

# Lösliche hochpolymere Bor-Stickstoff-Verbindungen durch Metallkomplex-katalysierte Dehydrierungen von Amin-Boran-Addukten\*\*

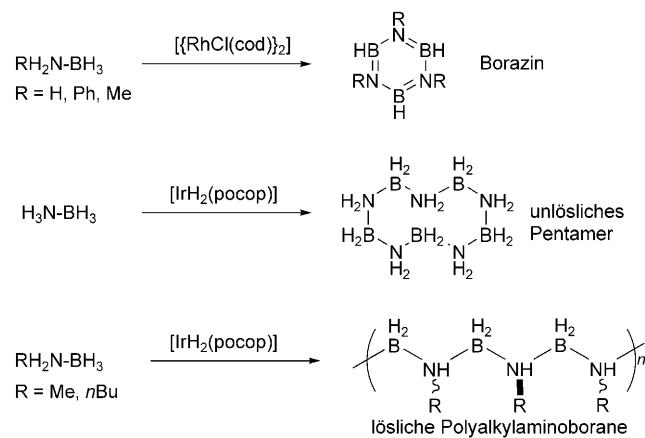
Vincent Pons und R. Tom Baker\*

Bor · Dehydrokupplungen · Homogene Katalyse ·  
Polymere · Stickstoff

*Im Gedenken an Clinton F. Lane*

In den letzten Jahrzehnten sind katalytische Dehydrokupplungen von einer mechanistisch interessanten Umsetzung<sup>[1,2]</sup> zu einem praktischen Syntheseverfahren für anorganische Polymere weiterentwickelt worden. Solche Polymere haben sich als nützliche neuartige Rohstoffe für Keramiken und Werkstoffe erwiesen.<sup>[3]</sup> Im Zuge ihrer Arbeiten über anorganische Bor-Phosphor- und Bor-Stickstoff-Polymeren untersuchten Manners et al. zunächst die heteronukleare Dehydrokupplung von Phosphan- und Amin-Boran-Addukten. Während die erstgenannten hochmolekularen Polymere wie ( $\text{PhHP-BH}_2$ )<sub>n</sub> liefern,<sup>[4]</sup> führte die Umsetzung von Addukten primärer und sekundärer Amine mit Boranen oder gar von Amminboran (AB,  $\text{H}_3\text{N-BH}_3$ ) mithilfe von Katalysatoren lediglich zu cyclischen B-N-Oligomeren.<sup>[5]</sup> Ein Iridiumphosphinito-Pinzettenkomplex, der zuerst von Goldberg et al. zur Dehydrierung von Amminboran eingesetzt worden war,<sup>[6]</sup> lieferte ausgehend von Addukten primärer Amine mit Boranen lösliche Aminoboran-Polymeren und -Copolymere (Schema 1).<sup>[7]</sup> Im jenem Bericht wird eine Analogie zwischen primären Aminoboranen,  $\text{RHNBH}_2$ , und  $\alpha$ -Olefinen festgestellt. Die Umsetzungen verliefen, anders als bei früheren thermischen und metallkatalysierten Amin-Boran-Dehydrierungen,<sup>[8]</sup> hoch selektiv. Mit optimierten Metallkomplex-Katalysatoren könnten die B-N-Polymer-Mikrostrukturen gesteuert und so neuartige Bor-Stickstoff-Produkte zugänglich werden. Ferner sollten sich durch Variation der Substituenten am N-Atom des Addukts aus primärem Amin und Boran verschiedene Ausgangsstoffe für kohlenstofffreie B-N-Keramiken erhalten lassen.

Die chemischen Eigenschaften der Amin-Boran-Addukte wurden erst ab der Mitte des 20. Jahrhunderts genauer untersucht<sup>[9]</sup> und sind weiterhin von Interesse für Chemiker wie Materialwissenschaftler. Organiker haben Amin-Boran-Addukte mit deren reduzierender und hydroborierender Wirkung als vorteilhafte Alternativen zu luft- und feuchtigkeits-



**Schema 1.** Produkte der metallkatalysierten Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten. cod = 1,5-Cyclooctadien, pocop =  $\kappa^3$ -1,3-(OPt<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

empfindlichen Boran/THF-Addukten und Borhydrid-Salzen genutzt. Zwar sind Amin-Boran-Addukte gewöhnlich weniger reaktiv, bei Einsatz von Metall-Amidoboranen<sup>[10]</sup> oder Übergangsmetall-Katalysatoren<sup>[11]</sup> reichen jedoch milde Reaktionsbedingungen zur Reduktion von Olefinen, Amiden oder Epoxiden aus. So werden Alkene mit  $t\text{BuH}_2\text{N-BH}_3$  erst bei erhöhten Temperaturen hydroboriert, Couturier et al. gelang aber die Transferhydrierung bei 25 °C mit 10 Mol-% Pd/C.<sup>[12]</sup> Später schlügen Jiang und Berke einen Mechanismus für die Dehydrokupplung des Dimethylamin-Boran-Addukts (DMAB,  $\text{Me}_2\text{HN-BH}_3$ ) und die anschließende Olefin-Transferhydrierung mit Rhodium-Homogenkatalysatoren vor.<sup>[13]</sup>

