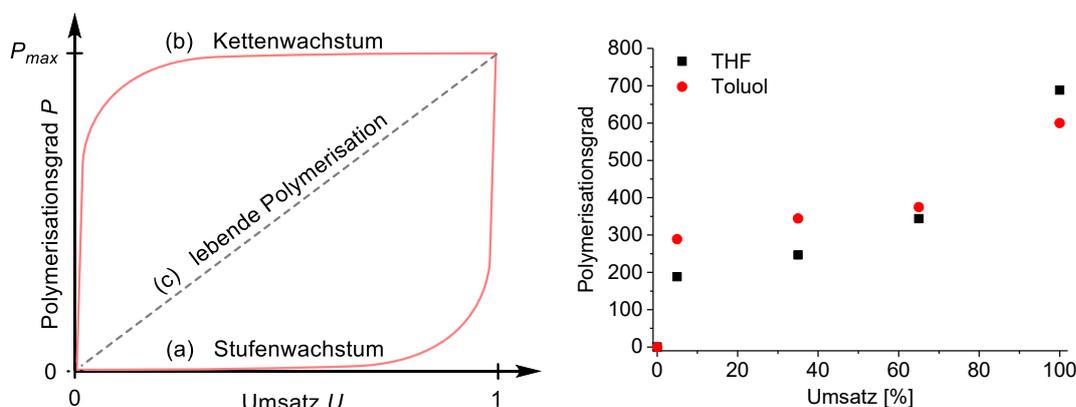
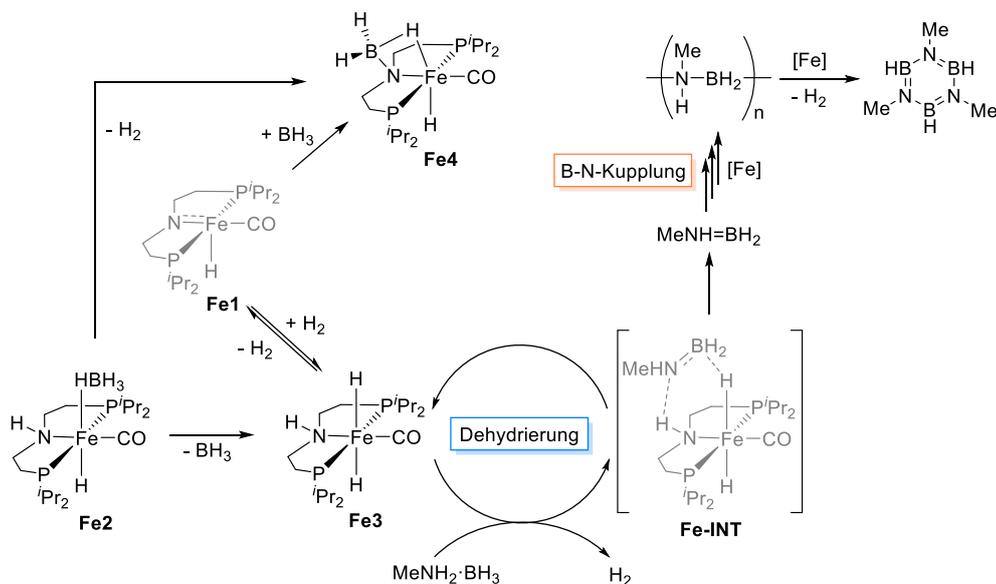


Abbildung 8. Graphische Auftragung des Umsatzes gegen den Polymerisationsgrad zur Unterscheidung zwischen Ketten- und Stufenwachstum in der Theorie (links) und für mit Komplex Fe<sub>2</sub> hergestellte PMAB (rechts).

Das Wachstum des Polymers kann wie folgt interpretiert werden: Kurz nach dem Start (5% Umsatz) liegen bereits Polymere größerer Molmassen vor. Im Laufe der Reaktion, zwischen 33% und 66 % Umsatz ist ein leichtes Wachstum in der Kettenlänge zu verzeichnen bevor am Ende der Reaktion eine deutliche Zunahme zu erkennen ist. Dass bereits zu Beginn der Reaktion bei sehr kleinen Umsätzen eine polymere Verbindung existiert spricht für eine Kettenwachstumsreaktion. Jedoch weicht dieser Mechanismus zum Ende der Reaktion stark vom klassischen Fall ab. Es ist ein deutlicher Zuwachs in der Molmasse zu registrieren, was auf ein Stufenwachstum hindeuten kann. Die Bestimmung der Molmassen  $M_n$  nach erneuter Zugabe von 50 Äquivalenten an MAB nach der Reaktion zeigte keine signifikante Veränderung und schließt somit den Sonderfall einer lebenden Polymerisation aus (Tabelle 1, Eintrag 5 und 10).

Insbesondere die *in situ*  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie wurden herangezogen um die einzelnen Spezies der Eisen-Komplexe zu identifizieren. Die meisten dieser Komplexe wurden bereits in der Arbeit von Schneider<sup>[56]</sup> für die Dehydrierung von Ammoniak-Boran beschrieben und wurden daher mit unseren Daten verglichen. In beiden Lösungsmitteln sind während der Dehydropolymerisation von MAB die Eisen-Spezies **Fe2** ( $\delta^{31}\text{P} = 99.6$  ppm) und **Fe4** ( $\delta^{31}\text{P} = 108.7$  ppm) im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum nachweisbar. Zusätzlich sind in THF zwei Resonanzen für die Dihydrido-Komplexe *cis*-**Fe3** ( $\delta^{31}\text{P} = 113.2$  ppm) und *trans*-**Fe3** ( $\delta^{31}\text{P} = 116.8$  ppm) zu vermerken (Anlage 9). Aufbauend auf den Untersuchungen von Schneider *et al.* während der Dehydrierung von AB mit Komplex **Fe1** wurde folgender Mechanismus während der Dehydrierung von MAB mit Komplex **Fe2** in THF vorgeschlagen (Schema 23).



Schema 23. Vorgeschlagener Mechanismus bei der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe2** in THF basierend auf den Untersuchungen von Schneider.<sup>[56]</sup>

Möglichweise wurde von Komplex **Fe2**  $\text{BH}_3$  in Gegenwart einer Lewis-Base, wie THF, abstrahiert und in die katalytisch aktive Spezies **Fe3** überführt, wie es bereits in anderen Veröffentlichungen von

Beller, Langer und Guan beschrieben wurde.<sup>[51, 53, 55]</sup> Andererseits wäre auch eine einfache Lewis-Säure Lewis-Base-Reaktion zwischen den Protonen bzw. Hydriden des MAB und Komplex **Fe2** möglich.<sup>[94]</sup> Unter kooperativer Metall-Ligand-Wechselwirkung des Eisen-Zentrums und der N–H-Funktion des PN<sup>H</sup>P-Liganden erfolgt die Dehydrierung des MAB mit **Fe3** über das Intermediat **Fe-INT**.<sup>[56]</sup> Anschließend wird das Aminoboran freigesetzt und wahrscheinlich mit Hilfe des Eisen-Katalysators polymerisiert. Das Aminoboran wird freigelassen und Komplex **Fe3** wird zurückgewonnen und der Cyclus kann erneut beginnen.

In beiden Lösungsmitteln wurde während der Dehydrierung im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein weiteres Signal bei  $\delta^{31}\text{P} = 108.7$  ppm identifiziert, welches Komplex FeH(PN<sup>BH<sub>3</sub></sup>P)(CO) **Fe4** zugeordnet werden konnte. In einem separaten Experiment wurde die Verbindung durch Zugabe einer 1 M Lösung von BH<sub>3</sub> in THF hergestellt und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 10). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind zwei Isomere erkennbar, die den Verbindungen *cis*-**Fe4** und *trans*-**Fe4** zugeordnet werden können. Für *trans*-**Fe4** zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei markante Signale: ein Duplett eines Triplets bei  $\delta^1\text{H} = -14.65$  ppm (dt,  $J_{\text{PH}} = 57$  Hz;  $J_{\text{HH}} = 6.95$  Hz, Fe–H) und ein breites Signal bei  $\delta^1\text{H} = -10.81$  ppm (br, Fe–HB). Langer *et. al* untersuchten 2016 die Stabilität von Eisen-Pinzetten-Komplexe FeH(RPN<sup>H</sup>PR)(CO)(BH<sub>4</sub>) mit variablen Alkyl-Substituenten (R = Et, <sup>t</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu, Cy und Ph) am Phosphor-Donor in Lösung. Dabei stellten sie fest, dass eine Protonierung des BH<sub>4</sub>-Liganden durch das Proton der N–H-Funktion Wasserstoff freisetzt und die Bildung einer neuen B–N-Bindung zur Folge hat. Lediglich für das Cy-substituierte Derivat konnte damals eine Kristallstruktur mit einem verbrückten Boran-PNP-Ligand-Addukt erhalten werden.<sup>[53]</sup> Einige Jahre zuvor konnten Schneider *et al.* bei der Dehydrierung von DMAB und AB mit dem Ruthenium-Komplex **Ru1** eine ähnliche Verbindung, welche einen viergliedrigen Borametallacyclus beinhaltet, NMR-spektroskopisch charakterisieren.<sup>[90]</sup> Für die Familie dieser Eisen-Pinzetten-Komplexe gelang es erstmals im Rahmen dieser Arbeit die Molekülstruktur von **Fe4** für den <sup>t</sup>Pr-Vertreter zu bestimmen und das Vorliegen eines viergliedrigen Borametallacyclus Fe–N–B–H zu belegen (Abbildung 9).

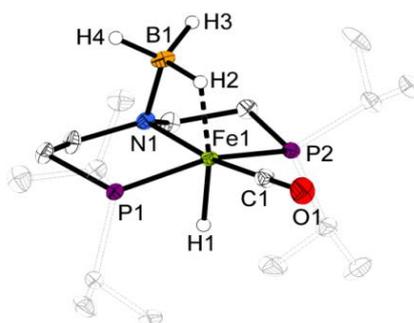


Abbildung 9. Molekülstruktur von Komplex **Fe4**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die *i*-Propyl-Reste sind der Übersichtlichkeit halber reduziert dargestellt. Wasserstoffatome außer H1, H2, H3 und H4 sind nicht abgebildet.

Geeignete Kristalle von **Fe4** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten THF/Pentan-Lösung

(1:1) auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten. Die Molekülstruktur von **Fe4** zeigt für das Eisenatom eine verzerrte quadratisch bipyramidale Umgebung mit einer agostischen Wechselwirkung eines Hydrides der  $\text{BH}_3$ -Einheit. Der Eisen-Hydrid-Abstand  $r(\text{Fe1-H2}) = 1.62(3)\text{ \AA}$  und der Abstand  $r(\text{B1-H2}) = 1.29(3)\text{ \AA}$  sind gegenüber der Summe der Kovalenzradien<sup>[109]</sup>  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Fe-H}) = 1.48\text{ \AA}$  und  $\sum r_{\text{kov}}(\text{B-H}) = 1.17\text{ \AA}$  deutlich vergrößert. Der Bindungswinkel in Komplex **Fe4** ( $\text{B1-N1-M1}$ ) =  $78.93(11)^{\circ}$  ist leicht vergrößert zu dem von Langer charakterisierten Eisen-Komplex mit  $78.05(19)^{\circ}$ .<sup>[53]</sup> Im FT-IR-Spektrum sind zwei charakteristische Banden für die B-H-Schwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2340\text{ cm}^{-1}$ ) und für die C-O-Schwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1874\text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen (Anlage 10). Die Verschiebung der C-O-Streckschwingung in Komplex **Fe4** zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu Komplex **Fe2** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1892\text{ cm}^{-1}$ ) impliziert eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung des Eisen-Zentrums zum Carbonyl-Liganden. Kurze Zeit später wurde von Gauvin *et al.* die Molekülstruktur der analogen Ruthenium-Verbindung  $\text{RuH}(\text{PN}^{\text{BH}_3\text{P}})(\text{CO})$  isoliert und charakterisiert.<sup>[110]</sup>

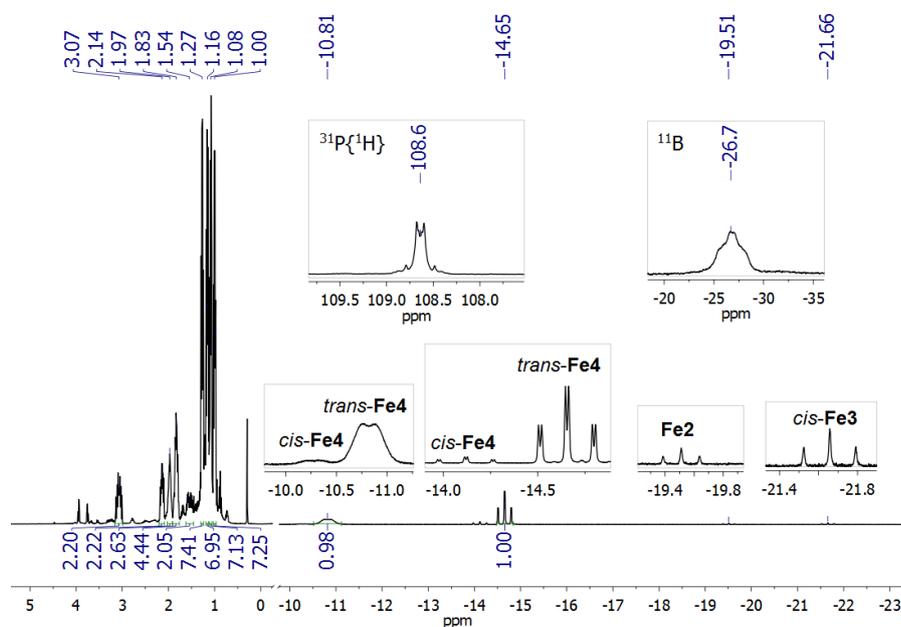


Abbildung 10.  $^1\text{H}$  (300 MHz)-,  $^{11}\text{B}$  (96 MHz)-,  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz) von Verbindung **Fe4** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Komplex **Fe4** ist jedoch keine komplett desaktivierte Spezies und ist in der Lage MAB in THF ( $\text{TOF}_{50\%} = 7.6\text{ h}^{-1}$ ) und Toluol ( $\text{TOF}_{50\%} = 5.8\text{ h}^{-1}$ ) zu dehydrieren (Anlage 11). Während der Katalyse blieb der Borametallacyclus bestehen und **Fe4** war im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die einzig nachweisbare Eisen-Spezies (Anlage 13). Die Auswertung der  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren deutete auf die Bildung eines größeren Anteil an Borazan und niedermolekularem PMAB hin (Anlage 12, Anlage 15 und Anlage 16), was sich auch in den reduzierten Ausbeuten nach der Fällung mit *n*-Hexan widerspiegelte.

Zusammenfassend wurde Komplex **Fe2** erfolgreich für die Dehydrierung von MAB zum PMAB untersucht. Dabei gelang die Überführung von Komplex **Fe2** in die katalytische aktive Spezies **Fe3** ohne eine zusätzliche Aktivierung. Schließlich stellte sich heraus, dass ein Wechsel des

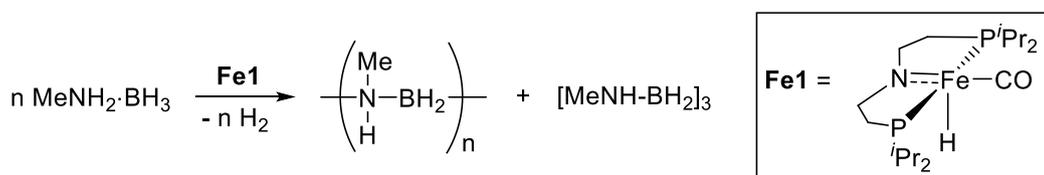
### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

---

Lösungsmittels von THF zu Toluol die Dehydrierungsgeschwindigkeit positiv beeinflusst. Die Polymerisationskinetik deutete auf einen Kettenwachstums-Mechanismus mit Stufenwachstumscharakter am Ende der Reaktion hin, obwohl kein eindeutiger Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Molmassen des PMAB festgestellt und freies Aminoboran in THF nachgewiesen wurde. Abseits des katalytischen Cyclus wurde Komplex **Fe4** isoliert, vollständig charakterisiert und für die Dehydrierung von MAB getestet.

### 3.1.3 Dehydropolymerisation mit einem Eisen-Amido-Komplex

Im vorherigen Abschnitt 3.1.2 wurde gezeigt, dass der Präkatalysator **Fe2** durch Zugabe von MAB in die katalytisch aktive Form **Fe3** überführt wurde und die Dehydropolymerisation von MAB ermöglichte. In Vorbereitung auf die Dehydrokupplung von funktionalisierten Amin-Boran-Addukten soll in diesem Kapitel die katalytische Dehydrierung von MAB mit dem verwandten Amido-Komplex **Fe1** näher untersucht werden, um weitere Erkenntnisse über den Dehydrierungsmechanismus und insbesondere über die B-N-Bindungsbildung bzw. die Polymerisationskinetik zu gewinnen (Schema 24).



Schema 24. Dehydropolymerisation von MAB mit **Fe1**.

Die Reaktionsbedingungen waren identisch zu denen der vorausgegangenen Experimente mit **Fe2**. In Abbildung 11 sind die Gasentwicklungskurven gegenübergestellt. Wieder sind die Dehydrierungen in Toluol ( $\text{TOF}_{50\%} = 317 \text{ h}^{-1}$ ) deutlich schneller als in THF ( $\text{TOF}_{50\%} = 36 \text{ h}^{-1}$ ), ohne eine Induktionsperiode zu beobachten. GC-Analysen bestätigten die Freisetzung von Wasserstoff.

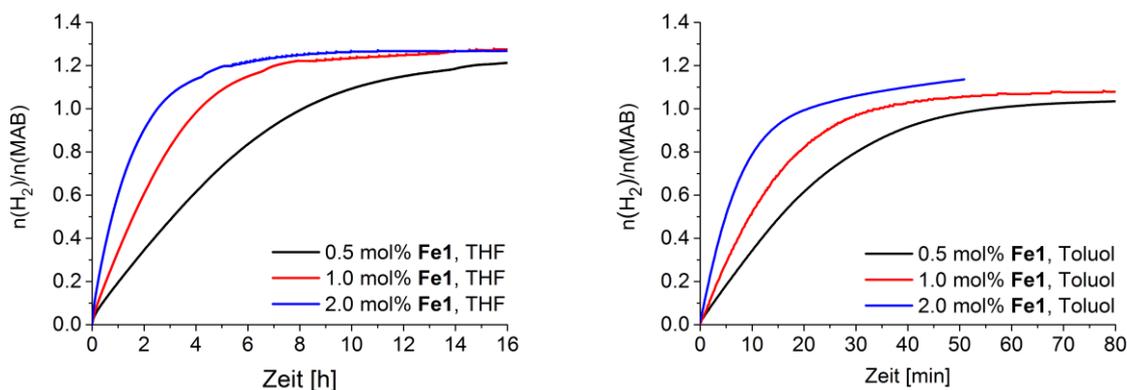


Abbildung 11. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe1** in THF (links) und Toluol (rechts). Reaktionsbedingungen: **Fe1**,  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Das PMAB wurde durch Zugabe von *n*-Hexan bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  aus der Reaktionslösung ausgefällt und als blass gelbes Pulver isoliert. Ein Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigte auf den ersten Blick keinen Unterschied zu den mit **Fe2** dargestellten Polymeren auf (Abbildung 12). Lediglich im Spektrum aus der Reaktion in Toluol mit **Fe1** ist eine Aufspaltung der Methyl-Resonanzen angedeutet. Bei genauerer Betrachtung der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind zwei kleine Unterschiede zwischen den Polymeren aus der Dehydropolymerisation von Komplex **Fe2** und **Fe1** erkennbar. Die Signale für die endständigen  $\text{BH}_3$ -Funktionen des Polymers um  $\delta^{11}\text{B} = -18 \text{ ppm}$  sind ausgeprägter bei der Synthese mit Komplex

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

**Fe2** als mit **Fe1** (Abbildung 13). Eine größere Intensität spricht dabei für eine kürzere Polymerkette. Der zweite Unterschied zwischen den gezeigten Spektren liegt in der Verschiebung des Signals für das  $\text{BH}_2$ -Grundgerüst des Polymers. Bei der Dehydropolymerisation mit Komplex **Fe1** ist das breite Signal des Polymers leicht hochfeldverschoben. Ob diese Verschiebung mit den Molmassen zusammenhängt bleibt unklar, da bei allen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren eine Phasenkorrektur vorgenommen wurde.

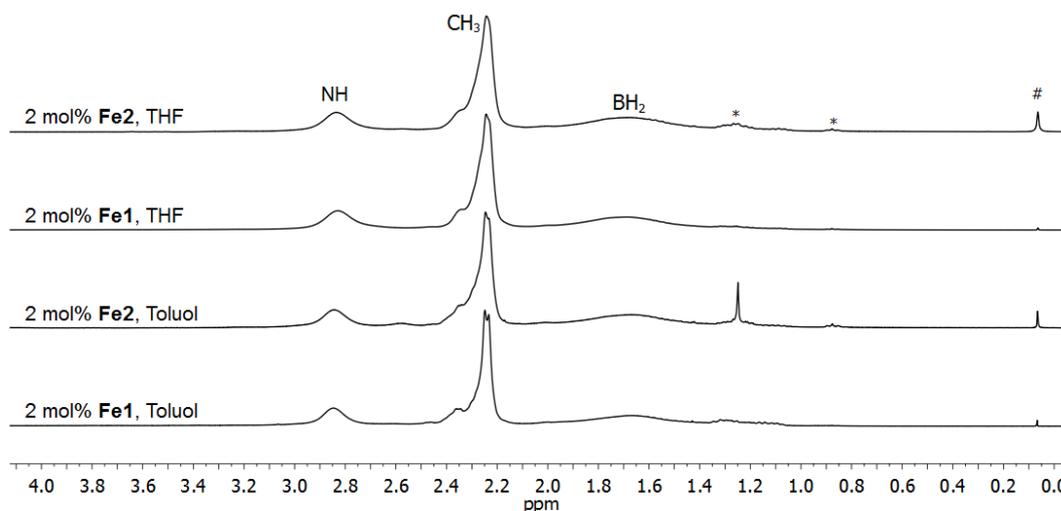


Abbildung 12. Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten PMAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% Kat.,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . \* Hexan, # Silicon-Fett.

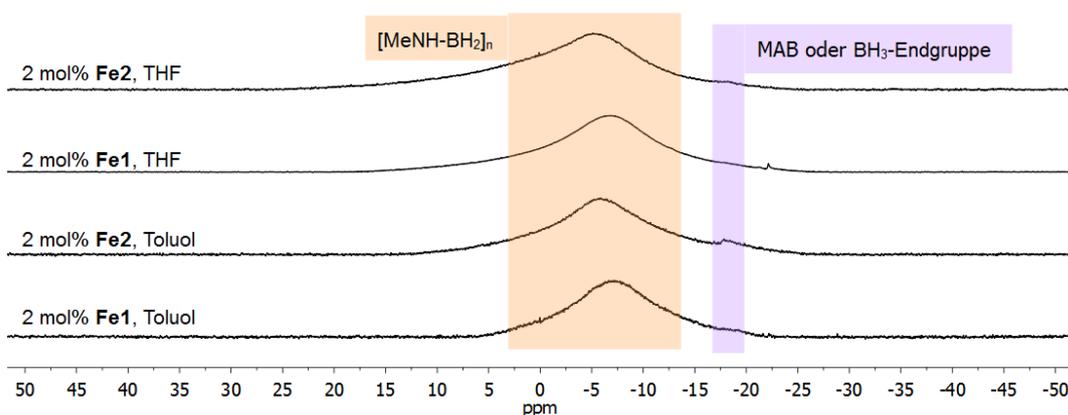


Abbildung 13. Vergleich der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten PMAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% Kat.,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Die Charakterisierung des PMAB erfolgte an dieser Stelle durch die GPC-Analyse mit einem Lichtstreu-Detektor um weniger überschätzte Molekulargewichte für das PMAB zu erhalten. Weitere Informationen über den Wechsel des Detektors können Abschnitt 3.4 entnommen werden. In Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung (IPF) in Dresden, sollten nun zum ersten Mal die absoluten Molmassen für PMAB erhalten werden, da bei der herkömmlichen Methodik, gegen Polystyrol als Kalibrierstandard gemessen, die Molmassen mit einem Faktor 3 bis 6 stark überschätzt sind.<sup>[60]</sup> Üblicherweise wurden die GPC-Messungen mit einer Probenkonzentration von  $2\text{ mg mL}^{-1}$  durchgeführt. Das Brechungsindexinkrement ( $dn/dc$ ) für die PMAB in THF (0.1 Gew.%)

TBAB) liegt bei  $0.09 \text{ mL g}^{-1}$ . Dieser Wert gibt an, wie stark das Lichtsignal vom Polymer in Lösung gestreut wird. In diesem Fall ist die Streuintensität des Polymers sehr gering und bei einigen ausgewählten Proben musste die Konzentration auf  $4 \text{ mg mL}^{-1}$  heraufgesetzt werden, um die Messgenauigkeit zu erhöhen. In Tabelle 2 sind die ermittelten Molmassen des PMAB aufgelistet. Allgemein ist in beiden Lösungsmitteln erkennbar, dass mit steigender Katalysatorkonzentration auch die Molmassen  $M_n$  und  $M_w$  ansteigen, was auf einen Stufenwachstum-Mechanismus hindeutet (Tabelle 2, Einträge 1-3 und 5-7).

Tabelle 2. Absolute Molmassen des PMAB.

Eintrag	Reaktionsbedingungen <sup>a</sup>	Zeit $t$ [h]	Molmasse <sup>b</sup> $M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	Molmasse <sup>b</sup> $M_w$ [g mol <sup>-1</sup> ]	—
1	THF, 2 mol% <b>Fe1</b>	5	13 400	17 500	1.3
2	THF, 1 mol% <b>Fe1</b>	8	9 100	12 800	1.4
3	THF, 0.5 mol% <b>Fe1</b>	16	8 000	10 900	1.4
4	THF, 0.5 mol% <b>Fe1</b> , geschlossenes System	24	6 500	15 900	2.4
5	Toluol, 2 mol% <b>Fe1</b>	0.5	24 300	85 400	3.5
6	Toluol, 1 mol% <b>Fe1</b>	1	18 900	78 600	4.1
7	Toluol, 0.5 mol% <b>Fe1</b>	1.5	13 000	32 500	2.5
8	Toluol, 0.5 mol% <b>Fe1</b> , geschlossenes System	24	15 600	41 000	2.6
9	Toluol, 0.5 mol% <b>Fe1</b> , 3 x MAB	3 x 1.5	11 300	36 550	2.7
10	Toluol, 0.5 mol% <b>Fe1</b> , 3-faches Volumen	2	11 400	28 100	2.5
11	Toluol, 0.5 mol% <b>Fe1</b> , $T = 2 \text{ }^\circ\text{C}$	12	27 000	81 700	2.4

<sup>a</sup>  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<sup>b</sup> absolute Molmassen, LS-Detektor bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{PMAB}} = 2 \text{ mg mL}^{-1}$ , Eluent: 0.1 Gew.% TBAB in THF.

Die in THF synthetisierten PMAB sind einheitlicher aufgebaut als die erhaltenen PMAB aus den Reaktionen in Toluol, was sich in den engeren Molmassenverteilungen  $D$  widerspiegelt. Experimente die in einem geschlossenen System durchgeführt wurden, ergaben für das resultierende PMAB keine deutlich niedrigeren Molmassen und die Polymere wurden aus der Reaktionslösung als Pulver isoliert (Einträge 3 und 4 sowie 7 und 8).<sup>[76]</sup> Die dreimalige Zugabe von MAB zur Reaktionslösung in Toluol resultierte in einer nur geringfügigen Vergrößerung des Molekulargewichtes  $M_n$  und  $M_w$ , was nicht auf eine lebende Polymerisation hindeutete (Eintrag 9). Unter gleichen Bedingungen wurde dieses Experiment in THF durchgeführt. Leider zersetzte sich der Katalysator **Fe1** in Lösung vor Beendigung des Versuches. Eine Verringerung der Konzentration des Substrates in Toluol wirkte sich nur marginal auf die Molmassen  $M_n$  und  $M_w$  aus (Eintrag 10). Bemerkenswert war, dass bei einer Reaktionstemperatur von  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  die Molmassen des isolierten PMAB in etwa doppelt so groß waren (Zeile 11). Die Variation der Parameter (Substrat-Konzentration oder Temperatur) bei den Reaktionen in THF führten zu einem unvollständigem Umsatz (Anlage 27 und Anlage 28). Aus diesem Grund wurden die Rückstände für einen Vergleich nicht näher untersucht. In den darauffolgenden

Experimenten wurden die Molmassen  $M_n$  und  $M_w$  in Abhängigkeit vom Umsatz betrachtet, um zwischen Ketten- oder Stufenwachstum des Polymers zu unterscheiden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt und ähneln denen der Dehydropolymerisation mit Komplex **Fe2**. Bereits von Beginn an lag ein Polymer moderater Länge bei einem Umsatz von 10% in Lösung vor. Mit steigendem Umsatz stiegen die Molmassen in THF stärker als in Toluol, bevor zum Ende der Reaktion ein deutlicher Sprung in den Molmassen  $M_n$  und  $M_w$  zu verzeichnen war. Kürzlich veröffentlichte die Gruppe um Weller eine Arbeit in der sie das gleiche Phänomen bei der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Rh1b** beobachteten und einen sprunghaften Anstieg im Molekulargewicht  $M_n$  am Ende der Reaktion nachwiesen, um anschließend diesen Verlauf als gemischten Ketten-Stufenwachstums-Mechanismus zu beschreiben.<sup>[75]</sup> Die Polymerisationskinetik grenzt sich also für den Eisen-Pinzetten- und für den Rhodium-Komplex von den klassischen Fällen ab und beinhaltet sowohl Elemente eines Ketten- als auch eines Stufenwachstums. Bei hohen Konzentrationen an MAB dominiert das Kettenwachstum am Metall-Zentrum. <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Analysen stützen diese These, da das MAB sukzessive zum Polymer aufgebaut wird (Abbildung 15, Abbildung 16 und Abbildung 17). Es bilden sich keine Di-, Tri-, Tetra- oder kleineren Oligomere die am Ende der Reaktion zu einem Polymer reagieren und das Substrat MAB ist NMR-spektroskopisch bis zum Ende der Polymerisation nachweisbar.<sup>[75]</sup>

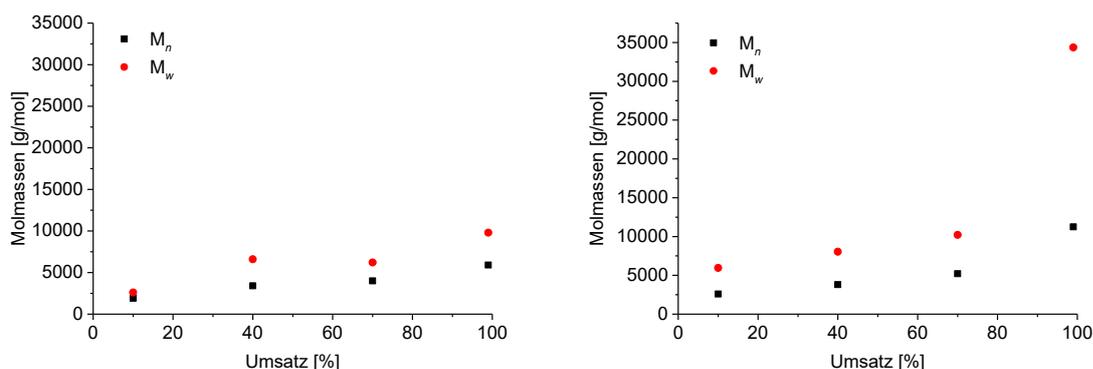


Abbildung 14. Graphische Gegenüberstellung der Molmassen des isolierten PMAB gegen den Umsatz: links in THF, rechts in Toluol. Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% **Fe1**,  $c_{\text{MAB}} = 0.33$  M,  $T = 25$  °C. Messbedingungen: absolute Molmassen, LS-Detektor bei 25 °C,  $c_{\text{PMAB}} = 4$  mg mL<sup>-1</sup>, Eluent: 0.1 Gew.% TBAB in THF.

Für weitere Einblicke wurde der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 15 und Abbildung 16). Wie bereits zuvor bei der Dehydropolymerisation von MAB mit **Fe2**, wurde das MAB ( $\delta^{11}\text{B} = -18$  ppm) in beiden Lösungsmitteln zunächst zum PMAB [ $\text{MeNH-BH}_2$ ]<sub>n</sub> ( $\delta^{11}\text{B} = -5$  ppm) dehydropolymerisiert. Sobald das Substrat verbraucht war, begann ein zweiter Dehydrierungsschritt und es bildete sich das Borazin ( $\delta^{11}\text{B} = +33$  ppm) aus. In Toluol wurde die Bildung des Borazins besser unterdrückt als in THF. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in den *in situ* <sup>11</sup>B-NMR-Experimenten während der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe2** beobachtet. Durch zur Hilfenahme von protonenentkoppelter <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie gelang es eine bessere

Unterscheidung der Signale vorzunehmen. In beiden Reaktionen war bis zum Aufkommen des Borazins zwei Signale um  $\delta^{11}\text{B} = -5$  ppm erkennbar. Die Bildung des Nebenprodukts Borazan  $[\text{MeNH-BH}_2]_3$  ließ sich nicht ausschließen. Hinzu kam ein weiteres Signal bei  $\delta^{11}\text{B} = +28$  ppm für das Diaminoboran  $(\text{MeNH})_2\text{BH}$ , welches anscheinend erst bei der weiteren Dehydrierung des Polymers oder des Borazans entsteht. Diese Verbindung wurde vermutlich zuvor bei den Experimenten mit **Fe2** aufgrund seiner geringen Konzentration nicht beobachtet. Schneider und Mitarbeiter beschrieben jedoch die Bildung des Diaminoborans bei der Dehydropolymerisation von AB.<sup>[56]</sup>

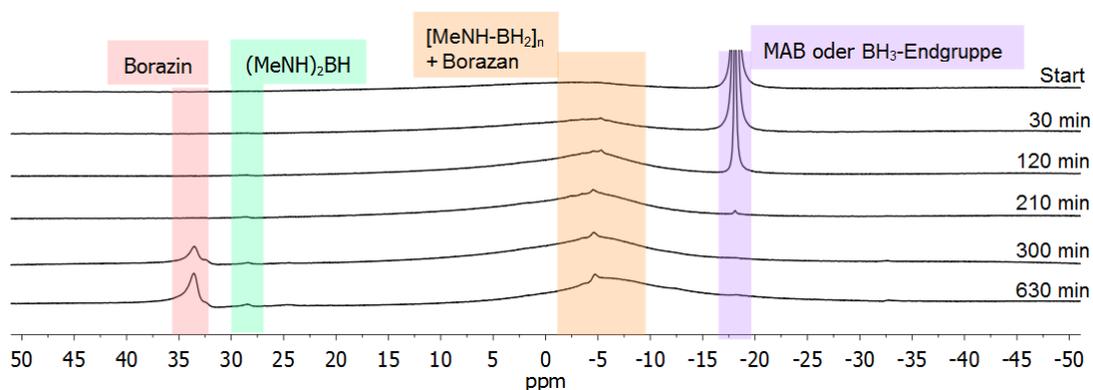


Abbildung 15. *In situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 256 Scans,  $\text{THF-}d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe1**,  $T = 25$  °C,  $c_{\text{MAB}} = 0.33$  M.

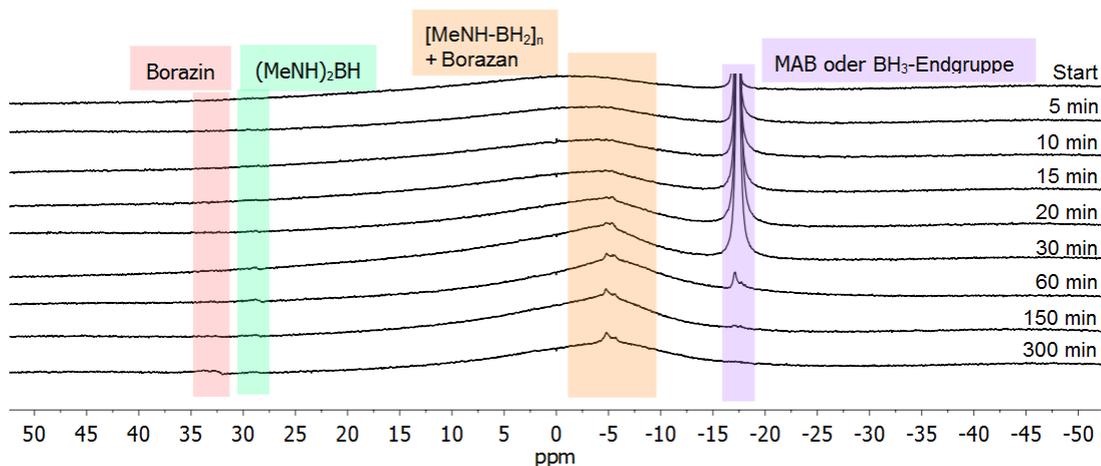


Abbildung 16. *In situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 256 Scans,  $\text{Toluol-}d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe1**,  $T = 25$  °C,  $c_{\text{MAB}} = 0.33$  M.

Zum einen kann das Diaminoboran aus der Metall-vermittelte B–N-Bindungsspaltung des Amin-Boran-Adduktes stammen, durch Reaktion des freien Amins mit einem Aminoboran.<sup>[48]</sup> Andererseits wurde das Vorhandensein des Diaminoborans als indirekter Nachweis für freies Aminoboran diskutiert.<sup>[56]</sup> DFT-Berechnungen von Paul *et al.* zeigten, dass die Umlagerung zweier Aminoborane  $\text{NH}_2=\text{BH}_2$  zum  $\text{BH}_3$  und Diaminoboran  $\text{BH}(\text{NH}_2)_2$  leicht exergonisch ( $\Delta G = -3.5$  kcal/mol) mit einer niedrigen kinetischen Energiebarriere abläuft.<sup>[95]</sup> Aus diesem Grund sollte sich das freie Aminoboran während der Dehydropolymerisation durch Zugabe eines Olefins, wie Cyclohexen, abfangen und wenigstens in THF als  $\text{MeNH}=\text{BCy}_2$  im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nachweisen lassen.<sup>[48]</sup> Hierzu wurde

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

die Anzahl der Scans von 256 Scans nochmals auf 1024 Scans erhöht. In Abbildung 17 ist der Reaktionsverlauf während der Dehydropolymerisation in Gegenwart von Cyclohexen in THF abgebildet. Zwar konnte das Hydroborierungsprodukt  $\text{MeNH=BCy}_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = +46$  ppm) (Lit.:  $\delta^{11}\text{B} = +44.9$  ppm,  $\text{THF-}d_8$ )<sup>[108]</sup> nachgewiesen werden, jedoch liegt es nicht, wie erwartet, von Beginn an bei der Polymerbildung vor, sondern ist erst im zweiten Dehydrierungsschritt, während der Borazinbildung, sichtbar. Im Gegensatz dazu ist das Signal bei  $\delta^{11}\text{B} = +28$  ppm für das Diaminoboran bereits kurz nach dem Start der Reaktion erkennbar. Die Rolle des Diaminoborans für den Mechanismus der Dehydropolymerisation bleibt weiterhin unklar und erfährt bei Untersuchungen anderer katalytischer Systeme keine weitere Beachtung.<sup>[44, 76, 79, 97]</sup>

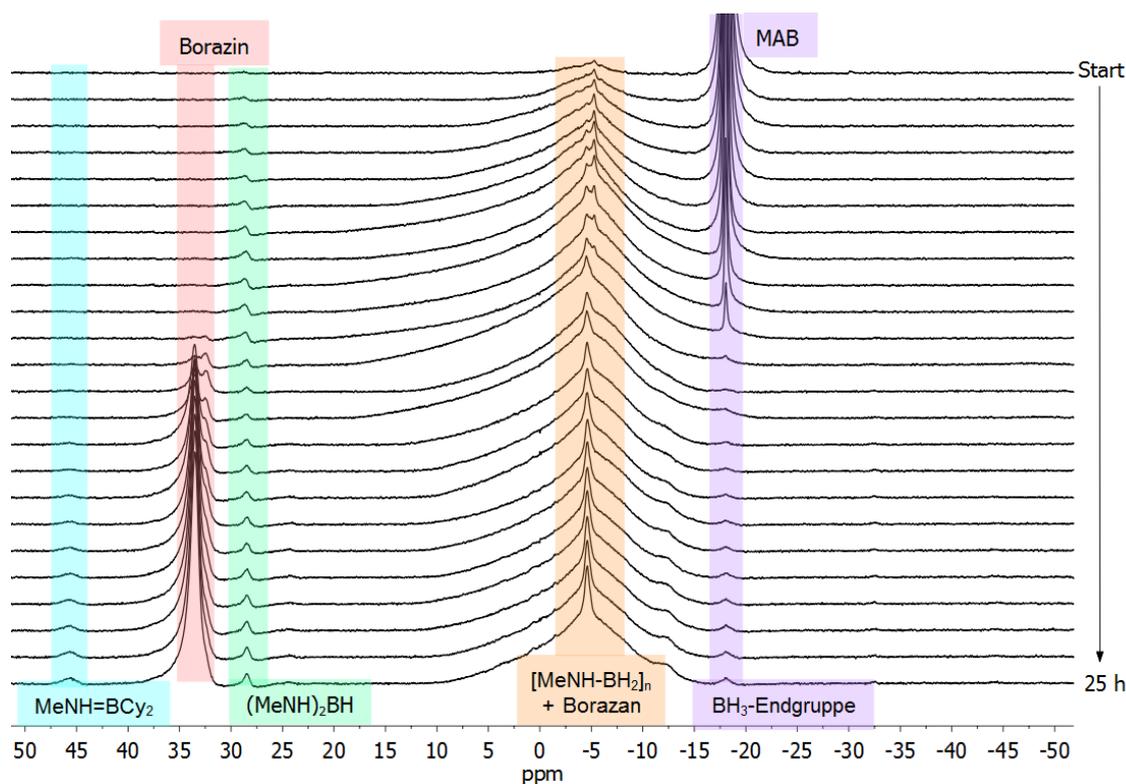


Abbildung 17. *In situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 1024 Scans,  $\text{THF-}d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe1** + 6 Äq. Cyclohexen,  $T = 25$  °C,  $c_{\text{MAB}} = 0.33$  M. Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Bei der Dehydrierung von Ammoniak-Boran mit **Fe1** konnten Schneider *et al.* das  $\text{NH}_2=\text{BCy}_2$  ebenfalls nachweisen, jedoch wurde das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum am Ende der Reaktion aufgenommen als bereits das Borazin gebildet wurde.<sup>[56]</sup> Der NMR-spektroskopische Nachweis von  $\text{NHR}=\text{BCy}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) erfolgte häufig nur in Gegenwart von Borazin.<sup>[56, 75-76, 93, 111]</sup> Außerdem fiel auf, dass durch die Zugabe von Cyclohexen zwar das  $\text{MeNH}=\text{BCy}_2$  nachgewiesen wurde, aber dennoch das Produktspektrum nahezu unverändert vorlag und trotzdem das Borazin entstand. Baker *et al.* konnten zeigen, dass sich während der Dehydrierung von AB (Diglyme, 25 °C) mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in Gegenwart von Cyclohexen nicht das zu erwartende Borazin und Poly-Borazylen bildete und stattdessen wurde im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur das hydroborierte Produkt  $\text{NH}_2=\text{BCy}_2$  nachgewiesen.<sup>[48]</sup>

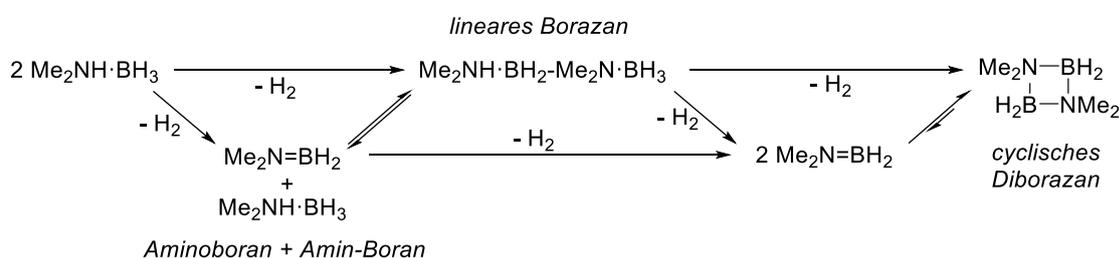
Im Gegensatz dazu wurde unter den identischen Reaktionsbedingungen mit Komplex **Ir1** kein  $\text{NH}_2=\text{BCy}_2$  nachgewiesen und die Produktverteilung blieb ebenfalls unverändert. Nur bei erhöhten Temperaturen um 60 °C wurden geringe Mengen  $\text{NH}_2=\text{BCy}_2$  detektiert. In Abwesenheit von Cyclohexen wurde bei dieser Reaktion jedoch eine große Menge an Borazin detektiert. Daraus schlussfolgerten die Autoren, dass eine starke Koordination des Aminoborans am Iridium-Zentrum vorliegt und eine partielle Dissoziation bzw. das Abfangen des Aminoborans nur bei erhöhten Temperaturen möglich ist. Diese These wurde 2008 zu Beginn des aufkommenden Interesses an der Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten aufgestellt. In den darauffolgenden Jahren wurde diese Überlegung etwas relativiert und differenzierter betrachtet.<sup>[60, 76, 93, 108, 112]</sup> Demnach fällt der Nachweis von  $\text{RNH}=\text{BH}_2$  (R = H, Me) in Gegenwart von Cyclohexen negativ aus, wenn die B–N-Bindungsknüpfung schneller als die Hydroborierung abläuft, obwohl sich freies Aminoboran in Lösung befindet. Unterstützt wird diese Ansicht durch spätere DFT-Berechnungen von Paul *et al.* die zeigten, dass für die Hydroborierung von Cyclohexen mit  $\text{NH}_2=\text{BH}_2$  eine hohe Energiebarriere ( $\Delta G = 27$  kcal/mol) vorliegt.<sup>[64]</sup> Im Vergleich dazu sind die berechneten Energiebarrieren für die Polymerisation von AB mit **Ir1** ( $\Delta G = 3\text{-}5$  kcal/mol) deutlich geringer und dementsprechend ist die Metall-katalysierte B–N-Knüpfung gegenüber der Hydroborierung bevorzugt.

Für das hier untersuchte Eisen-System ist es sehr wahrscheinlich, dass das Amin-Boran-Addukt zunächst vom Eisen-Komplex dehydriert und das entstehende Aminoboran vom Metall-Zentrum wieder freigelassen wird. Anschließend erfolgt eine schnelle B–N-Knüpfung und der Aufbau des Polymers unter Mitwirkung des Katalysators. Für den verwandten Ruthenium-Komplex **Ru1** berechneten Paul *et al.* einen ähnlichen energetisch niedrigen Pfad zur Oligomerisation von AB wie für den Iridium-Komplex **Ir1** zuvor.<sup>[64]</sup> Unter Berücksichtigung der eben beschriebenen Argumente ist der Nachweis vom freiem Aminoboran in Gegenwart von Cyclohexen während der Dehydropolymerisation mit **Fe1** sehr unwahrscheinlich, weil das freie Aminoboran zu kurzlebig ist um mit Cyclohexen zu reagieren und die Metall-vermittelte B–N-Bildung bevorzugt ist.

Darüber hinaus wurde in weiteren Experimenten untersucht, ob die Quelle des entstehenden Diaminoborans unterschiedlichen Ursprungs ist, weil im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben der breiten PMAB-Resonanz eine zusätzliche sehr scharfe Resonanz für das Borazan sichtbar wurde. In separaten Experimenten wurden dazu *N*-Trimethylborazan<sup>[99]</sup> und das PMAB<sup>[57]</sup> mit Komplex **Ir1** nach Literaturvorgaben hergestellt und anschließend mit dem Eisen-Amido-Komplex **Fe1** umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde dann für beide Substrate in jeweils THF und Toluol  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Als Resultat wurde in allen Experimenten das Diaminoboran nachgewiesen und das Diaminoboran kann entweder aus der Dehydrierung vom Amin-Boran, vom Polymer oder vom Borazan stammen. (Anlage 17, Anlage 18, Anlage 19, Anlage 23 und Anlage 24). Bei Wiederholungen dieser Experimente unter identischen Reaktionsbedingungen in Anwesenheit von Cyclohexen wurde nur in THF geringe Mengen an  $\text{MeNH}=\text{BCy}_2$ , parallel zur Bildung von Borazin, im

$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen (Anlage 21, Anlage 22, Anlage 25 und Anlage 26). Die Zugabe von Cyclohexen hatte auch hier wieder keinen Einfluss auf die Borazin-Bildung.

