

稀土金属配合物催化的甲胺基硼烷脱氢聚合反应

蒋胜杰 王 杨 徐 信*

(苏州大学材料与化学化工学部 江苏省有机合成重点实验室 江苏苏州 215123)

摘要 报道了稀土金属配合物催化的胺基硼烷脱氢聚合反应. 双茂稀土烷基配合物 $[(C_5Me_4R)_2LnR']$, $R=Me, H$; $Ln=Sc, Y$; $R'=CH_2SiMe_3, CH(SiMe_3)_2$ 可以有效地实现甲胺基硼烷($MeNH_2 \cdot BH_3$, MAB)脱氢反应, 生成相应的硼氮聚合物 $[(MeNH-BH_2)_n, PMAB]$. 研究表明随着稀土金属离子半径的增大或者茂基配体空间位阻的减小, 聚合活性会随之降低. 在机理研究中, 通过催化剂与底物的化学计量反应, 成功分离得到一例具有 β -B-agostic 结构的钪胺基硼烷配合物; 同时通过控制实验证实了活性的钪氢中间体可能为催化活性物种.

关键词 稀土; 胺基硼烷; 脱氢; 聚合; β -氢消除

Rare-Earth Metal Complexes-Catalyzed Dehydropolymerization of Methylamine-Boranes

Jiang, Shengjie Wang, Yang Xu, Xin*

(Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123)

Abstract Rare-earth metal complexes-catalyzed dehydropolymerization of amine-borane was achieved. Rare-earth metallocene alkyl complexes $[(C_5Me_4R)_2LnR']$, $R=Me, H$; $Ln=Sc, Y$; $R'=CH_2SiMe_3, CH(SiMe_3)_2$ were found to be active catalysts for the dehydropolymerization of methylamine-borane (MAB), generating corresponding boron-nitrogen polymer $[(MeNH-BH_2)_n, PMAB]$. The results showed that the polymerization activity would decrease with the increase of ion radius of the metal center or the decrease of the steric hindrance of the supporting ligands. In the mechanistic study, a β -B-agostic-type scandium amidoborane complex was successfully isolated through the stoichiometric reaction of Sc complex with MAB. Moreover, the control experiment confirmed the existence of scandium hydride species, which may be the catalytic active intermediate.

Keywords rare-earth; amine-borane; dehydrogenation; polymerization; β -hydride elimination

胺基硼烷类化合物在作为储氢材料、氢转移试剂和聚合物单体等方面均具有巨大潜力, 因而受到广泛关注^[1]. 由一级胺基硼烷($RNH_2 \cdot BH_3$)聚合形成的基于 B—N 链节单元(为 C—C 键的等电子体)的新型主族元素高分子化合物 $[(RHN-BH_2)_n]$, 在形式上类似于聚烯烃(Scheme 1)^[2-3]. 该类硼氮聚合物具有独特的理化性质和丰富的应用前景, 例如作为合成压电材料、硼基陶瓷和六方氮化硼(*h*-BN)的前体等^[4]. 然而, 与烯烃聚合不同的是, 胺基硼烷聚合物的形成机制较为复杂, 往往涉及脱氢和聚合两个过程^[5]. 其中, 脱氢形成的单体单元($RHN=BH_2$)是热不稳定的^[6], 易头尾相连形成 B—N 键得到硼胍(Borazane)、硼嗪(Borazine)等环状低聚物. 因

此, 实现胺基硼烷的选择性聚合是极具挑战性的.

2008 年, Manners 及其同事^[2a]报道了甲胺基硼烷($MeNH_2 \cdot BH_3$, MAB)的脱氢聚合反应. 他们通过使用钳形氧磷配体稳定的铈催化剂(A), 获得了高分子量的可溶性聚合物, 在 0.3 mol% 的催化剂量下, 分子量可以达到 160 kg/mol. 此后, Schneider、Beweries 和 Weller 等陆续报道了基于三齿 PNP 配体的钌(Ru)^[7]、铁(Fe)^[8]、钴(Co)^[9]或铱(Ir)阳离子^[10]配合物(B)在催化胺基硼烷聚合反应中的应用. 研究表明这类催化体系具有较高的催化活性, 催化剂量可以低至 0.01 mol%, 催化反应转化数(TON)高达 8300. 此外, Weller 课题组^[11]还发展了一类铑(Rh)阳离子型催化剂(C), 并在聚合反应中体现