In materialwissenschaftlichen Untersuchungen wiesen Stucky et al. nach, dass durch eine Variation der Aminogruppe des Amin-Boran-Addukts die Keimbildung und die Wachstumsgeschwindigkeit Dodecanthiol-überdachter Gold-Nanopartikel gesteuert werden können.<sup>[14]</sup> Dabei wurde zur Kontrolle des Aufwachsens der Nanopartikel ein einstellbares Boran-Reduktionsmittel eingesetzt, das sicherlich noch häufiger Anwendung finden wird.

In ersten Untersuchungen der Thermolyse von Amminboran wurde die Entstehung von  $(\text{H}_3\text{N-BH}_2)_n$  genauer studiert. Vor allem auf der Grundlage von Pulver-Röntgenbeugungsdaten wurde eine acyclische Struktur vorgeschlagen.<sup>[15]</sup> Frühe Berichte über unlösliche Aminoboran-Polymeren

[\*] Dr. V. Pons, Dr. R. T. Baker

Chemistry Division, Los Alamos National Laboratory  
MS J582, Los Alamos, NM 87507 (USA)  
Fax: (+1) 505-667-9905  
E-Mail: bakertom@lanl.gov

[\*\*] Wir danken Prof. L. G. Sneddon und Prof. R. T. Paine für hilfreiche Diskussionen.

stammen aus dem Jahr 1938.<sup>[16]</sup> Auch mit dem späteren Einsatz zahlreicher moderner Verfahren (Röntgenbeugung, IR-, XPS- und MAS-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie) konnte nicht zwischen acyclischen und vielgliedrigen cyclischen Oligomeren unterschieden werden.<sup>[17,18]</sup>

Im Zuge ihrer Suche nach Ausgangsstoffen für B-N-Keramiken berichteten Blum und Laine über die Übergangsmetall-katalysierte Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten.<sup>[19]</sup> So lieferte das Erwärmen einer Lösung von  $\text{Me}_3\text{N}-\text{BH}_3$  und Methylamin (1:1.1) in Benzol auf 60°C mit 0.07 Mol-% [ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ] nach 85 h Wasserstoff, mehrere flüchtige Produkte (darunter Trimethylborazin) sowie nichtflüchtige B-N-verknüpfte Borazine (Polyborazylen) in Form eines farblosen Feststoffs, der beim Erhitzen unter Stickstoff auf 850°C in einer Ausbeute von 60% ein keramisches Produkt lieferte. Später kombinierten Sneddon,<sup>[20]</sup> Paine<sup>[3]</sup> und andere elegant anorganische und Polymerchemie zur Entwicklung von Ausgangsstoffen für Fasern, Beschichtungen und poröse Bornitrid-Werkstoffe.

Wegen des gestiegenen Interesses an Wasserstoffspeichern hoher Kapazität hat die Bedeutung der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten in letzter Zeit stark zugenommen.<sup>[8]</sup> Bei der Freisetzung von Wasserstoff aus Amminboran im Festkörper<sup>[21]</sup> und in ionischen Flüssigkeiten wurden gute Ergebnisse erzielt.<sup>[22]</sup> Die metallkatalysierte Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten bietet aber die Möglichkeit, zusätzlich Ausmaß und Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung zu steuern. Beispielsweise erfordert die thermische Dehydrierung von DMAB Temperaturen von 150°C; mit Katalysatoren wie Titanocen oder  $\text{CuCl}(\text{IMes})$  ( $\text{IMes} = 1,3\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$ ) treten dagegen recht glatt metallkatalysierte Dehydrierungen ein.<sup>[5,23]</sup>

Mit Edelmetall-Katalysatoren wie  $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$  lassen sich Addukte von primären und sekundären Aminen mit Boranen, und weniger glatt auch Amminboran, dehydrieren.<sup>[5]</sup> Aus Amminboran und Addukten primärer Amine mit Boranen entstehen Borazin und in geringerem Umfang andere Produkte (Schema 1). Goldberg et al. berichteten,<sup>[6]</sup> dass bei der Dehydrierung von Amminboran in THF mit  $[\text{IrH}_2(\text{pocop})]$  schnell ein Äquivalent Wasserstoff freigesetzt und ein unlöslicher farbloser Feststoff gebildet werden, bei dem es sich um  $(\text{H}_2\text{N}-\text{BH}_2)_5$  handelt.<sup>[18]</sup> Das Methylamin-Boran-Addukt ( $\text{MeH}_2\text{N}-\text{BH}_3$ , MeAB) wird ähnlich schnell umgesetzt. Bei Dehydrierung einer verdünnten Lösung von MeAB in THF entstehen sogar dann lösliche Aminoboran-Produkte, wenn die Lösung ein Äquivalent Amminboran enthält. DMAB reagiert hingegen nur bei erhöhter Temperatur<sup>[24]</sup> und liefert dabei das erwartete cyclische Aminoboran-Dimer.