Um weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu erhalten und die Mitwirkung des Katalysators bei der B–N-Bindungsbildung zu untersuchen, wurde die katalytische Dehydrierung von DMAB mit **Fe1** durchgeführt (Anlage 29). Beim Vergleich der katalytischen Aktivität während der Dehydrierung von DMAB und MAB mit **Fe1** fällt auf, dass die  $\text{TOF}_{50\%}$  sowohl in Toluol von  $317\text{ h}^{-1}$  auf  $145\text{ h}^{-1}$  als auch in THF von  $36\text{ h}^{-1}$  auf  $6\text{ h}^{-1}$  stark sinken, was vermutlich auf den höheren sterischen Anspruch des DMAB zurückzuführen ist. Im Allgemeinen wird bei der Dehydrierung von DMAB das cyclische Diborazan  $[\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2]_2$  als Endprodukt erhalten, welches aus der Cyclo-Dimerisierung zweier Aminoborane  $[\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2]$  gebildet wird (Schema 25). Oft wurde in der homogen Metall-katalysierten Dehydrokupplung von DMAB das lineare Borazan  $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_2-\text{Me}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$  als Intermediat beobachtet. Die Rolle dieser Spezies für die B–N-Kupplung wurde in der Literatur vielfach diskutiert.<sup>[47, 66-67, 85, 90, 106, 112-115]</sup> Der spektroskopische Nachweis dieser Spezies kann ein Indiz dafür sein, dass das Metall-Zentrum an der Knüpfung und Spaltung von B–N-Bindungen beteiligt ist. Bei der Dehydrokupplung mit **Fe1** in THF oder Toluol wurde das DMAB vollständig zum cyclischen Diborazan  $[\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2]_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = +5\text{ ppm}$ , t,  $J_{\text{BH}} = 113\text{ Hz}$ ) umgesetzt und ein Äquivalent  $\text{H}_2$  wurde freigesetzt (Anlage 29). Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wurde als Intermediat sowohl das Aminoboran  $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = +38\text{ ppm}$ ) als auch das lineare Borazan  $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_2-\text{Me}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$  ( $\delta^{11}\text{B} = +2\text{ ppm}$ , t,  $J_{\text{BH}} = 108\text{ Hz}$ ,  $\text{BH}_2$ ;  $\delta^{11}\text{B} = -13\text{ ppm}$ , q,  $J_{\text{BH}} = 95\text{ Hz}$ ,  $\text{BH}_3$ )<sup>[90, 97, 113]</sup> beobachtet (Abbildung 18). Darüber hinaus ist eine neue Resonanz bei  $\delta^{11}\text{B} = -9\text{ ppm}$  für eine Eisen-Spezies  $\text{FeH}(\text{PN}^{\text{BH}_2\text{NMe}_2\text{P}})(\text{CO})$  **Fe4a** zu erkennen, ähnlich zu den Untersuchungen von Schneider.<sup>[90]</sup> Schneider *et al.* untersuchten 2009 mit dem verwandten Ruthenium-Komplex  $\text{RuH}(\text{PNP})(\text{PMe}_3)$  **Ru1** die Dehydrokupplung von DMAB (Schema 25).



Schema 25. Dehydrokupplung von DMAB.<sup>[66, 90, 112, 114]</sup>

Zusätzlich zeigten die DFT-Berechnungen, dass die B–N-Bindungsspaltung des linearen Borazans zum Amin-Boran und Aminoboran nahezu thermoneutral ( $\Delta G = -2.3\text{ kcal mol}^{-1}$ ) abläuft und dieser Prozess somit als reversibel angesehen werden kann. Eine Rückreaktion ist jedoch wenig wahrscheinlich, da diese vermutlich mit einer großen kinetischen Energiebarriere verknüpft ist.<sup>[116]</sup> Ob das lineare Borazan während der Katalyse spektroskopisch beobachtet werden kann hängt damit vom Gleichgewicht ab, das durch das jeweilige Katalysatorsystem über die Bildungs- und Verbrauchsdaten

des linearen Borazans bestimmt wird. Die Autoren vermuteten daher, dass zwei parallele Reaktionen vorherrschen und die Bildung des Cyclodiborazan sowohl Metall-zentriert als auch nicht-Metall-zentriert abläuft. Abgesehen von der Cyclo-Dimerisierung des freien Aminoborans zum Cyclodiborazan sind alle Dehydrierungen und alle der B–N-Bindungsknüpfungen Metall-zentriert.<sup>[90]</sup> Die Existenz eines zweiten und nicht am Metall-Zentrum lokalisierten Prozesses, parallel zur Polymerisierung, könnte eine Erklärung für die Bildung von Borazan  $[\text{MeNH-BH}_2]_3$  bei der Dehydropolymerisation von MAB sein. Für das hier untersuchte katalytische System **Fe1** ist ein ähnlicher Mechanismus (Schema 25) für die B–N-Kupplung unter kooperativer Metall-Ligand-Wechselwirkung nicht auszuschließen.<sup>[56, 93]</sup>

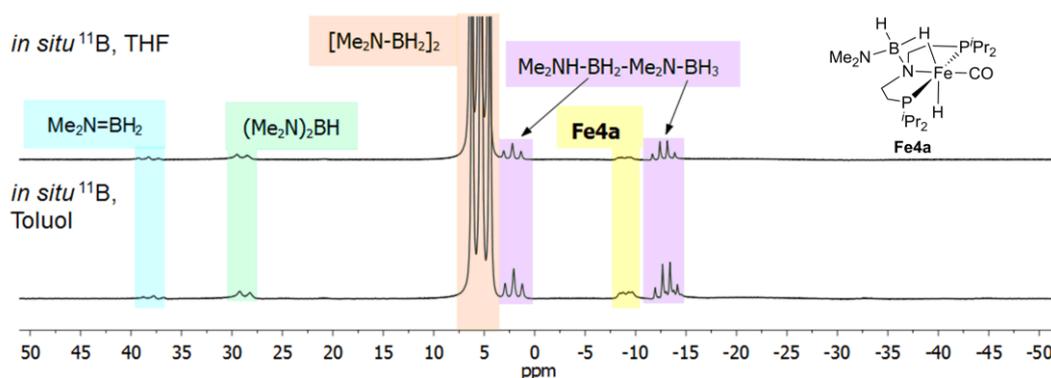
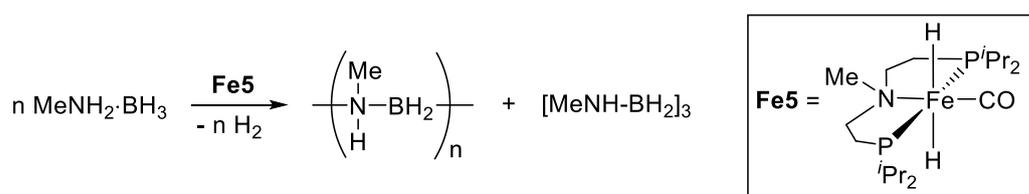


Abbildung 18. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren (96 MHz, 1024 Scans, THF- $d_8$  bzw. Toluol- $d_8$ ). Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe2**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{DMAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Die Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe1** gelang in beiden Lösungsmittel um eine Größenordnung schneller als mit Komplex **Fe2**. Beim Vergleich der NMR-Spektren deutete sich an, dass die mit **Fe1** erhaltenen PMAB aus einer längeren Polymerkette aufgebaut sind. Um weniger überschätzte Molmassen bei der Charakterisierung von PMAB mittels GPC zu erhalten wurde ein Lichtstreu-Detektor etabliert und es wurde gezeigt, dass eine steigende Katalysatorbeladung zu einer Molmassenerhöhung führte. Der Aufbau des Polymers entsprach im Wesentlichen dem Profil eines Metall-zentrierten Kettenwachstums, da bereits bei einem geringen Umsatz polymere Verbindungen vorlagen. Zum Ende der Reaktion kam es wahrscheinlich zu einer Verknüpfung der polymeren Ketten, was sich in einem sprunghaften Anstieg in den Molmassen (besonders in Toluol) widerspiegelte und kennzeichnend für einen Stufenwachstums-Mechanismus ist. Die Auswertung der GPC-Daten ergab, dass die Molmassen des Polymers weder durch  $\text{H}_2$ , als mögliches Kettentransferreagenz, noch durch die erneute Zugabe von MAB beeinflusst wurden. Allerdings wurde bei der Dehydropolymerisation von MAB bei  $2\text{ }^\circ\text{C}$  ein Polymer mit einer in etwa doppelt so großen Molmasse isoliert. In den Einfang-Experimenten in Gegenwart von Cyclohexen wurde das  $\text{MeNH=BCy}_2$  nur in THF und außerdem erst im zweiten Dehydrierungsschritt in Anwesenheit von Borazin detektiert. Untersuchungen mit DMAB zeigten, dass vermutlich zwei parallele Wege zur B–N-Bindungsbildung vorliegen.

### 3.1.4 Dehydropolymerisation mit einem tertiären Eisen-Amido-Komplex

Der kooperativen Wechselwirkung zwischen der Amin-Funktion des Liganden und dem Metall-Hydrid wird eine essentielle Rolle bei der Dehydrokupplung von Amin-Boran-Addukten zugeschrieben.<sup>[56, 89-91, 93]</sup> Um diesen kooperativen Effekt zu überprüfen, wurde die Amin-Funktion des Eisen-Katalysators **Fe1** blockiert. Die Synthese von Komplex  $\text{FeH}_2(\text{PN}^{\text{MeP}})(\text{CO})$  **Fe5** erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift.<sup>[51]</sup> Durch die Methylierung ist ein bifunktionaler Reaktionspfad (Schema 23) für die Dehydropolymerisation von MAB nicht mehr zugänglich. Als Resultat sollte diese Hinderung sich sowohl auf die Dehydrierungsgeschwindigkeit als auch auf die Produktbildung bzw. -selektivität auswirken (Schema 26).



Schema 26. Dehydrierung von MAB mit Komplex **Fe5**.

In Abbildung 19 sind die Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB mit den Katalysatoren **Fe5** und **Fe1** dargestellt und zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten mit **Fe5** in beiden Lösungsmitteln im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **Fe1** maßgeblich negativ beeinflusst werden. Dementsprechend sanken die  $\text{TOF}_{50\%}$  in THF von  $36 \text{ h}^{-1}$  auf  $1 \text{ h}^{-1}$  und in Toluol von  $317 \text{ h}^{-1}$  auf  $2 \text{ h}^{-1}$ . Ungewöhnlich war, dass in diesem Fall nur bei der Reaktion in Toluol eine Induktionsperiode beobachtet wurde.

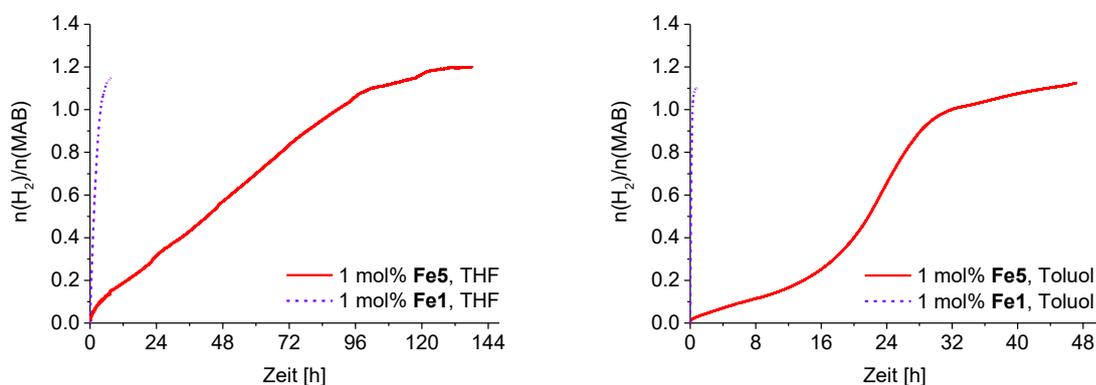


Abbildung 19. Vergleich der Gasentwicklungskurven während der Dehydrierung von MAB mit den Komplexen **Fe1** und **Fe5** in THF (links) und Toluol (rechts).

Am Ende der Reaktion ist in den *in situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren im Bereich des zu erwartenden Polymers zusätzlich ein deutlich aufgespaltenes Triplet ( $\delta^{11}\text{B} = -5 \text{ ppm}$ ) zu verzeichnen (Abbildung 20), was vermutlich auf die Bildung eines größeren Anteils an Borazan zurückzuführen ist. Denkbar wäre auch die Bildung eines wesentlich kürzeren Polymers, denn es ist in THF eine breite Resonanz bei

$\delta^{11}\text{B} = -18$  ppm ersichtlich, welche auf die Existenz von endständigen  $\text{BH}_3$ -Gruppen hindeutet. Außerdem ist bei der Reaktion mit **Fe5** in Toluol der gebildete Anteil an Borazin größer als bei den Experimenten zuvor.

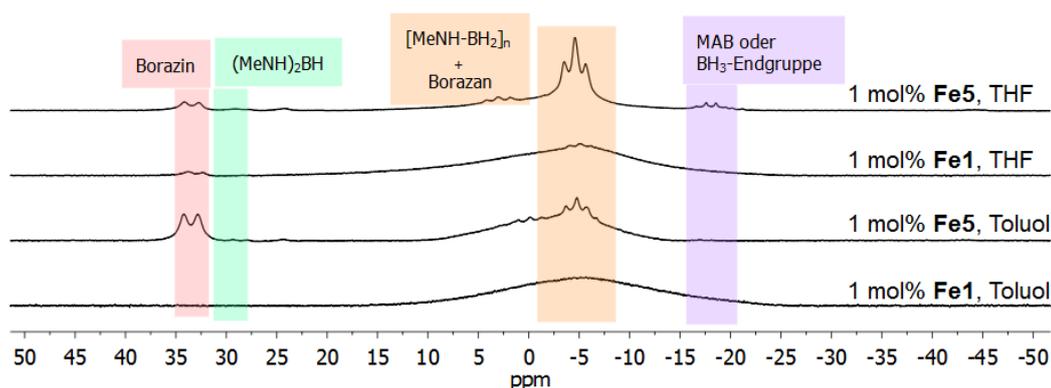


Abbildung 20. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 1024 Scans,  $\text{THF-}d_8$  bzw.  $\text{Toluol-}d_8$ ) nach der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe1** oder **Fe5**. Reaktionsbedingungen: 1 mol% Kat.  $T = 25$  °C,  $c_{\text{MAB}} = 0.33$  M. Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Auch bei der Aufarbeitung und Isolierung des Produktes wurde eine verminderte Ausbeute des Polymers festgestellt. Die Blockierung der N–H-Funktion wirkte sich dementsprechend auch auf die Polymerproduktivität bzw. -selektivität aus. Die GPC-Analyse des Produktes bestätigte, dass in beiden Lösungsmitteln PMAB mit deutlich niedrigen Molekulargewichten  $M_n$  erhalten wurden. Die gefundenen Werte sind im Vergleich zum PMAB aus der Reaktion mit Komplex **Fe1** um den Faktor 7-11 kleiner (Tabelle 3).

Tabelle 3. Vergleich der GPC-Daten nach der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe1** und **Fe5**.

Eintrag	Reaktionsbedingungen <sup>a</sup>	Zeit $t$ [h]	Molmasse <sup>b</sup> $M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	Molmasse <sup>b</sup> $M_w$ [g mol <sup>-1</sup> ]	—
1	THF, 1 mol% <b>Fe5</b>	144	1 050	1 790	1.7
2	THF, 1 mol% <b>Fe1</b>	8	9 100	12 800	1.4
3	Toluol, 1 mol% <b>Fe5</b>	48	4 540	7 060	1.6
4	Toluol, 1 mol% <b>Fe1</b>	1	18 900	78 600	4.1

<sup>a</sup>  $c_{\text{MAB}} = 0.33$  M,  $T = 25$  °C.  
<sup>b</sup> absolute Molmassen, LS-Detektor bei 25 °C,  $c_{\text{PMAB}} = 2$  mg mL<sup>-1</sup>, Eluent: 0.1 Gew.% TBAB in THF.

In der Tat spiegelte sich der niedermolekulare Charakter des isolierten PMAB aus der Reaktion in THF und Toluol in den  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wieder (Abbildung 21 und Abbildung 22). Das PMAB mit der größeren Molmasse, isoliert aus der Reaktion in Toluol, ergab die üblichen breiten Resonanzen im  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum und im Gegensatz zu der Reaktion in THF ist keine Kopplung zu erkennen. Das Vorhandensein von Resonanzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwischen 0 und 5 ppm aus der Reaktion in THF deutete auf die Existenz von quervernetzten „BN“-Spezies hin.<sup>[79, 93, 98]</sup>

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

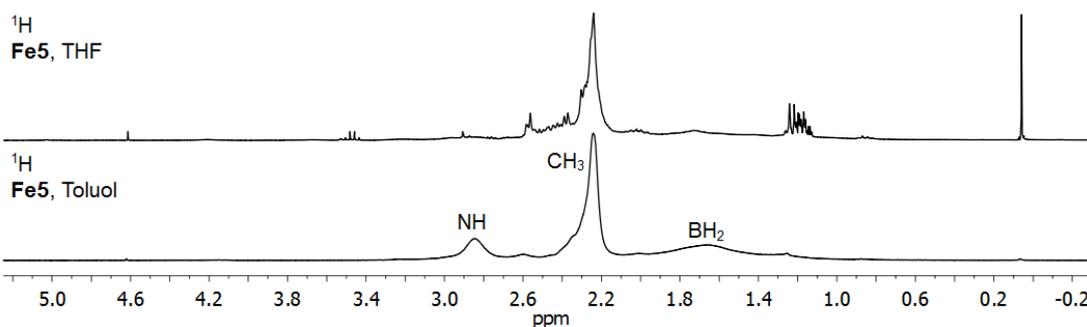


Abbildung 21. Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten PMAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe5**,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .

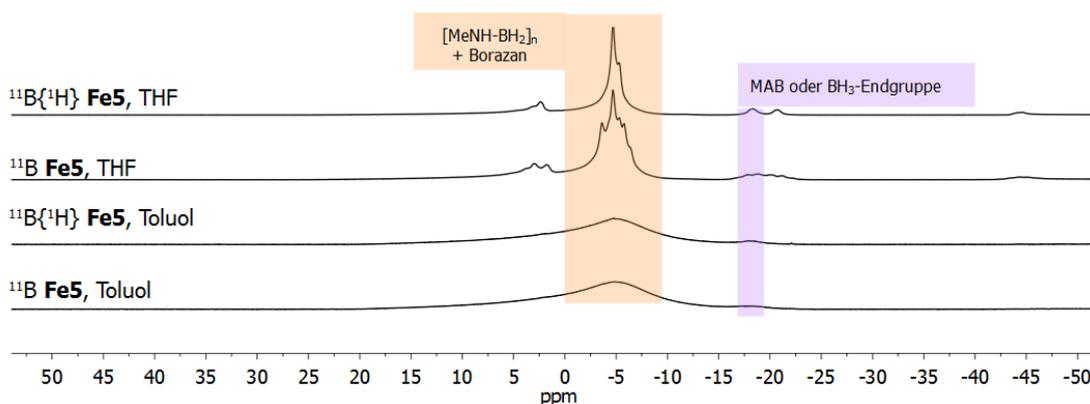


Abbildung 22. Vergleich der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten PMAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% Kat.,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Im Anschluss an die volumetrischen Messungen wurde die Dehydrierung von MAB mit **Fe5** in Anwesenheit von Cyclohexen mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt, um Hinweise über den Reaktionsmechanismus zu gewinnen. In THF wurde  $\text{MeNH}=\text{BCy}_2$  nur in Gegenwart von Borazin beobachtet (Abbildung 23).

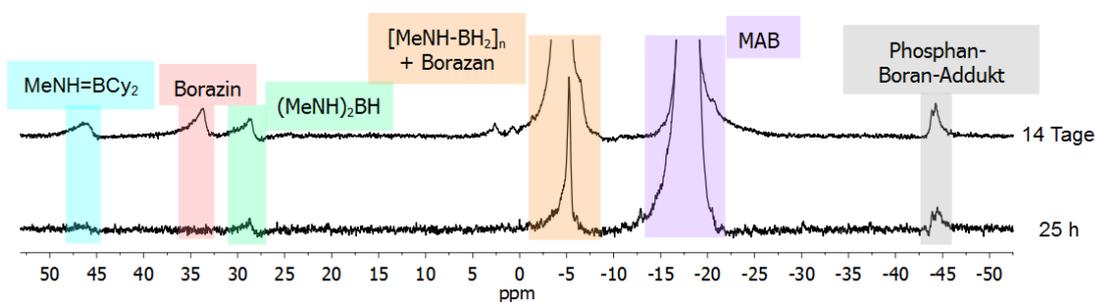


Abbildung 23. *In situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 1024 Scans,  $\text{THF-}d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB mit **Fe5** in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe5** + 6. Äq. Cyclohexen,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Die Dehydrierung in THF verlief sehr langsam und Komplex **Fe5** zersetzte sich nach ca. 14 Tagen, ohne dass ein vollständiger Umsatz erreicht wurde. Der Zerfall von Komplex **Fe5** ließ sich im Young-NMR-Röhrchen unter anderem durch schwarze Ablagerungen an der Glaswand beobachten, welche die Bildung von elementarem Eisen anzeigen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei zusätzliche

Signale für den freien und oxidierten  $\text{PN}^{\text{MCP}}$ -Liganden zu erkennen (Anlage 30). Für eine Reaktionsverfolgung in Toluol war der Katalysator **Fe5** hinreichend stabil und es wurden nur Spuren an oxidiertem Liganden am Ende der Reaktion nachgewiesen (Anlage 31). Im Vergleich zur Dehydropolymerisation mit Komplex **Fe1** unterschied sich das Produktspektrum im ersten Dehydrierungsschritt kaum (Abbildung 24).

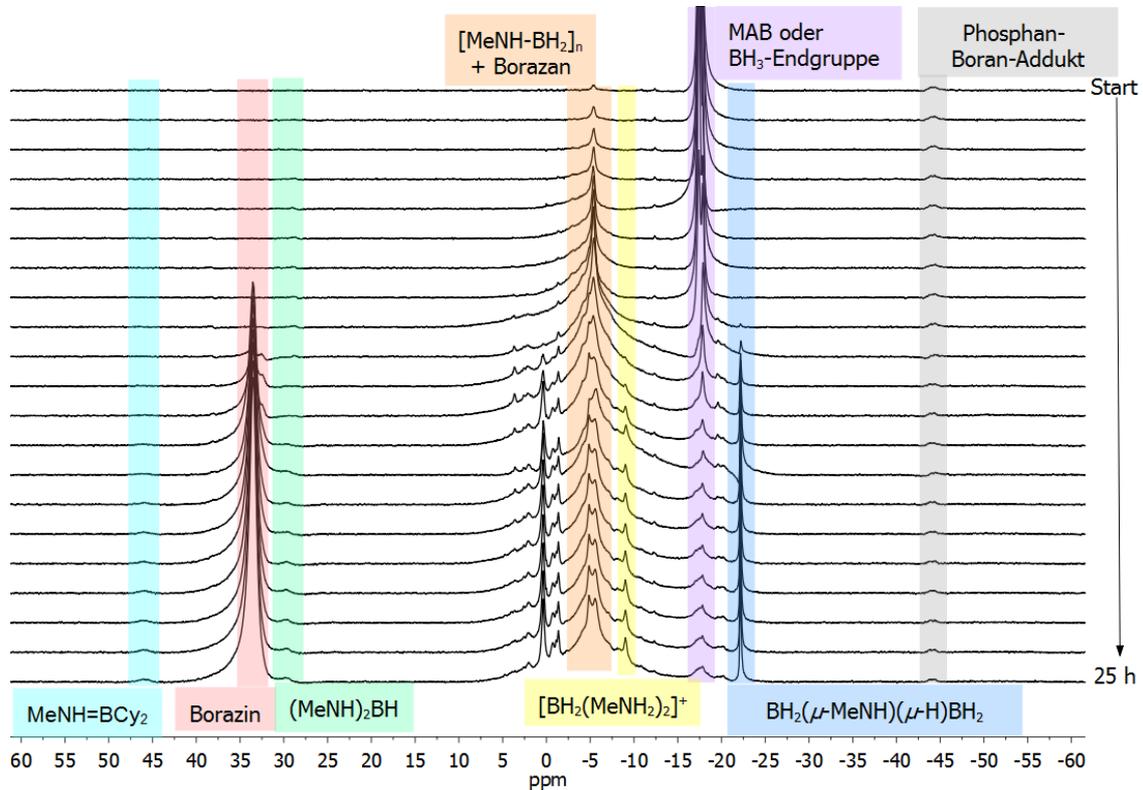


Abbildung 24. *In situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 1024 Scans, Toluol- $d_6$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB mit **Fe5** in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe5** + 6. Äq. Cyclohexen,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Das MAB wurde mit Hilfe von Komplex **Fe5** dehydriert und bildete sowohl das PMAB als auch vermehrt das Borazan, gut sichtbar an der relativ scharfen Resonanz um  $\delta^{11}\text{B} = -5\text{ ppm}$ . Die Resonanz für das Edukt bei  $\delta^{11}\text{B} = -18\text{ ppm}$  verschwand jedoch nicht bevor das Borazin gebildet wurde. Dagegen ließen sich große Unterschiede in der Produktverteilung bei der weiteren Dehydrierung der  $[\text{MeNH-BH}_2]_x$ -Spezies zum Borazin feststellen. Ein neues Signal bei  $\delta^{11}\text{B} = -22\text{ ppm}$  für das Aminodiboran  $\text{BH}_2(\mu\text{-MeNH})(\mu\text{-H})\text{BH}_2$  war erkennbar, welches zuvor bei den Umsetzungen von MAB, PMAB oder Borazan mit **Fe1** und **Fe2** nicht beobachtet wurde. Zusätzlich wurde noch eine Boronium-Kation-Spezies  $[\text{BH}_2(\text{MeNH})_2]^+$  bei  $\delta^{11}\text{B} = -9.1\text{ ppm}$  ( $t$ ,  $J_{\text{BH}} = 106\text{ Hz}$ ; Literatur:  $\delta^{11}\text{B} = -8.9\text{ ppm}$ ,  $J_{\text{BH}} = 108\text{ Hz}$ )<sup>[79]</sup> detektiert, welche im protonengekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in ein Triplet aufspaltete. Beide genannten Aminoboran-Spezies sind Indizien für einen sukzessiven Abbau des Polymers durch B-N-Bindungsspaltung über freies Amin und Boran. Gleichzeitig traten zwei Resonanzen unbekannter Spezies bei  $\delta^{11}\text{B} = +0.3\text{ ppm}$  und  $\delta^{11}\text{B} = -1.5\text{ ppm}$  auf, die möglicherweise die

Existenz weiterer Boronium-Spezies anzeigen.<sup>[44]</sup> Überraschend wurde erstmalig in Toluol  $\text{MeNH=BCy}_2$  nachgewiesen, welches zuvor in keinem anderen Experiment in Toluol detektiert wurde.

Bei der stöchiometrischen Umsetzung von Komplex **Fe1** mit 1.1 Äq. MAB in THF sowie Benzol wurde neben dem Dihydrido-Komplex **Fe3** und dem Amido-Komplex **Fe1** als Hauptprodukt die Eisen-Spezies  $\text{FeH}(\text{PN}^{\text{BH}_2\text{NHMe}}\text{P})(\text{CO})$  **Fe4b** NMR-spektroskopisch identifiziert, welche als Strukturmerkmal einen Borametallacyclus beinhaltet (Schema 27). In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aus beiden Reaktionen ist eine neue Resonanz bei  $\delta^{31}\text{P} = 110.5$  ppm zu erkennen, deren chemische Verschiebung vergleichbar zu der von Komplex **Fe4** ( $\delta^{31}\text{P} = 108.6$  ppm) ist (Abbildung 25). Die für den Borametallacyclus charakteristischen Resonanzen in Komplex **Fe4** finden sich auch in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wieder. Die verbreiterte Resonanz zwischen  $-10$  und  $-11$  ppm ist dem im Borametallacyclus verbrückendem Hydrid ( $\text{Fe-HB}$ ) zugehörig (Abbildung 27). Auch das Triplett des Eisen-Hydrids ( $\text{Fe-H}$ ) ist zwischen  $-14$  und  $-15$  ppm in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wieder gut sichtbar. Die chemischen Verschiebungen der Hydrid- und der Phosphor-Resonanzen von Komplex **Fe4b** sind in den jeweiligen  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sehr ähnlich zu den erhaltenen Werten von Komplex **Fe4**. Im Gegensatz dazu ist für Komplex **Fe4b** im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die Resonanz für die  $\text{BH}_2$ -Einheit ( $\delta^{11}\text{B} = -10$  ppm) im Vergleich zu Komplex **Fe4** ( $\delta^{11}\text{B} = -26$  ppm) deutlich ins tiefe Feld verschoben (Abbildung 27).

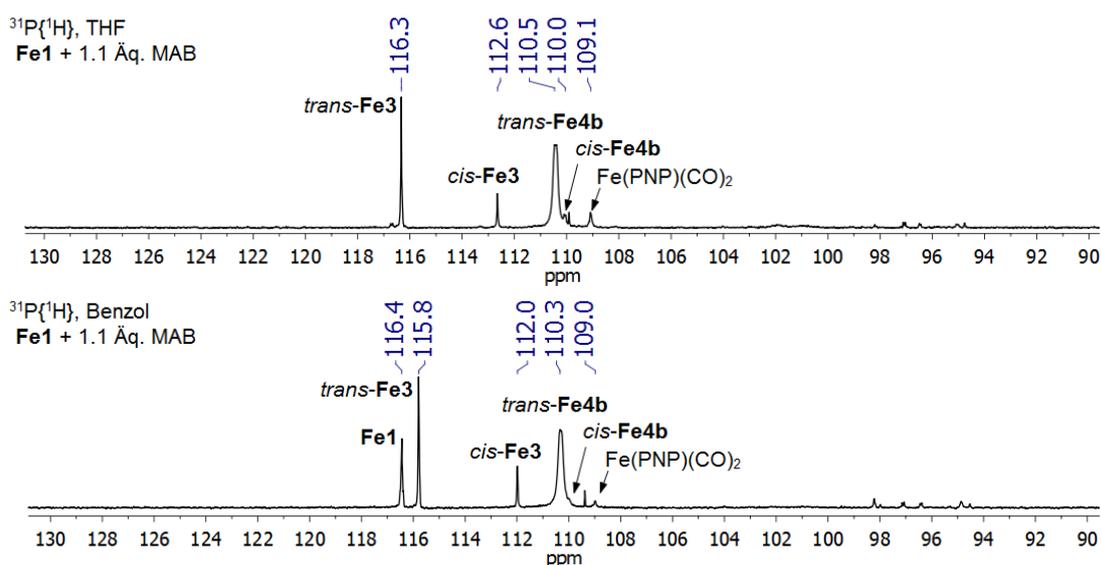
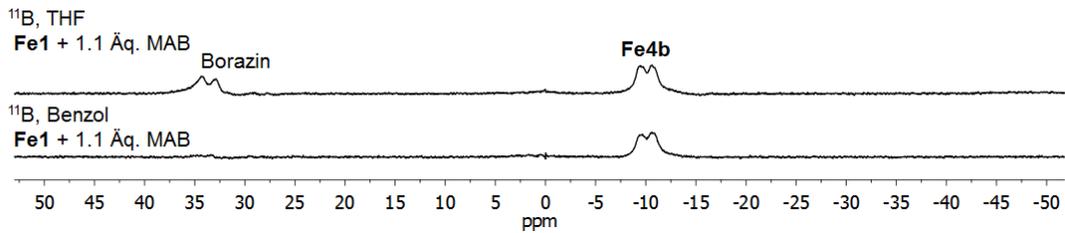
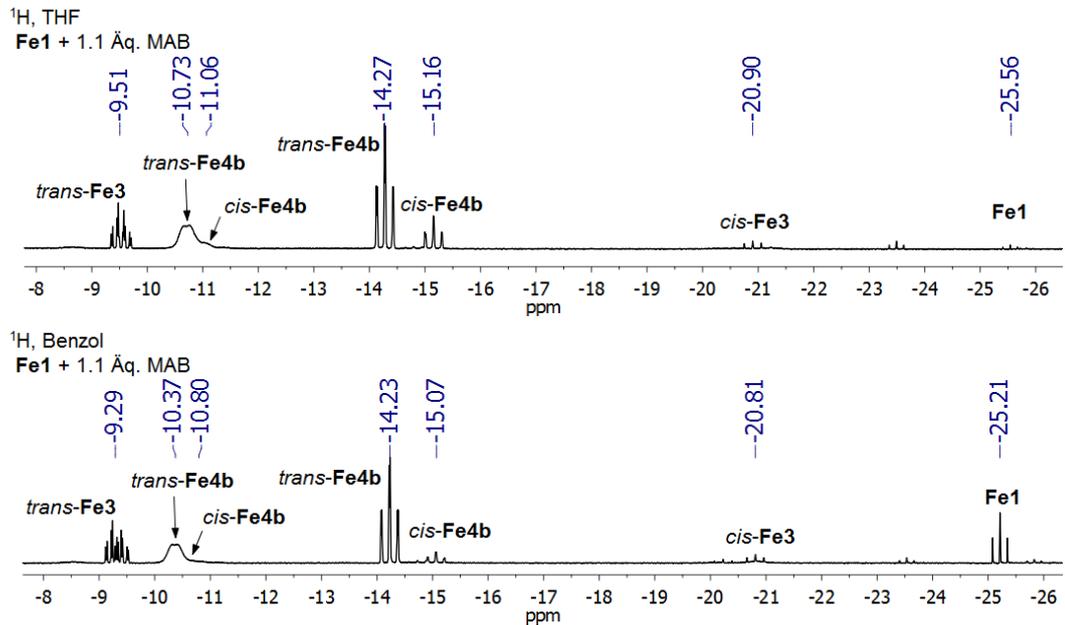
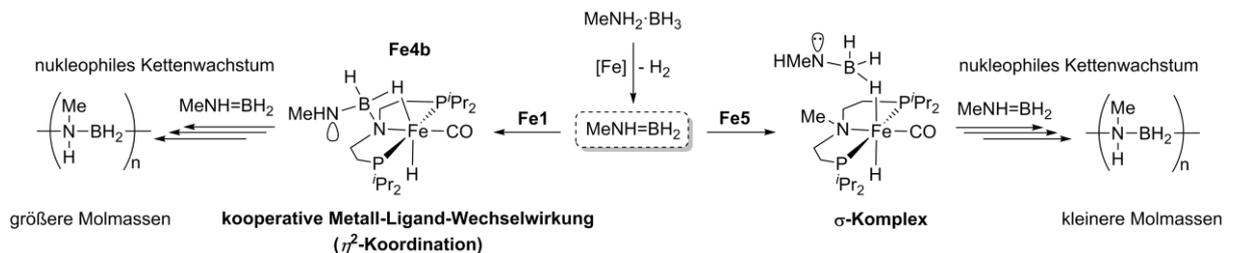


Abbildung 25. *In situ*  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{THF-}d_8$ ) nach der stöchiometrischen Reaktion von MAB mit **Fe1**.


 Abbildung 26. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{THF-}d_8$ ) nach der stöchiometrischen Reaktion von MAB mit **Fe1**.

 Abbildung 27. *In situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{THF-}d_8$ ) nach der stöchiometrischen Reaktion von MAB mit **Fe1**.

Schneider *et al.* konnten für den verwandten Ruthenium-Komplex zeigen, dass die B–N-Bindung im Borametallacyclus sehr stabil ist und gegenüber einem Austausch von Aminoboranen inert ist.<sup>[90]</sup> Ergänzend zu dieser Erkenntnis wurde in Abschnitt 3.1.2 gezeigt, dass Komplex **Fe4**, welcher ebenfalls ein Borametallacyclus beinhaltet, in der Lage ist MAB zu dehydropolymerisieren und Komplex **Fe4** während der Katalyse intakt bleibt. Wahrscheinlich ist es möglich durch diese zusätzliche starke B–N-Bindung in Komplex **Fe4b** zwischen Aminoboran und Ligand das nukleophile Kettenwachstum (vgl. Schema 3) besser zu stabilisieren, im Gegensatz zu Komplex **Fe5** (Schema 27).

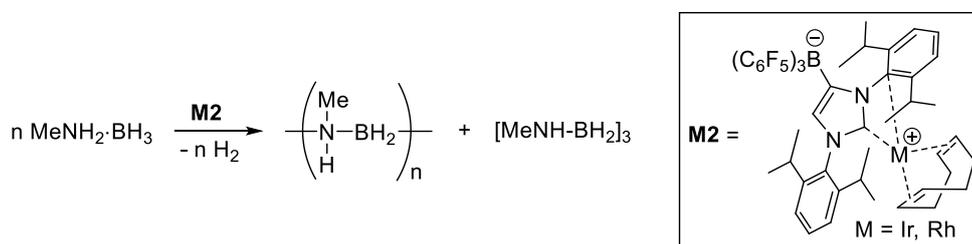

 Schema 27. Postulierter Mechanismus während der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe1** und **Fe5**.

Die zweifache Koordination des Aminoborans begünstigt somit das nukleophile Kettenwachstum, was sich letztendlich auch in den größeren Molmassen des PMAB widerspiegelt. Der Koordinationsmodus des freien Aminoborans über einen Borametallacyclus in Komplex **Fe4b** wird durch die theoretischen Untersuchungen von Paul *et al.* unterstützt.<sup>[64]</sup> Die Ursache für einen Kettentransfer bleibt aber bisher noch ungeklärt. Ist die Amin-Funktion blockiert so wird vorgeschlagen, dass das Aminoboran nur über eine labilere Fe–H–B-Bindung stabilisiert wird (Schema 27). Nach dem stöchiometrischen Umsatz von MAB mit **Fe1** zu **Fe4b** ist im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum nur in THF zusätzlich das Borazin zu erkennen (Abbildung 26). Dies könnte darauf hindeuten, dass das THF-Molekül mit dem Aminoboran um die Koordination am Eisen-Zentrum konkurriert. Eine Destabilisierung der Fe–H–B-Bindung der Aminoboran-Einheit resultiert in einem frühzeitigen Kettenabbruch und könnte somit die niedrigeren Molekulargewichte des entsprechenden PMAB sowie die erhöhte Bildung an Borazan und Borazin erklären. Eine neue Eisen-Spezies wurde bei der stöchiometrischen Reaktion von MAB mit Komplex **Fe5** im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nicht beobachtet (Anlage 32). Schlussfolgernd ist die N–H-Funktion kein notwendiges Strukturmerkmal für die Eisen-Pinzetten-Komplexe bei der Dehydrierung von MAB und der anschließenden Polymerisation des Aminoborans, sondern wirkt sich lediglich positiv auf die Dehydrierungsgeschwindigkeit und auf das Kettenwachstum aus.

Zusammenfassend hat die Blockierung der N–H-Funktion durch die Methylierung einen maßgeblichen Einfluss auf die Dehydrierungsgeschwindigkeit und Produktselektivität bei der Dehydropolymerisation von MAB mit Eisen-PNP-Pinzetten-Komplexen. Die freie N–H-Funktion ist dennoch kein notwendiges Strukturmerkmal für die Bildung eines Polymers, jedoch weisen die erhaltenen Polymere eine niedermolekulare Struktur auf, was sich in Molmassen und auch in den NMR-Spektren widerspiegelt. Bei der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe1** wird als wichtigstes Strukturmerkmal der Borametallacyclus wie in Komplex **Fe4b** vermutet, welcher im Gegensatz zu Komplex **Fe5** das Wachstum einer längeren Kette fördert.

### 3.1.5 Dehydrokupplung mit einem Iridium/Rhodium-Carben-Komplex

Ausgehend von Crabtrees Katalysator  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{py})(\text{PCy}_3)][\text{PF}_6]$  sind die Komplexe **Ir2** und **Rh2** das Ergebnis zahlreicher Optimierungen. Zum Beispiel wirkten sich der Wechsel des Gegenions zum Borat-Anion und ein Austausch des Phosphan-Liganden durch einen *N*-heterocyclischen Carben-Liganden (NHC) positiv auf die Stabilität und Aktivität der entsprechenden Katalysatorsysteme bei der Hydrierung von Alkenen aus.<sup>[117-118]</sup> Die Komplexe **Ir2** und **Rh2** wurden von Tamm *et al.* hinsichtlich ihrer Fähigkeit untersucht Alkene zu den entsprechenden Alkanen in unpolaren Lösungsmittel zu hydrieren und tragen als charakteristisches Merkmal das schwach-koordinierende Borat-Anion, welches mit einem NHC-Liganden verknüpft ist.<sup>[119]</sup> In Kooperation mit Prof. Tamm von der Universität Braunschweig sollten im Rahmen dieser Arbeit zwei verwandte zwitterionische Iridium(I)- und Rhodium(I)-Komplexe erstmals als Katalysatoren für die Dehydrokupplung von MAB untersucht werden um gegebenenfalls Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu den bisher eingesetzten  $\text{Ir}^{\text{III}}$ - und  $\text{Rh}^{\text{I}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ -Katalysatorsystemen aufzudecken.<sup>[57, 60, 76, 78-79]</sup>



Schema 28. Dehydrierung von MAB mit **Ir2** und **Rh2**.

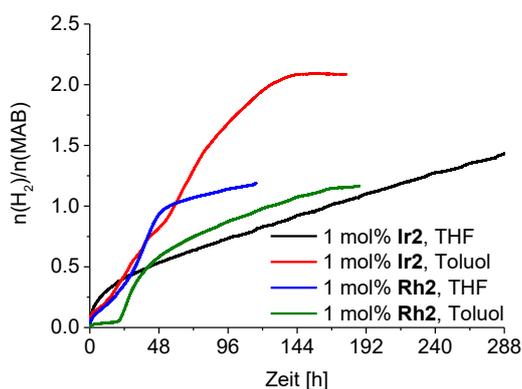


Abbildung 28. Gasentwicklungskurven während der Dehydrierung von MAB mit **Ir2** und **Rh2** in THF und Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Ir2/Rh2**,  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die nachfolgenden Experimente für die Dehydrierung von MAB mit **Ir2** und **Rh2** wurden sowohl in THF als auch in Toluol durchgeführt (Abbildung 28). In keinen der Versuche wurde ein schwarzer Niederschlag beobachtet, welcher auf die Bildung von Metall-Nanopartikeln hinweisen könnte. Vergiftungsexperimente mit Hg oder Phosphan waren aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit aber nicht möglich. GC-Analysen bestätigten, dass bei allen Reaktionen nur  $\text{H}_2$  entstanden ist.

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

Um ein Äquivalent Wasserstoff zu entwickeln, wurde bei der Reaktion mit **Ir2** in THF ( $\text{TOF}_{50\%} = 0.6 \text{ h}^{-1}$ ) ca. neun Tage und in Toluol ( $\text{TOF}_{50\%} = 3.6 \text{ h}^{-1}$ ) drei Tage benötigt, jedoch setzten beide Systeme mehr als ein Äquivalent  $\text{H}_2$  frei. Dagegen war bei den Dehydrierungen mit **Rh2** jeweils eine Induktionsperiode zuerkennen. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit **Ir2** nahm die Gasentwicklung nach der Freisetzung von ca. einem Äquivalent  $\text{H}_2$  stark ab und es ist ein zweiter langsamerer Dehydrierungsschritt deutlich erkennbar. Für die Freisetzung von einem Äquivalent  $\text{H}_2$  wurden in THF ( $\text{TOF}_{50\%} = 1.6 \text{ h}^{-1}$ ) ca. zwei Tage und in Toluol ( $\text{TOF}_{50\%} = 1.2 \text{ h}^{-1}$ ) sieben Tage benötigt, mit einer enorm langen Induktionsperiode von fast 24 Stunden. Woher das zusätzliche Gasvolumen bei der Reaktion in Toluol mit **Ir2** stammt, ist unklar.

Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Teil aus der Reaktionslösung entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sind jeweils zwei markante Resonanzen um  $\delta^{11}\text{B} = -4.5 \text{ ppm}$  erkennbar, die in ein Triplet aufspalten. Neben weiteren Signalen für das Borazin ( $\delta^{11}\text{B} = +33 \text{ ppm}$ ) und für das Diaminoboran ( $\delta^{11}\text{B} = +28 \text{ ppm}$ ) sind für alle Reaktionen geringe Mengen an Aminodiboran ( $\delta^{11}\text{B} = -21 \text{ ppm}$ ) nachweisbar. Die Resonanzen zwischen 0 und + 5 ppm könnten auf die Existenz einer Boronium-Kation-Spezies<sup>[44]</sup> oder auf Quervernetzungen niedermolekularer Oligomere<sup>[79, 93, 98]</sup> hindeuten. Bei den Reaktionen in Toluol, besonders bei Verwendung von **Rh2**, ist im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ersichtlich, dass die Resonanz um  $\delta^{11}\text{B} = -4.5 \text{ ppm}$  durch zwei Spezies hervorgerufen wird, welche vermutlich den beiden isomeren *cis*- und *trans*-Borazan-Verbindungen zugeordnet werden können.<sup>[120]</sup> Außerdem fehlen die sonst so breiten Signale, die für die Bildung eines Polyaminoborans sprechen würden.

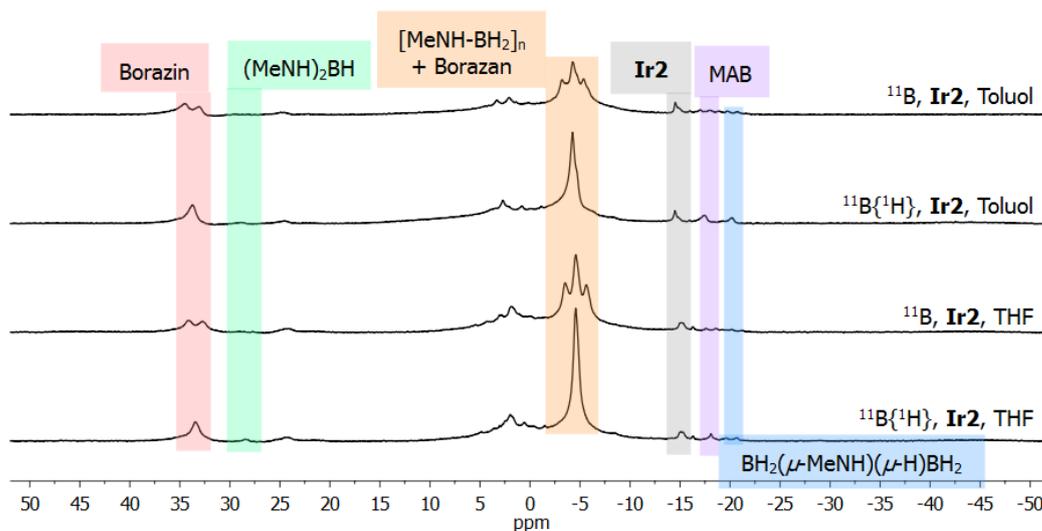


Abbildung 29. Vergleich der *in situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, THF- $d_8$ , Toluol- $d_8$ ) aufgenommen nach Beendigung der Reaktion mit Komplex **Ir2** in THF und Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Ir2**.  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Die sehr geringen Ausbeuten (< 5-10%) beim Versuch das Produkt mit *n*-Hexan zu fällen sind zusätzlich ein Hinweis dafür, dass sich vorwiegend das Borazan anstelle eines Polymers gebildet hat,

da der Großteil des Borazans mit der Hexan-Fraktion abfiltriert wurde.  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Analysen des isolierten Produktes stützen die Vermutung, dass überwiegend das Borazan gebildet (Anlage 33 Anlage 34, Anlage 35 und Anlage 36). Aufgrund dessen wurde auf eine weitere Charakterisierung des Produktes verzichtet.

