

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Chemie

Betreuer: Prof. Dr. Torsten Beweries

Mirko Benjamin Rippke

Mirko.rippke@catalysis.de

Komplexe früher und später Übergangsmetalle mit kooperativen Liganden: Synthese, Charakterisierung und Einsatz für die Dehydrokupplung von Amin- Boran-Addukten

Zusammenfassung

Die Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten wird häufig mit Übergangsmetall-Komplexen durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass sowohl Komplexe früher als auch später Übergangsmetalle dazu in der Lage sind diese Reaktion zu katalysieren. In der vorliegenden Arbeit wurden Metall-Komplexe beider Gruppen untersucht. Bei den späten Übergangsmetallen liegt der Fokus vor allem auf Komplexen mit kooperativen PNN-Pincer-Liganden mit einer NH-Funktionalität. Dazu wurden zwei literaturbekannte Liganden ausgewählt und daraus Komplexe des Rhodiums, Iridiums und Rutheniums hergestellt. Diese neuen Komplexe wurden umfassend charakterisiert und ihre katalytische Aktivität in der Dehydrokupplung von Amin-Boranen über volumetrische Messungen bestimmt. Alle hergestellten Präkatalysatoren sind in der Lage $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ umzusetzen, jedoch mit sehr unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von $\text{KO}t\text{Bu}$ als Additiv zu einer deutlich höheren Aktivität führt. Bei den Komplexen früher Übergangsmetalle wurden dinukleare Alkynyl-verbrückte Zirkonium-Komplexe hergestellt und für die Aktivierung kleiner Moleküle eingesetzt. Dieser formal gemischt-valente Präkatalysator bildet mit dem Substrat sowie mit Wasserstoff hochsensible di- und trinukleare Zirconocenhydride, welche umfassend charakterisiert wurden.

Abstract

The dehydropolymerization of amine borane adducts is often carried out with transition metal complexes. It has been shown that both early and late transition metal complexes can catalyse this reaction. In the present work, metal complexes of both groups were investigated. In the case of late transition metals, the focus is primarily on cooperative PNN pincer ligands with NH functionalities. For this purpose, two ligands known from literature were selected and rhodium, iridium and ruthenium complexes were prepared. These new complexes were characterised, and their catalytic activity was determined by measuring gas evolution curves. All prepared precatalysts can convert $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ and $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$, but with very different reaction rates. Furthermore, it could be shown that the use of $\text{KO}t\text{Bu}$ as an additive leads to a significantly higher activity. In the case of early transition metal complexes, dinuclear alkynyl-bridged zirconium complexes were prepared and used for the activation of small molecules. This formally mixed valent precatalyst forms highly sensitive di- and trinuclear zirconocene hydrides with the substrate as well as with hydrogen, which were characterised in detail.