Die Thermolyse von MeAB verläuft über das ionische Intermediat  $[\text{BH}_2(\text{NH}_2\text{Me})_2](\text{BH}_4)$ ,<sup>[25]</sup> das die Bildung acyclischer Methylaminoboran-Ketten initiiert. Aus diesen Ketten entstehen dann unter Dehydrocyclisierung Gemische löslicher, cyclischer Aminoboran- und Iminoboran-Oligomere. Brown und Heseltine berichteten über die Bildung des unlöslichen Methylaminoboran-Polymer ( $\text{MeHN}-\text{BH}_2)_n$  bei der Transaminierung von DMAB mit Methylamin in der Gasphase.<sup>[26]</sup> Ein weiterer Fortschritt gelang schließlich Manners et al. durch den Einsatz des Katalysators  $[\text{IrH}_2(\text{pocop})]$  in einer Suspension von MeAB in THF, wobei sich

in guter Ausbeute lösliche hochpolymere Verbindungen bildeten.<sup>[7]</sup>

Die Einfachheit der NMR-Spektren ( $^{13}\text{C}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR; THF) dieser ( $\text{MeHN}-\text{BH}_2)_n$ -Polymere deutet auf eine große Kettenlänge hin; durch Gelpermeationschromatographie wurden ein durchschnittliches Molekulargewicht von  $M_w = 160\,000$  und ein relativ hoher Polydispersitätsindex ermittelt ( $\text{PDI} = 2.9$ ). Analoge Umsetzungen mit reinem flüssigem  $n\text{BuH}_2\text{N}-\text{BH}_3$  lieferten gut lösliche Polymere mit  $M_w = 400\,000$  ( $\text{PDI} = 1.6$ ). Die Molmasse von Copolymeren aus MeAB und  $n\text{BuH}_2\text{N}-\text{BH}_3$  nimmt mit zunehmendem Anteil an MeAB ab, der PDI-Wert zu. Dieser Trend ist bei MeAB/AB-Copolymeren noch ausgeprägter – eine 1:1-Mischung liefert Produkte mit  $M_w = 47\,000$  und einem PDI-Wert von 3.9. Die Unlöslichkeit des Produkts von reinem Amminboran verhindert eine Unterscheidung zwischen einem Polymer und cyclischen Oligomeren; dieser mikrokristalline Feststoff muss daher noch näher charakterisiert werden.<sup>[17e,27]</sup>

Der Mechanismus Metallkomplex-katalysierter Dehydrokupplungen wurde für Homokupplungen wie jene zwischen Si-Atomen genauer untersucht.<sup>[2]</sup> Die Dehydrokuppung polarer Amin-Boran-Addukte hat aber wohl einen anderen Mechanismus, da an ihr protische N-H-Bindungen und hydridische B-H-Bindungen beteiligt sind. Für diese Umsetzungen wurden mehrere Mechanismen vorgeschlagen; theoretische Untersuchungen von Paul und Musgrave zeigen die große Bedeutung der Iridiumhydrid-Einheit in  $[\text{IrH}_2(\text{pocop})]$  für den ersten Teilschritt der Aktivierung von Amminboran, die Deprotonierung der N-H-Bindung.<sup>[28]</sup> Kürzlich wurde auch entdeckt, wie wichtig die Bindung der  $\text{H}_2\text{N}-\text{BH}_2$ -Einheit an das Metallzentrum für die Produktselektivität ist.<sup>[29]</sup> Die Kettenfortpflanzung geht stets mit der Abspaltung weiteren Wasserstoffs und der Knüpfung heteronuclearer B-N-Bindungen einher. Es sind noch weitere Untersuchungen nötig, um die mechanistischen Details der Reaktion und das Verhältnis zwischen cyclischen, oligomeren Produkten einerseits und polymeren Produkten andererseits besser zu verstehen.