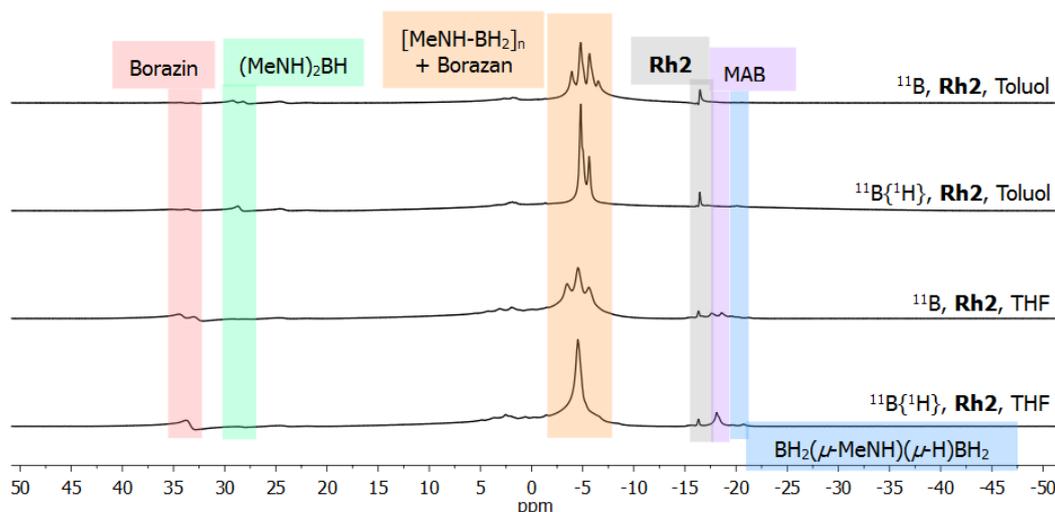


Abbildung 30. Vergleich der *in situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ,  $\text{Toluol-}d_8$ ) aufgenommen nach Beendigung der Reaktion mit Komplex **Rh2** in THF und Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Rh2**.  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Erste Untersuchungen mit den Katalysatoren **Ir2** und **Rh2** zeigten, dass beide Verbindungen die Dehydrierung von MAB sowohl in THF als auch in Toluol katalysieren und Wasserstoff aus dem Substrat freisetzen. Allerdings scheinen beide Komplexe in ihrer jetzigen Form für die Darstellung des gewünschten PMAB in den hier getesteten Lösungsmitteln ungeeignet zu sein. Stattdessen wurde vorwiegend das cyclische Borazan  $[\text{MeNH-BH}_2]_3$  nachgewiesen. Weller *et al.* konnten in der Vergangenheit für die  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexe **Rh1b-d** zeigen, dass chelatisierende Bisphosphan-Liganden die Dehydropolymerisation von MAB katalysieren, wohingegen der verwandte monodentate Komplex  $[\text{Rh}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{F})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**Rh3**) keine Dehydropolymerisation vermittelt.<sup>[70]</sup> In der detaillierten Studie von Manners *et al.* zur Dehydropolymerisation von MAB wurde gezeigt, dass Komplexe mit einem Pinzetten-Gerüst besonders gut für die Bildung von Polyaminoboran geeignet sind. Komplexe mit einem Carben-Motiv sind zwar auch in der Lage MAB zu dehydrieren, das isolierte PMAB war jedoch niedermolekularer Natur.<sup>[60]</sup> Im Jahr 2008 wurden Carben-basierte Metall-Komplexe erstmalig von Baker *et al.* für die Dehydrierung von Amin-Boranen untersucht. Unter Verwendung von *in situ* generiertem  $[\text{Ni}(\text{NHC})_2]$  wurden bis zu drei Äquivalente  $\text{H}_2$  aus AB freigesetzt und Polyborazylen gebildet.<sup>[121]</sup> Für den Mechanismus wurde eine Beteiligung des NHC-Liganden vorgeschlagen, welcher durch das Amin-Boran protoniert wurde.<sup>[122]</sup> Eine Beteiligung des hier untersuchten NHC-Liganden kann daher nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus wäre es für die Zukunft interessant zu wissen, ob diese Beobachtungen auf für die hier eingesetzten Metall-Komplexe zutreffen, der NHC-

### 3.1. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit späten Übergangsmetall-Komplexen

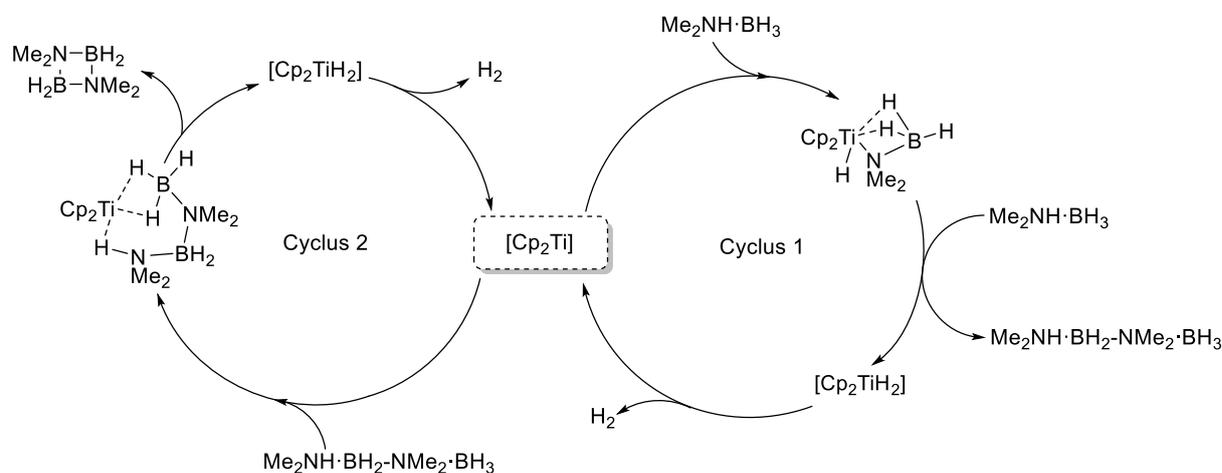
---

Ligand selbst die Dehydrierung initiiert oder fördert und ein Wechsel zu zweizähligen Liganden-Systemen Auswirkungen auf die katalytische Aktivität bzw. Produktivität hat. Weiterführende mechanistische und stöchiometrische Untersuchungen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

## 3.2 Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit frühen Übergangsmetall-Komplexen

### 3.2.1 Aktueller Kenntnisstand

Einer der ersten sehr effektiven homogenen Katalysatoren zur Dehydrokupplung von sekundären Amin-Boran-Addukten war das formale Titanocen-System  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclo-penta-dienyl}$ ), welches *in situ* aus  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi oder aus dem Phosphan-Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  erzeugt wurde.<sup>[123]</sup> Nach diesem ersten Bericht schlugen Ohno und Lou aufgrund von DFT-Berechnungen einen stufenweisen Mechanismus für die Dehydrokupplung von DMAB vor. Das Metall-Zentrum interagiert danach mit dem DMAB und die anschließende B–H- und N–H-Aktivierung liefert den Dihydrido-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{TiH}_2]$  und das freie Aminoboran, welches unkatalysiert zum cyclischen Diborazan dimerisiert.<sup>[124]</sup> Eine darauffolgende detaillierte kinetisch-mechanistische Studie zur Dehydrokupplung von DMAB zum cyclischen Diborazan  $[\text{Me}_2\text{N–BH}_2]_2$  widersprach diesem Mechanismus, da hauptsächlich das lineare Borazan als Zwischenprodukt und nur Spuren von freiem Aminoboran  $\text{Me}_2\text{N=BH}_2$  nachgewiesen wurden.<sup>[113]</sup> Der vorgeschlagene Mechanismus umfasst zwei Cyclen. Ausgehend von der aktiven Spezies  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  wird nach der Koordination des DMAB die N–H-Bindung aktiviert und ein Amidoboran-Komplex gebildet. Ein weiteres Äquivalent DMAB reagiert mit dem Amidoboran-Komplex unter Freisetzung des linearen Borazans zum  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2$ , welches  $\text{H}_2$  freisetzt und die Ausgangsspezies  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  regeneriert (Schema 29, Cyclus 1). Unter Mitwirkung des Metall-Zentrums erfolgt anschließend die Dehydrocyclosierung zum Cyclodiborazan  $[\text{Me}_2\text{N–BH}_2]_2$  (Schema 29, Cyclus 2). Der Vorschlag eines Titanocen-Hydrido-Komplexes als Intermediat  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2$  während der Katalyse sollte jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da solch eine Spezies bisher nicht beobachtet wurde und außerdem leicht einer Aktivierung des Cp-Liganden unterliegen.<sup>[125]</sup>



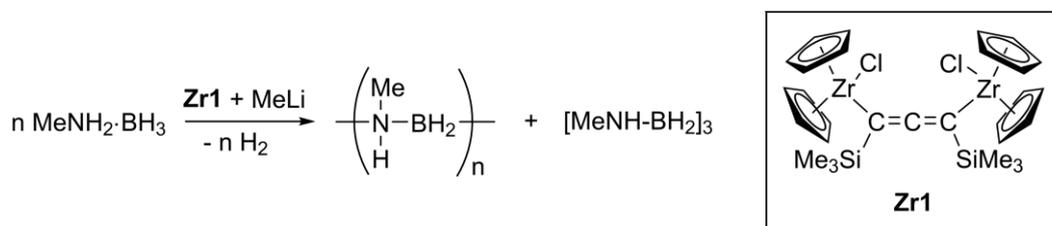
Schema 29. Vorgeschlagener Mechanismus zur Dehydrokupplung von DMAB mit einem Titanocen-System.

Die Aktivierung verwandter Zirconocen-Systeme  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit *n*-BuLi für die Dehydrierung von DMAB zeigte keine Reaktion.<sup>[113]</sup> Bei der Verwendung von *n*-BuLi als Base bildet sich unter diesen Bedingungen kein  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Fragment aus, sondern es entsteht ein Produktgemisch aus verschiedenen C–H-aktivierten  $\text{Zr}^{\text{III}}/\text{Zr}^{\text{IV}}$  Alkyl-Spezies.<sup>[126]</sup> Rosenthal *et al.* konnten später zeigen, dass ausgehend von einem Metallocen-Alkin-Komplex  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ , kein L;  $\text{M} = \text{Zr}$ , L = Pyridin) unter milden Reaktionsbedingungen die Aktivierung zum formalen  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$  gelingt und DMAB zum cyclischen Diborazan umgesetzt wird.<sup>[127]</sup> Die sterisch anspruchsvolleren Metallocen-Komplexen  $[\text{Cp}^*_2\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethyl-cyclo-penta-dienyl}$ ) zeigten bei der Dehydrierung von DMAB keine Reaktion.<sup>[113, 127]</sup> In einer weiterführenden Studie von Chirik *et al.* wurde eine Reihe von Übergangsmetall-Komplexen der 4. Gruppe für die Dehydrokupplung von DMAB getestet, mit dem gleichen Ergebnis, dass eine höhere Zahl der Substituenten am Cp-Liganden die katalytische Aktivität stark reduziert.<sup>[128]</sup> Im Gegensatz dazu konnte die Einführung einer einzelnen *i*-Pr-Gruppe in den Cp-Liganden eines Titanocen-Komplexes die katalytische Aktivität während der Dehydrierung von DMAB steigern. In diesem Fall überwiegen elektronische Effekte der sterischen Hinderung.<sup>[129]</sup>

Untersuchungen zur katalytischen Dehydrierung von primären Amin-Boran-Addukten (AB, MAB) mit Metallen der Gruppe 4 sind im Vergleich zu den späten Übergangsmetall-Komplexen wesentlich seltener. Zunächst wurde bei der Verwendung des bekannten Systems  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/2$  *n*-BuLi mit AB oder MAB keine Reaktion beobachtet.<sup>[113]</sup> Erst vor kurzem stellten Manners *et al.* das erste Titanocen-System zur Dehydropolymerisation von MAB vor.<sup>[97]</sup> Besonders bemerkenswert ist, dass diese neue Studie aus dem Jahr 2018 alle vorigen Erkenntnisse zu widerlegen scheint. Im Vergleich zu dem unsubstituierten Titanocen-System  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/2$  *n*-BuLi zeigte hier das pentamethyl-substituierte Titanocen-System  $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2/2$  *n*-BuLi die größte Aktivität während der Dehydrierung von MAB. Erklärt wurde dies damit, dass die elektronischen Effekte dominieren und die sterische Hinderung weniger Einfluss hat. Bei der Dehydropolymerisation von MAB mit  $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2/2$  *n*-BuLi wurde ein lineares PMAB ( $M_n = 54\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.6$ ) erhalten. Als Nebenprodukte wurden geringe Menge an Diaminoboran  $(\text{MeNH})_2\text{BH}$ , Cyclotriborazan  $[\text{MeNH-BH}_2]_3$  und Borazin  $[\text{MeN-BH}]_3$  nachgewiesen. Die Analyse der Molekulargewichte des erhaltenen PMAB nach unterschiedlichen Reaktionszeiten zeigte, dass diese stetig ansteigen bis das PMAB letztendlich wieder zum Borazin depolymerisiert wird. Für die Polymerisationskinetik wurde daher ein Stufenwachstumsmechanismus vorgeschlagen. In einem weiteren Experiment wurde durch die Reaktion eines niedermolekularen PMAB hin zu einem PMAB höherer Molmasse das Stufenwachstum mit diesem Titanocen-System bekräftigt und zeigte außerdem, dass das Aminoboran  $\text{MeNH}=\text{BH}_2$  nicht direkt an der B–N-Knüpfung beteiligt ist. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, dass während der Dehydrokupplung von DMAB ein lineares Borazan gebildet wird (Schema 29). Außerdem wurden in derselben Arbeit mit dem Titanocen-System  $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2/2$  *n*-BuLi drei neue funktionalisierte Polyaminoborane erfolgreich synthetisiert.

### 3.2.2 Dehydropolymerisation mit einem dinuklearen Zirconocen-Komplex

Im Folgenden soll die seltene Dehydropolymerisation von MAB mit einem Metall-Komplex der Gruppe 4 vorgestellt werden. Frühe Übergangsmetall-Komplexe sind vorwiegend für die Dehydrokupplung von DMAB untersucht worden. Dabei zeigten die Titanocen-Komplexe oft eine größere Aktivität gegenüber den entsprechenden Zirconocen-Derivaten. Kürzlich gelang es in unserer Arbeitsgruppe einen ungewöhnlichen dinuklearen Zirconocen-Chlorido-Komplex  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2(\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-C}_3)$  **Zr1** und die verwandte kationische Spezies  $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-C}_3)(\mu\text{-Cl})][\text{GaCl}_4]$  **Zr2** zu synthetisieren, welche über eine 1,3-Allendiyl-Einheit verbrückt sind.<sup>[130]</sup> Weller *et al.* konnten zuvor zeigen, dass einer möglichen bimetallischen Spezies **<sup>Ph</sup>Rh8** (Schema 10) bei der Dehydropolymerisation von MAB mit dem einkernigen Komplex **<sup>Ph</sup>Rh6** (Schema 7) eine wichtige Rolle zugeschrieben werden kann.<sup>[78]</sup> Inspiriert durch diese Arbeit wurde die katalytische Aktivität von Verbindung **Zr1** sowie der verwandten kationischen Spezies **Zr2** für die Dehydropolymerisation von MAB untersucht und mit der mononuklearen Verbindung verglichen (Schema 30).



Schema 30. Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Zr1**.

Zunächst wurden beide dinuklearen Komplexe **Zr1** und **Zr2** ohne weitere Aktivierung für die Dehydropolymerisation von MAB getestet. Jedoch wurde keine Reaktion beobachtet (Abbildung 31, links). Durch direkte Zugabe von Methyllithium (MeLi) zur Reaktionslösung wurde der Präkatalysator **Zr1** aktiviert und MAB erfolgreich zum PMAB, unter der Freisetzung von rund 1.05 Äquivalenten  $\text{H}_2$ , umgesetzt. Zusätzlich bestätigten GC-Analysen, dass außerdem geringe Mengen an  $\text{CH}_4$  entstanden. Die geringe Menge an  $\text{CH}_4$  wurde für die grafische Aufbereitung der Daten vom Gesamtvolumen subtrahiert. Für Komplex **Zr2** konnte die Aktivität durch Zugabe von MeLi nur minimal gesteigert werden, was sich vermutlich auf die konkurrierende Reaktion zwischen MeLi und  $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion zurückführen lässt. Der mononukleare Komplex  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  **Zr4** ist in Kombination mit MeLi für die Dehydrierung von MAB ungeeignet und es wurden nur 0.2 Äquivalente  $\text{H}_2$  freigesetzt. Abschließend wurde auch eine geringe Aktivität beim Einsatz des oxo-verbrückten dinuklearen Zr-Komplexes  $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2(\mu\text{-O})$  **Zr3** festgestellt. Die aus der Einkristall-Struktur-Analyse ermittelten Abstände in Verbindung **Zr3** ( $r(\text{Zr-Zr}) = 3.874 \text{ \AA}$ )<sup>[131]</sup> und im methylierten Derivat  $(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2(\mu\text{-O})$  **Zr3-Me** ( $r(\text{Zr-Zr}) = 3.890 \text{ \AA}$ )<sup>[132]</sup> sind kürzer im Vergleich zu den Abständen zwischen den beiden Zr-Zentren im Komplex **Zr1** und  $(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2(\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-C}_3)$  **Zr1-Me** ( $r(\text{Zr-Zr}) = 5.276$  bzw.  $5.763 \text{ \AA}$ ). Es wird

vermutet, dass nicht nur der dinukleare Charakter sondern auch der intermetallische Abstand eine entscheidende Rolle für die katalytische Umsetzung von MAB spielt. Komplex **Zr1** in Kombination mit 1.1 Äquivalenten an MeLi (relativ zur Katalysatorkonzentration) stellt hier das aktivste von allen getesteten Katalysatorsystemen dar.

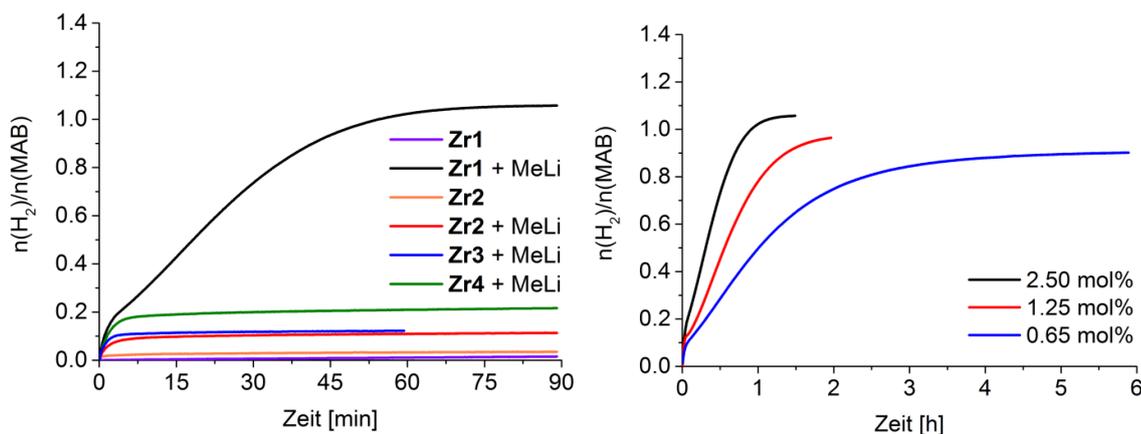


Abbildung 31. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB in Toluol mit verschiedenen Zirconocen-Komplexen (links) und mit verschiedenen Katalysatorbeladungen mit **Zr1** + 2 Äq. MeLi (rechts). Reaktionsbedingungen: **Zr1**, **Zr2**, **Zr3** (2.50 mol% + 1.1 Äq. MeLi), **Zr4** (5.0 mol% + 1.1 Äq. MeLi),  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die getesteten Katalysatorsysteme **Zr1**, **Zr2** und **Zr4** unterscheiden sich neben der unterschiedlichen Aktivität auch hinsichtlich der Produktselektivität. Hierzu wurde nach Beendigung der Reaktion die Lösung NMR-spektroskopisch analysiert, die *in situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 32 zu sehen. Bei der unvollständigen Reaktion des einkernigen Zirconocen-Komplexes **Zr4**/MeLi entsteht Borazan ( $\delta^{11}\text{B} = -5.2 \text{ ppm}$ ) und eine bisher unbekannte Verbindung ( $\delta^{11}\text{B} = -27.9 \text{ ppm}$ ). Im Gegensatz dazu bildet sich bei der Reaktion mit Komplex **Zr1** vorwiegend PMAB, was durch das Vorhandensein eines sehr breiten Signals um  $\delta^{11}\text{B} = -5 \text{ ppm}$  angezeigt wird. Die Bildung von Borazan kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da die Signale womöglich überlagert sind. Sehr wahrscheinlich kann das Signal bei  $\delta^{11}\text{B} = -18 \text{ ppm}$  den endständigen  $\text{BH}_3$ -Gruppen des Polymers zugeordnet werden, da aufgrund der aus der volumetrischen Messung erhaltenen Informationen von einem nahezu vollständigen Umsatz des MAB ausgegangen werden kann. Rückstände von MAB sind jedoch nicht komplett auszuschließen. Weitere Signale lassen sich dem Borazin ( $\delta^{11}\text{B} = +33.6 \text{ ppm}$ ) und dem Diaminoboran ( $\delta^{11}\text{B} = +29.2 \text{ ppm}$ ) zuordnen. Darüber hinaus sind Spuren von unbekanntem Bor-Spezies bei  $\delta^{11}\text{B} = -27 \text{ ppm}$  und  $-15 \text{ ppm}$  erkennbar. Bei der Reaktion mit **Zr2** wurde lediglich das Borazan als Produkt nachgewiesen.

Nachdem sich für den Präkatalysator **Zr1** ( $\text{TOF}_{50\%} = 39 \text{ h}^{-1}$ , 0.65 mol%, Toluol) die beste Aktivität und Selektivität zur Bildung von PMAB herausgestellt hat, wurde anschließend die Katalysatorbeladung variiert. Eine Verringerung der Katalysatorkonzentration auf bis zu 0.65 mol% führte zu einer Verlängerung der Reaktionszeit (Abbildung 31, rechts). Gleichzeitig sank mit abnehmender Katalysatorkonzentration auch die Menge des freigesetzten Wasserstoffs. Im Zuge

dessen ließ sich aus den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren eine geringere Konzentration an Borazin ( $\delta^{11}\text{B} = +33.6$  ppm) und der unbekanntes Spezies ( $\delta^{11}\text{B} = -27$  ppm) in der Reaktionslösung ablesen (Abbildung 33).

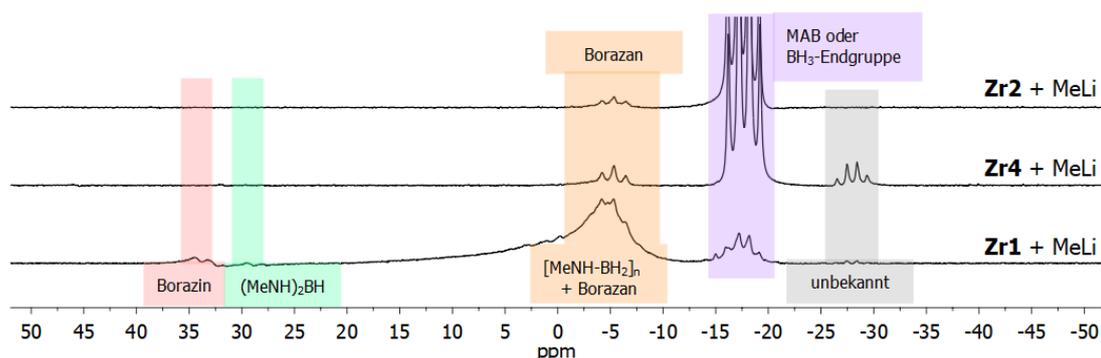


Abbildung 32. Vergleich der *in situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), nach der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Zr1**, **Zr2** und **Zr4** in Toluol. Reaktionsbedingungen: **Zr1**, **Zr2** (2.5 mol% + 1.1 Äq. MeLi), **Zr4** (5.0 mol% + 1.1 Äq. MeLi),  $T = 25$  °C,  $c_{\text{MAB}} = 0.33$  M. Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

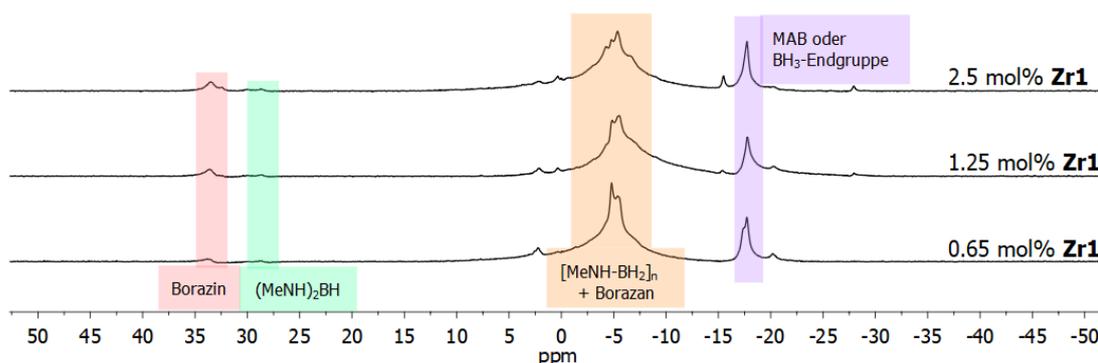


Abbildung 33. Vergleich der *in situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), nach der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Zr1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 2.5 - 0.65 mol% **Zr1** + 1.1 Äq. MeLi,  $T = 25$  °C,  $c_{\text{MAB}} = 0.33$  M. Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Dieses Phänomen wurde bereits bei den Untersuchungen von Weller *et al.* beobachtet.<sup>[76]</sup> Bei der Dehydropolymerisation von MAB mit einem Rh-Xantphos-Komplex bei einer Katalysator-Konzentration von 10 mol % bildete sich als Hauptprodukt das Borazin, wohingegen bei 0.2 mol% Rh-Katalysator nur geringe Mengen an Borazin beobachtet wurden. Ein Vergleich der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des isolierten Polymers bei unterschiedlichen Konzentrationen **Zr1** zeigte keinen offensichtlichen Unterschied. Auch das Verhältnis der Integrale von Polymerkette  $[\text{MeNH-BH}_2]_n$  und terminalen  $\text{BH}_3$ -Gruppen änderte sich kaum (Abbildung 34). In Abbildung 35 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des isolierten PMAB gegenübergestellt und neben den üblichen breiten Signalen der Amin-Protonen ( $\delta^1\text{H} = 2.82$  ppm), Methyl-Protonen ( $\delta^1\text{H} = 2.24$  ppm) und der  $\text{BH}_2$ -Gruppen ( $\delta^1\text{H} = 1.69$  ppm) ist ein zusätzliches Multiplett für die terminalen Methyl-Gruppe bei  $\delta^1\text{H} = +2.55$  ppm erkennbar. Der kurzketten Charakter des PMAB, welches bei der Reaktion von MAB mit Komplex **Zr1** erhalten wurde, ließ sich auch bei einem Vergleich mit dem deutlich

### 3.2. Dehydropolymerisation von *N*-Methylamin-Boran mit frühen Übergangsmetall-Komplexen

längerkettigen PMAB aus der Reaktion mit Komplex **Fe1** bestätigen. Für das langkettige PMAB wurden keine endständigen CH<sub>3</sub>- oder BH<sub>3</sub>-Gruppen in den <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-Spektren nachgewiesen (Abbildung 34 und Abbildung 35). Interessant ist die unterschiedliche chemische Verschiebung von  $\delta^{11}\text{B} = -7.2$  ppm für das langkettige PMAB zu  $\delta^{11}\text{B} = -5.2$  ppm für das kurzkettige PMAB.

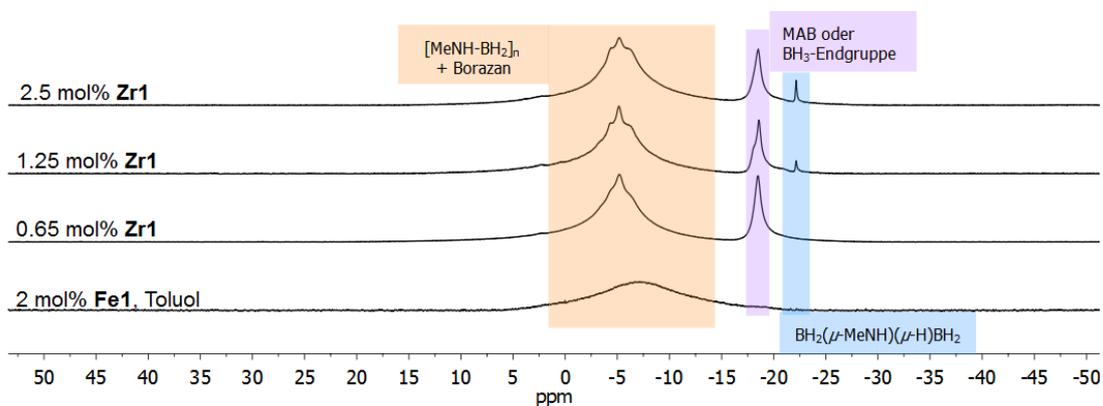


Abbildung 34. Vergleich der <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>) des isolierten Polymers. Reaktionsbedingungen: 2.5 - 0.65 mol% **Zr1** + 1.1 Äq. MeLi, *T* = 25 °C, *c*<sub>MAB</sub> = 0.33 M. Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

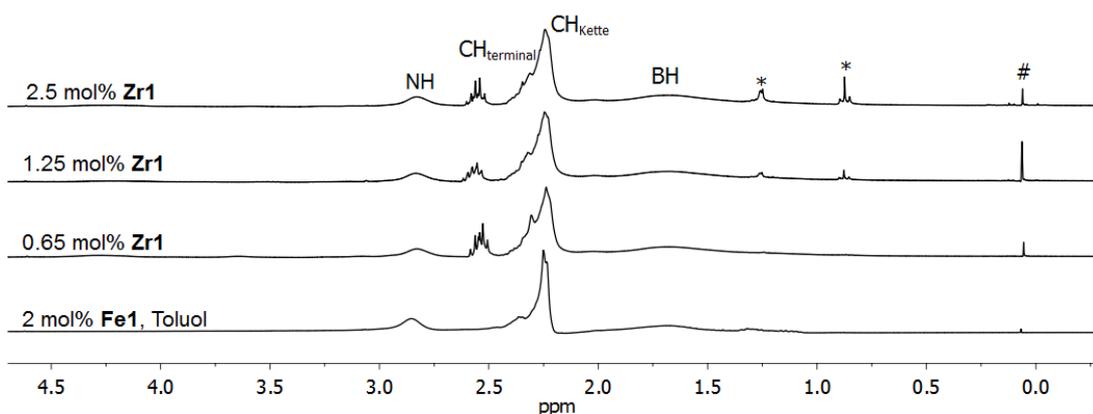


Abbildung 35. Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz) des isolierten Polymers gelöst in CDCl<sub>3</sub>. Reaktionsbedingungen: *T* = 25 °C, *c*<sub>MAB</sub> = 0.33 M. \* Hexan; # Silikon-Fett.

Das PMAB wurde wie zuvor auch durch Zugabe von *n*-Hexan in der Kälte aus der Reaktionslösung ausgefällt, isoliert und im Vakuum getrocknet. Zur Bestimmung der absoluten Molmassen wurden die isolierten PMAB mittels GPC, ausgestattet mit einem Lichtstreu-Detektor (LS), analysiert (Tabelle 4). Bei einer Probenkonzentration von 2 mg mL<sup>-1</sup> weisen alle Proben eine niedermolekulare Struktur auf mit Molmassen *M<sub>n</sub>* zwischen 5 700 und 4 300 g mol<sup>-1</sup> und einer definierten Molmassenverteilung. Die Reproduzierbarkeit der Daten ließ sich durch eine Erhöhung der Probenkonzentration auf 4 mg mL<sup>-1</sup> (Werte in runden Klammern) durch Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses verbessern. Auffällig ist, dass bei Messungen mit größeren Polymerkonzentrationen die Molmassen sinken. Im Abschnitt 3.4 wird dieses Phänomen genauer untersucht.

Tabelle 4. Ermittelte GPC-Daten des isolierten PMAB bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen.

Eintrag	Reaktionsbedingungen <sup>a</sup>	Zeit <i>t</i> [h]	Molmasse <sup>b</sup> $M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	Molmasse <sup>b</sup> $M_w$ [g mol <sup>-1</sup> ]	—
1	2.5 mol% <b>Zr1</b> /MeLi	1	5 710 (4 220)	8 050 (5 820)	1.4 (1.4)
2	1.25 mol% <b>Zr1</b> /MeLi	2	4 790 (2 430)	6 080 (15 300)	1.3 (6.3)
3	0.65 mol% <b>Zr1</b> /MeLi	6	4 270 (1 930)	5 290 (14 600)	1.2 (7.6)

<sup>a</sup> + 1.1 Äq. MeLi, Toluol,  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ .  
<sup>b</sup> absolute Molmassen, LS-Detektor bei  $25 \text{ °C}$ ,  $c_{\text{PMAB}} = 2 \text{ mg mL}^{-1}$  ( $4 \text{ mg mL}^{-1}$ ), Eluent: 0.1 Gew.% TBAB in THF.

Dass in diesem speziellen Fall das Massenmittel der Molmasse  $M_w$  nicht wie das Zahlenmittel  $M_n$  ebenfalls sank, war recht ungewöhnlich. Als mögliche Erklärung könnte die niedermolekulare Natur des hier synthetisierten PMAB sein, welche durch die geringen Molmassen bei der Bestimmung mit einem LS Detektor an der unteren Nachweisgrenze liegt und so den Fehler bei der Messung deutlich erhöht. Wieder zeigte sich, dass die Charakterisierung von PMAB zur Bestimmung der Molekulargewichte mittels GPC einer Verbesserung bedarf und die Werte daher mit Vorsicht zu interpretieren sind. Dennoch zeichnete sich ein Trend in den Molmassen  $M_n$  ab. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration wirkte sich in einer Vergrößerung der Molmasse  $M_n$  aus und ist ein Hinweis auf einen Stufenwachstumsmechanismus während der Polymerbildung. Daten zur Polymerisationskinetik, die den Aufbau des Polymers während des fortlaufenden Umsatzes beschreiben, deuten wieder auf einen hybriden Kettenwachstum-Stufenwachstums-Mechanismus hin, mit jedoch überwiegenden Stufenwachstumscharakter (Abbildung 36).

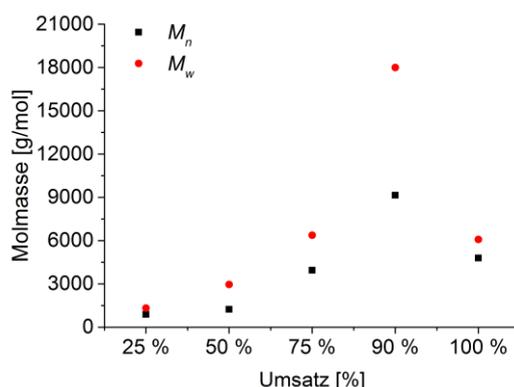


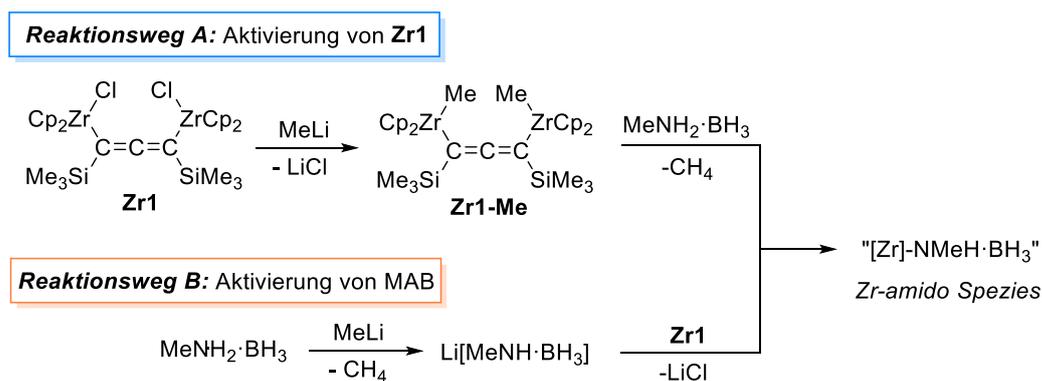
Abbildung 36. Graphische Gegenüberstellung der Molmassen des isolierten PMAB gegen den Umsatz. Reaktionsbedingungen: 1.25 mol% **Zr1** + 1.1 Äq. MeLi, Toluol,  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ . Messbedingungen: absolute Molmassen, LS-Detektor bei  $25 \text{ °C}$ ,  $c_{\text{PMAB}} = 2 \text{ mg mL}^{-1}$ , Eluent: 0.1 Gew.% TBAB in THF.

Mit fortschreitendem Umsatz steigen die Molmassen an. Erstaunlicherweise sind die ermittelten Molmassen des isolierten PMAB bei 90 % Umsatz ca. doppelt so hoch im Vergleich zu den Molmassen des PMAB, welche am Ende der Reaktion (theoretisch 100 % Umsatz) bestimmt wurden. Offensichtlich führen verlängerte Reaktionszeiten zu einer stetigen Depolymerisation des PMAB, was mit der weiteren Dehydrierung zum Borazin einhergeht. Diesen Effekt auf die Molmassen des PMAB

bei verlängerten Reaktionszeiten beobachteten Manners *et al.* ebenfalls für das Katalysatorsystem  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/2n\text{-BuLi}$ .<sup>[97]</sup>

Weiterhin wurde zur Klärung des Polymerisationsmechanismus während der Dehydropolymerisation Cyclohexen zur Reaktionslösung gegeben, um eventuelles freies Aminoboran als  $\text{MeNH}=\text{BCy}_2$  nachzuweisen. Dieser Test verlief, aufgrund der wahrscheinlich bevorzugten B–N-Knüpfung in Toluol gegenüber der Hydroborierung negativ.<sup>[97]</sup> Sollte freies Aminoboran bei der Dehydropolymerisation anwesend sein, so lässt es sich in diesem Fall nicht nachweisen.

Im Hinblick auf die Wirkungsweise der Base MeLi können zwei unterschiedliche Reaktionswege in Betracht gezogen werden (Schema 31). So kann einerseits MeLi den Komplex **Zr1** direkt aktivieren und die methylierte **Zr1-Me** Verbindung bilden (Reaktionsweg A). Verbindung **Zr1-Me** wurde in einem separaten Experiment bei der stöchiometrischen Reaktion von **Zr1** mit MeLi als Hauptprodukt NMR-spektroskopisch identifiziert und dessen Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Tabelle 10). Andererseits wäre auch zunächst die Lithiierung des MAB unter Bildung von  $\text{Li}[\text{MeNH}\cdot\text{BH}_3]$  möglich (Reaktionsweg B). Die anschließende Reaktion von **Zr1-Me** mit MAB bzw. von  $\text{Li}[\text{MeNH}\cdot\text{BH}_3]$  mit **Zr1** liefert eine Zr-Amidoboran-Spezies, welche möglicherweise den Ausgangspunkt für die Dehydropolymerisation von MAB darstellt. Ähnliche Amidoboran-Spezies wurden bereits bei der Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit  $\text{Li}[\text{NH}_2\cdot\text{BH}_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ <sup>[133]</sup> oder mit AB in Gegenwart von *n*-BuLi<sup>[134]</sup> beobachtet.



Schema 31. Vorgeschlagene Reaktionswege zur Aktivierung von Komplex **Zr1** mit MeLi bei der Dehydropolymerisation von MAB.

Um Hinweise zu erhalten welcher Reaktionsweg nun vorherrscht oder überwiegt, wurden stöchiometrische Experimente durchgeführt. Zunächst wurde bei der Reaktion von **Zr1** mit MAB und MeLi im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum  $\text{CH}_4$  nachgewiesen, was die Bildung einer Amidoboran-Spezies nahelegt. Zusätzlich wurden neben kleinen Mengen an  $\text{H}_2$  auch charakteristische Signale im Hochfeld für Zr-Hydrid-Spezies detektiert, was auf die geringe Stabilität der eventuellen Amidoboran-Spezies hinweisen könnte. Eine Isolierung der Amidoboran-Spezies war jedoch nicht möglich, da bei der Reaktion stets ein Produktgemisch erhalten wurde. Der Versuch mit einem tertiären *B*-alkylierten Amin-Boran, die vollständige Dehydrierung des Amin-Boran-Adduktes zu unterdrücken und so die

Amidoboran-Spezies zu generieren, verlief negativ. So wurde zur Reaktionslösung des *in situ* hergestellten Komplexes **Zr1-Me**  $\text{MeNH}_2 \cdot \text{BEt}_3$  hinzugegeben. Jedoch wurde keine Reaktion beobachtet, vermutlich aufgrund der zu großen sterischen Hinderung durch die Ethylgruppen. Im Anschluss wurde der Reaktionsweg B untersucht. Die Synthese von  $\text{Li}[\text{MeNH} \cdot \text{BH}_3]$  wurde bereits in der Literatur durch die Reaktion von MAB mit LiH in THF beschrieben.<sup>[135]</sup> Angepasst an die hier während der Katalyse genutzten Reaktionsbedingungen, wurde das lithiierte Amin-Boran in Toluol durch die Reaktion von MAB und MeLi synthetisiert. Die darauffolgende Dehydrierung mit **Zr1** und  $\text{Li}[\text{MeNH} \cdot \text{BH}_3]$  zeigte kein verändertes Reaktionsprofil in der Gasentwicklung (Abbildung 37) und auch keine veränderte Produktverteilung (Anlage 39). Zusätzliche stöchiometrische Experimente von **Zr1** mit  $\text{Li}[\text{MeNH} \cdot \text{BH}_3]$  ergaben ein Produktgemisch, das an die Reaktion von **Zr1** mit MeLi und MAB erinnert. Des Weiteren lassen Vergiftungsexperimente mit Quecksilber einen homogen katalysierten Reaktionsablauf vermuten (Anlage 37). Zusammenfassend sind nach den bisherigen Erkenntnissen beide Reaktionswege möglich und weder der eine noch der andere auszuschließen.

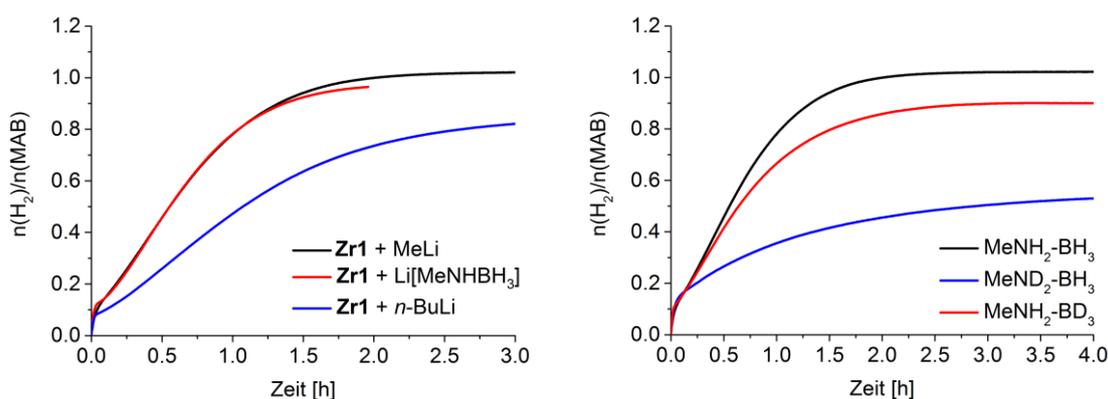


Abbildung 37. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB unter Verwendung unterschiedlicher Basen (links) und deuteriertem MAB (rechts). Reaktionsbedingungen: 1.25 mol% **Zr1** + 1.1 Äq. MeLi,  $\text{Li}[\text{MeNH} \cdot \text{BH}_3]$  oder BuLi, Toluol,  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

KIE-Experimente sollten weiter Aufschluss über den Polymerisationsmechanismus geben. Ein großer KIE-Wert von 5.2 wurde bei Verwendung von  $\text{MeND}_2 \cdot \text{BH}_3$  ermittelt und sagt die N–H-Aktivierung als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt voraus. Ein ähnlicher Wert wurde für das verwandte Titanocen-System während der Dehydrokupplung von DMAB bestimmt.<sup>[113]</sup> Das Fehlen einer Induktionsperiode zwischen den beiden Substraten  $\text{MeNH}_2 \cdot \text{BH}_3$  und  $\text{MeND}_2 \cdot \text{BH}_3$  deutet auf eine schnelle N–H-Aktivierung zur Bildung der Zr-Amidoboran-Spezies hin. Ein geringerer Effekt auf die Aktivität während der Dehydropolymerisation wurde bei dem *B*-deuteriertem  $\text{MeNH}_2 \cdot \text{BD}_3$  (KIE = 1.2) ermittelt.

Darüber hinaus wurde in einem weiteren Experiment die Dehydrokupplung mit *n*-BuLi anstelle von MeLi durchgeführt, da das Zr-*n*-Butyl-Fragment womöglich über eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung auch aktiviert werden könnte.<sup>[126, 136-137]</sup> Nach einer zunächst identischen Anfangsphase sank die Aktivität des Katalysatorsystems zum Ende der Reaktion und es wurden nur rund 0.8 Äquivalente  $\text{H}_2$  freigesetzt

(Abbildung 37, links). Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt wie üblich durch Zugabe von *n*-Hexan isoliert. Anstelle eines Pulvers, wie bei der Verwendung von MeLi, wurde mit *n*-BuLi nur ein wachsartiges Produkt erhalten, was auf eine sehr niedermolekulare oligomere Verbindung hindeutet (Anlage 39). Aufgrund der schlechteren Eigenschaften gegenüber dem Katalysatorsystem **Zr1**/MeLi während der Dehydropolymerisation von MAB wurde auf weitere Untersuchungen hierzu verzichtet.

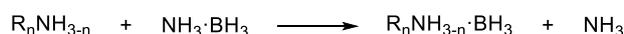
Die Einführung eines dinuklearen Komplexes **Zr1** für die Dehydropolymerisation von MAB wurde erfolgreich demonstriert, was ein seltenes Beispiel für die Bildung von PMAB mit einem Metall-Komplex der Gruppe 4 darstellt. Es wird vermutet, dass sich die höhere Aktivität und Selektivität sowohl bei der Dehydrierung als auch für die Polymerbildung auf das Zusammenspiel beider Zr-Zentren zurückführen lässt, wobei die wachsende Oligomerkette vermutlich abwechselnd von einem Metall-Zentrum zum anderen wandern könnte. Trotz dieser Erkenntnisse über die Aktivierung von **Zr1** mit MeLi und die Art des Polymerisationsschrittes bedarf die Ursache für die überlegene Leistung des dinuklearen Systems **Zr1**/MeLi gegenüber dem mononuklearen Systems **Zr4** noch weiterer Untersuchungen.

### 3.3 Synthese und Dehydrierung von *N*-funktionalisierten primären Amin-Boran-Addukten

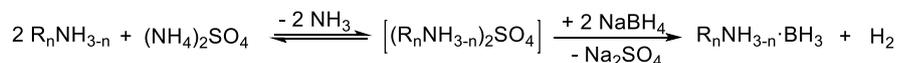
#### 3.3.1 Kenntnisstand

Unter drastischen Reaktionsbedingungen wurde 1937, ausgehend vom Diboran ( $B_2H_6$ ) und Trimethylamin ( $Me_3N$ ), erstmalig das entsprechende tertiäre *N,N,N*-Trimethylamin-Boran ( $Me_3N \cdot BH_3$ ) synthetisiert.<sup>[138]</sup> Das hochreaktive giftige Diboran ist jedoch schwer zu handhaben und wird im Labormaßstab heutzutage nicht mehr eingesetzt. Außerdem wird bei der direkten Umsetzung von Ammoniak  $NH_3$  mit Diboran das gewünschte AB nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten, weil sich stattdessen die ionische Diammoniat-Diboran-Verbindung  $[BH_2(NH_3)_2][BH_4]$  bildet.<sup>[139]</sup> Später wurde AB erstmals von Shore *et al.* durch die Metathese-Reaktion eines Ammonium-Salzes mit Lithiumborhydrid hergestellt.<sup>[140]</sup> Heutzutage erfolgt die Synthese von Amin-Boran-Addukten durch die Reaktion eines Amins mit einer labilen Lewis-Base wie Boran-Tetrahydrofuran ( $BH_3 \cdot THF$ ) oder Boran-Dimethylsulfid ( $Me_2S \cdot BH_3$ ).<sup>[141]</sup> Ramachandran *et al.* entwickelten in den letzten Jahren weitere Wege zur Synthese von *N*-funktionalisierten Amin-Boran-Addukten, welche über eine Transaminierungsreaktion mit  $AB$ <sup>[142]</sup>, eine Amin-Ammoniumsalz-Gleichgewichts-Metathese<sup>[143]</sup> oder über eine Säure-katalysierte Metathese<sup>[144]</sup> erfolgen kann. Der letzte Syntheseweg wird in feuchtem THF durchgeführt und ist äußerst tolerant und selektiv gegenüber primären, sekundären und tertiären Aminen, die eine Alkenyl-, Alkyl-, Hydroxyl-, Thiol-, Ester-, Amid-, Nitril-, Nitro- oder Silyl-Funktion beinhalten. Dehydropolymerisationsexperimente mit diesen Amin-Boran-Addukten sind bisher nicht bekannt.

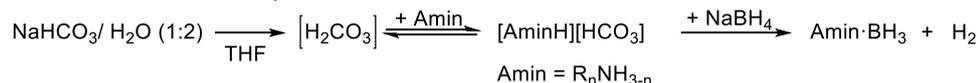
**Ramachandran 2014:** *Transaminierung mit AB*



**Ramachandran 2015:** *Amin-Ammoniumsalz-Gleichgewichts-Metathese*



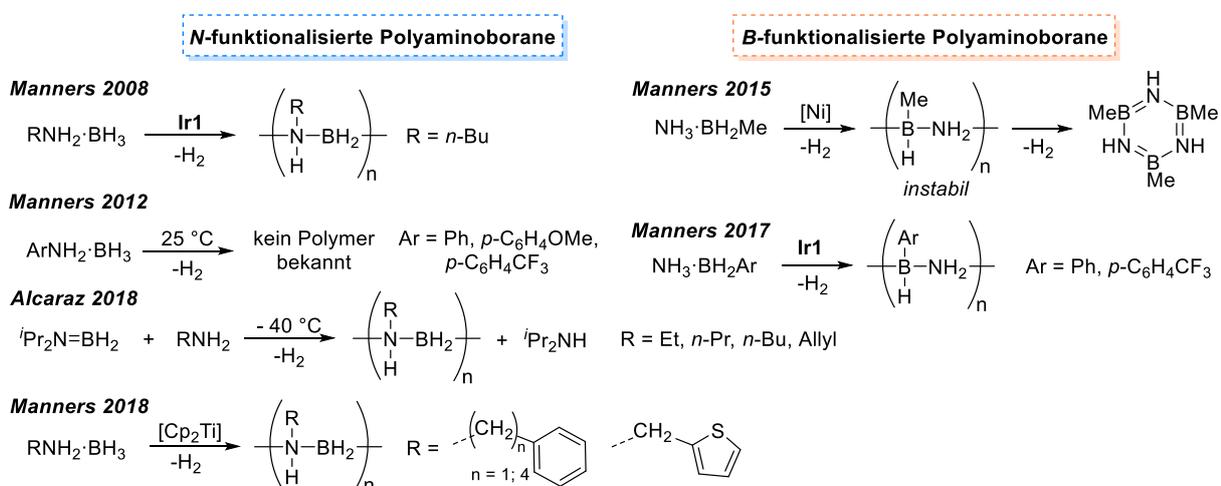
**Ramachandran 2016:** *Säure-katalysierte Metathese*



Schema 32. Entwickelte Syntheserouten von Ramachandran *et al.* zur Darstellung von *N*-funktionalisierten Amin-Boranen.

Lange Zeit blieb die Synthese und die anschließende erfolgreiche Dehydropolymerisation funktionalisierter Amin-Boran-Addukte zu den entsprechenden Homo- oder Copolymeren  $[RNH-BH_2]_n$  ( $R = H, Me$  oder  $n-Bu$ ) auf den Einsatz von *N-n*-Alkylamin-Boran-Addukten begrenzt (Schema 33, Manners 2008).<sup>[60]</sup> Eine Erhöhung der Sterik an der Amin-Funktion verhindert oftmals eine Polymerisation, sodass sekundäre Amin-Borane wie DMAB bevorzugt dimerisieren und Amin-Borane mit sterisch anspruchsvolleren Resten, wie  ${}^iPr_2NH \cdot BH_3$ , sogar nur das entsprechende stabile

Aminoboran  $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{BH}_2$  bilden.<sup>[106]</sup> Die Versuche, aryl-substituierte Amin-Borane mit Hilfe etablierter Dehydrierungskatalysatoren wie Komplex **Ir1**, heterogenen Nickel-Katalysatoren oder dem Rhodium-Dimer  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  zu dehydropolymerisieren, waren nicht erfolgreich. Erst mit dem kürzlich entwickelten System  $\text{Cp}^*_2\text{Ti}/2 n\text{-BuLi}$  gelang die erfolgreiche Synthese von *N*-funktionalisierten Polyaminoboranen mit aromatischen Substituenten ( $M_n = 96\,000$  bis  $350\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.1$  bis  $1.3$ ) (Schema 33, Manners 2018).<sup>[97]</sup> Anilin-Boran und dessen Derivat  $\text{ArNH}_2\cdot\text{BH}_3$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ ) mangelt es an Stabilität, da aufgrund der geringeren Donor-Fähigkeit des freien Elektronenpaares die B–N-Bindung geschwächt wird, sodass bisher keine polymeren Verbindungen bekannt sind.<sup>[74, 106]</sup> Außerdem beobachteten Manners *et al.*, dass die Anilin-Boran-Derivate in konzentrierten Lösungen ohne Anwesenheit eines Katalysators bereits bei Raumtemperatur spontan  $\text{H}_2$  eliminieren (Schema 33, Manners 2012). Die Einführung von Methylgruppen am Bor-Atom erhöht die Elektronendichte am Bor und schwächt demnach die B–N-Bindung, was der Grund dafür ist, dass das erhaltene *B*-methylierte Polyaminoboran  $[\text{NH}_2\text{-BHMe}]_n$  schnell unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung zum entsprechenden Borazin weiter zerfällt (Schema 33, Manners 2015).<sup>[63]</sup>



Schema 33. Überblick über die Dehydropolymerisation von primären *N*- und *B*-funktionalisierten Amin-Boran-Addukten.

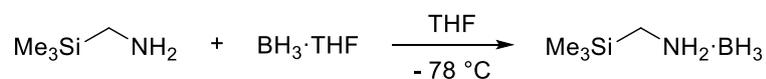
DFT-Berechnungen zu den Dissoziationsenergien der Substrate  $\text{Me}_n\text{NH}_{3-n}\cdot\text{BH}_3$  und  $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_{3-n}\text{Me}_n$  ( $n = 1\text{-}3$ ) zeigten, dass die Stabilität von Amin-Boran-Addukten durch die sukzessive Einbindung von Methylgruppen an der Amin-Funktion erhöht wird und im Gegensatz dazu die schrittweise Methylierung am Bor zu einer Abnahme derselben führt.<sup>[145]</sup> Durch die Einführung von elektronenziehenden Substituenten am Bor-Atom gelang es Manners *et al.* kürzlich die ersten *B*-substituierten Polyaminoborane ausgehend von  $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_2\text{Ar}$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ ) zu synthetisieren, welche die ersten B–N analogen Verbindungen des Polystyrols ( $M_n = 81\,000$ ,  $D = 1.3$ ) darstellen (Schema 33, Manners 2017).<sup>[73]</sup> Die elektronenziehenden Aryl-Gruppen sind in der Lage *B*-funktionalisierte Amin-Borane und dessen Polymere besser zu stabilisieren als die *B*-methylierten Vertreter.

Über einen bemerkenswerten Metall- und Lösungsmittel-freien Reaktionsweg gelang es Alcaraz *et al.* durch einen BH<sub>2</sub>-Transfer vom Diisopropylaminoboran <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N=BH<sub>2</sub> auf ein primäres Amin RNH<sub>2</sub> (R = Et, *n*-Pr, *n*-Bu, Allyl) die entsprechenden hochmolekularen Homo- oder Co-Polyaminoborane mit Molekulargewichten  $M_w$  zwischen 170 000 und 5 450 000 g mol<sup>-1</sup> mit Polydispersitäten  $\mathcal{D}$  zwischen 1.2 und 10.2 zu synthetisieren. (Schema 33, Alcaraz 2018).<sup>[146]</sup> Darüber hinaus wurden in der Vergangenheit einige zufällige Copolymere synthetisiert, um die Löslichkeit von Polyaminoboranen zu erhöhen.<sup>[57, 60, 97, 146]</sup>

In unserem Arbeitskreis wurde kürzlich untersucht, inwieweit eine Dehydrokupplung von Amin-Boranen mit Phenylsilanen eine Möglichkeit zur Synthese von „BNSi“-Copolymeren darstellt.<sup>[147]</sup> Neben der Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten<sup>[57, 60]</sup> wurde Komplex **Ir1** kurze Zeit später von Waterman *et al.* für die Dehydrokupplung von Phenylsilan<sup>[148]</sup> untersucht. Allerdings stellte sich heraus, dass die Dehydrierung von Silanen mit Komplex **Ir1** vermehrt zu Umverteilungsprodukten und nicht zu den gewünschten Oligomeren führte.<sup>[147, 149-150]</sup> Polyaminoborane mit einer silyl-funktionalisierten Peripherie werden als Vorstufe für BNSi-Keramiken diskutiert, welche interessante thermophysikalische Eigenschaften aufweisen.<sup>[151-155]</sup> In der Regel werden die „BNSi“-Polymere über Salzmetathesereaktionen dargestellt, wobei große Mengen an Nebenprodukten anfallen. Die katalytische Dehydropolymerisation von silyl-funktionalisierten Amin-Boran-Addukten könnte einen sauberen Weg zur Darstellung von „BNSi“-Polymeren eröffnen, bei dem im idealen Fall nur das gewünschte Polymer und H<sub>2</sub> entstehen. In den nachfolgenden Kapiteln wird die Synthese und Metallkomplex-katalysierte (Co)-Dehydropolymerisation von silylierten Amin-Boran-Addukten näher untersucht.

### 3.3.2 Synthese und Dehydrierung von *N*-Trimethylsilylmethylamin-Boran

Die Synthese von *N*-Trimethylsilylmethylamin-Boran (TMSMAB) erfolgte analog zur Synthese von MAB.<sup>[106]</sup> Ausgehend von kommerziell erhältlichem Trimethylsilylmethylamin wurde durch Zugabe von BH<sub>3</sub> in THF (1 M Lösung) das gewünschte Amin-Boran-Addukt synthetisiert (Schema 34).



Schema 34. Synthese von TMSMAB.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Der weiße, kristalline Rückstand wurde anschließend bei Unterdruck sublimiert um minimale Verunreinigungen des [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Anions ( $\delta^{11}\text{B} = -38.4$  ppm, q)<sup>[156]</sup> und eines unbekanntes Nebenproduktes ( $\delta^{11}\text{B} = -30$  ppm, br) zu entfernen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die charakteristischen N–H- ( $\delta^1\text{H} = 3.71$  ppm, b), B–H- ( $\delta^1\text{H} = 1.53$  ppm, q), CH<sub>2</sub>- ( $\delta^1\text{H} = 2.28$  ppm, t) und SiMe<sub>3</sub>-Resonanzen ( $\delta^1\text{H} = 0.11$  ppm, s) für das Amin-Boran-Addukt zu erkennen (Abbildung 38).

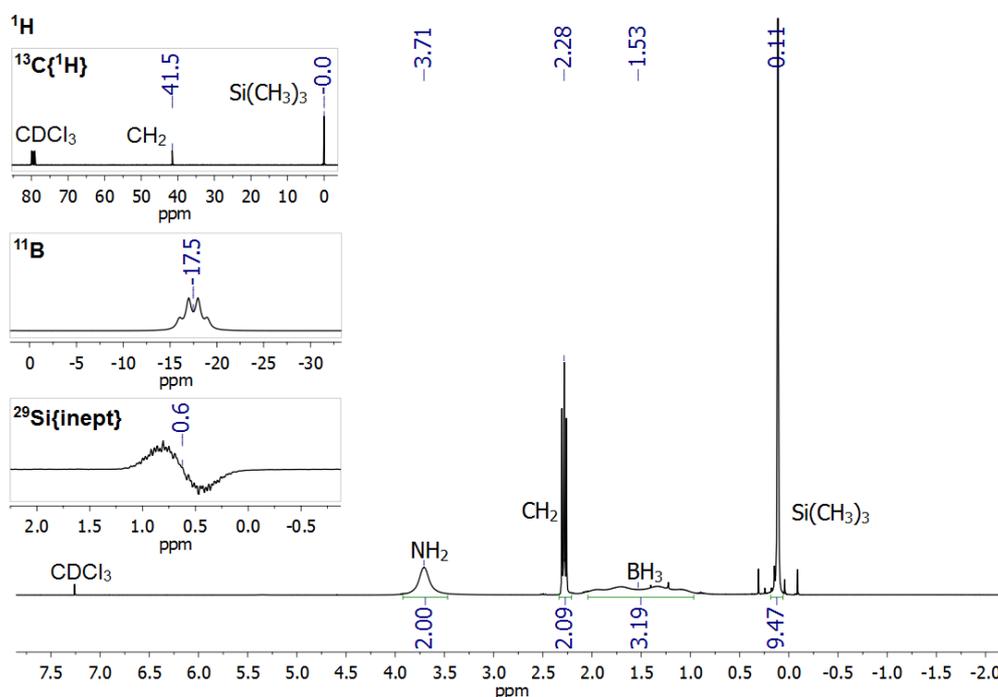


Abbildung 38. <sup>1</sup>H (300 MHz)-, <sup>11</sup>B (96 MHz)-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}(101 MHz)-, <sup>29</sup>Si{inept}-NMR Spektrum (79 MHz) von TMSMAB in CDCl<sub>3</sub>.

Ein weniger gut aufgespaltenes Quartett ist im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei  $\delta^{11}\text{B} = -17.5$  ppm zu erkennen. Im <sup>29</sup>Si{inept}-NMR-Spektrum spaltet das Signal der Silyl-Funktion in ein Multiplett bei  $\delta^{29}\text{Si} = 0.6$  ppm auf und ist im Vergleich zum Trimethylsilylmethylamin ( $\delta^{29}\text{Si} = 0.3$  ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) leicht tieffeldverschoben. Die Resonanzen der Methyl- und der Methylen-Protonen sind im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta^{13}\text{C} = 0.0$  ppm und  $\delta^{13}\text{C} = 41.5$  ppm sichtbar. Geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden durch das Herabkühlen einer gesättigten Diethylether-Lösung

auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten (Abbildung 39). Der ermittelte B–N-Abstand von  $r(\text{B1–N1}) = 1.6044(16)\text{ \AA}$  ist im Gegensatz zu einer B–N-Einfach-Bindung  $\sum r_{\text{kov}}(\text{B–N}) = 1.56\text{ \AA}^{[109]}$  leicht aufgeweitet, aber vergleichbar mit dem B–N-Abstand im MAB-Molekül  $r(\text{B–N}) = 1.5936(13)$ .<sup>[157]</sup>

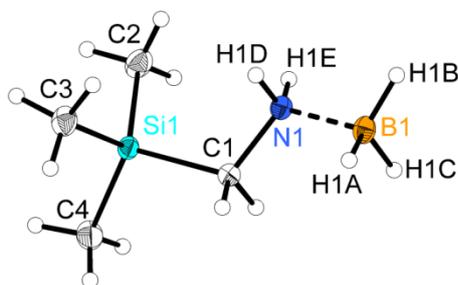


Abbildung 39. Molekülstruktur von TMSMAB. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%.

Die thermisch induzierte Dehydrierung von TMSMAB nach einem Protokoll von Vaultier *et al.*<sup>[99]</sup> bei  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  ergab im Gegensatz zu der Thermolyse von MAB nicht die reine Borazan-Verbindung, sondern ein Produktgemisch aus Borazan  $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NH–BH}_2]_3$ , Borazin  $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{N–BH}]_3$  und unreaktiertem Edukt. Durch Sublimation und Entfernen der flüchtigeren Substanzen (TMSMAB und Borazin) im Vakuum wurde das Borazan in Form seiner *cis*- und *trans*-Isomere isoliert (Anlage 1).

Nach der erfolgreichen Synthese von TMSMAB wurde dieses Substrat für die katalytische Dehydropolymerisation untersucht. Zwei in der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten etablierte Katalysatoren wie der Iridium-Pinzetten-Komplex **Ir1**<sup>[57, 60, 63, 73-74, 112]</sup> und der kommerziell erhältliche Rhodium-Komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ <sup>[60, 63, 106, 158]</sup> wurden für das neue Substrat in THF getestet. Die eingeschränkte Toleranz von Komplex **Ir1** gegenüber der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten mit sterisch anspruchsvollen Substituenten bestätigte sich bei unseren Experimenten und spiegelt sich in der geringen  $\text{H}_2$ -Ausbeute von ca. 0.2 Äquivalenten wieder (Abbildung 40).<sup>[60]</sup> Das Rhodium-Dimer ist etwas aktiver als Komplex **Ir1** und setzt rund 0.7 Äquivalente  $\text{H}_2$  nach 24 Stunden frei. Trotz der hohen Katalysatorenbeladung wurde für beide Katalysatoren nur eine geringe bzw. unvollständige Reaktion beobachtet und die Experimente wurden nach 24 Stunden abgebrochen (Abbildung 40). Umso weniger überraschend war es, dass sich nach der Reaktion in beiden Fällen noch das Edukt TMSMAB im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ( $\delta^{11}\text{B} = -17.5\text{ ppm}$ , q) nachweisen ließ (Abbildung 41). Außerdem war für beide Reaktionen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Triplett bei  $\delta^{11}\text{B} = -5\text{ ppm}$  zu erkennen, was auf die Bildung eines Oligomers oder auf die Bildung von Borazan schließen lässt. Daneben wurden eine Reihe weiterer Dehydrokupplungsprodukte aufgrund der nahezu identischen chemischen Verschiebung im Vergleich zum MAB im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zugeordnet (Abbildung 41 und Tabelle 5). Überraschenderweise ist für das Borazin ( $\delta^{11}\text{B} = 32\text{ ppm}$ ) nur ein sehr breites Singulett statt des sonst üblichen Dupletts zu erkennen.

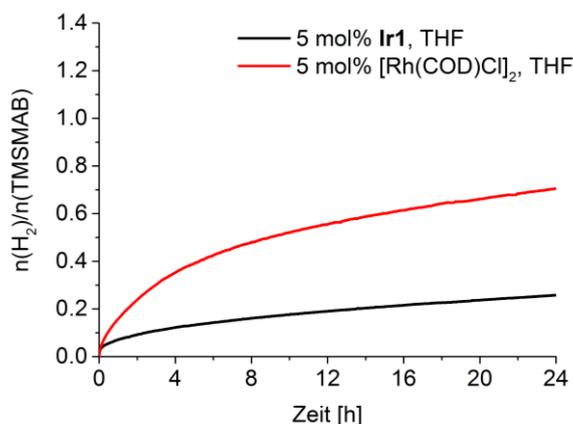


Abbildung 40. Gasentwicklungskurve während der Dehydrierung von TMSMAB mit **Ir1** und  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in THF. Reaktionsbedingungen: 5 mol% **Ir1** oder  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ,  $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

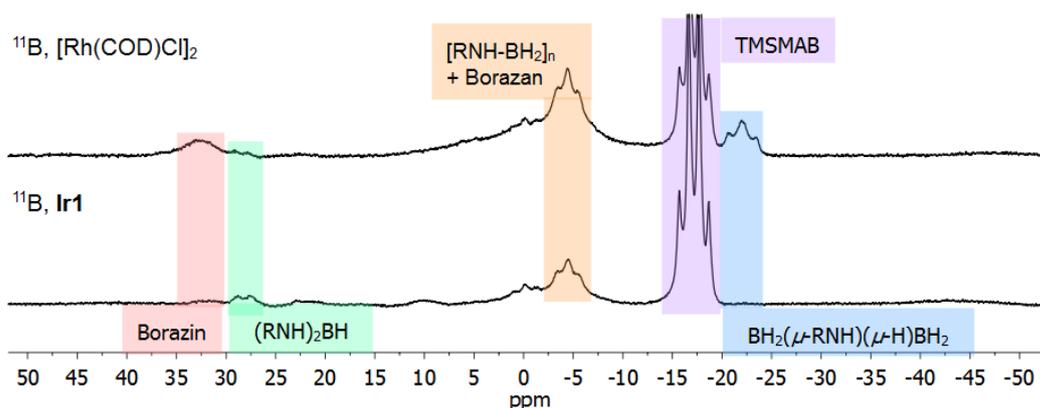


Abbildung 41. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) aus der Reaktionslösung nach der Dehydrierung von TMSMAB in THF. Reaktionsbedingungen: 5 mol% **Ir1** oder  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ,  $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$ .

Tabelle 5. Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen verschiedener Kupplungsprodukte nach der Dehydrierung von MAB und TMSMAB.

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{11}\text{B}$
	MAB, $\text{R} = \text{Me}$	TMSMAB, $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$
Aminoboran $\text{RNH}=\text{BH}_2$	+37.1 ppm ( $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ( $\text{Et}_2\text{O}$ , t, $J_{\text{BH}} = 130 \text{ Hz}$ ) <sup>[44]</sup>	+37.5 ppm (Toluol, br)
Borazin $[\text{RN}-\text{BH}]_3$	+32.3 ppm (THF, d, $J_{\text{BH}} = 135 \text{ Hz}$ ) <sup>[105]</sup>	+32 ppm (THF, br)
Diaminoboran $\text{BH}(\text{NHR})_2$	+27.7 ppm (THF, d br) <sup>[105]</sup>	+28.5 ppm (THF, d br, $J_{\text{BH}} = 107 \text{ Hz}$ )
Borazan $[\text{RNH}-\text{BH}_2]_3$	-5.4 ppm, zwei Isomere (Aceton- $d_6$ , t, $J_{\text{BH}} = 107 \text{ Hz}$ ) <sup>[120]</sup>	-4.5 ppm (THF, t br, $J_{\text{BH}} = 106 \text{ Hz}$ )
Amin-Boran $\text{RNH}\cdot\text{BH}_3$	-18.8 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , q, $J_{\text{BH}} = 94 \text{ Hz}$ ) <sup>[106]</sup>	-17.5 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , q, $J_{\text{BH}} = 95 \text{ Hz}$ )
Aminodiboran $(\text{BH}_2)_2(\mu\text{-RNH})(\mu\text{-H})$	-22.7 ppm ( $\text{Et}_2\text{O}$ , td, $J_{\text{BH}} = 130 \text{ Hz}$ , $J_{\text{BH}} = 30 \text{ Hz}$ ) <sup>[159]</sup>	-22 ppm (THF, t br, $J_{\text{BH}} = 135 \text{ Hz}$ )

Die nachfolgenden Dehydrierungsexperimente wurden aufgrund der sehr guten Erfahrung in der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe1** durchgeführt. Die Dehydrierung in THF

( $\text{TOF}_{50\%} = 0.2 \text{ h}^{-1}$ ) resultiert wieder in einer außerordentlichen langsamen Reaktion, welche nach ca. zwei Wochen abgebrochen wurde (Abbildung 42, links). Dagegen hat ein Wechsel des Lösungsmittel zu Toluol ( $\text{TOF}_{50\%} = 52 \text{ h}^{-1}$ ) eine enorme Auswirkung auf die katalytische Aktivität, sodass bereits nach 90 Minuten rund ein Äquivalent  $\text{H}_2$  freigesetzt wurde (Abbildung 42, rechts). Besonders erwähnenswert ist, dass bei der Reaktion in Toluol die Reaktionslösung mit fortschreitendem Umsatz gelartig wurde, was bei der Reaktion in THF sowie beim Einsatz von **Ir1** und  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in THF nicht beobachtet wurde.

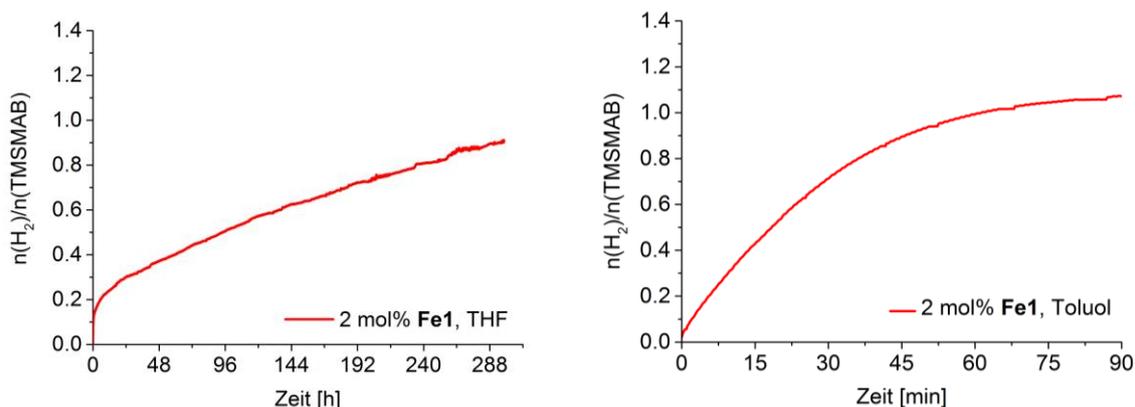


Abbildung 42. Gasentwicklungskurven während der Dehydrierung von TMSMAB mit **Fe1** in THF (links) und Toluol (rechts). Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe1**,  $c_{\text{TMSMAB}} = 0.21 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Analyse der Reaktionslösungen lieferte für die Dehydrierung in Toluol im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine für Polymer typische sehr starke verbreiterte Resonanz um  $\delta^{11}\text{B} = -2 \text{ ppm}$  (Abbildung 43). In THF deutete sich diese breite Resonanz nur an. Außerdem sind zwei weitere Signale bei  $\delta^{11}\text{B} = -17 \text{ ppm}$  und  $\delta^{11}\text{B} = +29 \text{ ppm}$  für die terminale  $\text{BH}_3$ -Einheit oder unreaktiertes TMSMAB sowie für das Diaminoboran  $\text{BH}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NH})_2$  sichtbar. Der gelartige Rückstand wurde durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt, isoliert und im Vakuum getrocknet. Die Versuche, das blass gelbe Pulver wieder in polaren Lösungsmitteln wie THF oder  $\text{CHCl}_3$  zu lösen, waren nicht erfolgreich und eine weitere Charakterisierung des Rückstandes mittels NMR-Spektroskopie war zunächst nicht möglich.

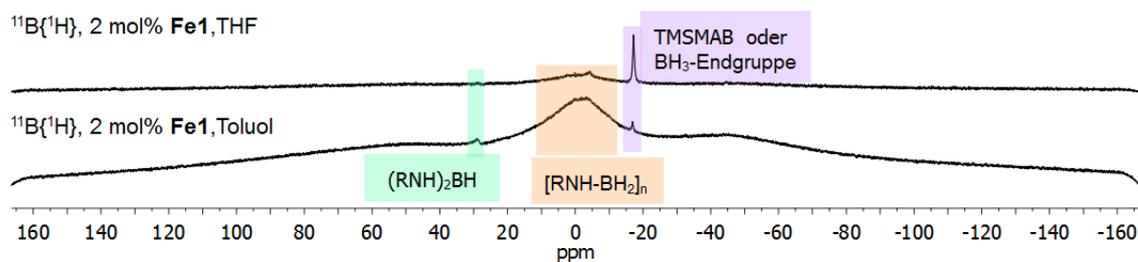
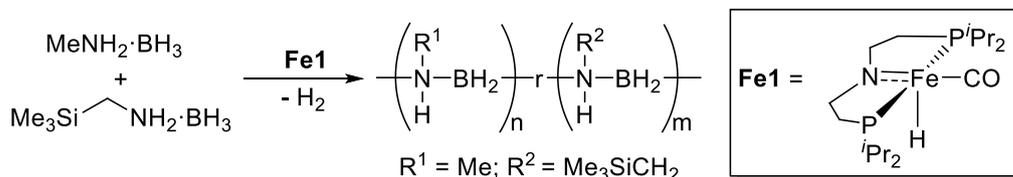


Abbildung 43. *In situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, THF- $d_8$  oder Toluol- $d_8$ ) nach der Dehydropolymerisation von TMSMAB mit **Fe1**.  $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$ . Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe1**,  $c_{\text{TMSMAB}} = 0.21 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Um dennoch ein lösliches Polyaminoboran ausgehend vom TMSMAB zu synthetisieren, wurde der Ansatz einer Co-Dehydropolymerisation mit MAB gewählt, unter Verwendung von **Fe1** in Toluol bei

Raumtemperatur, da beide Substrate ähnlich schnell von **Fe1** dehydriert werden (Schema 35). Dass die Co-Dehydropolymerisation von zwei verwandten Amin-Boran-Addukten prinzipiell möglich ist, wurde in einigen Arbeiten zuvor gezeigt.<sup>[57, 60, 97, 146]</sup> In Abbildung 44 (linkes Diagramm) ist das Reaktionsprofil während der Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB bei einem Verhältnis von 1:1 für die Reaktion in THF und Toluol gezeigt. Bei der Reaktion in Toluol lief die Dehydrierung vollständig ab und es wurde 1.05 Äquivalent H<sub>2</sub> freigesetzt. Im Gegensatz dazu stoppte die Reaktion in THF scheinbar nach einer Gasentwicklung von 0.5 Äquivalenten und ließ vermuten, dass die Dehydrierung von MAB in THF gegenüber der von TMSMAB stark bevorzugt war.



Schema 35. Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB mit Komplex **Fe1**.

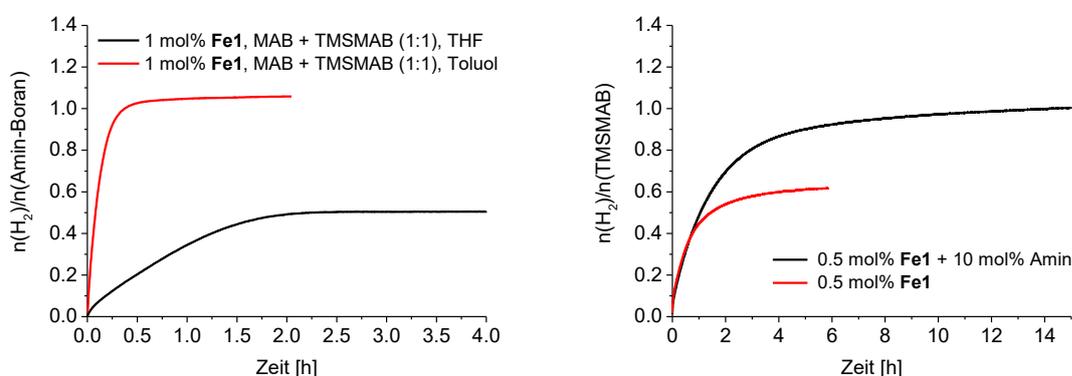


Abbildung 44. Gasentwicklungskurven während der Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB (links) und Dehydropolymerisation von TMSMAB mit Komplex **Fe1** (rechts). Reaktionsbedingungen: **Fe1**,  $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Analyse der Reaktionslösung nach Beendigung der Reaktion in Toluol zeigte im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wieder ein sehr breites Signal ohne jegliche Kopplung um  $\delta^{11}\text{B} = -5 \text{ ppm}$  für das Copolymer (Abbildung 45, oben). Außerdem ließen sich zwei Nebenprodukte, das Borazin und das Diaminoboran, bei  $\delta^{11}\text{B} = +33 \text{ ppm}$  bzw.  $\delta^{11}\text{B} = +29 \text{ ppm}$  identifizieren. Eine breite Schulter um  $\delta^{11}\text{B} = -18 \text{ ppm}$  deutete entweder auf restliches Amin-Boran-Addukt oder auf  $\text{BH}_3$ -Endgruppen des Polymers hin. Obwohl bei der Reaktion in THF nur ca. 0.5 Äquivalente H<sub>2</sub> freigesetzt wurden und die Dehydropolymerisation von ausschließlich MAB zu erwarten wäre, ließ sich im  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum für das Copolymer überraschenderweise ein geringer Anteil TMSMAB (Verhältnis 1:5) nachweisen (Anlage 40 und Anlage 41).

Anders als beim PMAB gestaltete sich die Isolation des Copolymers unerwartet schwierig. Bei der Zugabe von *n*-Hexan zur Reaktionslösung bei Raumtemperatur wurde kein ausfallender Niederschlag beobachtet. Beim Herabkühlen der selbigen Lösung auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde diese nur geringfügig trübe.

Eine Filtration war dennoch nicht möglich. Bei der Filtration über eine kleine Aluminiumoxid-Schicht mit Toluol oder Hexan sank die Ausbeute drastisch auf weniger als 5-10%. Nach langwierigem Optimieren stellte sich als geeignetste Methode die Aufarbeitung mit Acetonitril heraus. Eine Fällung aus der Reaktionslösung mit Acetonitril war jedoch nicht möglich. Zunächst wurde das Lösungsmittel im Vakuum stark eingengt und der Rückstand anschließend mit Acetonitril gewaschen. Dabei fielen weiße Plättchen aus, welche isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Die Ausbeute konnte so auf bis zu 40% gesteigert werden. Nach der Co-Dehydropolymerisation von TMSMAB und MAB im Verhältnis von 3:1 konnte durch Auswaschen des Rückstandes mit Acetonitril die Ausbeute auf bis zu 60% gesteigert werden.

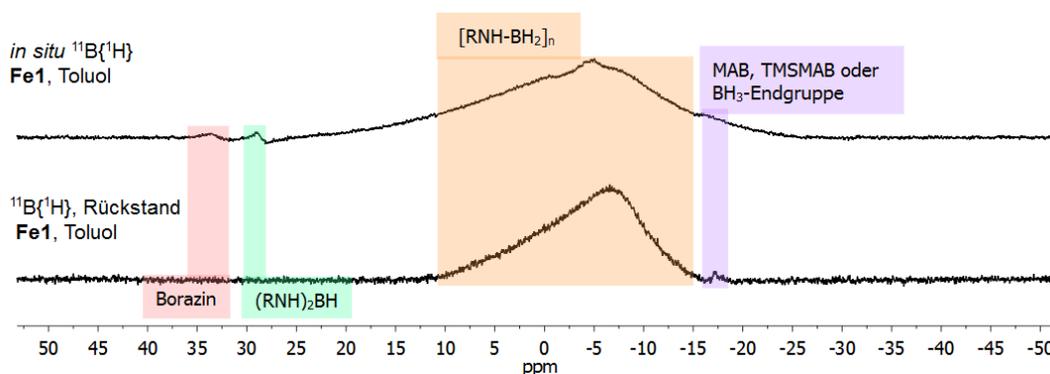


Abbildung 45  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) entnommen nach Beendigung der Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB (1:1). Reaktionsbedingungen: 2 mol% Fe1, Toluol  $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Die isolierten weißen Plättchen des Copolymers wurden anschließend NMR-spektroskopisch analysiert. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist die charakteristische sehr breite Resonanz bei  $\delta^{11}\text{B} = -5 \text{ ppm}$  für das Polyaminoboran erkennbar, mit einem kleinen Rest an unreaktiertem Amin-Boran oder terminalen  $\text{BH}_3$ -Funktionen um  $\delta^{11}\text{B} = -18 \text{ ppm}$  (Abbildung 45, unten). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 46) sind die chemischen Verschiebungen der Protonen und Hydride beider monomeren Bausteine zu erkennen und variieren nur unwesentlich von denen der jeweiligen Homopolymere (Abbildung 4 und Abbildung 48). Die Integrale lassen ein zu gleichen Teilen aufgebautes Copolymer (1:1) mit einer zufälligen linearen Struktur vermuten. Hinweise auf Verzweigungen oder Quervernetzungen sind durch das Fehlen von Signalen zwischen  $-5 \text{ ppm} < \delta^{11}\text{B} < +5 \text{ ppm}$  oder durch Überlagerung des breiten Polymersignals im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nicht zu erkennen.<sup>[79, 93, 98]</sup>

Für das isolierte und wieder lösliche Copolymer aus der Reaktion in Toluol wurde mittels GPC und LS-Detektor die absolute Molmasse auf  $M_n = 11\,400 \text{ g mol}^{-1}$  ( $M_w = 14\,600 \text{ g mol}^{-1}$ ) mit einer sehr engen Molmassenverteilung von  $D = 1.26$  bestimmt. Bei der Verwendung von Polystyrol als Kalibrierstandard ergeben sich Molmassen mit deutlich höheren Werten  $M_n = 64.400 \text{ g mol}^{-1}$  ( $M_w = 107\,700 \text{ g mol}^{-1}$ ) mit einer Polydispersität  $D = 1.6$ .

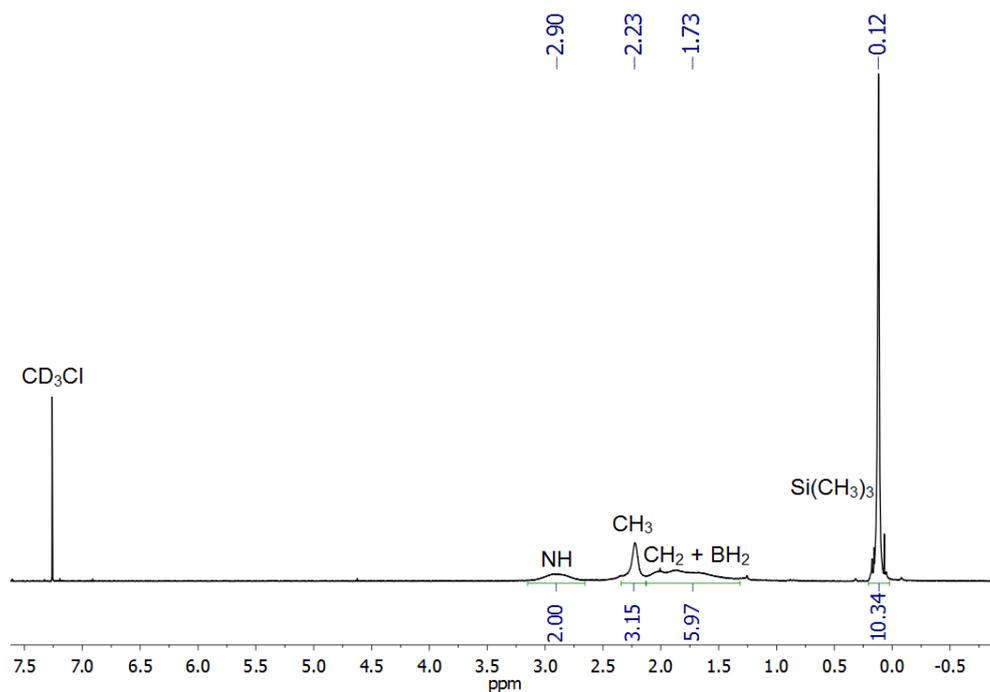


Abbildung 46.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten Rückstandes nach der Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB (1:1) in Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**, Toluol,  $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die aus dem Kapitel 3.1.3 gewonnenen Erkenntnisse über die Polymerisationskinetik bei der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe1** sollten uns die Lösung für die Darstellung eines besser löslichen *N*-Trimethylsilylmethyl-Polyaminoborans (Poly-TMSMAB) liefern. Demnach führte eine Verringerung der Katalysatorbeladung von Komplex **Fe1** während der Dehydropolymerisation zu kürzeren Polymeren. Der erste Versuch der Homo-Dehydropolymerisation von TMSMAB wurde bei 2 mol% durchgeführt und es wurde ein schwerlöslicher Rückstand isoliert. Bei einer Katalysatorkonzentration von nur 0.5 mol% **Fe1** sollte nun ein Polymer mit einer deutlich geringeren Molmasse erhalten werden und im Idealfall besser löslich in organischen Lösungsmitteln sein. Zunächst wurde bei der Reaktion von TMSMAB mit 0.5 mol% **Fe1** in Toluol keine vollständige Reaktion beobachtet und es wurden lediglich 0.6 Äquivalente  $\text{H}_2$  freigesetzt (Abbildung 44, rechts). Dies ist auf eine vermehrte Desaktivierung von Komplex **Fe1** mit freiem  $\text{BH}_3$  zu Komplex **Fe2** zurückzuführen. Das freie  $\text{BH}_3$  stammt vermutlich aus der Disproportionierung zweier Aminoboran-Einheiten zum Diaminoboran und  $\text{BH}_3$ .<sup>[56]</sup> So konnten Schneider *et al.* bei der Dehydrierung von AB in THF zeigen, dass durch Zugabe eine Lewis-Base ( $\text{Me}_2\text{EtN}$ ) das freie  $\text{BH}_3$  abgefangen werden kann. Dieser Ansatz wurde auch für das hier untersuchte System übernommen. Bei der Reaktion mit einem Überschuss an Dimethylethylamin ( $\text{Me}_2\text{EtN}$ ) wurde nach 10 Stunden 0.98 Äquivalente  $\text{H}_2$  freigesetzt (Abbildung 44, rechts).

Zunächst sind in Abbildung 47 die *in situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren aus der Reaktionslösung nach Beendigung der Reaktion dargestellt. In dem zu erwartenden Bereich um  $\delta^{11}\text{B} = -4 \text{ ppm}$  für das Polymer oder Borazan sind zwei überlagerte Triplets angedeutet. Darüber hinaus ist bei  $\delta^{11}\text{B} = -18 \text{ ppm}$  eine sehr breite und unaufgelöste Resonanz möglicher terminaler  $\text{BH}_3$ -Gruppen des

Polymers oder vom restlichem TMSMAB zu erkennen, welche zuvor bei hoher Katalysatorbeladung nicht so stark ausgeprägt waren. Außerdem sind weitere Nebenprodukte wie das Diaminoboran ( $\delta^{11}\text{B} = +28$  ppm), Aminodiboran ( $\delta^{11}\text{B} = -22$  ppm) und das entsprechende Borazin ( $\delta^{11}\text{B} = +33$  ppm) entstanden. Im Gegensatz zum Substrat MAB, scheint die sterisch anspruchsvolle TMS-Gruppe das entstehende Aminoboran zu stabilisieren und im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta^{11}\text{B} = +37$  ppm für das freie Aminoboran zu erkennen. Die NMR-spektroskopische Detektion von freiem Aminoboran ist bei der Dehydrierung von primären Amin-Boran-Addukten äußerst selten und bisher nur bei tiefen Temperaturen gelungen.<sup>[44]</sup>

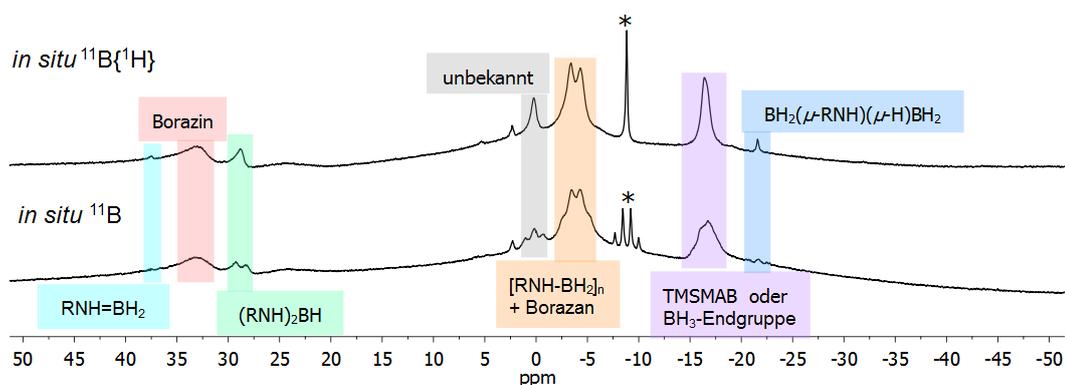


Abbildung 47. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, Toluol- $d_8$ , 256 Scans) aus der Reaktionslösung entnommen nach Beendigung der Reaktion. R =  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ ; \* =  $\text{Me}_2\text{EtN}\cdot\text{BH}_3$ .<sup>[56]</sup> Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% Fe1 + 10 mol%  $\text{Me}_2\text{EtN}$ , Toluol,  $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33$  M,  $T = 25$  °C.

Subjektiv betrachtet war der Rückstand in der Reaktionslösung weniger gelartig als in dem Experiment mit einer hohen Katalysatorkonzentration zuvor. Das Produkt wurde mit *n*-Hexan in moderaten Ausbeuten von ca. 40% isoliert und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene blass gelbe Pulver war etwas besser in Lösungsmitteln wie THF oder  $\text{CHCl}_3$  löslich und daher für die Analyse mittels NMR-Spektroskopie geeignet. Die Auswertung des  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ergab ein sehr breites Signal um  $\delta^{11}\text{B} = -5$  ppm, ohne eine weitere Resonanz bei  $\delta^{11}\text{B} = -18$  ppm für terminale  $\text{BH}_3$ -Funktionalitäten (Abbildung 48). Die breiten Signale und passenden Integrale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stützten die erfolgreiche Synthese eines Polyaminoborans aus TMSMAB (Abbildung 48). Die Signale der Amin- und der Methylen-Protonen sind im Vergleich zum TMSMAB hochfeldverschoben. Aus dem  $^{29}\text{Si}\{\text{inept}\}$ -NMR wurde ein verbreitetes Signal um  $\delta^{29}\text{Si} = +1.0$  ppm ersichtlich (Anlage 43). Die GPC-Analyse mit einem LS-Detektor ergab eine absolute Molmasse von  $M_n = 61\,200$  g mol $^{-1}$  ( $M_w = 98\,500$  g mol $^{-1}$ ) mit einer engen Molmassenverteilung von  $D = 1.6$ .

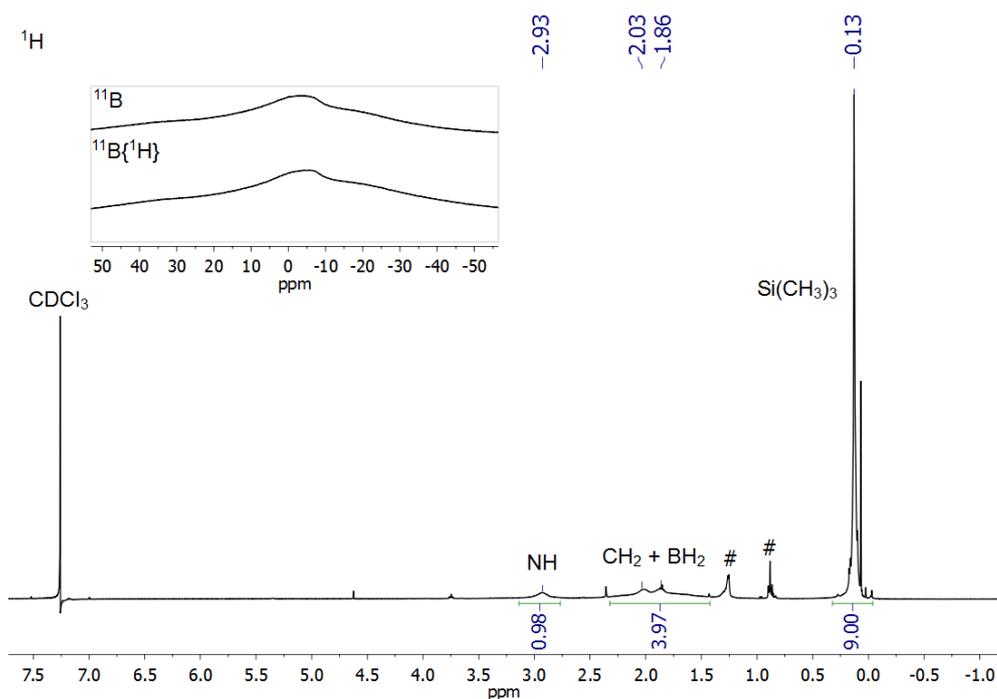
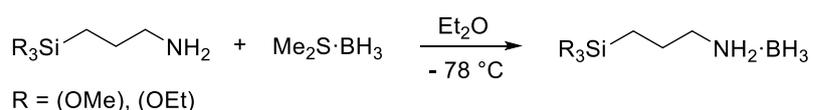


Abbildung 48.  $^1\text{H}$  (300 MHz),  $^{11}\text{B}$  (96 MHz)-,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (96 MHz)-NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) des isolierten Poly-TMSMAB. # = Hexan. Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% **Fe1** + 10 mol%  $\text{Me}_2\text{EtN}$ , Toluol,  $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

TMSMAB wurde erstmalig synthetisiert und vollständig charakterisiert. Thermolyse des TMSMAB liefert die entsprechende Borazan- und Borazin-Verbindung. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Dehydrierung von TMSMAB mit Komplex **Ir1**,  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und **Fe1** in THF waren sehr gering. Ein Wechsel des Lösungsmittels zum Toluol brachte einen enormen Vorteil. Außerdem führte eine hohe Katalysatorbeladung von **Fe1** zu einem schwer löslichen Polymer. Durch eine Verringerung der Katalysatorkonzentration wurde ein besser lösliches Poly-TMSMAB isoliert, welches NMR-spektroskopisch und durch GPC analysiert wurde. In Analogie zum MAB wurden im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die wichtigsten Dehydrokupplungsprodukte bei der Dehydrierung von TMSMAB nachgewiesen. Abschließend gelang es ein lösliches Copolymer bestehend aus MAB und TMSMAB herzustellen.