Die aktuellen Arbeiten von Manners et al. demonstrieren das Potenzial von Übergangsmetall-Katalysen, die komplexe Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten in „die richtigen Bahnen“ zu lenken. Diese Nutzung metallkatalysierter Dehydrokupplungen zur Synthese neuartiger B-N- $\alpha$ -Olefin-Analoga wird nicht nur das Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen dieser Reaktion fördern, sie kann auch zu neuen Anwendungen in der Materialwissenschaft führen.

Online veröffentlicht am 12. November 2008

- [1] T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634–8648.
- [2] J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 1–52.
- [3] R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73–91.
- [4] a) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669–6678; b) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3540–3543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321–3323.
- [5] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434.

- [6] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebdon, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048–12049.
- [7] A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6308–6311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212–6215.
- [8] a) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626; b) T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118.
- [9] a) R. L. Hughes, I. C. Smith, E. W. Lawless, *Production of the Boranes and Related Research*, Academic Press, New York, **1967**, S. 242–249; b) K. Niedenzu, J. W. Dawson, *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer, New York, **1965**; c) H. Steinberg, R. J. Brotherton, *Organoboron Chemistry*, 2, Wiley Interscience, New York, **1966**.
- [10] A. G. Myers, B. H. Yang, D. J. Kopecky, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3623–3626.
- [11] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2698–2699.
- [12] M. Couturier, B. M. Andresen, J. L. Tucker, P. Dubé, S. J. Brenek, J. T. Negri, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2763–2766.
- [13] Y. Jiang, H. Berke, *Chem. Commun.* **2007**, 3751–3753.
- [14] N. Zheng, J. Fan, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6550–6551.
- [15] R. A. Geanangel, J. W. Rabalais, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *97*, 59–64.
- [16] H. I. Schlesinger, D. M. Ritter, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2297–2300.
- [17] a) G. H. Dahl, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3032–3034; b) R. Komm, R. A. Geanangel, R. Liepins, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1684–1686; c) D.-P. Kim, K.-T. Moon, J.-G. Kho, J. Economy, C. Gervais, F. Babonneau, *Polym. Adv. Technol.* **1999**, *10*, 702–712; d) D. L. Denton, A. D. Johnson II, C. W. Hickam, Jr., R. K. Bunting, S. G. Shore, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 1037–1038; e) P. A. Storozhenko, R. A. Svitsyn, V. A. Ketsko, A. K. Buryak, A. V. Ul'yanov, *Zh. Neorg. Khim.* **2005**, *50*, 1066–1071.
- [18] K. W. Boeddeker, S. G. Shore, R. K. Bunting, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4396–4401.
- [19] Y. D. Blum, M. Park, R. M. Laine, US Patent, 4801439, **1989**.
- [20] a) R. T. Paine, L. G. Sneddon, *CHEMTECH* **1994**, *24*, 29–37; b) P. J. Fazen, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1942–1956; c) T. Wideman, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 3–5.
- [21] a) G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow, F. P. Hoffmann, *Thermochim. Acta* **2000**, *343*, 19–25; b) M. G. Hu, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1978**, *23*, 249–255; c) V. Sit, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1987**, *113*, 379–382; d) P. A. Storozhenko, R. A. Svit syn, V. A. Ketsko, A. K. Buryak, A. V. Ul'yanov, *Zh. Neorg. Khim.* **2005**, *50*, 1066–1071; e) A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1831–1836.
- [22] a) M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick III, U. Kusari, L. G. Sneddon, DOE Hydrogen Program FY2007, Annual Progress Report, **2007**, [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress07/iv\\_b\\_5e\\_sneddon.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress07/iv_b_5e_sneddon.pdf).
- [23] a) Y. Chen, J. L. Fulton, J. C. Linehan, T. Autrey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3254–3255; b) R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844–1845; c) D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2007**, 3297–3299; d) M. Shimoi, K. Katoh, M. Uruichi, S. Nagai, H. Ogino, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1994**, *143*, 293–296; e) T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9582–9583.
- [24] B. L. Dietrich, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, T. Autrey, J. C. Linehan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8583–8585..
- [25] a) O. T. Beachley, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 870–874; b) M. E. Bowden, I. W. M. Brown, G. J. Gainsford, H. Wong, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2147–2153.
- [26] M. P. Brown, R. W. Heseltine, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1197–1201.
- [27] Schmale Banden von N-H-Schwingungen in Abbildung 2b von Lit. [7] ähneln stärker denen, die dem cyclischen Aminoboranpentamer zugeordnet wurden, als denen von Polyaminoboran (siehe Lit. [17b,c] und C. R. Miranda, G. Ceder, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 184703).
- [28] A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8301–8304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8153–8156.
- [29] a) R. T. Baker, V. Pons, C. W. Hamilton, R. J. Keaton, Abst. INOR-359, **2007** Fall national ACS meeting; b) 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**, im Druck.