### 3.3.3 Synthese und Dehydrierung von Alkoxysilylpropylamin-Boran

Die effizienteste Synthese der alkoxylierten Amin-Boran-Addukte gelang ausgehend vom entsprechenden Amin unter Verwendung von Dimethylsulfid-Boran<sup>[99]</sup> ( $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ ) und Ether als Lösungsmittel, da bei der Reaktion in THF mit  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum Nebenprodukte beobachtet wurden, welche schlecht abzutrennen waren. Das Triethoxysilylpropylamin-Boran-Addukt (TEOSPAB) wurde zuvor von Ramachandran *et al.* über eine andere Syntheseroute hergestellt.<sup>[144]</sup> Dagegen wurde das Methoxysilylpropylamin-Boran-Addukt (TMOSPAB) im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal synthetisiert. Die beiden Substrate wurden als farblose Flüssigkeiten isoliert. Der Vorteil dieser Syntheseroute ist, dass anschließend keine Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie nötig ist.<sup>[144]</sup>



Schema 36. Synthese von Alkoxysilyl-funktionalisierten Amin-Boran-Addukten.

Die Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden für beide Substrate zweifelsfrei zugeordnet (Abbildung 49 und Abbildung 50) und für das TEOSPAB wurden die Werte mit Literaturdaten verglichen.<sup>[144]</sup> In den protonengekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren fehlen für das Amin-Boran-Addukt die sonst so gut aufgelöste B-H-Kopplung der  $\text{BH}_3$ -Funktion, sodass dieses nur als breites Singulett dargestellt ist. Für das TMOSPAB ist im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta^{29}\text{Si} = -42.8$  ppm und für das TEOSPAB eine leicht hochfeldverschobene Resonanz bei  $\delta^{29}\text{Si} = -46.5$  ppm zu erkennen (Anlage 44 und Anlage 45).

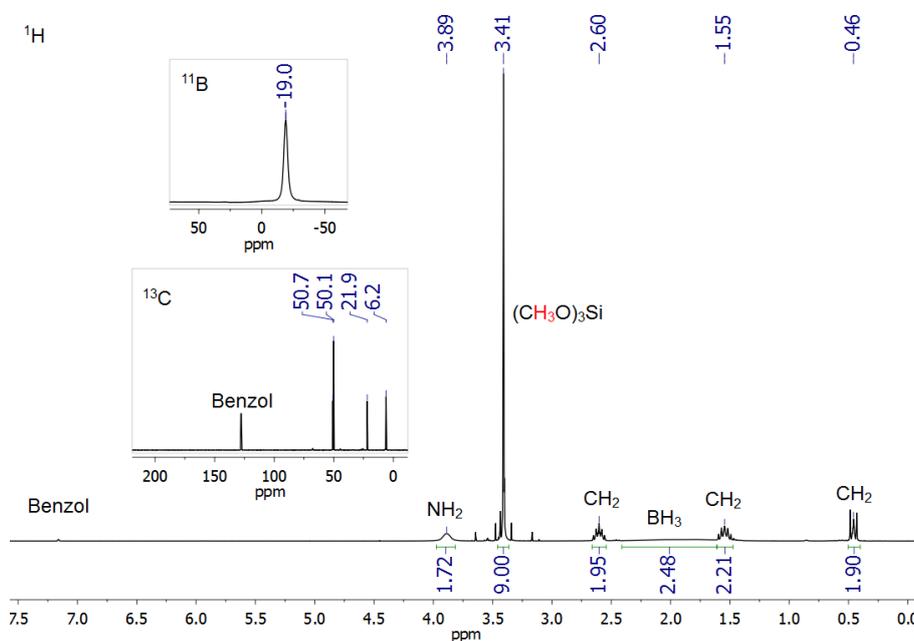


Abbildung 49.  $^1\text{H}$  (300 MHz)-,  $^{11}\text{B}$  (96 MHz)-,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TMOSPAB.

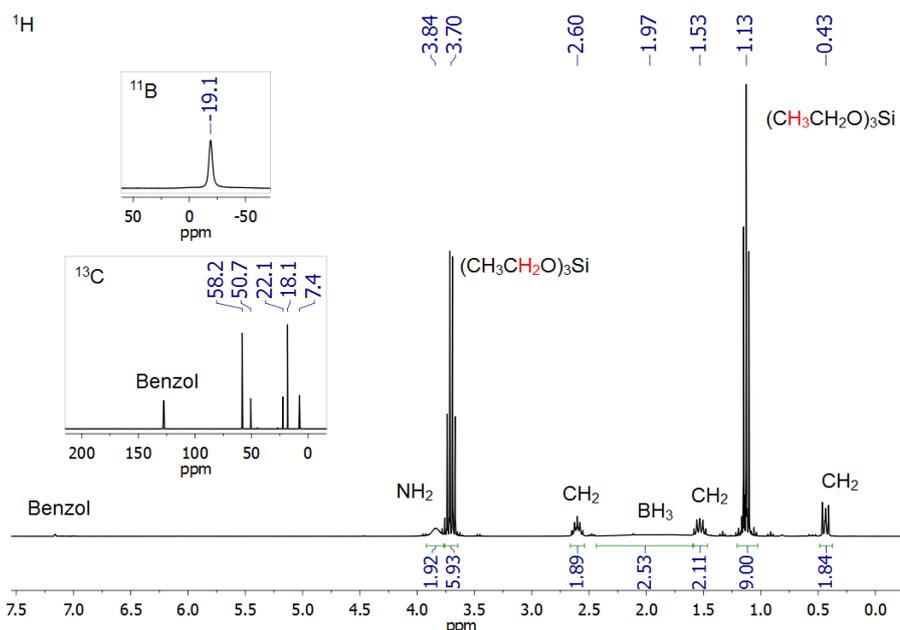


Abbildung 50.  $^1\text{H}$  (300 MHz)-,  $^{11}\text{B}$  (96 MHz)-,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TEOSPAB.

Da Komplex **Fe1** in Toluol bisher die beste Aktivität für die Dehydropolymerisation von funktionalisierten Amin-Boran-Addukten zeigte, wurde der Versuch einer Homodehydropolymerisation von TEOSPAB in Toluol mit Komplex **Fe1** unternommen. Das Reaktionsprofil ist in Abbildung 51 dargestellt und nach 18 Stunden wurden rund 1.5 Äquivalente  $\text{H}_2$  freigesetzt. Offensichtlich schließt sich ein zweiter, langsamerer Dehydrierungsschritt direkt nach der Freisetzung von einem Äquivalent  $\text{H}_2$  an.

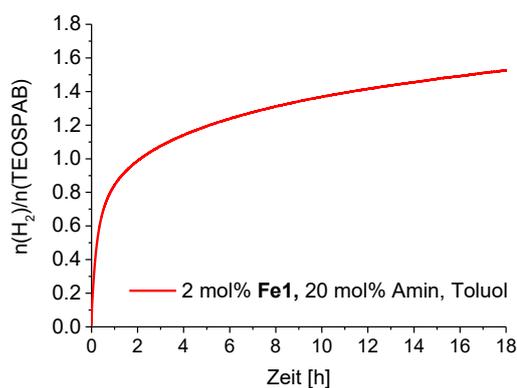


Abbildung 51. Gasentwicklungskurve während der Dehydropolymerisation von TEOSPAB mit **Fe1**. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe1**, 20 mol%  $\text{NMe}_2\text{Et}$ ,  $c_{\text{TEOSPAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dies ließ sich auch nach der Analyse der Reaktionslösung mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie bestätigen (Abbildung 52). Verbleibendes Edukt ( $\delta^{11}\text{B} = -19 \text{ ppm}$ ) wurde nicht mehr nachgewiesen. Dagegen ist ein breites Signal bei  $\delta^{11}\text{B} = -10 \text{ ppm}$  zu erkennen, welches vermutlich der  $[\text{RNH-BH}_2]_x$ -Spezies zuzuordnen ist. Weitere Signale um  $\delta^{11}\text{B} = +29 \text{ ppm}$  und  $\delta^{11}\text{B} = +25 \text{ ppm}$  sind wahrscheinlich dem entsprechenden Borazin  $[\text{RN-BH}]_3$  und der Diaminoboran-Spezies zugehörig. Der ölige Rückstand

wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum analysiert und es war keine Veränderung in der Produktverteilung festzustellen (Anlage 46). Im Unterschied zu der Dehydropolymerisation von MAB ließen sich die Nebenprodukte Borazin und Diaminoboran im Vakuum entfernen. Die Isolierung des Produktes gestaltete sich als schwierig, da alle zuvor getesteten Methoden nicht den gewünschten Erfolg brachten. Auf eine weitere Charakterisierung des Produktgemisches wurde daher verzichtet.

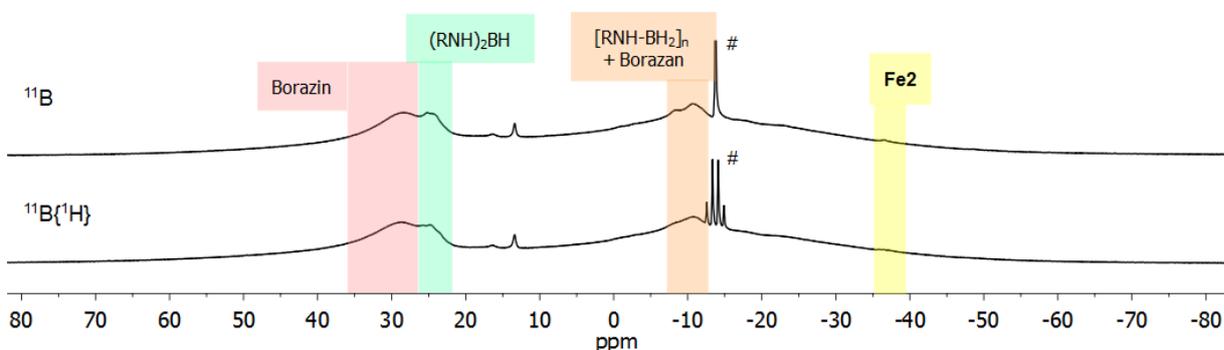
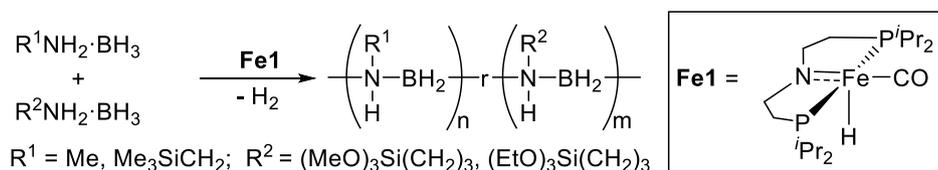


Abbildung 52. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, Toluol- $d_8$ ) nach der Dehydropolymerisation von TEOSPAB mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe1**, 20 mol%  $\text{NMe}_2\text{Et}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{TEOSPAB}} = 0.33\text{ M}$ . # =  $\text{Me}_2\text{EtN}\cdot\text{BH}_3$ .

Daraufhin wurde wieder der Ansatz einer Co-Dehydropolymerisation verfolgt und es wurden TMOSPAB und TEOSPAB mit MAB sowie TMSMAB mit Komplex **Fe1** in Toluol umgesetzt. (Schema 37).



Schema 37. Co-Dehydropolymerisation von verschiedenen Amin-Boran-Addukten mit **Fe1**.

Bei der Reaktion äquimolarer Mengen von MAB mit TMOSPAB bzw. TOESPAB (1:1) in Toluol wurden jeweils 0.98 Äquivalente  $\text{H}_2$  freigesetzt (Abbildung 53). Durch Hinzugabe von *n*-Hexan in der Kälte bei  $-78^\circ\text{C}$  fiel ein flockiger Niederschlag aus, jedoch konnte der Katalysator nicht abgetrennt werden und der isolierte Rückstand verflüssigte sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur erneut. Ähnliches wurde auch bei Aufarbeitung nach der Reaktion von TMSMAB und TEOSPAB (1:1) beobachtet, wo nur 0.79 Äquivalente  $\text{H}_2$  eliminiert wurden. Um die Aufarbeitung zu erleichtern und einen festen Rückstand zu erhalten, wurde daher der Anteil von TEOSPAB reduziert und die Co-Dehydropolymerisation im Verhältnis von 3:1 wiederholt. Nach 90 Minuten wurden bei der Co-Dehydropolymerisation von MAB/TEOSPAB (3:1) 1.10 Äquivalente  $\text{H}_2$  eliminiert. Erneut stoppte die Reaktion bei der Umsetzung von TMSMAB und TEOSPAB im Verhältnis von 3:1 scheinbar nach 0.79 Äquivalenten  $\text{H}_2$  (Abbildung 53). Im Anschluss wurde ein Teil aus beiden Reaktionslösungen entnommen und jeweils NMR-spektroskopisch analysiert (Abbildung 54).

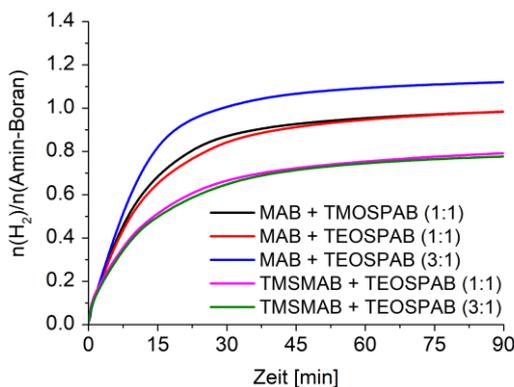


Abbildung 53. Gasentwicklungskurven während der Co-Dehydropolymerisation von TMOSPAB bzw. TEOSPAB mit MAB oder TMSMAB in Toluol mit **Fe1**. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

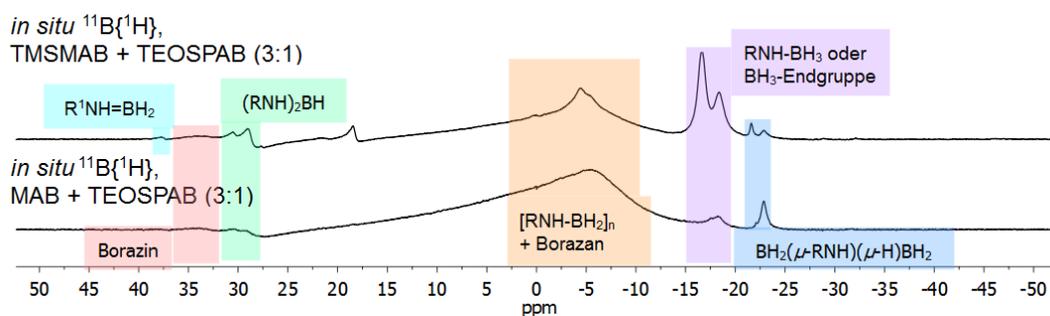


Abbildung 54. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz, Toluol- $d_8$ , 1024 Scans) nach der Co-Dehydropolymerisation von TEOSPAB + TMSMAB (1:3) (oben) und TEOSPAB + MAB (1:3) (unten) mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $c = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $R = (\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$  oder  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

In Übereinstimmung mit der unvollständigen Reaktion ( $< 1$  Äq.  $\text{H}_2$ ) aus der Co-Dehydropolymerisation mit TMSMAB/TEOSPAB (3:1) sind im  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Edukte bei  $\delta^{11}\text{B} = -18 \text{ ppm}$  deutlich sichtbar (Abbildung 54). Darüber hinaus konnte auch hier wieder das freie Aminoboran  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{N}=\text{BH}_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = +37 \text{ ppm}$ ) nachgewiesen werden. Für die Co-Dehydropolymerisation mit MAB/TEOSPAB (3:1) ist ein kleineres Signal bei  $\delta^{11}\text{B} = -18 \text{ ppm}$  zu erkennen, welches der terminalen  $\text{BH}_3$ -Gruppe des Polymers oder den Edukten zugeordnet werden kann. Zusätzlich lassen sich in beiden Reaktionen das Aminodiboran ( $\delta^{11}\text{B} = -22 \text{ ppm}$ ), Diaminoboran (bei  $\delta^{11}\text{B} = +30 \text{ ppm}$ ) und eine Borazin-Spezies mit sehr stark verbreiteter Resonanz um  $\delta^{11}\text{B} = +33 \text{ ppm}$  identifizieren. Das charakteristische sehr breite Signal um  $\delta^{11}\text{B} = -5 \text{ ppm}$  ist dem Copolymer zugehörig.

Das entsprechende Copolymer aus der Reaktion mit MAB/TEOSPAB (3:1) wurde mit *n*-Hexan, das andere Copolymer bestehend aus TMSMAB/TEOSPAB (3:1) mit Acetonitril isoliert und beide pulvrigen Rückstände wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Die erfolgreiche Co-Dehydropolymerisation wird durch die Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren belegt, in denen die charakteristischen breiten Resonanzen für das jeweilige Homopolymer des PMAB und Poly-TMSMAB zu erkennen sind (Abbildung 55 und Abbildung 56). Dahingegen sind die Resonanzen der

Ethoxy-Protonen ( $\text{CH}_3$ :  $\delta^1\text{H} = 1.22$  ppm;  $\text{CH}_2$ :  $\delta^1\text{H} = 3.82$  ppm) im Vergleich zu den Edukten leicht ins tiefe Feld verschoben und eine geringe Kopplung ist noch sichtbar. Der polymere Charakter des Produktes wird durch das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterstützt, da um  $\delta^{11}\text{B} = -7$  ppm bzw.  $-9$  ppm sehr breite Signale sichtbar sind und kein restliches Amin-Boran bei um  $\delta^{11}\text{B} = -18$  ppm zu erkennen ist (Abbildung 57).

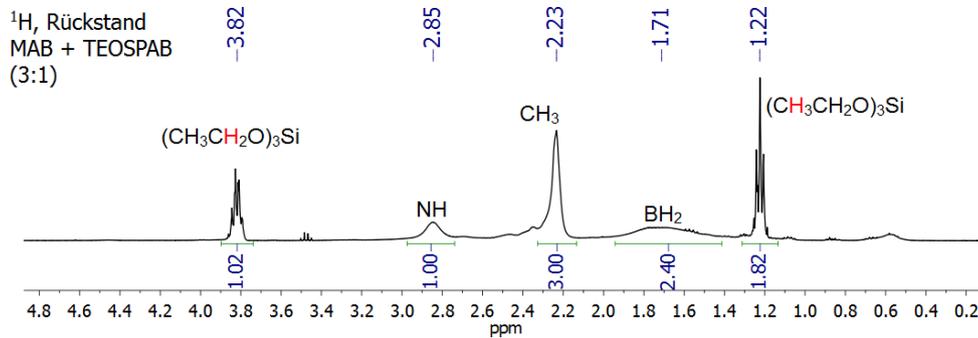


Abbildung 55.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom isolierten Rückstand nach der Co-Dehydrogenative Polymerisation von MAB + TEOSPAB (3:1) mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33$  M,  $T = 25$  °C.

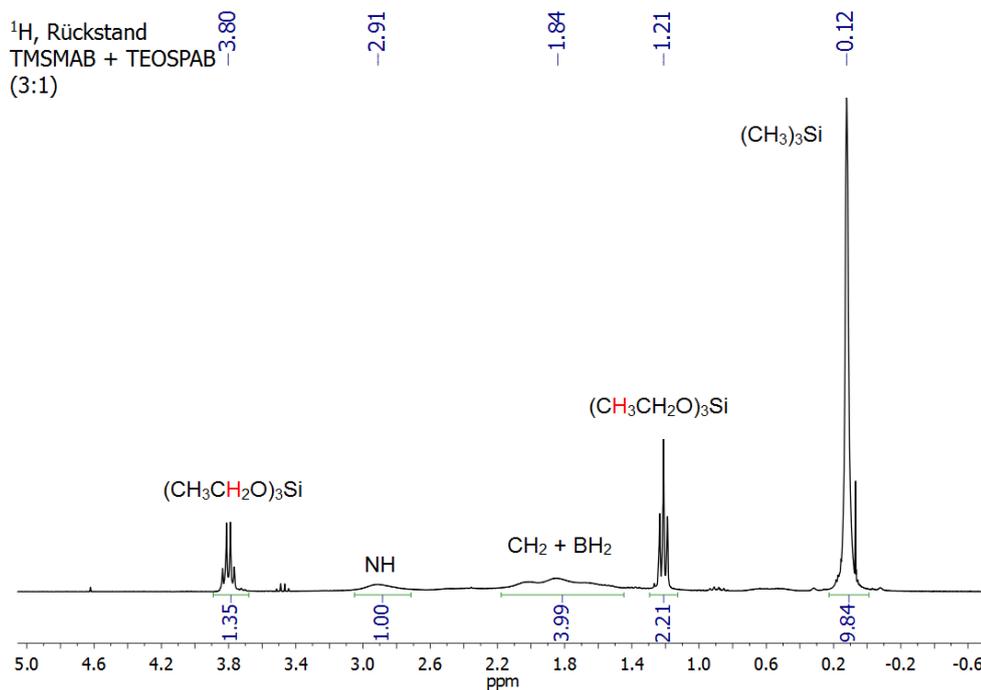


Abbildung 56.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom isolierten Rückstand nach der Co-Dehydrogenative Polymerisation von TMSMAB + TEOSPAB (3:1) mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33$  M,  $T = 25$  °C.

Die Copolymere wurden mittels GPC (LS-Detektor) untersucht. Für das Polyaminoboran aus der Reaktion mit TMSMAB/TEOSPAB (3:1) ergaben sich absolute Molmassen  $M_n = 22\,700$  g mol $^{-1}$  bzw.  $M_w = 38\,000$  g mol $^{-1}$  mit einer engen Polydispersität von  $D = 1.7$ . Bei der Auswertung der relativen Molmassen ( $M_n = 63\,500$  g mol $^{-1}$ ,  $M_w = 181\,000$  g mol $^{-1}$ ,  $D = 2.85$ ) mit Polystyrol als Kalibrierstandard wurde deutlich, dass diese im Vergleich zur den ermittelten Molmassen, welche mit einem LS-Detektor bestimmt wurden, um den Faktor drei bis fünf überschätzt sind. Die Bestimmung

der Molmassen des Copolymers aus der Reaktion mit MAB/TEOSPAB (3:1) war nicht erfolgreich, da eine hohe Aggregationsbildung und eine vermehrte Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial beobachtet wurden.

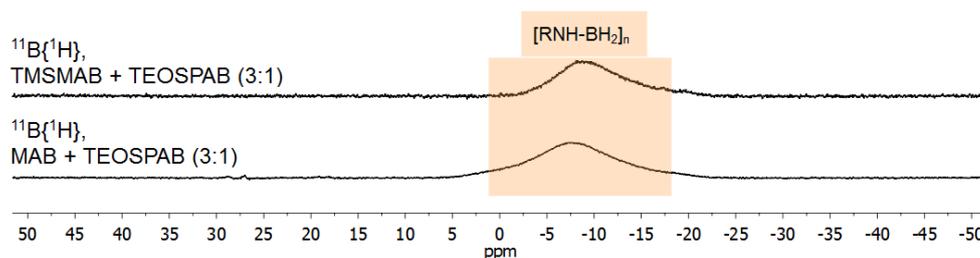


Abbildung 57.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 1024 Scans) vom isolierten Rückstand nach der Co-Dehydropolymerisation von TMSMAB + TEOSPAB (3:1) (oben) und MAB + TEOSPAB (3:1) (unten) mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $c_{\text{Amin-Boran}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{R} = (\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  oder Me. Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.

Zusammenfassend wurden zwei weitere silyl-funktionalisierte Amin-Borane (TMOSPAB und TEOSPAB) vorgestellt. Erste Untersuchungen mit TEOSPAB zeigten Unterschiede zu den bisher verwendeten Amin-Boranen auf. So wurde bei der Reaktion mit **Fe1** in Toluol deutlich mehr als ein Äquivalent  $\text{H}_2$  eliminiert. Die Isolierung und Reinigung des einfach-dehydrierten Produktes war bisher nicht möglich. Allerdings war die Co-Dehydropolymerisation mit MAB bzw. TMSMAB und TEOSPAB (3:1) erfolgreich. NMR-Analysen stützten die erfolgreichen Synthesen der Copolymere. Bei der Auswertung der GPC-Daten wurde auf die ersten Probleme bei der Molmassenbestimmung höher funktionalisierter Polyaminoborane hingewiesen, welche sich auf Aggregatbildung und Adsorptionswechselwirkungen zurückführen lassen. Weitere Untersuchungen mit TMOSPAB waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

### 3.4 Gelpermeationschromatographie zur Charakterisierung von Polyaminoboranen

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) oder Größenausschlusschromatographie (*engl.* size exclusion chromatography) ist ein Sonderfall der HPLC.<sup>[160]</sup> Der Aufbau entspricht im Wesentlichen dem einer normalen HPLC-Anlage. Grundsätzlich unterscheidet sich die GPC von allen anderen Methoden der Chromatographie. Der Trennungseffekt beruht nicht auf Adsorptionswechselwirkungen zwischen stationärer und in mobiler Phase gelöster Probe, sondern ist ein einfacher Klassifizierungsprozess nach Molekülgröße, genauer gesagt nach dem hydrodynamischen Volumen an porösen Medien. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde als stationäre Phase eine Trennsäule aus Styrol-Divinylbenzol-Gel mit einer Porengröße von 1 000 000 Å gewählt. Große Moleküle mit einem mittleren Volumen größer als das der Gelporen werden ausgeschlossen. Dagegen dringen kleinere Moleküle tief in die Poren ein und eluieren deswegen nach den größeren Molekülen. Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und in mobiler Phase gelöster Substanz dürfen nicht auftreten und sind von der Wahl des Lösungsmittels abhängig. Die GPC ist eine Relativ-Methode und als experimentelles Ergebnis wird ein Elutionschromatogramm erhalten, welches über eine Eichkurve in die entsprechenden Molmassen umgerechnet wird. Als Kalibrierstandard werden bei der relativen Bestimmung der Molmassen geeichte Polystyrol-Proben genutzt. Mittels eines Brechungsindex-Detektor (RI) wird die Veränderung der Konzentration der Substanzen registriert. Bei der Versuchsdurchführung ist zu beachten, dass alle Lösungsmittel und Lösungen frei von Staubpartikeln sind, um eine Verfälschung der Streuintensitäten zu vermeiden. Hierfür wurden für die Untersuchungen dieser Arbeit alle Proben vor der Messung durch einen Spritzenfilter (PTFE, Ø = 0.2 µm) gereinigt. Weitere Details zur Versuchsdurchführung können Abschnitt 5.2.3 entnommen werden.

Der RI-Detektor ist ein universell einsetzbarer Konzentrations-Detektor und für eine Vielzahl von Verbindungen geeignet, weil die meisten Substanzen einen Brechungsindex vorweisen, der sich vom Lösungsmittel unterscheidet.<sup>[161]</sup> Molmassensensitive Detektoren wie der Lichtstreu-Detektor (LS) kommen vor allem dann zum Einsatz, wenn es keinen adäquaten Kalibrierstandard gibt. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Kalibrierstandards bei der Molmassenbestimmung des zu untersuchenden Polymers im besten Fall aus dem gleichen Materialien bestehen sollten, um verlässliche Werte zu erhalten. Für die Molmassenbestimmung von PMAB gibt es keine geeichten Kalibrierstandards aus PMAB. Aufgrund dessen wurden für die Bestimmung der Molmassen von PMAB zusätzlich ein LS-Detektor genutzt um verlässlichere Werte zu erhalten. Es ist dennoch parallel zum LS-Detektor immer ein konzentrationsabhängiger Detektor, wie der RI-Detektor, notwendig. Somit ist der LS-Detektor keine Alternative sondern nur ein ergänzendes Analyse-Werkzeug.

In den nachfolgenden Experimenten wurde zum Verständnis der Methode bei der GPC-Analyse von PMAB der Einfluss der Polymerkonzentration und des Eluenten auf die Molmassen näher untersucht.

### 3.4. Gelpermeationschromatographie zur Charakterisierung von Polyaminoboranen

Hierfür wurde ein literaturbekanntes hochmolekulares PMAB mit dem Iridium-Komplex **Ir1** hergestellt.<sup>[57]</sup> Die Durchführung der GPC-Analysen orientierten sich an dem von Manners veröffentlichtem Protokoll.<sup>[60]</sup> Unter Verwendung von reinem THF als Lösungsmittel, bei einer Probenkonzentration von 2 mg mL<sup>-1</sup>, war eine deutliche Wechselwirkung des Polymers mit dem Säulenmaterial erkennbar und der hintere Teil der Kurve war deutlich verbreitet (engl. *Tailing*, Abbildung 58 links). Mit steigender Probenkonzentration wurde das Tailing ausgeprägter. Unter diesen Bedingungen wichen die ermittelten Molmassen enorm von den Literaturdaten<sup>[60]</sup> ab und eine Auswertung war wenig sinnvoll (Tabelle 6, Eintrag 1, 2, 3 und 4). Die Wechselwirkung zwischen dem Säulenmaterial und dem Polymer wurde durch Zugabe von 0.1 Gew.% TBAB reduziert (Abbildung 58, rechts) und bei einer Probenkonzentration von 2 mg mL<sup>-1</sup> waren die erhaltenen Molmassen ähnlich zu den Daten des in der Literatur charakterisierten PMAB<sup>[60]</sup> (Tabelle 6, Eintrag 1 und 5). Erstaunlicherweise war eine Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Konzentration des PMAB erkennbar und die Molmassen sanken bei steigender Probenkonzentration in Lösung (Tabelle 6, Eintrag 5, 6, und 7).

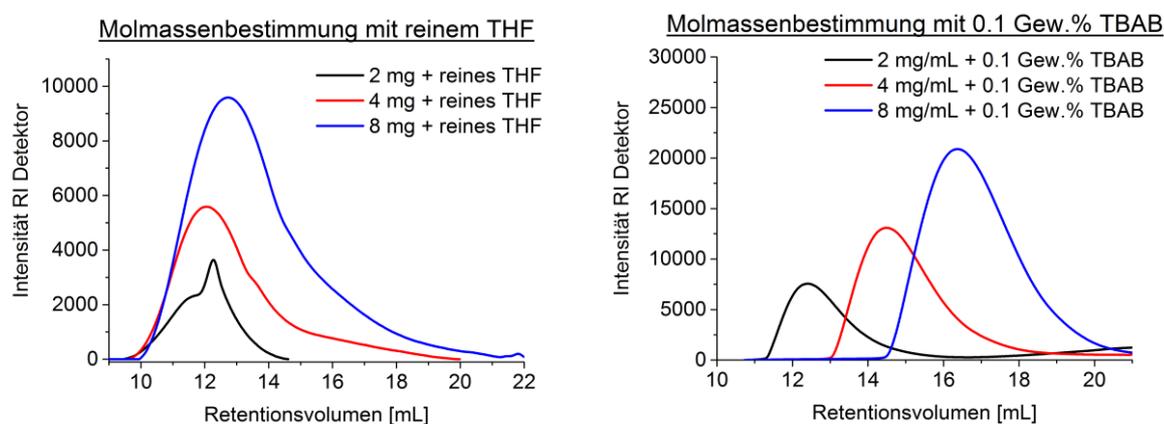


Abbildung 58. Elutionschromatogramme bei der GPC-Analyse mit unterschiedlichen Konzentrationen von PMAB und verschiedenen Eluenten.

Tabelle 6. Vergleich der erhaltenen Molmassen bei unterschiedlichen Probenkonzentrationen und Eluenten mittels GPC-Analyse derselben PMAB-Probe<sup>a</sup>.

	$c_{\text{PMAB}}$ [mg mL <sup>-1</sup> ]	Eluent	Molmasse <sup>b</sup> $M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	Molmasse <sup>b</sup> $M_w$ [g mol <sup>-1</sup> ]	—
1 <sup>c</sup>	2	THF + 0.1 Gew.% TBAB	55 200	160 000	2.9
2	2	reines THF	193 300	704 700	3.7
3	4	reines THF	43 620	442 500	10.1
4	8	reines THF	22 300	226 100	10.1
5	2	THF + 0.1 Gew.% TBAB	80 510	179 800	2.2
6	4	THF + 0.1 Gew.% TBAB	51 990	138 400	2.7
7	8	THF + 0.1 Gew.% TBAB	40 820	110 600	2.7

<sup>a</sup> Reaktionsbedingung: 1 mol% IrH<sub>2</sub>POCOP,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{M}$ , THF,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

<sup>b</sup> relative Molmassen, gegen Polystyrol-Standard gemessen bei 30 °C, RI-Detektor.

<sup>c</sup> ermittelte Molmassen des PMAB welches durch Manners *et al.* charakterisiert wurde.<sup>[60]</sup>

Nach aktuellem Stand lässt sich dieses Phänomen nur unzureichend erklären. Möglich wäre, dass es bei erhöhten Probenkonzentrationen zur Ausbildung von Aggregaten kommt. Bei GPC-Analysen mit einem Lichtstreu-Detektor wurde gelegentlich eine geringe Aggregat-Bildung bei erhöhten PMAB-Konzentrationen ( $c > 2 \text{ mg ml}^{-1}$ ) beobachtet. Diese aus mehreren zusammengelagerten Polymerketten bestehenden Aggregate können jedoch schlechter in die Poren der Säule wandern, eluieren daher früher und müssten wiederum scheinbar größere Molmassen ergeben. Andererseits liegen die Polymere meist nicht als gerade Ketten vor, sondern werden eher als Knäuel beschrieben. Ein Knäuelmolekül kann quellen oder schrumpfen, vom Lösungsmittel solvatisiert sein und somit die scheinbare Molekülgröße verfälschen (Abbildung 59).<sup>[162]</sup> Denkbar wäre auch, dass eine höhere Probenkonzentration die Aggregation größerer Polymerketten fördert. Wenn diese Aggregate sich auf dem Boden des Gefäßes absetzen oder filtriert werden, fehlen diese in der zu untersuchenden Lösung und verfälschen so den Mittelwert der Molmassen.

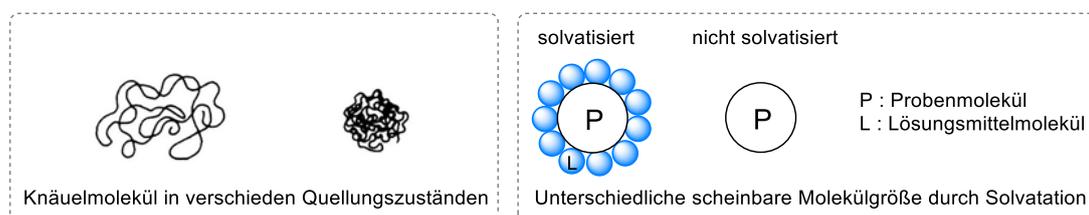


Abbildung 59. Beeinflussung der Molekülgröße von Polymeren durch Quellungseffekte (links) und Solvatationseffekte (rechts). Die Grafiken sind dem Lehrbuch *Praxis der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie* entnommen und wurden teilweise modifiziert.<sup>[162]</sup>

In anderen Veröffentlichungen wurde bei der Charakterisierung des *N*-Methyl-Polyaminoboran mittels GPC dieses Phänomen bisher nicht beobachtet oder thematisiert.<sup>[44-45, 57, 60, 70, 75-76, 79, 97]</sup> Zwar untersuchten Manners *et al.* den Einfluss der Probenkonzentration bei der GPC-Analyse des PMAB, konnten aber keinen eindeutigen Effekt erkennen.<sup>[60]</sup> Jedoch zeigte ein näherer Blick in die Hintergrundinformationen der entsprechenden Veröffentlichung eine gewisse Verschiebung der Peakspitzen im Elutionschromatogramm bei den GPC-Untersuchungen mit verschiedenen Probenkonzentrationen. Eine Veränderung in den Molmassen kann nicht ausgeschlossen werden und bedauerlicherweise wurden dazu in dieser Publikation keine weiteren Angaben gemacht (Abbildung 60).

In einer späteren Veröffentlichung aus dem Jahr 2017 wurde dieses atypische Verhalten bei GPC-Analysen von *B*-aryl-substituierten Polyaminoboranen  $[\text{NH}_2\text{-BHR}]_n$  beobachtet.<sup>[62]</sup> Die Autoren mutmaßten, dass insbesondere durch die elektronenziehenden Substituenten am Bor-Atom die Polarität zwischen Polymerhauptkette und der Peripherie erhöht wird. Demzufolge stoßen sich die Polymere untereinander stärker ab und es werden bei den Messungen mit niedrigeren Probenkonzentrationen vermeintlich größere Molmassen ermittelt. Solch ein Verhalten versuchten die Autoren mit dem Polyelektrolyt-Effekt<sup>[163-165]</sup> zu begründen.

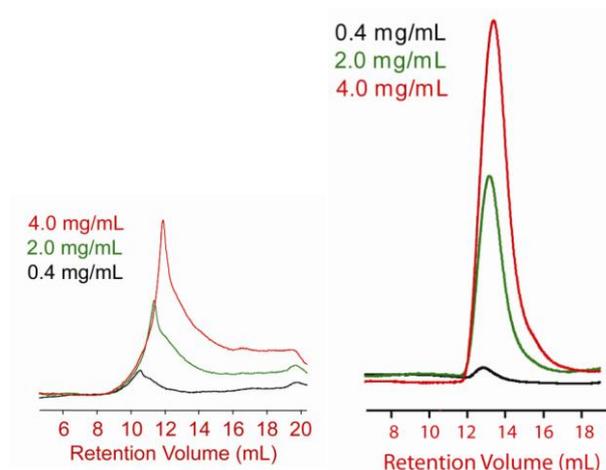


Abbildung 60. Elutionschromatogramme bei der GPC-Analyse von PMAB entnommen aus der Veröffentlichung von Manners aus dem Jahr 2010. Links: reines THF als Lösungsmittel. Rechts: THF + 0.1 Gew.% TBAB.<sup>[60]</sup>

Für die verwandten Polyphosphinoborane  $[\text{RPH-BH}_2]_n$  (R = Alkyl, Aryl) traten in der Vergangenheit ähnliche Probleme bei der Molmassenbestimmung auf, welche durch Adsorptionseffekte, Aggregatbildung und Molmassenerniedrigung bei steigender Probenkonzentration beschrieben wurden.<sup>[166-169]</sup>

Welche Ursache dieser Beobachtung zugrunde liegt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Klar ist, dass die Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial ausgeschlossen und die Aggregation größerer Polymere unterbunden werden muss. Für die Bestimmung der Molmassen des hier synthetisierten PMAB orientierten wir uns daher an der in der Literatur üblichen Methodik und legten die Probenkonzentration auf  $2 \text{ mg mL}^{-1}$  als Standard fest. Bei dieser gewählten Konzentration ist eine gute Auswertung der Signale (Signal zu Rauschen) im Chromatogramm möglich und eine Aggregat-Bildung wenig wahrscheinlich. Durch Zugabe von 0.1 Gew.% TBAB können Adsorptionseffekte reduziert werden. Standardisierte, einheitliche und saubere Messbedingungen stellen die wichtigste Grundlage zur Charakterisierung der Molmassen von Polyaminoboranen dar. In Zukunft wird es nötig sein für höher funktionalisierte Polyaminoborane das Säulenmaterial und gegebenenfalls das Lösungsmittel zu überdenken, da in dieser Arbeit bei den Copolymeren welche auch aus TEOSPAB bestehen, vermehrt Adsorptionseffekte mit dem Säulenmaterial auftraten.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Metallkomplex-katalysierte Dehydropolymerisation von MAB zum *N*-Methyl-polyaminoboran (PMAB) mit verschiedenen Eisen-, Iridium-, Rhodium -und Zirconium-Komplexen näher untersucht. Daneben umfasst ein weiterer Teil die Synthese und (Co)-Dehydropolymerisation von organosilyl-funktionalisierten Amin-Boran-Addukten zu den ersten silylhaltigen Polyaminoboranen. Im letzten Abschnitt wurde auf die Besonderheiten und Probleme bei der Molmassenbestimmung von Polyaminoboranen mit der Gelpermeationschromatographie hingewiesen. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit sind:

1. Parallel zu den Untersuchungen von Schneider *et al.* mit Ammoniak-Boran<sup>[56]</sup> (AB) wurde der verwandte Eisen-Komplex **Fe2** für die Dehydropolymerisation von Methylamin-Boran (MAB) eingesetzt. Der Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Toluol brachte in Hinblick auf die Geschwindigkeit der Dehydrierung von MAB einen Vorteil mit sich. Das erhaltene PMAB wurde isoliert und vollständig NMR-spektroskopisch analysiert. Eine Variation der Katalysatorbeladung, eine H<sub>2</sub>-Atmosphäre, ein Wechsel des Lösungsmittels oder die zweimalige Zugabe von MAB zur Reaktionslösung hatten keine eindeutigen Auswirkungen auf die Molmasse des Polymers. Es wurde vorgeschlagen, dass das Polymer durch die Metall-Ligand-Wechselwirkung über einem Kettenwachstums-Mechanismus aufgebaut wird. Als katalytisch aktive Spezies wurde in THF der Dihydrido-Komplex **Fe3** bestätigt. Vergiftungsexperimente stützten die Annahme einer homogenen Reaktion. Abseits des katalytischen Cyclus gelang es die neue Verbindung **Fe4**, welche durch einen seltenen Borametallacyclus gekennzeichnet ist, vollständig zu charakterisieren.
2. Weiterführende Untersuchungen zur homogenen Dehydropolymerisation von MAB wurden mit dem Eisen-Amido-Komplex **Fe1** unternommen. Die Dehydrierungsgeschwindigkeit wurde im Vergleich zu Komplex **Fe2** in Toluol enorm gesteigert und innerhalb von 20 Minuten bis zu einem Äquivalent H<sub>2</sub> freigesetzt. Für die Charakterisierung des PMAB wurde bei der GPC-Analyse ein Lichtstreu-Detektor etabliert um weniger überschätzte Werte für die Molmassen zu erhalten. Eine größere Katalysatorbeladung führte gleichzeitig auch zu einer Molmassenerhöhung, was ein Indikator für einen Stufenwachstums-Mechanismus ist. Jedoch deutet die Auswertung der Polymerisationskinetik auf ein Metall-zentriertes Kettenwachstum, mit Stufenwachstumscharakter zum Ende der Reaktion, hin. Die Kettenlänge des Polymers wurde durch einen Wechsel des Lösungsmittels beeinflusst und die Molmassen aus der Reaktion in Toluol waren doppelt so groß wie aus der Reaktion in THF. Es wurde gezeigt, dass H<sub>2</sub> nicht als Kettentransferreagenz fungiert und eine Verdünnung der Reaktionslösung keine Auswirkungen auf die Molmasse des Polymers hat. Allerdings wurde bei tieferen

Temperaturen ein PMAB isoliert, dessen Molekulargewicht doppelt so groß ist. Der Nachweis von freiem Aminoboran in Gegenwart von Cyclohexen gelang nur in THF im zweiten Dehydrierungsschritt in Anwesenheit von Borazin. Untersuchungen mit DMAB weisen darauf hin, dass zwei parallele Pfade zur Knüpfung von B–N-Bindungen wahrscheinlich sind, welche sich auf die Polyaminoboran- und Borazan-Bildung zurückführen lassen.

3. Die N–H-Funktion im Liganden-Gerüst von Komplex **Fe5** wurde durch das Einbringen einer Methylgruppe blockiert und zeigte deutliche Unterschiede zwischen beiden Komplexen **Fe1** und **Fe5** in Bezug auf die Dehydrierungsgeschwindigkeit und Produktselektivität auf. Sobald ein bifunktionaler Reaktionsweg über die Metall-Ligand-Wechselwirkungen nicht mehr zugänglich ist, wird ein Sigma-Komplex während der Polymerbildung vorgeschlagen, welcher zur Folge hat, dass vermehrt Borazan und niedermolekulare Oligomere statt des PMAB gebildet werden. Dagegen scheint eine  $\eta^2$ -Koordination des freien Aminoborans das nukleophile Kettenwachstum über einen Borametallacyclus zu ermöglichen.
4. Es wurde gezeigt, dass beide Iridium(I)- und Rhodium(I)-Komplexe **Ir2** und **Rh2** MAB dehydrieren und Wasserstoff freisetzen. Allerdings wurde als B–N-Produkt überwiegend das cyclische Borazan statt eines Polymers nachgewiesen.
5. Trimethylsilylmethylamin-Boran (TMSMAB) wurde zum ersten Mal synthetisiert. Die thermisch induzierte Dehydrierung lieferte das entsprechende Borazan und eine weitere Dehydrierung das Borazin. Zur Dehydropolymerisation von TMSMAB eignete sich am besten die Durchführung der Reaktion in Toluol mit dem Katalysator **Fe1**. Bei hohen Katalysatorkonzentrationen wurde ein schwerlösliches Polymer isoliert. Eine Verringerung der Katalysatorbeladung hatte mutmaßlich eine Molmassenerniedrigung zur Folge, sodass dieses Polymer besser löslich war und NMR-spektroskopisch bzw. durch GPC charakterisiert wurde. Die wichtigsten Dehydrokupplungsprodukte bei der Dehydrierung von TMSMAB mit **Fe1** wurden mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Zusätzlich gelang es MAB und TMSMAB zu dehydropolymerisieren, um ein lösliches Copolymer herzustellen.
6. Mit Trimethoxysilylpropylamin-Boran (TMOSPAB) und Triethoxysilylpropylamin-Boran (TEOSPAB) wurden zwei weitere funktionalisierte und bei Raumtemperatur flüssige Amin-Borane vorgestellt. In einigen Punkten unterscheiden sich diese Substrate zu den zuvor untersuchten Amin-Boranen. So wurde bei der Dehydrierung von TEOSPAB mit **Fe1** deutlich mehr als ein Äquivalent  $\text{H}_2$  freigesetzt. Die thermisch induzierte Dehydrierung von TMOSPAB und TEOSPAB führte zu einem Produktgemisch aus Edukt, Borazan und Borazin. Entsprechende isolierbare polymere Verbindungen wurden nur bei der Co-Dehydropolymerisation von MAB bzw. TMSMAB mit TEOSPAB (3:1) erhalten. Bei der

GPC-Analyse trat bei den höher funktionalisierten Copolymeren vermehrt eine Aggregat-Bildung und Adsorptionswechselwirkungen mit dem Säulenmaterial auf.

7. Im letzten Abschnitt wurde auf die Besonderheiten und Probleme bei der Molmassenbestimmung von PMAB mit der Gelpermeationschromatographie eingegangen. Durch Zugabe von 0.1 Gew.% Tetrabutylammoniumbromid zum Eluenten wurden Adsorptionseffekte minimiert. Überraschenderweise wurde eine Molmassenerniedrigung bei erhöhter Probenkonzentration in Lösung festgestellt, welche sich nach aktuellem Stand nur unzureichend erklären lässt.

Abschließend ist zu sagen, dass Polyaminoborane, welche isoelektronisch zu den Polyolefinen sind, eine vielversprechende Stoffklasse darstellen und ein enormes Potential für die Entwicklung von Materialien mit neuen ungewöhnlichen Eigenschaften bergen. Innerhalb der letzten zehn Jahre, seit der ersten Veröffentlichung für die Metallkomplex-katalysierte Dehydropolymerisation von MAB zum *N*-Methyl-polyaminoboran, ist ein großer Fortschritt in der Entwicklung von neuen Katalysatoren und dem mechanistischen Verständnis bei der Dehydropolymerisation zu verzeichnen. Mit den hier vorgestellten katalytischen Systemen zur Dehydropolymerisation von primären Amin-Boran-Addukten wurden weitere Kenntnisse gewonnen. Allerdings gibt es für die zielgerichtete Synthese von Polyaminoboranen noch eine Vielzahl von Herausforderungen zu bewältigen.<sup>[49]</sup> Unter anderem sind die Elementarschritte bei der Polymerbildung (Initiierung, Propagation und Abbruch) zur Kontrolle des Polymerisationsgrads und der Dispersität, die Bildung von Nebenprodukten sowie die Ursache für Quervernetzungen bisher wenig verstanden. Ein weiteres Ziel ist die Entwicklung von Katalysatorsystemen, die die Kontrolle der Taktizität bei der Polymersynthese ermöglichen, um maßgeschneiderte Polyaminoborane herzustellen, wie es bereits bei der Synthese von Polypropylen angewandt wird. Für die Überführung der Polyaminoborane aus dem akademischen Bereich hin zu der technisch-orientierten Anwendung bedarf es zukünftig einer stärkeren interdisziplinären Zusammenarbeit zwischen Grundlagenforschern und Materialwissenschaftlern, wobei der Fokus dann auch auf die Reinheit des Polymers (z.B.: Katalysator-Rückstände) und die skalierbare Synthese gerichtet sein dürfte.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff in einer Argon-Schutzgas-Atmosphäre unter Zuhilfenahme von Schlenk- und Gloveboxtechnik durchgeführt. Die Lösungsmittel Acetonitril, Diethylether, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran, Toluol wurden mit dem Grubbs-Säulensystem „PureSolve MD-5“ aufgereinigt und in dickwandige Glas-Schlenk-Bomben-Kolben abgefüllt. Andere Lösungsmittel (*n*-Pentan, Benzol) sowie alle deuterierten Lösungsmittel (CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Toluol-*d*<sub>8</sub>, THF-*d*<sub>8</sub>) wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet.

### 5.2 Analysenmethoden

#### 5.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Proben der zu untersuchenden Substanzen wurden auf den Spektrometern des Typs Bruker Avance 300 und 400 vermessen. In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde die chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm angegeben mit Bezug zum Tetramethylsilan und dem entsprechenden deuterierten Lösungsmittel (THF-*d*<sub>8</sub>:  $\delta^1\text{H}$ : 1.73, 3.58,  $\delta^{13}\text{C}$ : 25.4, 67.6; CDCl<sub>3</sub>:  $\delta^1\text{H}$ : 7.26,  $\delta\text{C}$  77.2; Toluol-*d*<sub>8</sub>:  $\delta^1\text{H}$ : 2.08, 6.97, 7.01, 7.09,  $\delta^{13}\text{C}$ : 20.4, 125.1, 127.9, 128.9, 137.5; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:  $\delta^1\text{H}$ : 7.16,  $\delta^{13}\text{C}$ : 128.1; CDCl<sub>3</sub>:  $\delta^1\text{H}$ : 7.26,  $\delta^{13}\text{C}$ : 77.1) als internem Standard. Für die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren wurde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und für die <sup>11</sup>B- bzw. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O als externer Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen im <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum sind relativ zum Nitromethan ( $\delta^{15}\text{N} = 0$  ppm) angegeben.<sup>[170-171]</sup> Für die Charakterisierung der Resonanzen wurden folgende Abkürzungen verwendet: br, breit; s, Singulett; d, Duplett; t, Triplett; q, Quartett; m, Multiplett.

#### 5.2.2 Automatische Gasbürette

Alle Gasentwicklungskurven für die Bildung von H<sub>2</sub> wurden mit einer vollautomatischen Gasbürette als Funktion der Zeit aufgezeichnet, wobei alle Versuche unter isobaren Bedingungen in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt und durch einen variablen, maßgefertigten und gasdichten Kolben realisiert wurden. Als Referenz dient dem hochempfindlichen Drucksensor der Atmosphärendruck, welcher den durch Wasserstoffentwicklung verursachten ansteigenden Druck im Reaktor als Volumenänderung aufzeichnet. Der prozesskontrollierende Schrittmotor steuert das Absenken des Kolbens, bis der Ausgangsdruck wieder erreicht wird.<sup>[129]</sup>

### 5.2.3 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde an einem Chromatographen vom Typ Agilent 1260 ausgestattet mit einem Brechungsindex-(RI)-Detektor unter Verwendung von zwei Säulen (PSS), die aus einem Styrol-Divinylbenzol-Gel mit einer Porengröße von 1 000 000 Å bestehen, durchgeführt. Als Eluent wurde eine Lösung von THF mit 0.1 Gew.% *n*-Bu<sub>4</sub>NBr eingesetzt. Darin wurden die Polymerproben (2 mg mL<sup>-1</sup>) unter Argon gelöst und für eine Stunde gerührt, vor der Analyse mit einem Ministart SRP 15 Spritzenfilter (PTFE-Membran, Porengröße: 0.2 µm) filtriert und bei 30 °C mit einer Flussrate von 1 ml min<sup>-1</sup> analysiert. Für die Kalibrierung wurden geeichte Polystyrolproben und Toluol als interner Standard verwendet. Diese Methode wurde für die PMAB angewandt, welche im Kapitel 3.1.2 und 3.4 mit den Komplexen **Fe2** und **Ir1** synthetisiert worden sind.

Alle weiteren PMAB-Proben wurden in Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung (IPF Dresden) unter Anleitung von PD Dr. A. Lederer, Dr. S. Boye und ihrem Team untersucht. Die GPC-Analyse wurde zur Bestimmung der Molmassen durchgeführt. Das GPC-System besteht aus einer isokratischen Pumpenreihe 1200 (Agilent Technologies), einer Autosamplerreihe 1100 (Agilent Technologies), einem Brechungsindex-(RI)-Detektor Dn-2010 ( $\lambda = 620$  nm, Bures) und einem Mehrwinkel-Laserlichtstreuungsdetektor (MALLS, Wyatt Technologies). Für die Trennung wurde eine PL MIXED-C-Säule (300 x 7.5 mm, 5 µm PSgel, Agilent Technologies) verwendet.

Als Eluent wurde eine Lösung von THF mit 0.1 Gew.% *n*-Bu<sub>4</sub>NBr eingesetzt, in welche die Proben (2 mg mL<sup>-1</sup> oder 4 mg mL<sup>-1</sup>) an Luft eingewogen, gelöst und umgehend vermessen wurden. Alle Proben wurden vor der Messung durch einen Ministart SRP 15 Spritzenfilter (PTFE-Membran, Porengröße: 0.2 µm) filtriert. Der Durchfluss betrug 1 mL min<sup>-1</sup> bei 25°C.

Die Berechnung der Molmassen aus dem MALLS-Detektor erfolgte unter Berücksichtigung des Brechungsindexinkrements  $dn/dc$  der Proben, die durch direkte Injektion einer Probe mit unterschiedlicher Konzentration in den RI-Detektor bestimmt wurden. Das Brechungsindexinkrement ( $dn/dc$ ) für das PMAB in THF (0.1 Gew.% TBAB) wurde auf 0.09 mL g<sup>-1</sup> bestimmt.

### 5.2.4 Gaschromatographie

Mittels einer gasdichten Spritze wurden die Gasproben aus dem Reaktionsraum entnommen und splitlos in den Gaschromatographen (Agilent 7890A) injiziert. Das Gasmisch wurde über eine Säule 60/80 Carboxen 1000 (Supelco) aufgetrennt und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor registriert.

### 5.2.5 IR-Spektroskopie

IR-aktive Substanzen wurden auf dem FT-IR-Spektrometer Alpha der Firma Bruker im ATR-Modus vermessen. Die Angaben der Schwingungsbanden erfolgt in cm<sup>-1</sup>.

### 5.2.6 Charakterisierung der katalytischen Aktivität und Produktivität

Die Produktivität bzw. Aktivität eines katalytischen Systems wird durch die Umsatzzahl (engl. *turnover number*, TON) bzw. Umsatzfrequenz (engl. *turnover frequency*, TOF) charakterisiert. Die ermittelten Werte der TON und TOF für die hier untersuchten Systeme beziehen sich auf den Zeitpunkt der Katalyse bei einem Umsatz von 50%, wobei ein Äquivalent H<sub>2</sub> einem Umsatz von 100% entsprechen. Allerdings sind Vergleiche der hier verwendeten Katalysatoren mit anderen Systemen nicht zulässig, da sich die Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Substratkonzentration und Reaktionstemperatur unterscheiden. Zusätzlich variiert der Zeitpunkt zur Berechnung der TOFs in Bezug auf 50% Umsatz (TOF<sub>50%</sub>)<sup>[82]</sup>, einem Äquivalent H<sub>2</sub> (TOF)<sup>[79]</sup> oder maximalen Umsatz (TOF<sub>max</sub>)<sup>[93]</sup>.

Tabelle 7. TON und TOF der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren.

Substrat	Katalysator <sup>a</sup>	n <sub>Katalysator</sub> [mmol]	TON <sub>50%</sub>	TOF <sub>50%</sub> [h <sup>-1</sup> ]	
				THF	Toluol
MAB	0.5 mol% Fe1	0.0067	100	32.3	379.9
	1 mol% Fe1	0.0133	50	36.4	317.3
	2 mol% Fe1	0.0266	25	32.7	311.1
	1 mol% Fe2	0.0133	50	4.3	15.7
	2 mol% Fe2	0.0266	25	3.8	15.1
	5 mol% Fe2	0.665	10	2.9	13.4
	2 mol% Fe4	0.0266	25	7.6	5.8
	1 mol% Fe5	0.0133	50	1.2	2.3
	1 mol% Ir2	0.0133	50	0.6	3.7
	1 mol% Rh2	0.0133	50	1.6	1.2
	0.65 mol% Zr1	0.0083	80	-	79.5
	1.25 mol% Zr1	0.0166	40	-	72.5
	2.5 mol% Zr1	0.0333	20	-	65.6
DMAB	1 mol% Fe1	0.0133	50	6.5	145.9
TMSMAB	2 mol% Fe1 <sup>b</sup>	0.0266	16	0.2	52.1
	0.5 mol% Fe1 <sup>c</sup>	0.0067	100	-	95.5

<sup>a</sup> Allgemeine Reaktionsbedingungen:  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ ; <sup>b</sup>  $c = 0.21 \text{ M}$ ; <sup>c</sup> + 10 mol% Me<sub>2</sub>EtN.

### 5.2.7 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen wurden im Stickstoffstrom bei 150 K auf einem Diffraktometer des Typs Kappa APEX II Duo der Firma Bruker AXS vermessen. Als Strahlungsquelle kommt eine Feinfokusröhre für Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung oder eine Mikrofokusröhre für Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung zum Einsatz. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS 97<sup>[172]</sup>), die Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  (SHELXL 97<sup>[172]</sup> bzw. SHELXL2014<sup>[172]</sup>). Für die Darstellung der Strukturen wurde das Grafikprogramm Diamond 4.5.1 genutzt.

### **5.2.8 Massenspektrometrie**

Die Massenspektren wurden auf einem MAT 95XP Thermo Fisher Massenspektrometer im Elektrospray-Ionisationsmodus aufgezeichnet.

### **5.2.9 Elementaranalyse**

Die Proben für die Elementaranalyse wurden in der Glovebox präpariert und anschließend auf einem Microanalysator TrueSpec CHNS (Leco) durch eine Verbrennungsanalyse vermessen. Die Angabe der Ergebnisse der Elementaranalyse erfolgt in Prozent.

### 5.3 Synthesevorschriften

Die Synthese der Verbindungen **Fe1**<sup>[173]</sup>, **Fe2**<sup>[54-55]</sup>, **Fe5**<sup>[51, 174]</sup>, **Ir1**<sup>[175]</sup>, **Zr1**<sup>[130]</sup>, **Zr3**<sup>[130]</sup> erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften. MAB wurde von der Firma Boron Specialist gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Alternativ wurde MAB nach einer Vorschrift von Manners *et al.* hergestellt, vor dem Gebrauch durch Sublimation (30 °C, 1·10<sup>-3</sup> mbar) gereinigt und bei -30°C in der Glovebox gelagert.<sup>[106]</sup> Die kommerziell erworbenen Chemikalien [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> (Chempur), [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (TCI Chemicals), Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (MCAT), BH<sub>3</sub>·THF (1 M in THF, Sigma), Me<sub>2</sub>S·BH<sub>3</sub> (Sigma), MeNH<sub>2</sub> (2 M in THF, Sigma), Me<sub>2</sub>NH·BH<sub>3</sub> (ABCR), Cyclohexen (Alfa Aesar), *n*-Bu<sub>4</sub>NBr (Sigma), FeBr<sub>2</sub> (Sigma), NH<sub>2</sub>Me·HCl (Sigma), MeLi (1.6 M in Et<sub>2</sub>O, Sigma), Hg (Sigma), HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Pi-Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (10 Gew.% in THF, ABCR), (MeO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH sowie (EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH (beide Sigma), NaH (Sigma), NaBH<sub>4</sub> (Alfa Aesar), D<sub>2</sub> (Linde), Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>NH (ABCR) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Lösungen von MeLi·BrLi (1.5 M in Ether, Sigma) und Na[HBtEt<sub>3</sub>] (2 M in Toluol, Sigma) wurden jeweils in ein Schlenk-Gefäß überführt und unter Schutzgas (Ar) im Kühlschrank gelagert. GaCl<sub>3</sub> (> 99.99%, Sigma) und Me<sub>3</sub>N·BH<sub>3</sub> (Sigma) wurden vor Gebrauch sublimiert und in der Glovebox gelagert. Die Komplexe **Ir2** und **Rh2** wurden von der AG von Prof. Tamm (TU Braunschweig) bereitgestellt.

#### 5.3.1 Synthese von FeH(PN<sup>BH<sub>3</sub></sup>P)(CO), Fe4

In einem Schlenk-Kolben wurde Komplex **Fe1** (80 mg, 0.206 mmol) in 1.5 mL THF gelöst. Die violette Lösung wurde auf -78°C herabgekühlt und BH<sub>3</sub>·THF (1M, 0.424 mmol) hinzugegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur färbte sich die Lösung gelb und wurde für weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der grün-braune Rückstand wurde über Nacht im Vakuum getrocknet. Aus einer gesättigten Lösung von THF/*n*-Pentan bei -78°C wurden nach zwei Wochen Einkristalle gewonnen, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 10). Ausbeute: 70%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 22 °C) δ -14.76 (dt, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 76.31 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 8.88 Hz, 1H, Fe-H), -11.28 (br, 1H, Fe-HB), 1.15 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.19 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>). Die terminalen B-H-Resonanzen wurden nicht zugeordnet.

<sup>11</sup>B (96 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 22 °C) δ -27.3 (br).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 22 °C) δ 108.7 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22 °C) δ -14.65 (dt, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 57.04 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.95 Hz, 1H, Fe-H), -10.81 (br, 1H, Fe-HB), 1.00 (m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.08 (m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.45-1.62 (m, 2H), 1.83 (m, 4H), 1.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>). Die terminalen B-H-Resonanzen wurden nicht zugeordnet.

$^{11}\text{B}$	(96 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22 °C) $\delta$ -26.7 (br).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	(121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22 °C) $\delta$ 108.6 (s).
IR	(ATR, 22 °C) $\tilde{\nu}$ 2340 (m, $\tilde{\nu}_{\text{BH}}$ ), 1874 (w, $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ).
ESI-MS	Berechnet für $[\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{BFeNOP}_2+\text{H}]^+$ : 404.21039; Gefunden: 404.20966 $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 5.3.2 *In situ* Synthese von $\text{FeH}(\text{PN}^{\text{BH}_2\text{NMeH}}\text{P})(\text{CO})$ , **Fe4b** (NMR)

In einem Young-NMR-Röhrchen wurden Komplex **Fe1** (10 mg, 0.026 mmol) und MAB (1.3 mg, 0.028 mmol, 1.1 Äq) eingewogen und in THF- $d_8$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) gelöst. In den *in situ* NMR-Spektren wurde Komplex **Fe4b** (zwei Isomere) als Hauptprodukt identifiziert, neben geringen Mengen an Komplex **Fe3** und **Fe1** (Abbildung 25, Abbildung 26 und Abbildung 27).

$^1\text{H}$ -NMR	(300 MHz, THF- $d_8$ , 22°C) $\delta$ -14.27 (dt, $^2J_{\text{PH}} = 58.9$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, 1H, Fe-H), -10.73 (br, 1H, Fe-HB).
$^{11}\text{B}$	(96 MHz, THF- $d_8$ , 22°C) $\delta$ -10.2 (d br, $^2J_{\text{BH}} = 111$ Hz).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	(121 MHz, THF- $d_8$ , 22 °C) $\delta$ 110.5 (s).
$^1\text{H}$ -NMR	(300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22°C) $\delta$ -14.23 (dt, $^2J_{\text{PH}} = 58.5$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, 1H, Fe-H), -10.37 (br, 1H, Fe-HB).
$^{11}\text{B}$	(96 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22°C) $\delta$ -10.2 (d br, $^2J_{\text{BH}} = 111$ Hz).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	(121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22 °C) $\delta$ 110.3(s).

### 5.3.3 Synthese von $(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2(\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-C}_3)$ , **Zr1-Me**

Komplex **Zr1** (200 mg, 0.29 mmol) wurde in 20 mL Ether gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu der orangenen Lösung wurde  $\text{MeLi}\cdot\text{BrLi}$  (1.5 M, 0.385 mL, 0.57 mmol) langsam dazu getropft und für fünf Stunden gerührt. Die entstandene rote Lösung wurde für 14 Stunden bei -40°C gelagert. Anschließend wurde das Lösungsmittelvolumen der Suspension auf ein Viertel eingengt und im Anschluss filtriert. Diese klare rötliche Lösung wurde langsam auf -78 °C abgekühlt, was zur Abscheidung von Einkristallen der Verbindung **Zr1-Me** führte. Aus einer gesättigten Benzol-Lösung wurden Einkristalle gewonnen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

$^1\text{H}$ -NMR	(300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22°C) $\delta$ 5.92 (s, 10H, Cp), 5.90 (s, 10H, Cp), 0.34 (s, 6H, Me), 0.33 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	(101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22°C) $\delta$ 111.12 (Cp), 110.79 (Cp), 35.3 (Me), 3.4 ( $\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ )
$^{29}\text{Si}\{\text{inept}\}$	(79 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22°C) $\delta$ -8.38.
MS- $\text{Cl}^+$	$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ : 637, $[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$ : 622, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)]^+$ : 403.

### 5.3.4 Synthese von $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-C}_3)(\mu\text{-Cl})][\text{GaCl}_4]$ , **Zr2**

Zu einer farblosen Lösung von  $\text{GaCl}_3$  (40 mg, 0.24 mmol) in 10 mL Benzol wurde eine orange Lösung von Komplex **Zr1** (168 mg, 0.24 mmol) in 7 mL Benzol langsam bei 0 °C zugetropft, was zu einer umgehenden Fällung von Komplex **Zr2** aus der Reaktionslösung führte. Die Lösung wurde abfiltriert,

der rote Rückstand mit Benzol (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aufgrund der hohen Reaktivität und schlechten Löslichkeit von **Zr2** konnten nur unbefriedigende analytische Daten erhoben werden. Versuche, **Zr2** in Acetonitril, DMSO oder Chloroform zu lösen führten zu einem Gemisch aus unidentifizierten Zersetzungsprodukten. Ausbeute: 150 mg, 77%.

Kristalle in schlechter Qualität, aufgrund des schnellen Kristallwachstums, wurden durch langsames diffundieren einer Lösung von **Zr1** in Benzol in eine Lösung von GaCl<sub>3</sub> in Benzol erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 22°C) δ 0.25 (br, 18H, Me<sub>3</sub>Si), 5.88 (s, 20H, Cp).

### 5.3.5 Synthese von Li[MeNH·BH<sub>3</sub>]

In einen Schlenk-Kolben wurde MAB (360 mg, 8 mmol) eingewogen und in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und MeLi (5 mL, 8 mmol, 1.6 M in Ether) langsam getropft, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde Li[MeNH·BH<sub>3</sub>] als weißer Rückstand erhalten.<sup>[135]</sup> Ausbeute: 220 mg.

### 5.3.6 Synthese von MeNH<sub>2</sub>·BEt<sub>3</sub>

Na[HBET<sub>3</sub>] (10 mmol, 10 mL, 1 M in Toluol) wurde in einem Schlenk-Gefäß in 40 mL *n*-Hexan gelöst. MeNH<sub>2</sub>·HCl (15 mmol) wurde langsam zur Lösung bei 0°C getropft und eine starke H<sub>2</sub>-Entwicklung wurde beobachtet. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 Minuten gerührt. Im Anschluss wurde die Suspension filtriert und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. MeNH<sub>2</sub>·BEt<sub>3</sub> wurde als farblose Flüssigkeit isoliert. Ausbeute: 780 mg, 60 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C) δ 1.49 (br s, 2H, NH<sub>2</sub>), 1.40 (m, 3H, NCH<sub>3</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.32 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>).

<sup>11</sup>B (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C) δ -3.03 (s).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C) δ 25.8 (s, N-CH<sub>3</sub>), 12.8 (br d, <sup>1</sup>J<sub>CB</sub> = 49 Hz, B-CH<sub>2</sub>), 10.1 (s, CH<sub>3</sub>).

### 5.3.7 Synthese von deuteriertem Methylamin-Boran: MeND<sub>2</sub>·BH<sub>3</sub> und MeNH<sub>2</sub>·BD<sub>3</sub>

MeND<sub>2</sub>·BH<sub>3</sub> wurde nach Literaturvorgaben hergestellt.<sup>[47]</sup> Die Synthese von MeNH<sub>2</sub>·BD<sub>3</sub> wurde nach einer Vorschrift von Weller *et al.* durchgeführt.<sup>[75]</sup> Hierzu wurde das benötigte Zwischenprodukt Me<sub>3</sub>N·BD<sub>3</sub> durch Deuterierung (30 bar D<sub>2</sub>) von Me<sub>3</sub>N·BH<sub>3</sub> (500 mg, 6.85 mmol) mit dem Katalysator [(dppp)Rh(nbd)][BF<sub>4</sub>] (57 mg, 1.5 mol%) in 25 mL THF synthetisiert. Die Lösung wurde danach in einen Schlenk-Kolben transferiert und das Lösungsmittel wurde langsam im Argon-Gegenstrom abgedampft. Der Rückstand wurde bei Raumtemperatur sublimiert und das Me<sub>3</sub>N·BD<sub>3</sub> wurde als reines Produkt erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur gut überein.<sup>[75]</sup> Ausbeute: 220 mg, 44 %.

### 5.3.8 Synthese von Trimethylsilylmethylamin-Boran, TMSMAB

In einem Schlenk-Kolben wurden  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  (20.4 mL, 20.40 mmol, 1 M in THF) vorgelegt, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt, bevor das Trimethylsilylmethylamin (2.0 g, 2,6 mL, 19.94 mmol) langsam zur Lösung getropft wurde. Danach wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung wurde für ca. drei Stunden beim Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der weiße kristalline Rückstand mit *n*-Hexan (2 x 15 mL) gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet. Vor Gebrauch wurde der Rückstand sublimiert ( $30^\circ\text{C}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Ether-Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

Ausbeute: 50-70 %;  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{BNSi}$  ( $M = 117.1 \text{ g mol}^{-1}$ ); Schmelzpunkt:  $56\text{-}58^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  3.71 (br, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 2.28 (t,  $^2J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.86 (q br,  $J_{\text{BH}} = 80 \text{ Hz}$ ,  $J = 110 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{BH}_3$ ), 0.11 (br, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B}$  (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$   $-17.5$  (br q,  $J_{\text{BH}} = 95 \text{ Hz}$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  41.5 (br,  $\text{CH}_2$ ), 0.0 (br,  $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{\text{inept}\}$  (79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  0.6 (m,  $\text{SiMe}_3$ ).

IR (ATR,  $22^\circ\text{C}$ )  $\tilde{\nu}$  3248, 3226 (m,  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ ); 2955, 2915 (w,  $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ ); 2378, 2306, 2265 (m,  $\tilde{\nu}_{\text{BH}}$ ).

EA Berechnet für  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{BNSi}$  (%): C: 41.04, H: 13.78, N: 11.96, Si: 23.99, B: 9.23  
Gefunden (%): C: 40.79, H: 14.04, N: 11.77, Si: 1.74, B: 9.64.

ESI-MS Berechnet für  $[\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NSi} + \text{H}]^+$ : 104.089; Gefunden: 104.0893  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

### 5.3.9 Synthese von Trimethylsilylmethyl-Borazan $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NH-BH}_2]_3$

Ausgehend vom TMSMAB wurde das entsprechende Borazan  $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NH-BH}_2]_3$  als Nebenprodukt bei der Katalyse mit **Fe1** beobachtet. Alternativ wurde das Borazan durch thermisch induzierte Dehydrierung von TMSMAB (500 mg, 4.27 mmol) erhalten. Das Amin-Boran-Addukt wurde dazu innerhalb von 30 min auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und die Temperatur für eine Stunde gehalten.<sup>[99]</sup> Beim Abkühlen fiel ein weißer Feststoff aus, welcher sowohl aus dem gewünschten Borazan als auch unreaktiertem Edukt und Borazin bestand. Durch Sublimation bei  $70^\circ\text{C}$  im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) wurden die Nebenprodukte entfernt und das reine Borazan blieb als weißer Feststoff zurück. Das Borazan besteht aus zwei Isomeren.

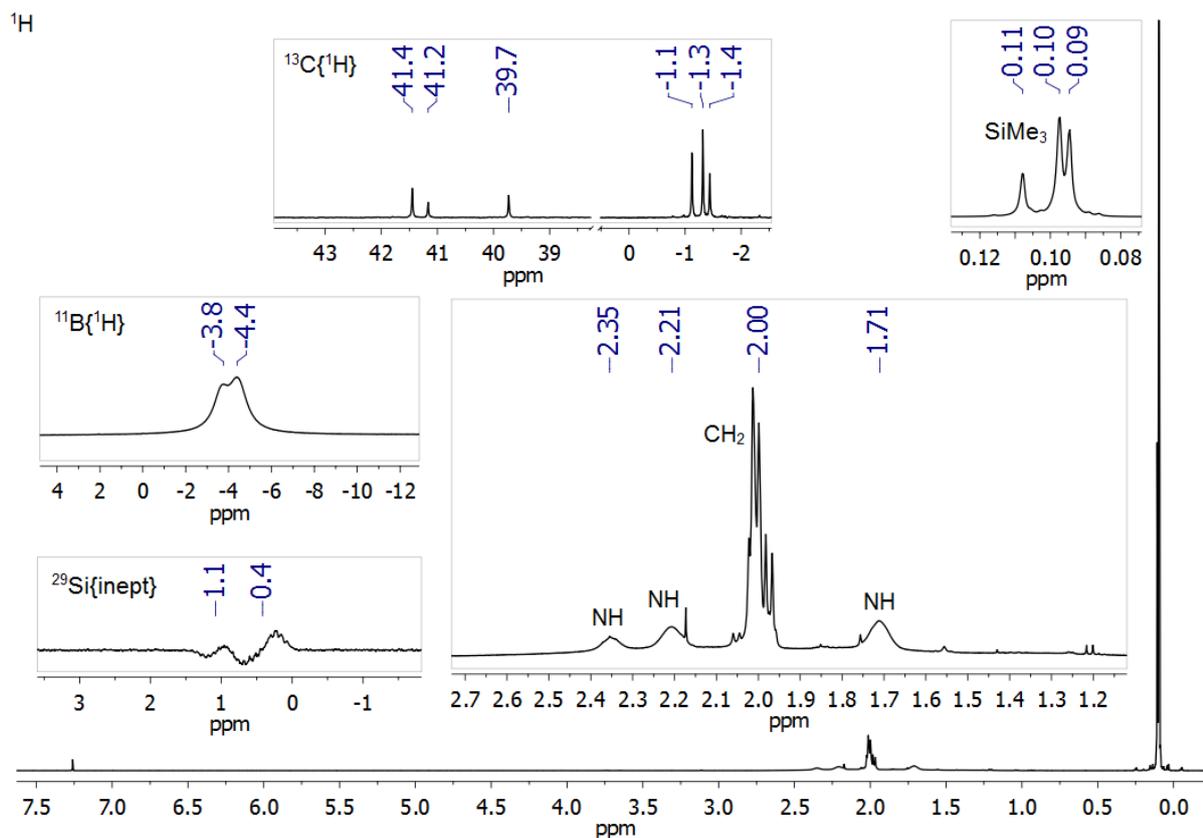
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  2.35 (br s, NH), 2.21 (br s, NH), 2.00 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 (br s, NH), 0.11, 0.10, 0.09 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), zwischen 2.4 und 1.4 (br überlagert,  $\text{BH}_2$ ).

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$   $-3.8$  (s),  $-4.4$  (s).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  41.4, 41.2, 39.7 (s,  $\text{CH}_2$ ),  $-1.1$ ,  $-1.3$ ,  $-1.4$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{\text{inept}\}$  (79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  1.1 (m), 0.4 (m).

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$  (79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  1.0 (s), 0.6 (s), 0.3 (s).



Anlage 1.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{\text{inept}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von  $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NH-BH}_2]_3$ .

### 5.3.10 Synthese von Trimethyloxysilylpropylamin-Boran (TMOSPAB) und Triethyloxysilylpropylamin-Boran (TEOSPAB)

In einem Schlenk-Gefäß wurden das entsprechende Trialkoxysilylpropylamin  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  bzw.  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (28.6 mmol) in 20 mL Ether gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und das  $\text{Me}_2\text{S-BH}_3$  (29.2 mmol, 2.77 mL) langsam dazu getropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die farblose ölige Flüssigkeit über Nacht im Vakuum getrocknet.

**TMOSPAB:** Ausbeute: 94 %;  $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{BNO}_3\text{Si}$  ( $M = 193.1 \text{ g mol}^{-1}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  3.89 (br, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 3.41 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), 2.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.92 (br, 3H,  $\text{BH}_3$ ), 1.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.46 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{11}\text{B}$  (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  -19.0 (br).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  50.7, 50.1, 21.9 ( $\text{CH}_2$ ), 6.2 ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{\text{inept}\}$  (79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $22^\circ\text{C}$ )  $\delta$  -42.9 (m,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ).

**TEOSPAB:** Ausbeute: 95 %.  $C_9H_{26}BNO_3Si$  ( $M = 235.2 \text{ g mol}^{-1}$ ).

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ,  $22^\circ C$ )  $\delta$  3.84 (br, 2H,  $NH_2$ ), 3.70 (q, 6H,  $^2J_{HH} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $Si(OCH_2CH_3)_3$ ), 2.60 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.97 (br, 3H,  $BH_3$ ), 1.53 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.13 (t, 9H,  $^2J_{HH} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $Si(OCH_2CH_3)_3$ ), 0.43 (m, 2H,  $CH_2$ ).

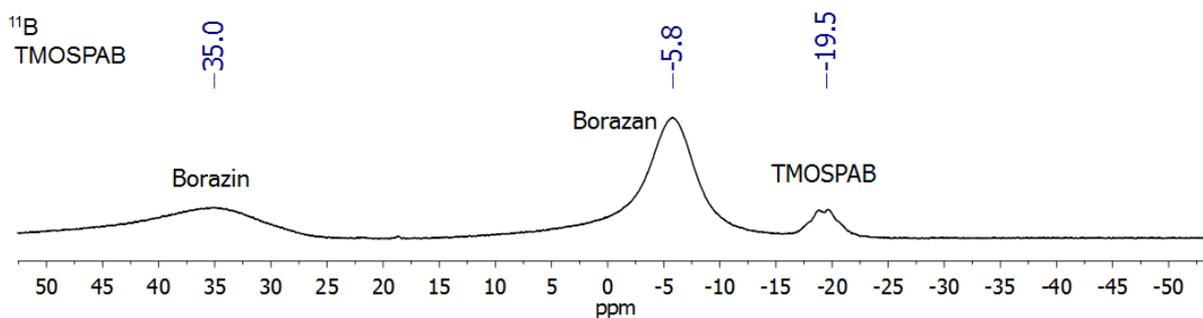
$^{11}B$  (96 MHz,  $C_6D_6$ ,  $22^\circ C$ )  $\delta$  -19.1 (br).

$^{13}C\{^1H\}$  (101 MHz,  $C_6D_6$ ,  $22^\circ C$ )  $\delta$  58.3, 50.7, 22.1 ( $CH_2$ ), 18.1 ( $Si(OCH_2CH_3)$ ), 7.5 ( $Si(OCH_2CH_3)$ ).

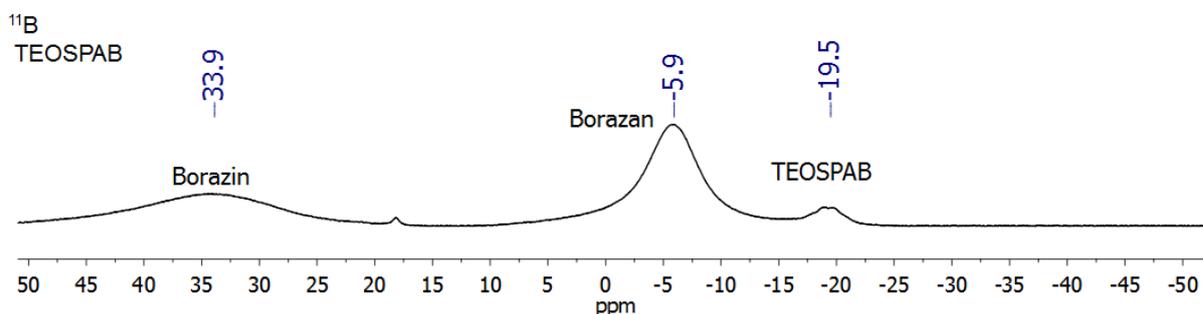
$^{29}Si\{^1H\}$  (79 MHz,  $C_6D_6$ ,  $22^\circ C$ )  $\delta$  -46.5 (s,  $Si(OCH_3)_3$ ).

### 5.3.11 Thermisch induzierte Dehydrierung von TMOSPAB und TEOSPAB

TMOSPAB bzw. TEOSPAB (4.27 mmol) wurden in einen Schlenk-Kolben eingewogen und bei  $100^\circ C$  für 20 Stunden erwärmt. Für beide Substrate wurde ein Produktgemisch erhalten bestehend aus dem Edukt und dem entsprechenden Borazan  $[RNH-BH_2]_3$  bzw. Borazin  $[RN-BH]_3$  ( $R = (MeO)_3Si(CH_2)_3$ ,  $(EtO)_3Si(CH_2)_3$ ).



Anlage 2. *In situ*  $^{11}B$ -NMR-Spektrum (96 MHz,  $CDCl_3$ ) nach dem Erwärmen von TMOSPAB bei  $100^\circ C$  für 20 Stunden.



Anlage 3. *In situ*  $^{11}B$ -NMR-Spektrum (96 MHz,  $CDCl_3$ ) nach dem Erwärmen von TEOSPAB bei  $100^\circ C$  für 20 Stunden.

## 5.4 Katalytische Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten

In den nachfolgenden *in situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Experimenten wurde auf eine separate Aufzählung der Produkte verzichtet und stattdessen auf die jeweilige Abbildung oder Anlage verwiesen. Außerdem können die wichtigsten Spezies während der Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten der Tabelle 8 entnommen werden.

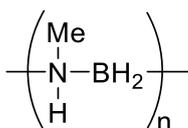
Tabelle 8. Übersicht der chemischen Verschiebungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum während der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten.

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ MAB, R = Me	$\delta^{11}\text{B}$ TMSMAB, R = $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$
Aminoboran $\text{RNH}=\text{BH}_2$	+37.1 ppm ( $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ) ( $\text{Et}_2\text{O}$ , t, $J_{\text{BH}} = 130\text{ Hz}$ ) <sup>[44]</sup>	+37.5 ppm (Toluol, br)
Borazin [RN–BH] <sub>3</sub>	+32.3 ppm (THF, d, $J_{\text{BH}} = 135\text{ Hz}$ ) <sup>[105]</sup>	+32.0 ppm (THF, br)
Diaminoboran BH(NHR) <sub>2</sub>	+27.7 ppm (THF, d br) <sup>[105]</sup>	+28.5 ppm (THF, d br, $J_{\text{BH}} = 107\text{ Hz}$ )
Borazan [RNH–BH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	–5.4 ppm, zwei Isomere (Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub> , t, $J_{\text{BH}} = 107\text{ Hz}$ ) <sup>[120]</sup>	–4.5 ppm (THF, t br, $J_{\text{BH}} = 106\text{ Hz}$ )
Amin-Boran RNH·BH <sub>3</sub>	–18.8 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , q, $J_{\text{BH}} = 94\text{ Hz}$ ) <sup>[106]</sup>	–17.5 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , q, $J_{\text{BH}} = 95\text{ Hz}$ )
Aminodiboran (BH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\mu$ -RNH)( $\mu$ -H)	–22.7 ppm ( $\text{Et}_2\text{O}$ , td, $J_{\text{BH}} = 130\text{ Hz}$ , $J_{\text{BH}} = 30\text{ Hz}$ ) <sup>[159]</sup>	–22 ppm (THF, t br, $J_{\text{BH}} = 135\text{ Hz}$ )
Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ TMOSPAB, R = $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$	$\delta^{11}\text{B}$ TEOSPAB, R = $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$
Aminoboran RNH= BH <sub>2</sub>	nicht beobachtet	nicht beobachtet
Borazin [RN–BH] <sub>3</sub>	+35.0 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , br)	+32 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , br)
Diaminoboran BH(NHR) <sub>2</sub>	nicht beobachtet	+29.5 ppm (Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub> , br)
Borazan [RNH–BH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	–5.8 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , br)	–5.9 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , br)
Amin-Boran RNH·BH <sub>3</sub>	–19.0 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , br)	–19.1 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , br)
Aminodiboran (BH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\mu$ -RNH)( $\mu$ -H)	nicht beobachtet	nicht beobachtet

### 5.4.1 Dehydropolymerisation von MAB (offenes System) mit Fe1, Fe2, Fe4, Fe5

MAB (60 mg, 1.33 mmol) und der entsprechende Katalysator (0.5 - 5 mol%) wurden in der Glovebox in einen Dreihals-Reaktor und in einem Schlenk-Kolben eingewogen. Der Reaktor mit dem Amin-Boran wurde im Argon-Gegenstrom an die Gasbürette angeschlossen. Das Amin-Boran und der Katalysator wurden in jeweils 2 mL THF bzw. Toluol gelöst. Im Anschluss wurde die Katalysator-Lösung mit einer Spritze in den Reaktor überführt und die Datenerfassung der Gasentwicklung wurde umgehend gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Teil der Gasphase entnommen und mittels GC-TCD untersucht. Die Reaktionslösung wurde mit einer Spritze in einen Schlenk-Kolben überführt.

#### *N*-Methyl-(Polyaminoboran), PMAB:



Durch Zugabe von *n*-Hexan (50 mL) zur Reaktionslösung in der Kälte bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde das Polymer ausgefällt und mit einem Schlauchfilter filtriert. Der blass gelbe Rückstand wurde über Nacht im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10 - 70 %,  $M_{\text{Monomer}} = 42.9\text{ g mol}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  2.82 (br, 1H, NH), 2.23 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.69 (br, 2H,  $\text{BH}_2$ ).

$^{11}\text{B}$  (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$   $-6.5$  (br).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$  35.7 (br,  $\text{CH}_3$ ), 37.0 (br,  $\text{CH}_3$ ).

$^{15}\text{N}$  (40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $22\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$   $-365.5$  ppm ( $J_{\text{NH}} \approx 65$  Hz).

IR (ATR,  $22\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\tilde{\nu}$  3265 (w,  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ ); 2983 (w,  $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ ); 2373 (m,  $\tilde{\nu}_{\text{BH}}$ ).

### 5.4.2 Dehydropolymerisation von MAB mit Fe2 (geschlossenes System)

Die Katalyse wurde wie zuvor in Abschnitt 5.4.1 beschrieben mit MAB (60 mg, 1.33 mmol) und Fe2 (2 mol%) in einem 5 mL Schlenk-Kolben durchgeführt.

### 5.4.3 Test lebende Polymerisation: Dehydropolymerisation von MAB mit Fe2

Die Katalyse wurde wie zuvor in Abschnitt 5.4.1 beschrieben mit MAB (60 mg, 1.33 mmol) und Fe2 (2 mol%) in THF/Toluol durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde eine weitere Portion MAB (60 mg, 1.33 mmol) zur Reaktionslösung gegeben.

### 5.4.4 *In situ* Dehydropolymerisation von MAB mit Fe2 (NMR)

Für die Reaktionsverfolgung wurde die Katalyse in einem 50 mL Schlenk-Gefäß, ausgestattet mit einem Blasenähler mit 60 mg MAB (1.33 mmol), 5 mol% Fe2 und 4 mL THF/Toluol durchgeführt. Für die NMR-Analyse wurde in regelmäßigen Abständen 0.3 mL aus der Reaktionslösung entnommen und in ein NMR-Röhrchen mit 0.2 mL deuteriertem THF- $d_8$ /Toluol- $d_8$  transferiert (Abbildung 6 und Abbildung 7)

#### **5.4.5 *In situ* Dehydropolymerisation von MAB mit Fe<sub>2</sub> in Gegenwart von Cyclohexen (NMR)**

In einem 5 mL Schlenk-Kolben wurden MAB (6 mg, 0.133 mmol) und Fe<sub>2</sub> (3 mg, 0.007 mmol, 5 mol%) in 0.6 ml THF/Toluol gelöst, Cyclohexen (66 mg, 0.08 mL, 0.802 mmol, 10 Äq.) hinzugegeben und über Nacht gerührt. Danach wurde die Lösung in ein Young-NMR-Röhrchen transferiert und analysiert (Anlage 6).

#### **5.4.6 Dehydropolymerisation von MAB mit Fe<sub>1</sub> (geschlossenes System)**

Die Katalyse wurde wie zuvor in Abschnitt 5.4.1 beschrieben mit MAB (60 mg, 1.33 mmol) und Fe<sub>1</sub> (0.5 mol%) in einem geschlossenen 5 mL Schlenk-Kolben durchgeführt.

#### **5.4.7 Test lebende Polymerisation: Dehydropolymerisation von MAB mit Fe<sub>1</sub>**

Die Katalyse wurde wie zuvor in Abschnitt 5.4.1 beschrieben mit MAB (60 mg, 1.33 mmol) und Fe<sub>1</sub> (0.5 mol%) in einem Schlenk-Kolben ausgestattet mit einem Blasenähler durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde zweimal eine frische Portion MAB (60 mg, 1.33 mmol) zur Reaktionslösung gegeben.

#### **5.4.8 *In situ* Dehydropolymerisation von MAB mit Fe<sub>1</sub> in Gegenwart von Cyclohexen (NMR)**

In einem Young-NMR-Röhrchen wurden MAB (7.3 mg, 0.163 mmol) und Fe<sub>1</sub> (1 mol%, 0.64 mg, 0.00163 mmol) in 0.4 mL THF-*d*<sub>8</sub> oder Toluol-*d*<sub>8</sub> gelöst und Cyclohexen (80.4 mg, 0.1 mL, 0.978 mmol, 6 Äq.) dazugegeben. Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde das Young-NMR-Röhrchen in regelmäßigen Abständen belüftet.

**Ohne Cyclohexen:** Abbildung 15 und Abbildung 16.

**Mit Cyclohexen:** Abbildung 17 und Anlage 16.

#### **5.4.9 *In situ* Zersetzung von Borazan mit Fe<sub>1</sub> in Gegenwart von Cyclohexen (NMR)**

In einem Young-NMR-Röhrchen wurden Borazan (21 mg, 0.163 mmol) und Fe<sub>1</sub> (1 mol%, 0.64 mg, 0.00163 mmol) in 0.4 mL THF-*d*<sub>8</sub> oder Toluol-*d*<sub>8</sub> gelöst und Cyclohexen (80.4 mg, 0.1 mL, 0.978 mmol, 6 Äq.) wurde dazugegeben. Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde das Young-NMR-Röhrchen in regelmäßigen Abständen belüftet.

**Ohne Cyclohexen:** Anlage 17, Anlage 18, Anlage 19 und Anlage 20.

**Mit Cyclohexen:** Anlage 21 und Anlage 22.

#### 5.4.10 *In situ* Depolymerisation von PMAB mit Fe1 in Gegenwart von Cyclohexen (NMR)

In einem Young-NMR-Röhrchen wurden PMAB (7 mg, 0.163 mmol) und **Fe1** (1 mol%, 0.64 mg, 0.00163 mmol) in 0.4 mL THF- $d_8$  oder Toluol- $d_8$  gelöst und Cyclohexen (80.4 mg, 0.1 mL, 0.978 mmol, 6 Äq.) wurde dazugegeben. Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde das Young-NMR-Röhrchen in regelmäßigen Abständen belüftet.

**Ohne Cyclohexen:** Anlage 23 und Anlage 24.

**Mit Cyclohexen:** Anlage 25 und Anlage 26.

#### 5.4.11 Dehydrokupplung von DMAB mit Fe1

Die Katalyse wurde wie zuvor in Abschnitt 5.4.1 beschrieben mit DMAB (78 mg, 1.33 mmol) und **Fe1** (1 mol%) in THF und Toluol durchgeführt (Abbildung 18).

#### 5.4.12 *In situ* Dehydropolymerisation von MAB mit Fe5 in Gegenwart von Cyclohexen (NMR)

In einem Young-NMR-Röhrchen wurden MAB (7.3 mg, 0.163 mmol) und **Fe5** (1 mol%, 0.66 mg, 0.00163 mmol) in 0.4 mL THF- $d_8$  oder Toluol- $d_8$  gelöst und Cyclohexen (80.4 mg, 0.1 mL, 0.978 mmol, 6 Äq.) wurde dazugegeben (Abbildung 24). Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde das Young-NMR-Röhrchen in regelmäßigen Abständen belüftet.

#### 5.4.13 Dehydrierung von MAB mit Ir2 und Rh2

Wie zuvor in Abschnitt 5.4.1 beschrieben wurde die Dehydropolymerisation von MAB (60 mg, 1.33 mmol) mit den Komplexen **Ir2** bzw **Rh2** (1 und 2 mol%) in THF und Toluol durchgeführt. Als Hauptspezies wurde das Borazan nachgewiesen.

**Mit Komplex Ir2:** Abbildung 29, Anlage 33 und Anlage 34.

**Mit Komplex Rh2:** Abbildung 30, Anlage 35 und Anlage 36.

#### 5.4.14 Dehydropolymerisation von MAB mit Zr1, Zr2, Zr3 und Zr4 in Gegenwart von MeLi

MAB (60 mg, 1.33 mmol) und der entsprechende Zirconium-Katalysator wurden in der Glovebox in einen Dreihals-Reaktor und in einem Schlenk-Kolben eingewogen. Der Reaktor mit dem Amin-Boran wurde im Argon-Gegenstrom an die Gasbürette angeschlossen. Der Katalysator wurde in 5 mL Toluol gelöst und mit einer Spritze in den Reaktor überführt. Danach erfolgte die Zugabe von MeLi (0.08 M in Ether) und die Datenerfassung der Gasentwicklung wurde umgehend gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Teil der Gasphase entnommen und mittels GC-TCD untersucht. Die

Reaktionslösung wurde mit einer Spritze in einen Schlenk-Kolben überführt. Die Reaktionslösung wurde auf die Hälfte eingengt. Durch Zugabe von *n*-Hexan (50 mL) zur Reaktionslösung in der Kälte bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde das Polymer ausgefällt und mit einem Schlauchfilter filtriert. Der blass gelbe Rückstand wurde über Nacht im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 55-58 %.

$^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Abbildung 32, Abbildung 33, Abbildung 34, Abbildung 35).

### 5.4.15 Dehydropolymerisation von MAB mit Zr1 und Li[MeNH·BH<sub>3</sub>]

Die Katalyse erfolgte wie im Abschnitt 5.4.14 beschrieben mit MAB (60 mg, 1.33 mmol), Komplex Zr1 (11.6 mg, 1.25 mol%) und mit Li[MeNH·BH<sub>3</sub>] (1.9 mg, 2.75 mol%, 0.5 mL in Ether) in Toluol anstelle von MeLi (Anlage 39).

### 5.4.16 Dehydropolymerisation von MAB mit Zr1 und *n*-BuLi

Die Katalyse erfolgte wie im Abschnitt 5.4.14 beschrieben mit MAB (60 mg, 1.33 mmol), Komplex Zr1 (11.6 mg, 1.25 mol%) und *n*-BuLi (0.46 mL, 0.08 M in Hexan, 2.75 mol%) anstelle von MeLi. Nach der üblichen Aufarbeitung mit *n*-Hexan wurde ein wachsartiges Produkt isoliert (Anlage 39). Ausbeute: 32 %.

### 5.4.17 KIE-Experiment mit deuteriertem Methylamin-Boran

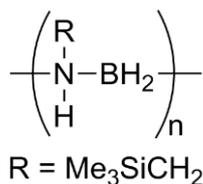
Die Katalyse wurde wie in Abschnitt 5.4.14 beschrieben mit MeND<sub>2</sub>·BH<sub>3</sub> oder MeNH<sub>2</sub>·BD<sub>3</sub> (63 mg, 1.33 mmol) und Zr1 (11.6 mg, 1.25 mol%) durchgeführt.

### 5.4.18 Dehydropolymerisation von TMSMAB mit Ir1 und [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>

TMSMAB (156 mg, 1.33 mmol) und Komplex Ir1 oder [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (1 mol%) wurden in der Glovebox in einen Dreihals-Reaktor und in einem Schlenk-Kolben eingewogen. Der Reaktor mit dem Amin-Boran wurde im Argon-Gegenstrom an die Gasbürette angeschlossen. Das Amin-Boran und der Katalysator wurden in jeweils 2 mL THF gelöst. Im Anschluss wurde die Katalysator-Lösung mit einer Spritze in den Reaktor überführt und die Datenerfassung der Gasentwicklung wurde umgehend gestartet. Die Reaktionen wurden nach 24 Stunden abgebrochen und die Gasphase mittels GC-TCD analysiert. Aus der Reaktionslösung wurde ein Teil in ein NMR-Röhrchen überführt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert (Abbildung 41).

### 5.4.19 Dehydropolymerisation von TMSMAB mit Fe1

Die Dehydropolymerisation wurde wie in Abschnitt 5.4.18 beschrieben mit TMSMAB (156 mg, 1.33 mmol) und Komplex Fe1 (2 mol% oder 0.5 mol% + 10 mol% MeEt<sub>2</sub>N) in 4 mL THF/Toluol durchgeführt.

***N*-Trimethylsilylmethyl-polyaminoboran, Poly-TMSMAB:**

Durch Zugabe von *n*-Hexan (50 mL) zur Reaktionslösung in der Kälte bei -78 °C wurde das Polymer ausgefällt und mit einem Schlauchfilter filtriert. Der blass gelbe Rückstand wurde über Nacht im Vakuum getrocknet (Abbildung 47 und Abbildung 48). Ausbeute: 35-55%,  $M_{\text{Monomer}} = 115.1 \text{ g mol}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 22 °C) δ 2.93 (br, 1H, NH), 2.03 (br, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (br, 2H, BH<sub>2</sub>), 0.13 (br, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 22 °C) δ -5.1 (br).

<sup>29</sup>Si{inept} (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 22 °C) δ 1.03 (br, SiMe<sub>3</sub>).

IR (ATR, 22 °C)  $\tilde{\nu}$  3257 (w,  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ ); 2951, 2899 (w,  $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ ); 2373 (m,  $\tilde{\nu}_{\text{BH}}$ ).

EA Berechnet für C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>BNSi (%): C: 41.76, H: 12.27, N: 12.17, Si: 24.41.

Gefunden für C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>BNSi (%): C: 41.59, H: 12.19, N: 11.47, Si: 1.34.

**5.4.20 Dehydropolymerisation von TEOSPAB mit Fe1 in Toluol**

Die Dehydropolymerisation wurde wie in Abschnitt 5.4.18 beschrieben mit TEOSPAB (316 mg, 1.33 mmol) und Komplex **Fe1** (2 mol%) + 10 mol% MeEt<sub>2</sub>N (19.65 mg, 0.268 mmol, 0.54 mL, 0.5 M in Toluol) in 4 mL Toluol durchgeführt (Anlage 46 und Abbildung 52).

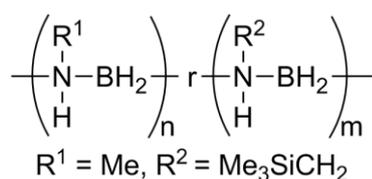
**5.4.21 Vergiftungsexperimente mit PMe<sub>3</sub> und Hg**

Die Katalyse wurde wie in Abschnitt 5.4.1 und 5.4.14 beschrieben mit MAB (60 mg, 1.33 mmol) und **Fe1**, **Fe2**, bzw. **Zr1** durchgeführt und der Dreihals-Reaktor wurde mit einem Septum ausgestattet. Nach einem Umsatz von 40-50% wurde PMe<sub>3</sub> (10 mol% relativ zum Katalysator) bzw. Hg (10 Äq.) zur Reaktionslösung dazugegeben. Für beide Vergiftungsreagenzien wurde kein negativer Einfluss auf den Reaktionsverlauf festgestellt.

### 5.4.22 Co-Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten mit Komplex Fe1

Die Co-Dehydropolymerisation wurde wie bereits in Abschnitt 5.4.1 beschrieben mit den entsprechenden Amin-Boran-Addukten (1.33 mmol) und Komplex Fe1 (1 mol%) in Toluol durchgeführt.

#### MAB + TMSMAB (1:1):



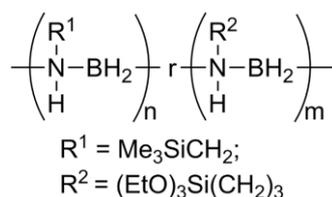
Die Reaktionslösung wurde durch Entfernen des LM im Vakuum stark eingeeengt und der Rückstand mit Acetonitril gewaschen, wobei weiße Plättchen ausfielen. Das blass gelbe Pulver wurde über Nacht im Vakuum getrocknet (Abbildung 45 und Abbildung 46). Ausbeute: 30-60%.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C)  $\delta$  2.90 (br, 2H, NH), 2.23 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.73 (br, 4H,  $\text{BH}_2$ ) (br, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.12 (br, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B}$  (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C)  $\delta$  -5.1 (br).

$^{29}\text{Si}\{\text{inept}\}$  (79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C)  $\delta$  0.78 (br,  $\text{SiMe}_3$ ).

#### TMSMAB + TEOSPAB (3:1):



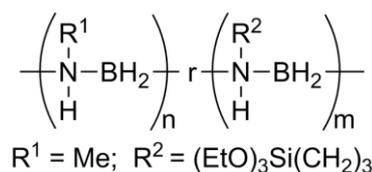
Die Reaktionslösung wurde durch Entfernen des LM im Vakuum stark eingeeengt und der Rückstand mit Acetonitril gewaschen, wobei weiße Plättchen ausfielen. Das blass gelbe Pulver wurde über Nacht im Vakuum getrocknet (Abbildung 54, Abbildung 55 und Abbildung 56). Ausbeute: 77 mg.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C)  $\delta$  3.80 (q br, 1H,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 2.90 (br, 1H, NH), 2.23 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.71 (br, 2H,  $\text{BH}_2$ ), 1.22 (t br, 2H,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B}$  (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C)  $\delta$  -9.1 (br).

$^{29}\text{Si}\{\text{inept}\}$  (79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C)  $\delta$  1.03 (br,  $\text{SiMe}_3$ ).

#### MAB + TEOSPAB (3:1):



Durch Zugabe von *n*-Hexan (50 mL) zur Reaktionslösung in der Kälte bei -78 °C wurde das Polymer ausgefällt und mit einem Schlauchfilter filtriert. Der blass gelbe Rückstand wurde über Nacht im Vakuum getrocknet (Abbildung 54, Abbildung 55 und Abbildung 57). Ausbeute: 65 mg.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 22 °C)  $\delta$  3.82 (q br, 1H,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 2.85 (br, 1H, NH), 2.23 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.84 (br, 2H,  $\text{BH}_2$ ) (br, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.21 (t br, 2H,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 0.12 (br, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B}$  (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 24 °C)  $\delta$  -7.5 (br).

## 5.5 Kristallografische Daten

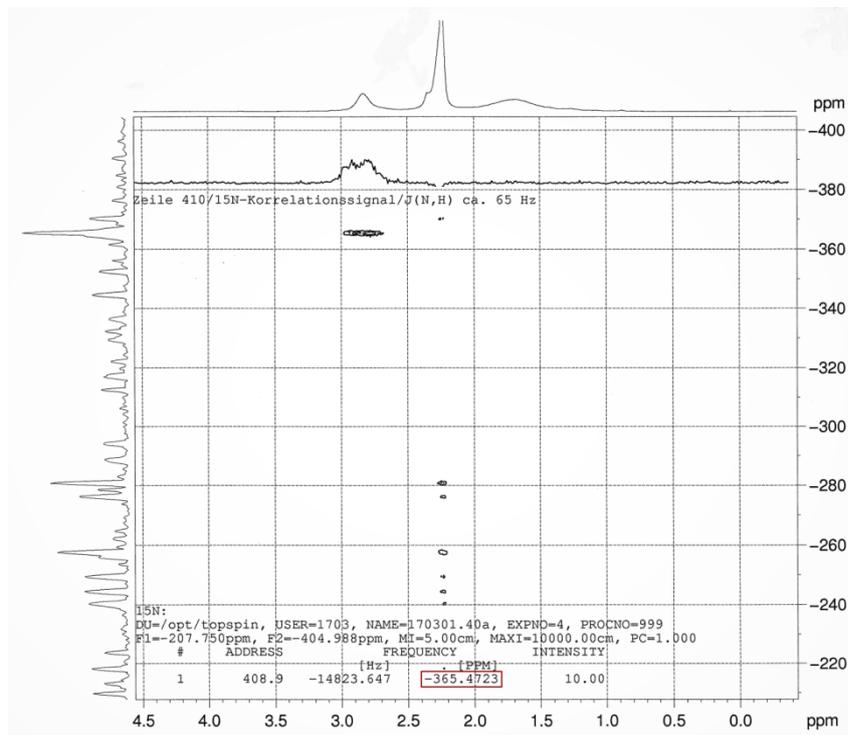
Tabelle 9. Kristallografische Daten von **Fe4** und TMSMAB.

Verbindung	<b>Fe4</b>	TMSMAB
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>40</sub> BFeNOP <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> BNSi
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	403.10	117.08
Farbe	gelb	farblos
Temperatur [K]	150(2)	150(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 12 <sub>1</sub> / <i>c</i> 1
<i>a</i> [Å]	14.0128(9)	8.7616(3)
<i>b</i> [Å]	15.5058(10)	6.6272(2)
<i>c</i> [Å]	20.1206(13)	14.8365(4)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	101.0369(9)
$\gamma$ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4371.8(5)	845.55(4)
<i>Z</i>	8	4
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.840	0.186
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.225	0.920
Anz. Reflexe (gem.)	63005	11313
Anz. Reflexe (unabh.)	10567	1949
Anz. Reflexe (beob.)	10000	1769
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0298	0.0197
Anz. Parameter	463	87
GOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.015	1.072
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0225	0.0282
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0567	0.0841
CCDC Nr.	1533415	n.a.

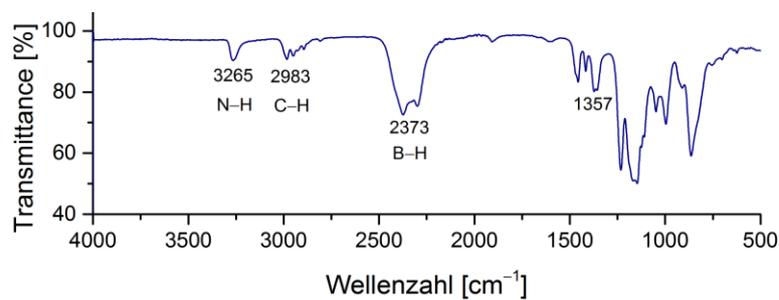
Tabelle 10. Kristallografische Daten von **Zr1-Me** und **Zr2**.

Verbindung	<b>Zr2</b>	<b>Zr1-Me</b>
Summenformel	$C_{29}H_{38}Cl_5GaSi_2Zr_2 \cdot C_6H_6$	$C_{31}H_{44}Si_2Zr_2$
Molmasse	950.29	655.28
Farbe	orange	gelb
Temperatur [K]	150(2)	150(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
$a$ [Å]	9.8303(2)	10.9699(3)
$b$ [Å]	21.7110(4)	17.2760(4)
$c$ [Å]	19.0242(3)	32.6586(9)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	94.3510(8)	90
$\gamma$ [°]	90	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	4048.55(13)	6189.3(3)
$Z$	4	8
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	8.705	0.768
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.559	1.406
Anz. Reflexe (gem.)	35215	89921
Anz. Reflexe (unabh.)	7146	14925
Anz. Reflexe (beob.)	6289	13905
$R_{int}$	0.0417	0.0365
Anz. Parameter	401	647
GOF $F^2$	1.039	1.033
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0681	0.0252
$wR_2$ (alle Daten)	0.2005	0.0545
CCDC Nr.	1851926	1851927

## 6 Anlage

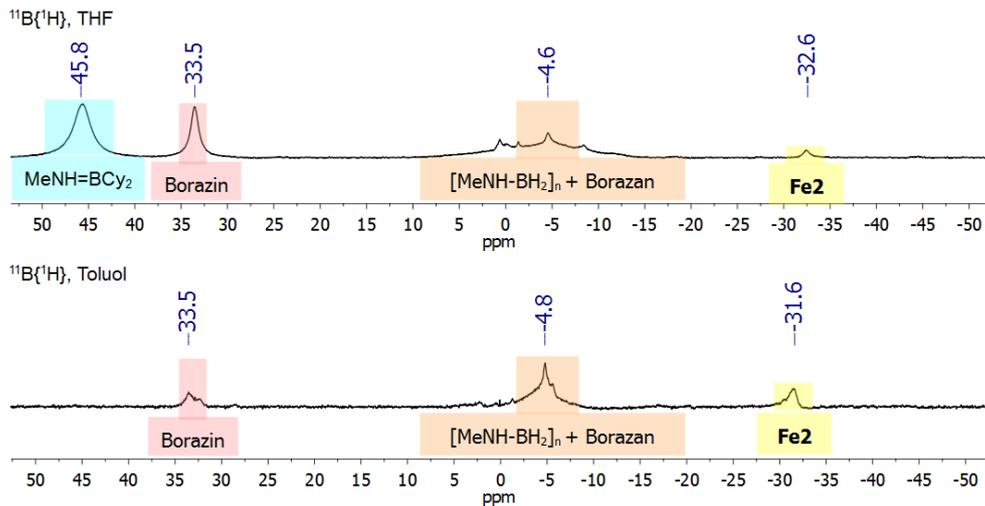


Anlage 4.  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMOC-NMR-Spektrum des isolierten PMAB aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ .

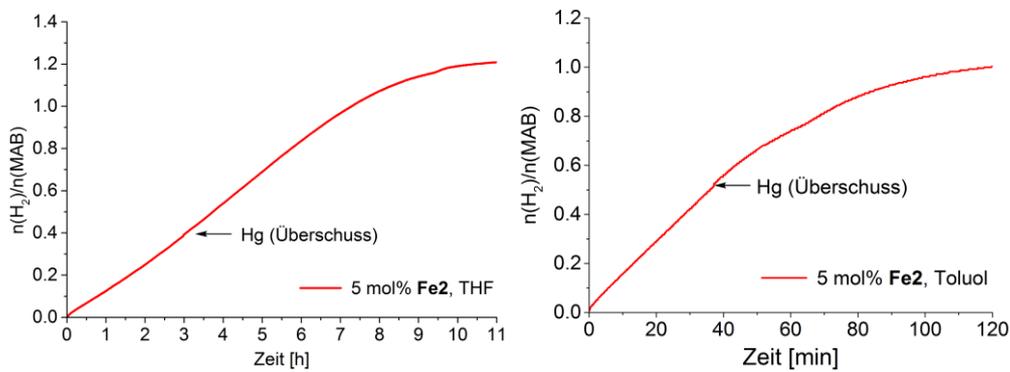


Anlage 5. ATR-IR-Spektrum des isolierten PMAB.

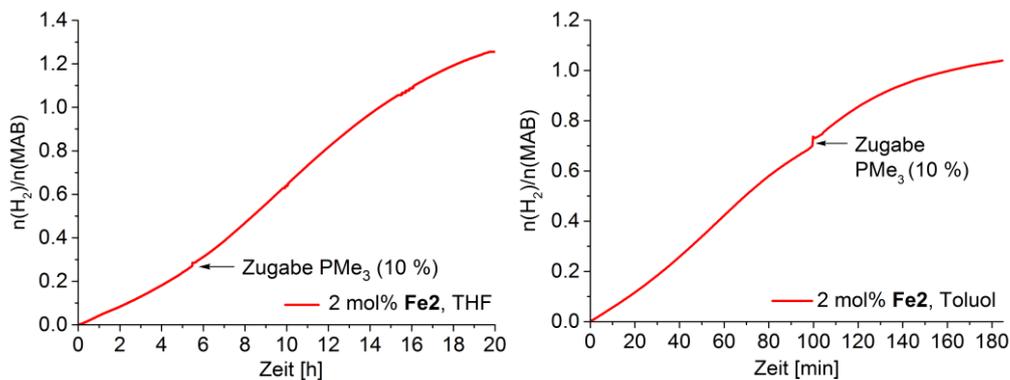
## 6. Anlage



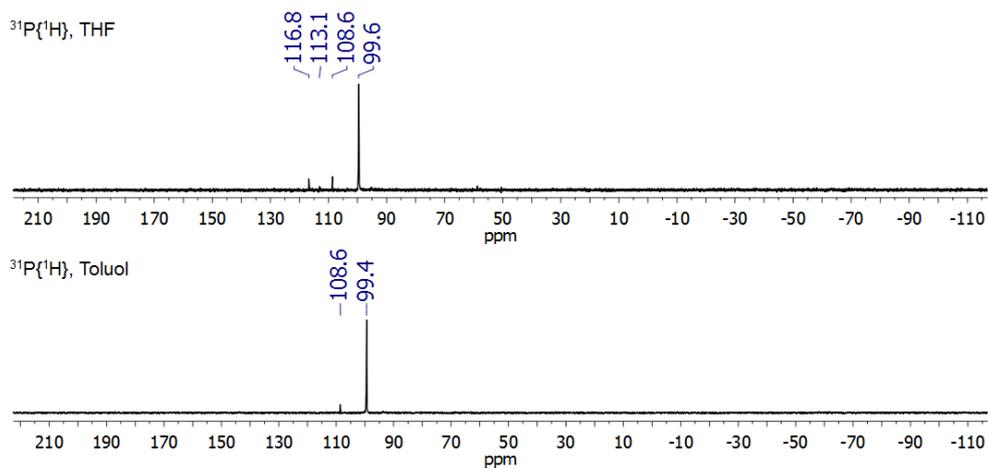
Anlage 6. *In situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 256 Scans, THF- $d_8$  oder Toluol- $d_8$ ) nach der Dehydropolymerisation von MAB in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 5 mol% **Fe2** + 6 Äq. Cy,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



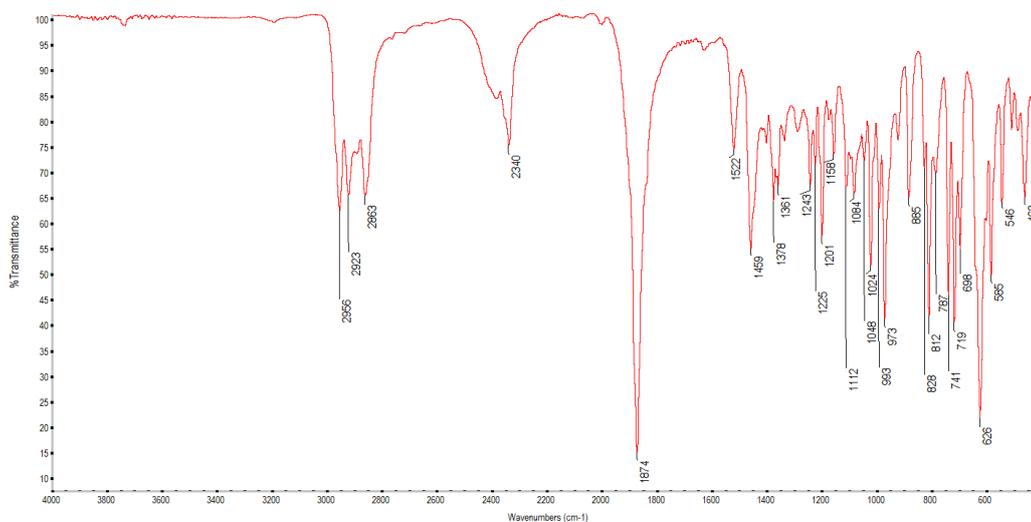
Anlage 7. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB mit **Fe2** in Gegenwart von Quecksilber in THF (links) und Toluol (rechts). Reaktionsbedingungen: 5 mol% **Fe2**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .



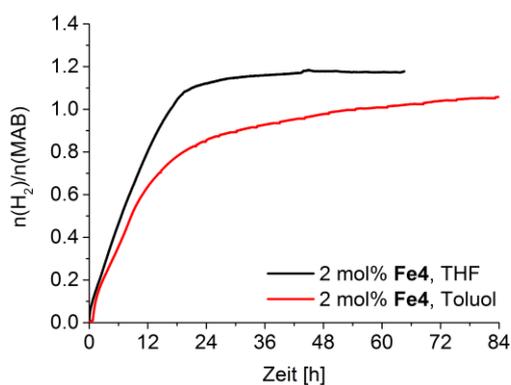
Anlage 8. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB mit **Fe2** in Gegenwart von Phosphan in THF (links) und Toluol (rechts). Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe2**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .



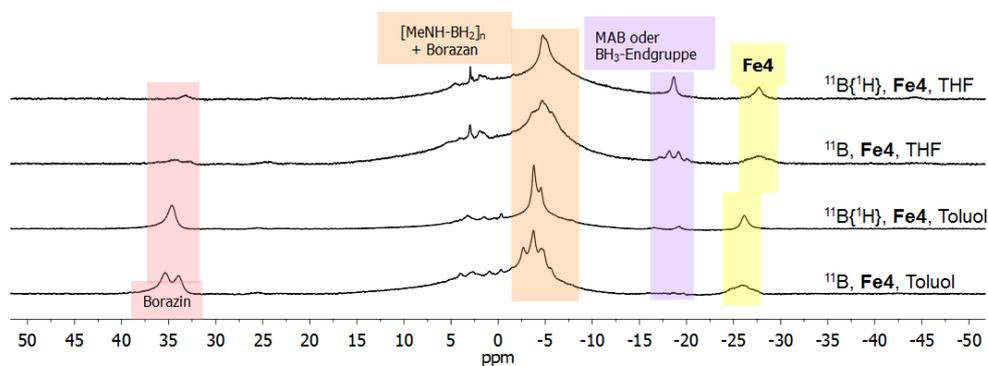
Anlage 9.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, THF- $d_8$  oder Toluol- $d_8$ ) nach Beendigung der Dehydropolymerisation von MAB mit **Fe2** in THF (oben) und Toluol (unten). Reaktionsbedingungen: 5 mol% **Fe2**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .



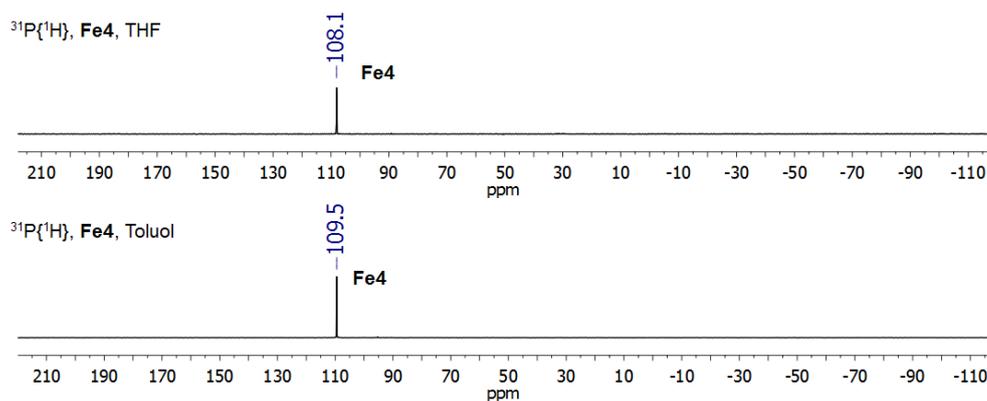
Anlage 10. ATR-IR-Spektrum von Komplex **Fe4**.



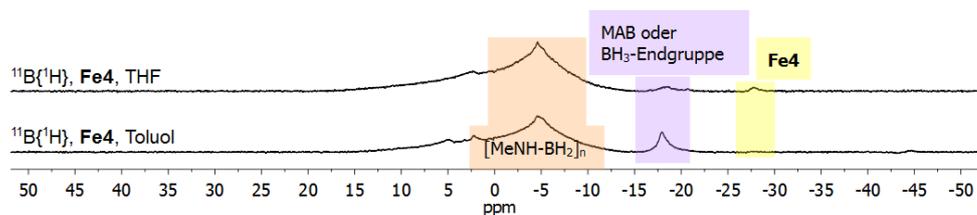
Anlage 11. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB mit Komplex **Fe4** in THF und Toluol. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe4**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .



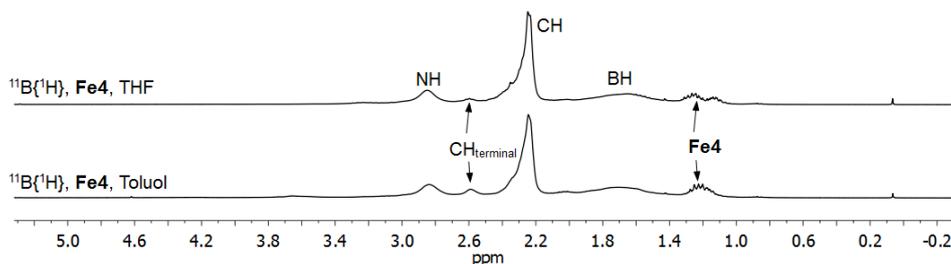
Anlage 12. *In situ*  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz, 256 Scans,  $\text{CDCl}_3$ ) nach der Dehydrierung von MAB. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe4**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



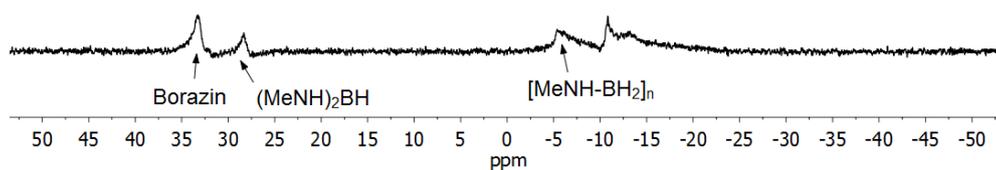
Anlage 13. *In situ*  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) nach der Dehydrierung von MAB mit **Fe4** in THF (oben) und Toluol (unten). Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe4**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .



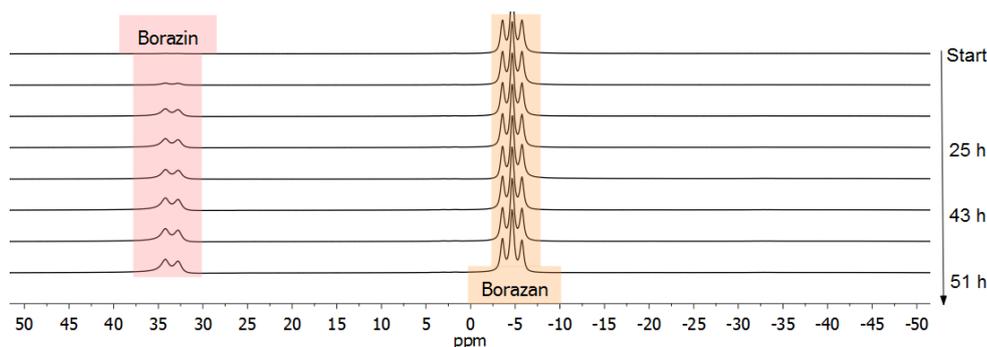
Anlage 14. Vergleich der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom isolierten Rückstand. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe4**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .



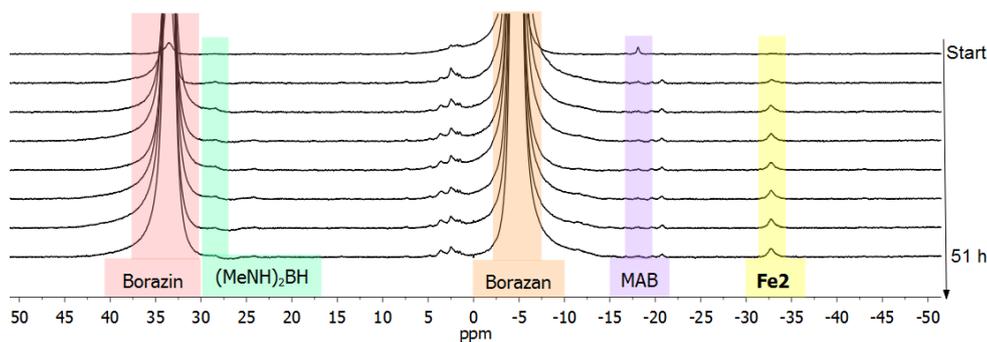
Anlage 15. Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom isolierten Rückstand. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe4**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .



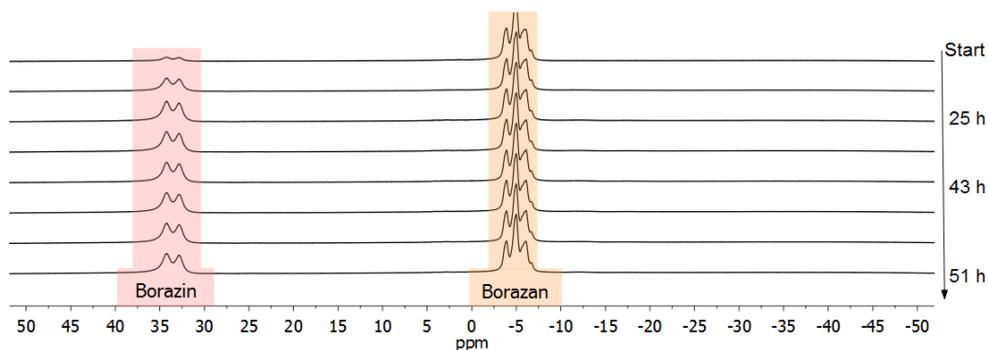
Anlage 16. *In situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 1024 Scans, Toluol- $d_8$ ) während der Dehydropolymerisation von MAB in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **FeI** + 6 Äq. Cy,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



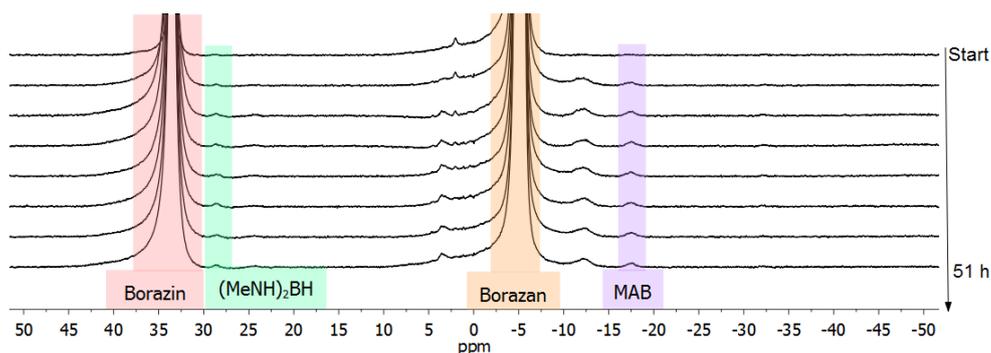
Anlage 17. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 512 Scans, THF- $d_8$ ) während der Dehydrierung von Borazan. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **FeI**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



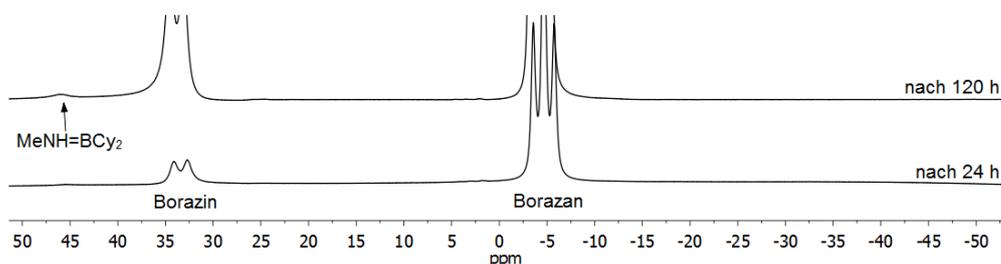
Anlage 18. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 512 Scans, THF- $d_8$ ) während der Dehydrierung von Borazan. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **FeI**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



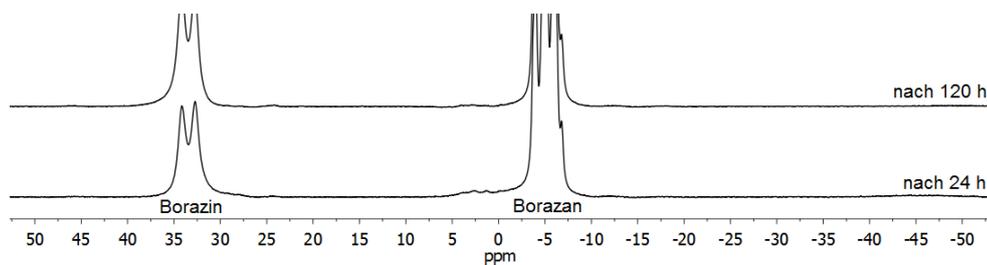
Anlage 19. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 512 Scans, Toluol- $d_8$ ) während der Dehydrierung von Borazan. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



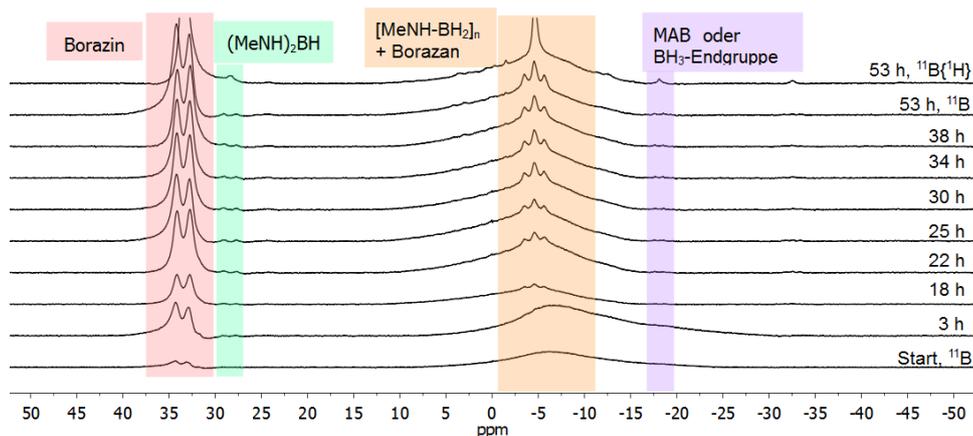
Anlage 20. *In situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 512 Scans, Toluol- $d_8$ ) während der Dehydrierung von Borazan. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



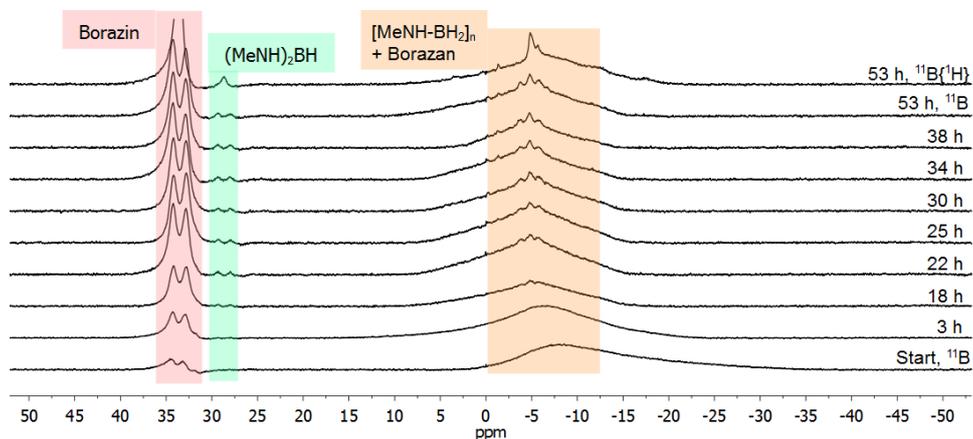
Anlage 21. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 512 Scans, THF- $d_8$ ) während der Dehydrierung von Borazin in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.33\text{ M} + 6\text{ } \ddot{\text{A}}\text{q. Cy}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



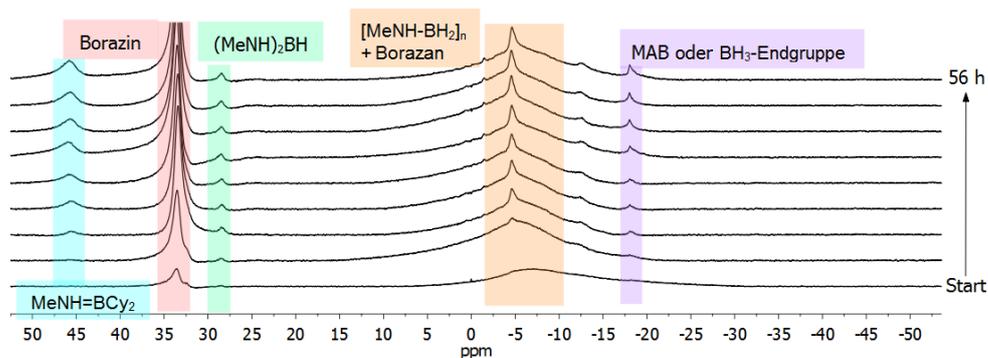
Anlage 22. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 512 Scans, Toluol- $d_8$ ) während der Dehydrierung von Borazan in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.33\text{ M} + 6\text{ Äq. Cy}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



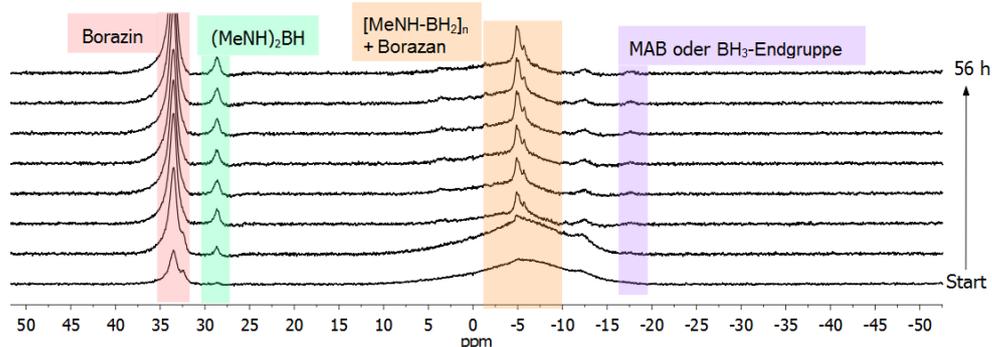
Anlage 23. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 512 Scans, THF- $d_8$ ) während der Depolymerisation von PMAB. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{PMAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



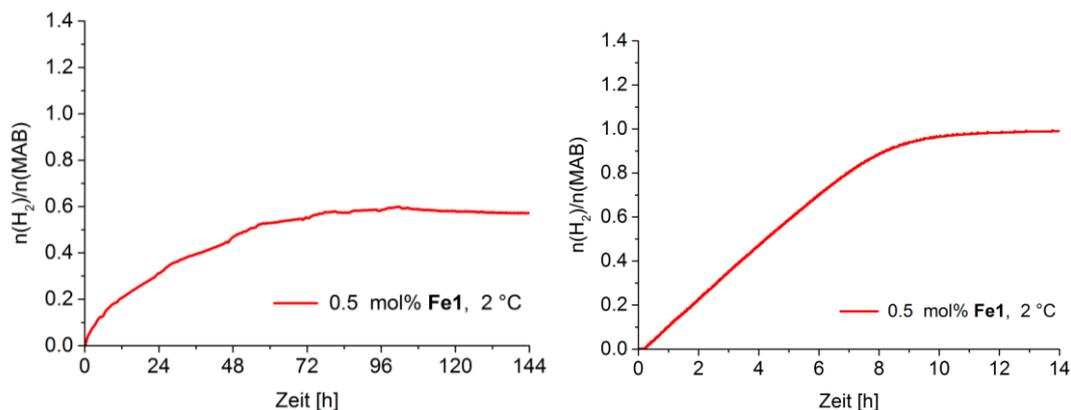
Anlage 24. *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 512 Scans, Toluol- $d_8$ ) während der Depolymerisation von PMAB. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{PMAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



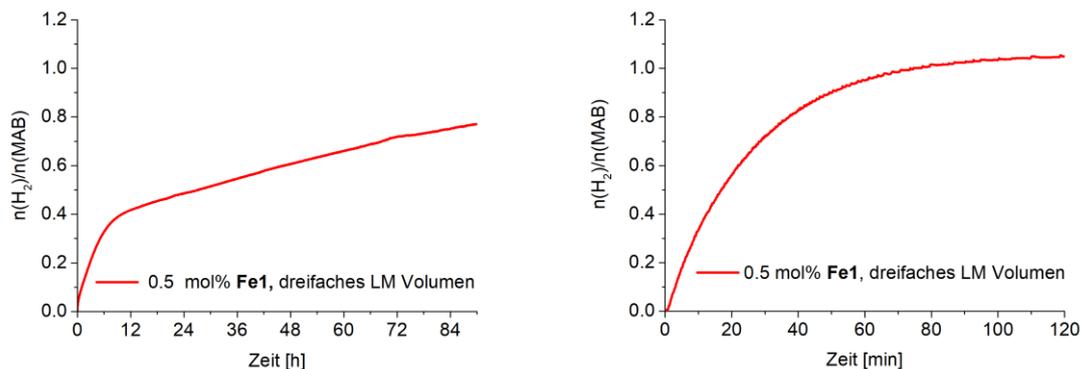
Anlage 25 *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 512 Scans,  $\text{THF-}d_8$ ) während der Depolymerisation von PMAB in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{PMAB}} = 0.33\text{ M} + 6\text{ } \ddot{\text{A}}\text{q. Cy}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



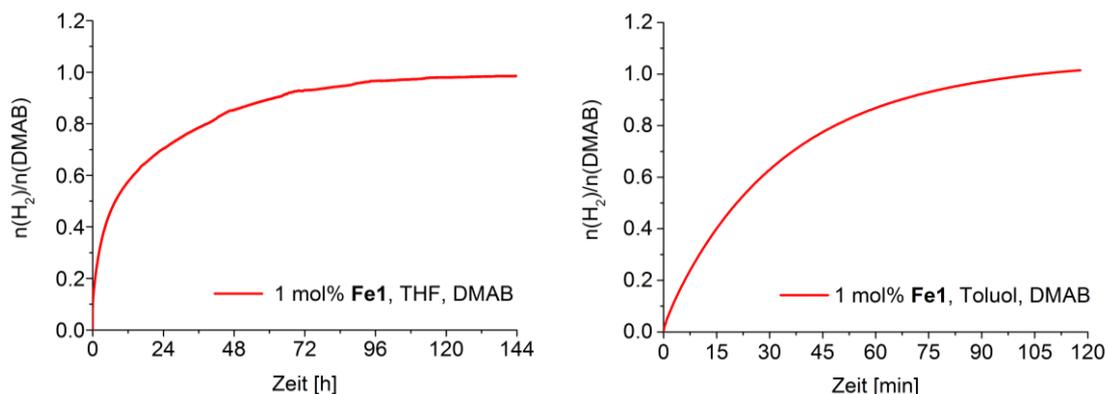
Anlage 26 *In situ*  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Young-NMR-Röhrchen, 96 MHz, 512 Scans,  $\text{Toluol-}d_8$ ) während der Depolymerisation von PMAB in Gegenwart von Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{PMAB}} = 0.33\text{ M} + 6\text{ } \ddot{\text{A}}\text{q. Cy}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



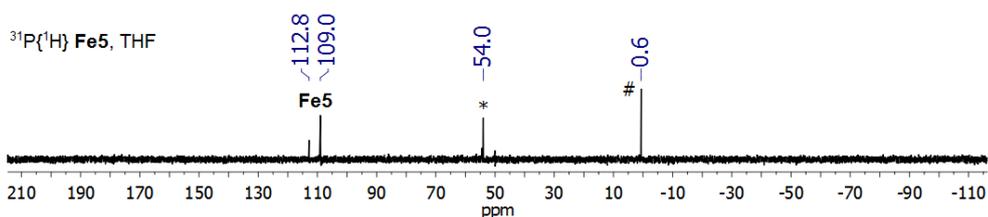
Anlage 27. Gasentwicklungskurven während der Dehydrierung von MAB mit Komplex **Fe1** in THF (links) und Toluol (rechts) bei tiefen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% **Fe1**,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ ,  $T = 2\text{ }^\circ\text{C}$ .



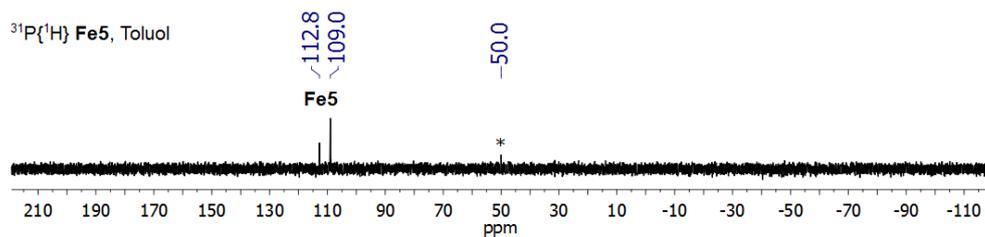
Anlage 28. Gasentwicklungskurven während der Dehydrierung von MAB mit Komplex **Fe1** in THF (links) und Toluol (rechts) bei dreifachem Lösungsmittelvolumen. Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% **Fe1**,  $c_{\text{MAB}} = 0.11 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



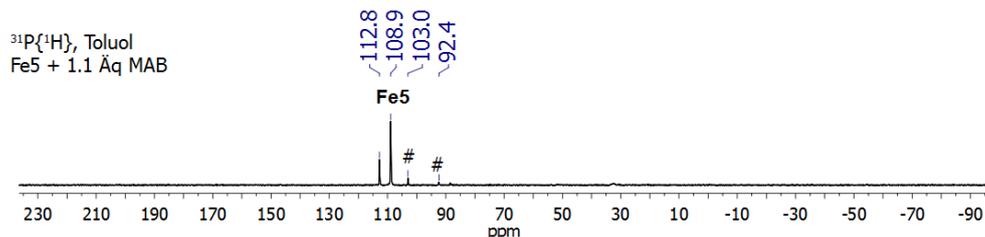
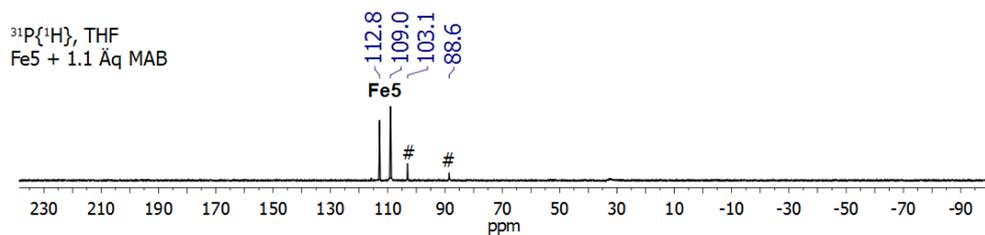
Anlage 29. Gasentwicklungskurven während der Dehydrierung von DMAB mit **Fe1** in THF (links) und Toluol (rechts). Reaktionsbedingungen: **Fe1** (1 mol%),  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{DMAB}} = 0.33 \text{ M}$ .



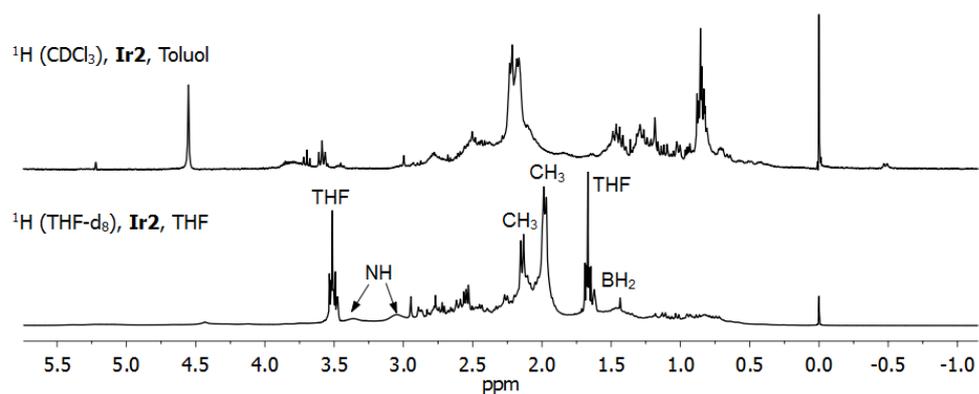
Anlage 30. *In situ*  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ) nach der Dehydropolymerisation von MAB mit **Fe5**. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe5**,  $c_{\text{PMAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . \* = freier oxidiertes  $\text{PN}^{\text{Me}}\text{P}$ -Ligand; # = freier  $\text{PN}^{\text{Me}}\text{P}$ -Ligand.<sup>[51]</sup>



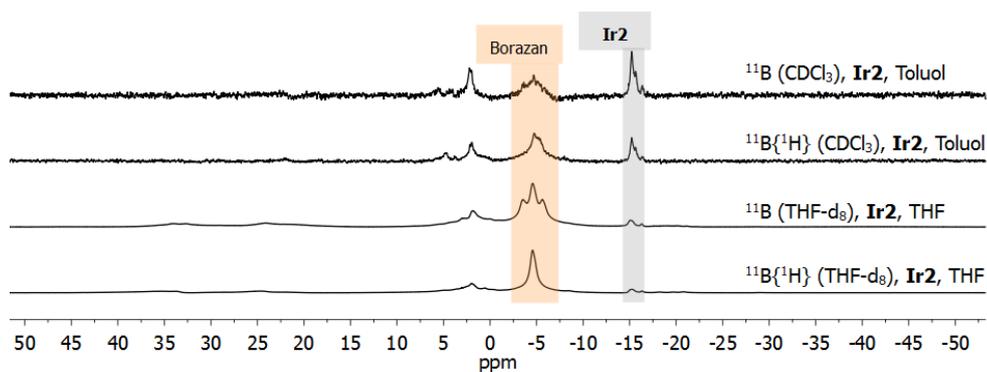
Anlage 31. *In situ*  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, Toluol- $d_8$ ) nach der Dehydropolymerisation von MAB mit Fe5. Reaktionsbedingungen: 1 mol% Fe5,  $c_{\text{PMAB}} = 0.33$  M,  $T = 25$  °C. \* = freier oxidierter  $\text{PN}^{\text{Me}}\text{P}$ -Ligand.<sup>[51]</sup>



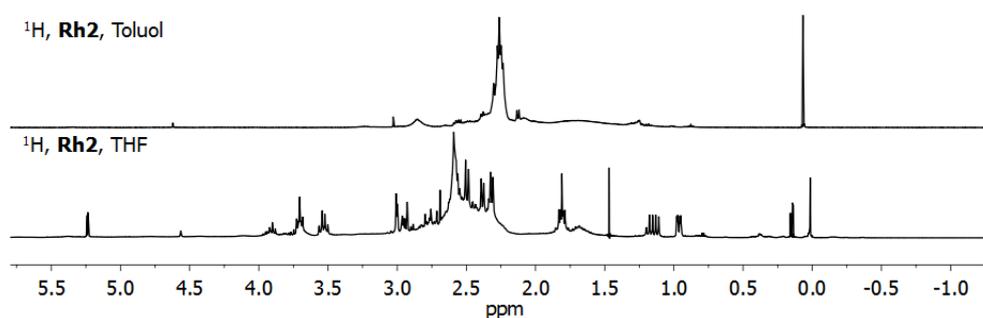
Anlage 32. *In situ*  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121 MHz, THF- $d_8$ , Toluol- $d_8$ ) nach der stöchiometrischen Reaktion von MAB mit Fe1. # Verunreinigungen aus der Synthese von Komplex Fe5.<sup>[174]</sup>



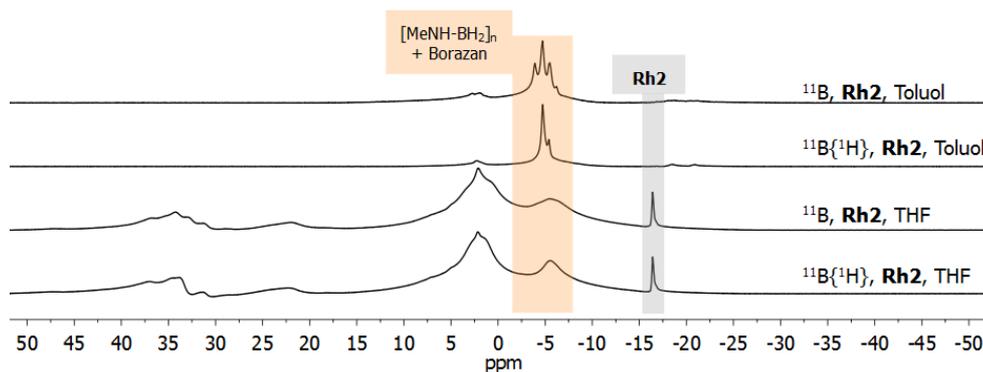
Anlage 33. Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz) vom isolierten Rückstand. Reaktionsbedingungen: 2 mol% Ir2.  $T = 25$  °C,  $c_{\text{MAB}} = 0.33$  M.



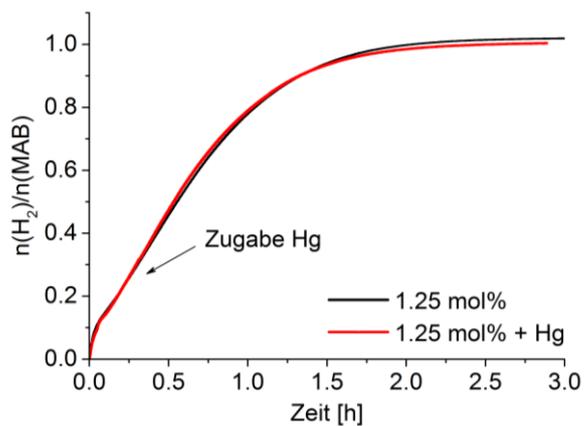
Anlage 34. Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz) vom isolierten Rückstand. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Ir2**.  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



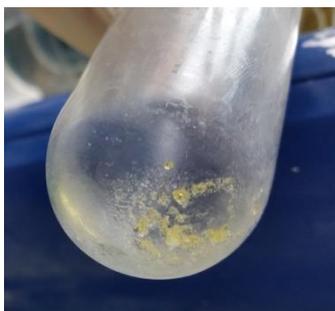
Anlage 35. Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom isolierten Rückstand. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Rh2**.  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ .



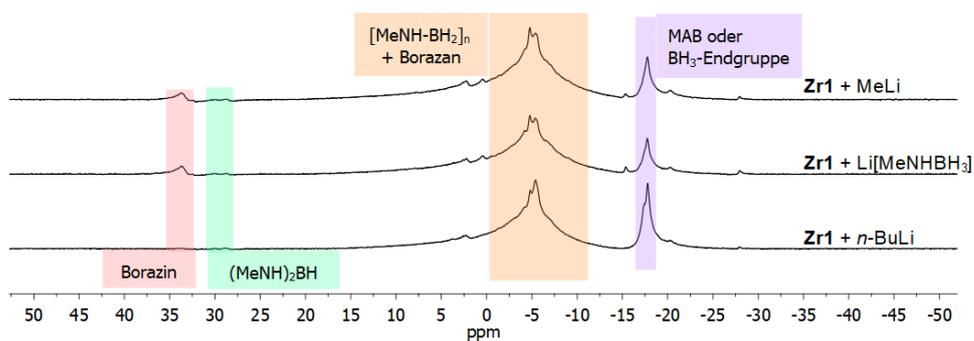
Anlage 36. Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom isolierten Rückstand. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Rh2**.  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MAB}} = 0.33\text{ M}$ . Für eine bessere Gegenüberstellung der NMR-Spektren wurden die Basislinien und Phasen korrigiert.



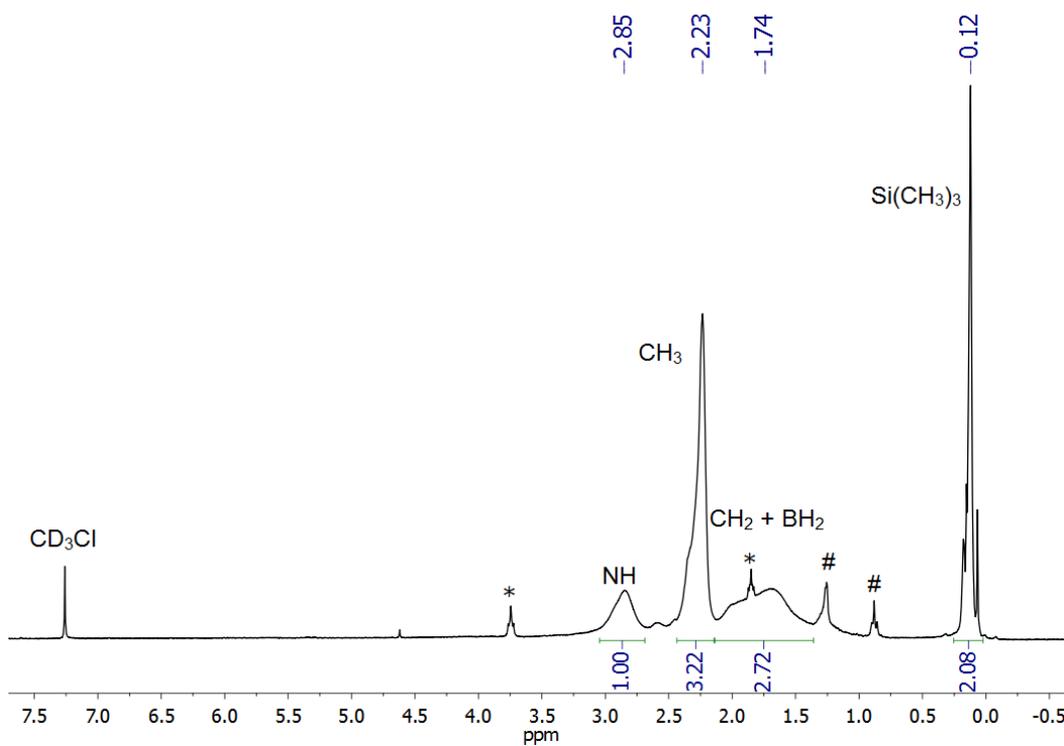
Anlage 37. Gasentwicklungskurven während der Dehydropolymerisation von MAB mit **Zr1** in Gegenwart von Vergiftungsreagenzien. Reaktionsbedingungen: **Zr1** (1.25 mol% + 1.1 Äq. MeLi),  $c_{\text{MAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



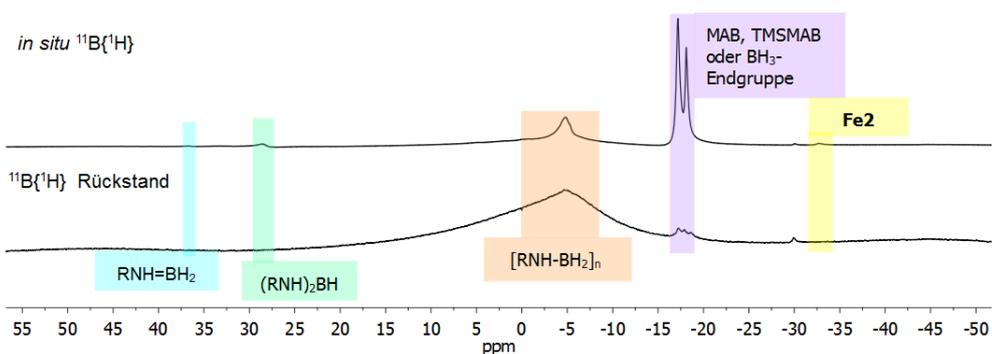
Anlage 38. Wachsartiges Produkt, isoliert nach der Reaktion von **Zr1**/*n*-BuLi mit MAB.



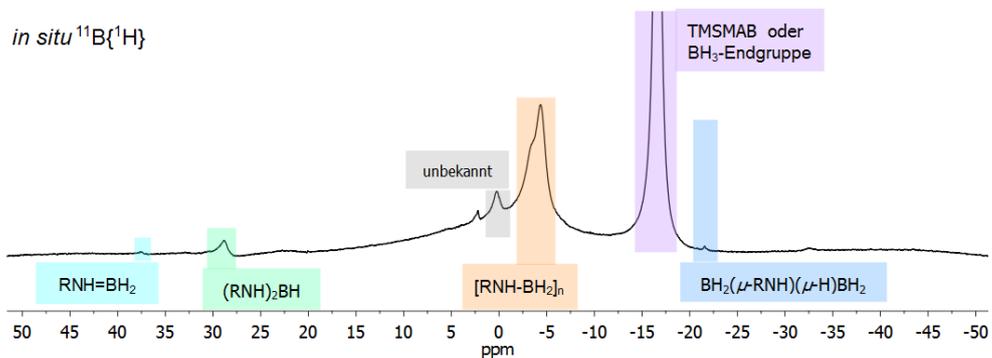
Anlage 39. Vergleich der *in situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nach der Dehydropolymerisation von MAB mit **Zr1**/MeLi.



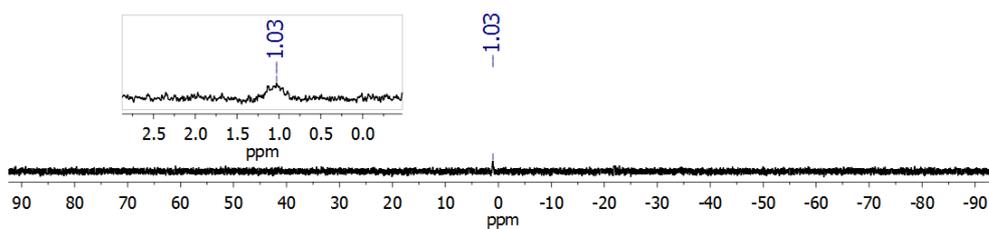
Anlage 40.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom Rückstand nach der Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB (1:1) in THF. # = Hexan, \* = THF. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**, THF,  $c_{\text{Monomer}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



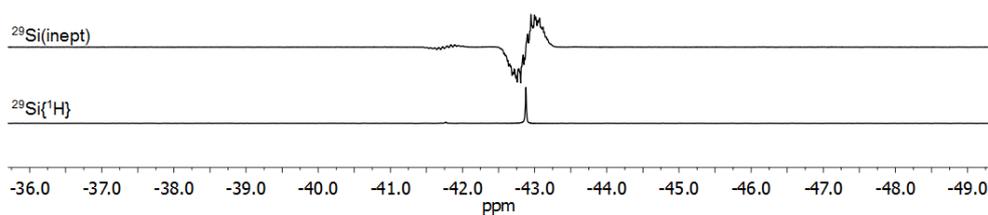
Anlage 41.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) aus der Reaktionslösung (oben) und vom Rückstand (unten) nach der Co-Dehydropolymerisation von MAB und TMSMAB (1:1) in THF. Reaktionsbedingungen: 1 mol% **Fe1**, THF,  $c_{\text{Monomer}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$  oder  $\text{Me}$ .



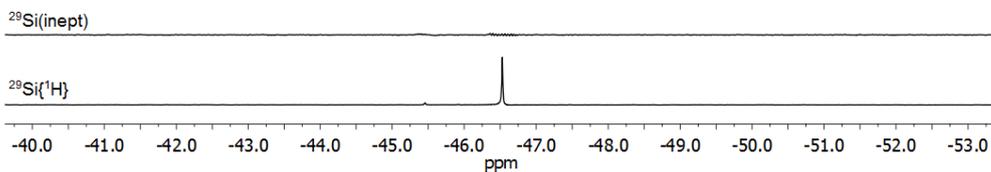
Anlage 42. *In situ*  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol- $d_8$ ) nach der unvollständigen Dehydropolymerisation von TMSMAB mit **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% **Fe1**,  $c_{\text{TMSMAB}} = 0.33 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$ .



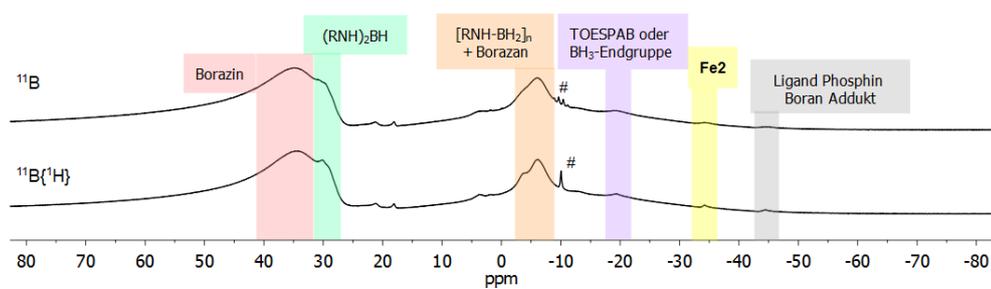
Anlage 43.  $^{29}\text{Si}$ (inept)-NMR-Spektrum (79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 512 Scans) vom isolierten Poly-TMSMAB.



Anlage 44.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren (79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TMOSPAB.

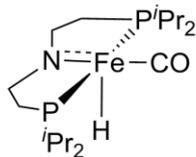


Anlage 45.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren (79 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TEOSPAB.

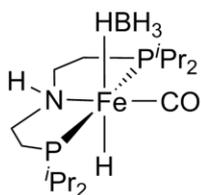


Anlage 46.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom Rückstand nach der Dehydrierung von TEOSPAB von **Fe1** in Toluol. Reaktionsbedingungen: 2 mol% **Fe1**, 10 mol%  $\text{NMe}_2\text{Et}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{TEOSPAB}} = 0.33\text{ M}$ .  $\text{R} = (\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ . # =  $\text{Me}_2\text{EtN}\cdot\text{BH}_3$ .

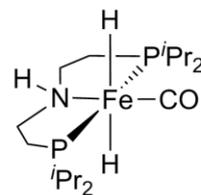
## 7 Übersicht der Verbindungen



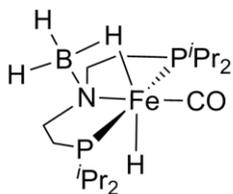
**Fe1**



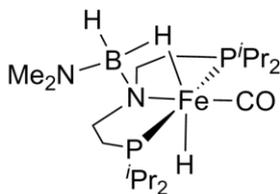
**Fe2**



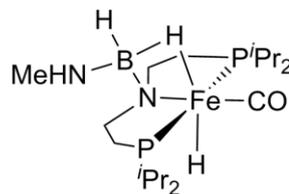
**Fe3**



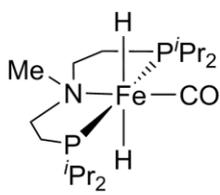
**Fe4**



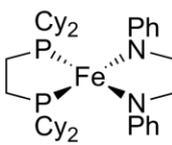
**Fe4a**



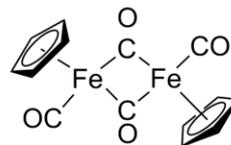
**Fe4b**



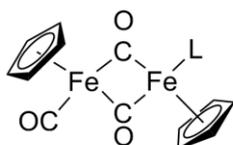
**Fe5**



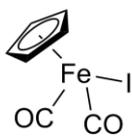
**Fe6**



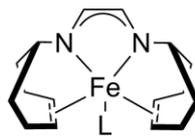
**Fe7**



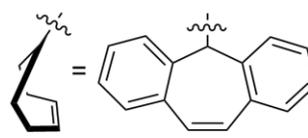
**Fe8, L = MeCN**



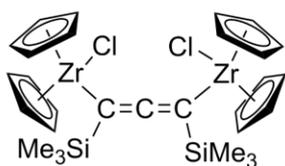
**Fe9**



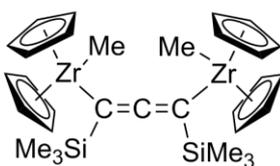
**Fe10**



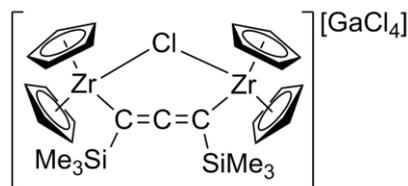
**L = THF, MeCN**



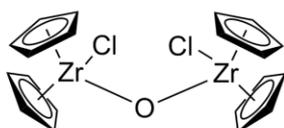
**Zr1**



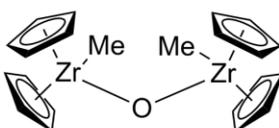
**Zr1-Me**



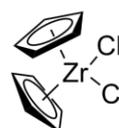
**Zr2**



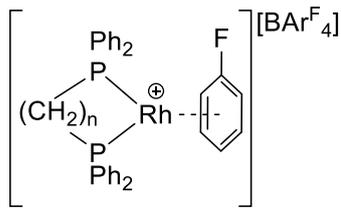
**Zr3**



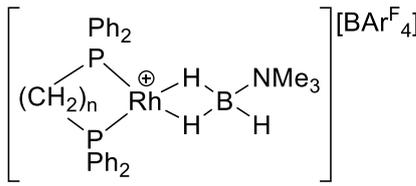
**Zr3-Me**



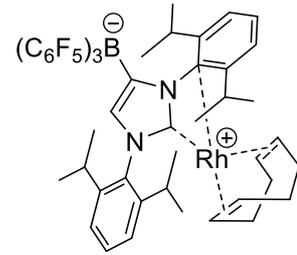
**Zr4**



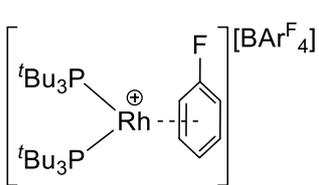
**Rh1a:**  $n = 2$   
**Rh1b:**  $n = 3$   
**Rh1c:**  $n = 4$   
**Rh1d:**  $n = 5$



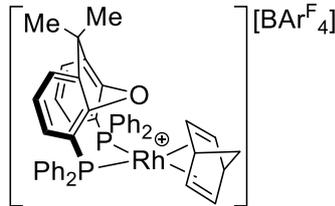
**Rh1a**<sup>Me<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub></sup>:  $n = 2$   
**Rh1b**<sup>Me<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub></sup>:  $n = 3$   
**Rh1c**<sup>Me<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub></sup>:  $n = 4$   
**Rh1d**<sup>Me<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub></sup>:  $n = 5$



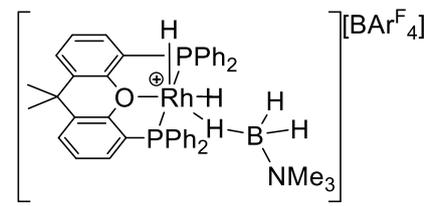
**Rh2**



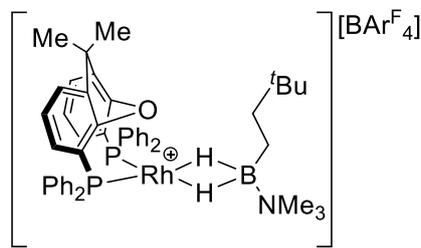
**Rh3**



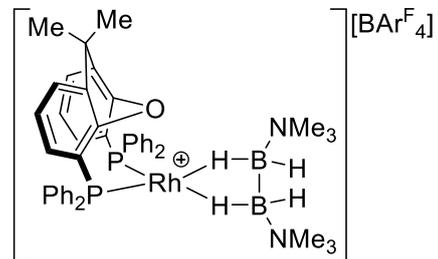
**PhRh4**



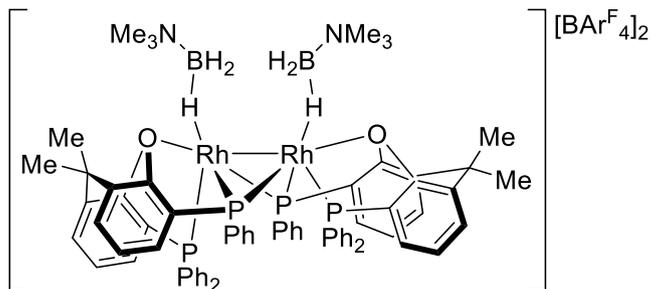
**PhRh5**



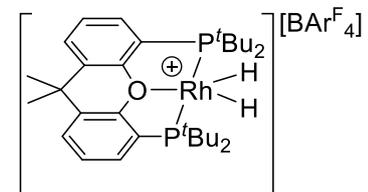
**PhRh6**



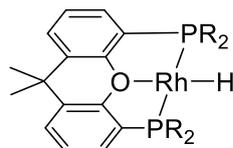
**PhRh7**



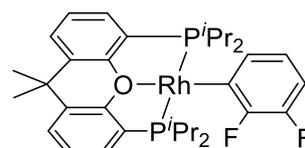
**PhRh8**



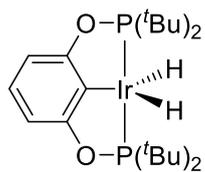
**PhRh9**



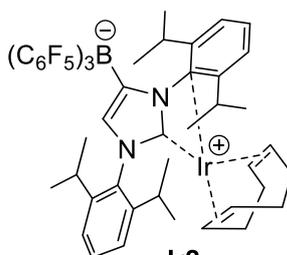
**R Rh10**, R = *i*Pr, *t*Bu



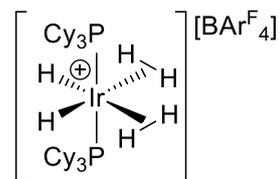
***i*Pr Rh11**



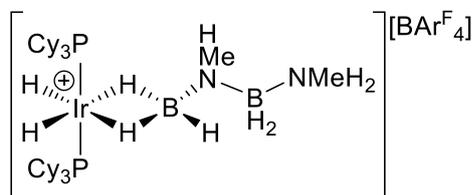
**Ir1**



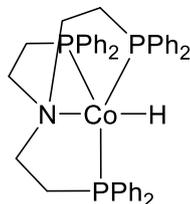
**Ir2**



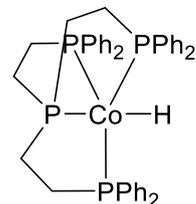
**Ir3**



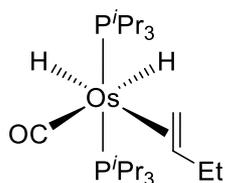
**Ir4**



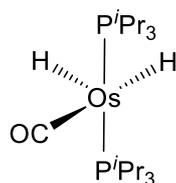
**Co1**



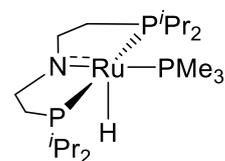
**Co2**



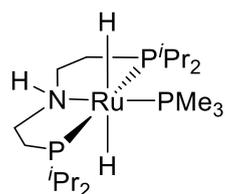
**Os1**



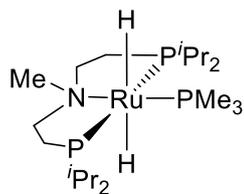
**Os2**



**Ru1**



**Ru2**



**Ru3**

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] E. M. Leitao, I. Manners, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 817-829.
- [2] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.
- [3] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [4] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [5] J. F. Hartwig, J. P. Collman, *Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis*, University Science Books Sausalito, CA, **2010**.
- [6] D. Sauter, M. Taoufik, C. Boisson, *Polymers* **2017**, *9*, 185.
- [7] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 459-466.
- [8] I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1602-1621.
- [9] R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327-346.
- [10] R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 775-788.
- [11] B. Thiedemann, P. J. Gliese, J. Hoffmann, P. G. Lawrence, F. D. Sönnichsen, A. Staubitz, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7258-7261.
- [12] M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940-4943.
- [13] M. M. Morgan, E. A. Patrick, J. M. Rautiainen, H. M. Tuononen, W. E. Piers, D. M. Spasyuk, *Organometallics* **2017**, *36*, 2541-2551.
- [14] H. Huang, Z. Pan, C. Cui, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4227-4230.
- [15] J. A. Snyder, P. Grüniger, H. F. Bettinger, A. E. Bragg, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 8359-8367.
- [16] W. Luo, P. G. Campbell, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19326-19329.
- [17] W. Luo, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13006-13009.
- [18] H. Helten, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1-12.
- [19] D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 337-342.
- [20] R. Nakanishi, R. Kitaura, J. H. Warner, Y. Yamamoto, S. Arai, Y. Miyata, H. Shinohara, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 1385.
- [21] M. Terrones, J. M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, J. J. Velázquez-Salazar, H. Terrones, Y. Bando, D. Golberg, *Mater. Today* **2007**, *10*, 30-38.
- [22] X. Wang, Y. Xie, Q. Guo, *Chem. Commun.* **2003**, 2688-2689.
- [23] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3209-3215.
- [24] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang, J. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 11992-12022.
- [25] R. Arenal, A. Lopez-Bezanilla, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2015**, *5*, 299-309.
- [26] O. Ayhan, T. Eckert, F. A. Plamper, H. Helten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13321-13325.
- [27] O. Ayhan, N. A. Riensch, C. Glasmacher, H. Helten, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5883-5894.
- [28] S. Bernard, P. Miele, *Materials* **2014**, *7*, 7436-7459.

- [29] V. A. Du, T. Jurca, G. R. Whittell, I. Manners, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1055-1062.
- [30] E. Fernández, A. Whiting, *Synthesis and application of organoboron compounds, Vol. 49*, Springer, **2015**.
- [31] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 115504.
- [32] X. Wang, T. N. Hooper, A. Kumar, I. K. Priest, Y. Sheng, T. O. M. Samuels, S. Wang, A. W. Robertson, M. Pacios, H. Bhaskaran, A. S. Weller, J. H. Warner, *CrystEngComm* **2017**, 19, 285-294.
- [33] Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2011**, 11, 2032-2037.
- [34] F. H. Stephens, V. Pons, R. Tom Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613-2626.
- [35] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 279-293.
- [36] H. Li, Q. Yang, X. Chen, S. G. Shore, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 60-66.
- [37] O. T. Summerscales, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10075-10084.
- [38] A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu, *Science* **2011**, 331, 1426-1429.
- [39] A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 8848-8872.
- [40] T. M. Maier, S. Sandl, I. G. Shenderovich, A. Jacobi von Wangelin, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2019**, doi:10.1002/chem.201804811.
- [41] K. A. Erickson, J. P. W. Stelmach, N. T. Mucha, R. Waterman, *Organometallics* **2015**, 34, 4693-4699.
- [42] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2698-2699.
- [43] J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1761-1779.
- [44] 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.
- [45] A. Kumar, N. A. Beattie, S. D. Pike, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6651-6656.
- [46] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7170-7179.
- [47] H. C. Johnson, A. P. Robertson, A. B. Chaplin, L. J. Sewell, A. L. Thompson, M. F. Haddow, I. Manners, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11076-11079.
- [48] 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.
- [49] A. L. Colebatch, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2018**, doi:10.1002/chem.201804592.
- [50] S. Bhunya, T. Malakar, G. Ganguly, A. Paul, *ACS Catal.* **2016**, 7907-7934.
- [51] C. Bornschein, S. Werkmeister, B. Wendt, H. Jiao, E. Alberico, W. Baumann, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4111.
- [52] R. Langer, Y. Diskin - Posner, G. Leitus, L. J. Shimon, Y. Ben - David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9948-9952.
- [53] F. Schneck, M. Assmann, M. Balmer, K. Harms, R. Langer, *Organometallics* **2016**.
- [54] E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H.-J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14162-14166.

- [55] S. Chakraborty, H. Dai, P. Bhattacharya, N. T. Fairweather, M. S. Gibson, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7869-7872.
- [56] A. Glüer, M. Förster, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, M. C. Holthausen, S. Schneider, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7214-7217.
- [57] A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212-6215.
- [58] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048-12049.
- [59] B. L. Dietrich, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, T. Autrey, J. C. Linehan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8583-8585.
- [60] A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Günne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332-13345.
- [61] D. Han, M. Joks, M. Klahn, A. Spannenberg, H. J. Drexler, W. Baumann, H. Jiao, R. Knitsch, M. R. Hansen, H. Eckert, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17697-17704.
- [62] D. A. Resendiz-Lara, N. E. Stubbs, M. I. Arz, N. E. Pridmore, H. A. Sparkes, I. Manners, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11701-11704.
- [63] N. E. Stubbs, A. Schäfer, A. P. Robertson, E. M. Leitao, T. Jurca, H. A. Sparkes, C. H. Woodall, M. F. Haddow, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10878-10889.
- [64] S. Bhunya, T. Malakar, A. Paul, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5919-5922.
- [65] A. Kumar, H. C. Johnson, T. N. Hooper, A. S. Weller, A. G. Algarra, S. A. Macgregor, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2546-2553.
- [66] C. J. Stevens, R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, S. A. Macgregor, B. Ward, D. McKay, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3011-3020.
- [67] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1111-1121.
- [68] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14432-14433.
- [69] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15440-15456.
- [70] R. Dallanegra, A. P. M. Robertson, A. B. Chaplin, I. Manners, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3763-3765.
- [71] A. D. Wilson, A. J. M. Miller, D. L. DuBois, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3918-3926.
- [72] A. Kumar, I. K. Priest, T. N. Hooper, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6183-6195.
- [73] D. A. Resendiz-Lara, N. E. Stubbs, M. I. Arz, N. E. Pridmore, H. A. Sparkes, I. Manners, *Chem. Commun.* **2017**.
- [74] H. Helten, A. P. Robertson, A. Staubitz, J. R. Vance, M. F. Haddow, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4665-4680.
- [75] A. L. Colebatch, B. W. Hawkey Gilder, G. R. Whittell, N. L. Oldroyd, I. Manners, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5450-5455.
- [76] 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.
- [77] H. C. Johnson, C. L. McMullin, S. D. Pike, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9776-9780.
- [78] H. C. Johnson, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10173-10177.
- [79] G. M. Adams, A. L. Colebatch, J. T. Skornia, A. McKay, H. C. Johnson, G. C. Lloyd-Jones, S. A. Macgregor, N. A. Beattie, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1481-1495.

- [80] M. C. Haibach, D. Y. Wang, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3683-3692.
- [81] M. Roselló-Merino, J. López-Serrano, S. Conejero, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10910-10913.
- [82] M. A. Esteruelas, P. Nolis, M. Oliván, E. Oñate, A. Vallribera, A. Vélez, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7176-7181.
- [83] S. Todisco, L. Luconi, G. Giambastiani, A. Rossin, M. Peruzzini, I. E. Golub, O. A. Filippov, N. V. Belkova, E. S. Shubina, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4296-4307.
- [84] J. R. Vance, A. P. M. Robertson, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4099-4103.
- [85] J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3048-3064.
- [86] K. Taeko, K. Yasuro, N. Kohsuke, S. Mamoru, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 171-173.
- [87] C. Lichtenberg, M. Adelhardt, T. L. Gianetti, K. Meyer, B. de Bruin, H. r. Grützmacher, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6230-6240.
- [88] J. F. Sonnenberg, R. H. Morris, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3426-3438.
- [89] M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 905-907.
- [90] A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10339-10342.
- [91] N. Blaquiere, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14034-14035.
- [92] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931-7944.
- [93] A. N. Marziale, A. Friedrich, S. Klopsch, M. Drees, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13342-13355.
- [94] R. Knitsch, D. Han, F. Anke, L. Ibing, J. Haijun, M. R. Hansen, T. Beweries, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [95] T. Malakar, S. Bhunya, A. Paul, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6340-6345.
- [96] M. A. Esteruelas, A. M. López, M. Mora, E. Oñate, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 187-191.
- [97] T. Jurca, T. Dellermann, N. E. Stubbs, D. A. Resendiz-Lara, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3360-3366.
- [98] W. C. Ewing, A. Marchione, D. W. Himmelberger, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17093-17099.
- [99] E. Framery, M. Vaultier, *Heteroat. Chem.* **2000**, *11*, 218-225.
- [100] W. J. Shaw, J. C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493-7496.
- [101] T. Kobayashi, S. Gupta, M. A. Caporini, V. K. Pecharsky, M. Pruski, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19548-19555.
- [102] D.-P. Kim, K.-T. Moon, J.-G. Kho, J. Economy, C. Gervais, F. Babonneau, *Polym. Adv. Technol.* **1999**, *10*, 702-712.
- [103] C. Gervais, F. Babonneau, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *657*, 75-82.
- [104] C. Gervais, F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, D. Massiot, E. Framery, M. Vaultier, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 407-414.
- [105] N. E. Stubbs, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098-9100.
- [106] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424-9434.

- [107] Y. Kawano, M. Uruichi, M. Shimoi, S. Taki, T. Kawaguchi, T. Kakizawa, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14946-14957.
- [108] A. P. M. Robertson, E. M. Leitao, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19322-19325.
- [109] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [110] D. H. Nguyen, G. Raffa, Y. Morin, S. Desset, F. Capet, V. Nardello-Rataj, F. Dumeignil, R. M. Gauvin, *Green Chem.* **2017**, *19*, 5665-5673.
- [111] P. Bhattacharya, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11153-11161.
- [112] A. P. 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.
- [113] 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.
- [114] L. J. Sewell, M. A. Huertos, M. E. Dickinson, A. S. Weller, G. C. Lloyd-Jones, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4509-4516.
- [115] L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3598-3610.
- [116] P. M. Zimmerman, A. Paul, Z. Zhang, C. B. Musgrave, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1069-1081.
- [117] S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4685-4693.
- [118] H. M. Lee, T. Jiang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 1255-1258.
- [119] E. L. Kolychev, S. Kronig, K. Brandhorst, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12448-12459.
- [120] C. K. Narula, J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3346-3349.
- [121] R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844-1845.
- [122] X. Yang, M. B. Hall, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2831-2838.
- [123] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9582-9583.
- [124] Y. Luo, K. Ohno, *Organometallics* **2007**, *26*, 3597-3600.
- [125] A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 107-129.
- [126] V. K. Dioumaev, J. F. Harrod, *Organometallics* **1997**, *16*, 1452-1464.
- [127] T. Beweries, S. Hansen, M. Kessler, M. Klahn, U. Rosenthal, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7689-7692.
- [128] D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2007**, 3297-3299.
- [129] T. Beweries, J. Thomas, M. Klahn, A. Schulz, D. Heller, U. Rosenthal, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1865-1868.
- [130] F. Reiß, M. Reiß, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, U. Rosenthal, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5667-5674.
- [131] J. F. Clarke, G. B. Drew, *Acta Cryst. Sect. B* **1974**, *30*, 2267-2269.
- [132] W. E. Hunter, D. C. Hrcir, R. V. Bynum, R. A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750-755.
- [133] 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.
- [134] T. D. Forster, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6689-6691.
- [135] A. T. Luedtke, T. Autrey, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3905-3910.

- [136] E.-i. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829-2832.
- [137] E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3336-3346.
- [138] A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 780-787.
- [139] R. W. Parry, L. J. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3554-3560.
- [140] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6084-6085.
- [141] A. Staubitz, A. P. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4023-4078.
- [142] P. Veeraraghavan Ramachandran, A. S. Kulkarni, *RSC Adv.* **2014**, 4, 26207-26210.
- [143] P. V. Ramachandran, A. S. Kulkarni, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5618-5620.
- [144] P. Veeraraghavan Ramachandran, A. S. Kulkarni, Y. Zhao, J. Mei, *Chem. Commun.* **2016**.
- [145] H. Anane, A. Jarid, A. Boutalib, I. Nebot-Gil, F. Tomás, *Comput. Theor. Chem.* **1998**, 455, 51-57.
- [146] C. A. De Albuquerque Pinheiro, C. Roiland, P. Jehan, G. Alcaraz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1519-1522.
- [147] F. Anke, *Übergangsmetall-katalysierte Dehydrokupplung von Silanen und Amin-Boran-Addukten*, Universität Rostock, **2015**.
- [148] A. E. Wetherby, N. T. Mucha, R. Waterman, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1404-1407.
- [149] R. Waterman, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1736-1736.
- [150] N. T. Mucha, R. Waterman, *Organometallics* **2015**, 34, 3865-3872.
- [151] S. Y. Jin, K. K. Guo, H. M. Qi, Y. P. Zhu, F. Wang, in *Advanced Materials Research, Vol. 1004*, Trans Tech Publ, **2014**, pp. 409-414.
- [152] T. Jäschke, M. Jansen, *C. R. Chim.* **2004**, 7, 471-482.
- [153] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Klönczynski, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, 114, 425-444.
- [154] P. Colombo, *Polymer derived ceramics: from nano-structure to applications*, DEStech Publications, Inc, **2010**.
- [155] X. Zhao, K. Han, Y. Peng, J. Yuan, S. Li, M. Yu, *Mater. Lett.* **2011**, 65, 2717-2720.
- [156] X. Chen, J.-C. Zhao, S. G. Shore, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 2666-2675.
- [157] S. Aldridge, A. J. Downs, C. Y. Tang, S. Parsons, M. C. Clarke, R. D. L. Johnstone, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, D. A. Wann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2231-2243.
- [158] A. P. M. Robertson, M. F. Haddow, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8254-8264.
- [159] D. F. Gaines, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1505-1507.
- [160] E. Schröder, G. Müller, K. F. Arndt, *Leitfaden der Polymercharakterisierung*, Akademie Verlag Berlin, **1982**.
- [161] [https://www.pss-polymer.com/fileadmin/custom\\_documents/t\\_t-sep06.pdf.pdf](https://www.pss-polymer.com/fileadmin/custom_documents/t_t-sep06.pdf.pdf).
- [162] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [163] R. M. Fuoss, U. P. Strauss, *J. Polymer Sci.* **1948**, 3, 602-603.
- [164] S. Förster, M. Schmidt, M. Antonietti, *Polymer* **1990**, 31, 781-792.
- [165] H. Yang, Q. Zheng, R. Cheng, *Colloids Surf. A* **2012**, 407, 1-8.
- [166] U. S. Paul, H. Braunschweig, U. Radius, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 8573-8576.

- [167] H. Dorn, J. M. Rodezno, B. Brunnhöfer, E. Rivard, J. A. Massey, I. Manners, *Macromolecules* **2003**, *36*, 291-297.
- [168] T. J. Clark, J. M. Rodezno, S. B. Clendenning, S. Aouba, P. M. Brodersen, A. J. Lough, H. E. Ruda, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4526-4534.
- [169] J. R. Turner, D. A. Resendiz-Lara, T. Jurca, A. Schäfer, J. R. Vance, L. Beckett, G. R. Whittell, R. A. Musgrave, H. A. Sparkes, I. Manners, *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1700120.
- [170] D. H. Live, D. G. Davis, W. C. Agosta, D. Cowburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6104-6105.
- [171] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman, K. W. Zilm, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 59.
- [172] G. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [173] . Koehne, T. J. Schmeier, E. A. Bielinski, C. J. Pan, P. O. Lagaditis, . H. Bernskoetter, M. K. Takase, C. ü rtele, N. Hazari, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2133-2143.
- [174] S. Werkmeister, K. Junge, B. Wendt, E. Alberico, H. Jiao, W. Baumann, H. Junge, F. Gallou, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8722-8726.
- [175] I. Göttker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766-1776.

## 9 Veröffentlichungen

### Publikationen:

1. F. Anke, D. Han, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries, *Formation of high-molecular weight polyaminoborane by Fe hydride catalysed dehydrocoupling of methylamine borane*, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 6843-6847.
2. M. Trose, M. Reiß, F. Reiß, F. Anke, A. Spannenberg, S. Boye, A. Lederer, P. Arndt, T. Beweries, *Dehydropolymerisation of methylamine borane using a dinuclear 1,3-allenediyl bridged zirconocene complex*, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12858-12862.
3. D. Han, F. Anke, M. Trose, T. Beweries, *Recent advances in transition metal catalysed dehydropolymerisation of amine boranes and phosphine boranes*, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 380, 260-286.

### Vortrag:

1. F. Anke, M. Ferro, A. Spannenberg, T. Beweries, *An iron PNP pincer complex for dehydropolymerisation of methylamine borane*, 20. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Universität Kiel (Deutschland), 21.09. - 22.09.2018.

### Posterpräsentationen:

1. F. Anke, M. Klahn, A. Spannenberg, Torsten Beweries, *Iron catalyzed dehydropolymerization of methylamine borane*, 19. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Universität Hamburg (Deutschland), 15.09. - 16.09.2016.
2. F. Anke, M. Klahn, T. Beweries, *Iron complex catalysed Dehydropolymerisation of methylamine borane*, 4. Niedersächsisches Katalyse-Symposium (NiKaS), TU Braunschweig (Deutschland), 19.09. - 20.09.2016.
3. F. Anke, M. Klahn, A. Spannenberg, Torsten Beweries, *Methylamine borane dehydropolymerisation catalysed by an iron pincer complex*, International Symposium on Advancing the Chemical Sciences (ISACS), The University of Manchester (England), 10.04. - 13.04.2017.
4. F. Anke, D. Han, M. Klahn, A. Spannenberg, Torsten Beweries *Dehydrocoupling of methylamine borane catalysed by an iron pincer complex*, 16<sup>th</sup> International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON XVI), The Chinese University of Hong Kong (Hong Kong), 09.07. - 13.07.2018.

# 10 Erklärung

**Doktorandinnen/Doktoranden-Erklärung gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g und h der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock**

Name: Anke, Felix

Ich habe eine Dissertation zum Thema „Übergangsmetallkomplex-katalysierte Dehydropolymerisation von primären Amin-Boran-Addukten“ an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock angefertigt. Dabei wurde ich von Herrn PD Dr. Torsten Beweries betreut.

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den

Felix Anke

# 11 Lebenslauf

## Zur Person

Name, Vorname: Anke, Felix  
Geburtsdatum: 25.08.1990  
Geburtstort: Rostock

## Schulausbildung

1997-2001 „Grundschule an der Recknitz“, Tessin  
2001-2007 Regionale Schule „Anne-Frank“, Tessin  
2007-2010 Fachgymnasium für Ernährungswissenschaften an der Beruflichen Schule „Dienstleistung und Gewerbe“ der Hansestadt Rostock

## Hochschulausbildung

2010-2013 Studium der Chemie an der Universität Rostock (B. Sc.)  
Bachelorarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Wolfram Seidel zum Thema „Synthese und Charakterisierung von Komplexverbindungen mit thiosubstituierten Alkinen“  
2013-2015 Chemiestudium an der Universität Rostock (M. Sc.)  
Masterarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Uwe Rosenthal und PD Dr. Torsten Beweries zum Thema „Übergangsmetall-katalysierte Dehydrokupplung von Silanen und Amin-Boran-Addukten“  
seit 2015 Promotionsstudent und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock unter Leitung von PD Dr. Torsten Beweries