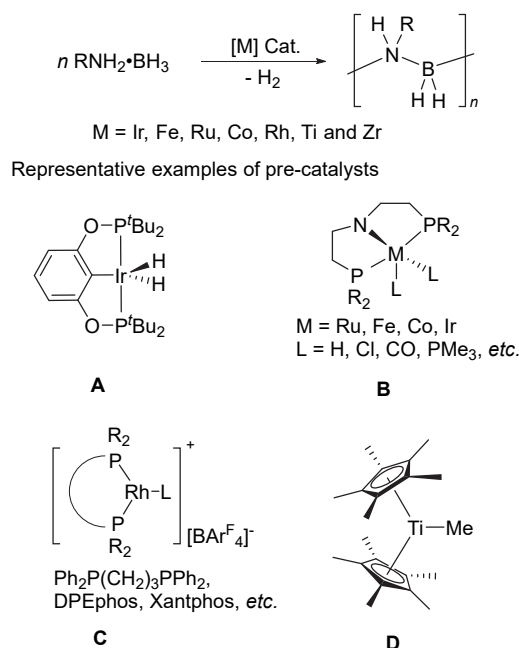
* Corresponding author. E-mail: xinxu@suda.edu.cn

Received January 30, 2023; revised March 10, 2023; published online March 30, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21871204).

国家自然科学基金(No. 21871204)资助项目.

出较高的活性,同时具有良好的可控性.相比之下,用于胺基硼烷聚合的前过渡金属催化体系仍十分有限的,主要包括 Manners 课题组^[12]开发的基于茂基配体的钛(Ti)甲基配合物(**D**)和钛(Ti)双氯配合物体系,以及 Beweries 课题组^[13]使用的联烯桥联双核锆(Zr)配合物体系.这类催化体系均使用金属氯化物和烷基锂试剂的组合来原位生成金属氢/烷基化合物,从而引发脱氢聚合反应. Manners 等^[12a]还利用钛(Ti)甲基配合物实现了含有各种取代基的伯胺硼烷的聚合,包括具有特殊反应位点的烯基胺基硼烷.据我们了解,目前尚未有稀土金属催化胺基硼烷脱氢聚合的报道.



图式 1 胺基硼烷的脱氢聚合反应与代表性催化剂

Scheme 1 Dehydrodimerization of amine-boranes and the representative examples of pre-catalysts

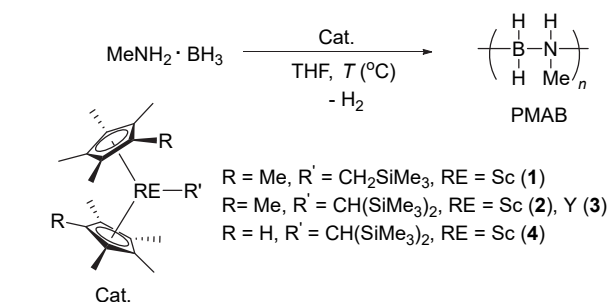
在前期工作中,我们发现双茂基稀土金属烷基化合物 Cp₂*ScCH₂SiMe₃ (**1**, Cp₂*=C₅Me₅)可以高效地催化二甲基胺基硼烷(Me₂NH·BH₃, DMAB)的脱氢反应,选择性地得到环状的硼嗪化合物[(Me₂N-BH₂)₂]^[14].进一步的研究发现,该配合物还可以用于催化胺和硼烷的分子间脱氢偶联反应,实现了温和条件下胺基硼烷类化合物的合成^[15].在本工作中,我们首次实现了稀土金属配合物催化的 MAB 脱氢聚合反应,结合催化中间体的分离和表征,探究了可能的聚合反应机理.

1 结果与讨论

首先,以一系列茂基稀土烷基配合物(**1**~**4**)作为催化剂,考察了甲基胺基硼烷(MAB)的脱氢聚合反应.室温下,在四氢呋喃(THF)溶液中,用 5 mol%的 Cp₂*Sc-

CH₂SiMe₃ (**1**)对该反应进行了初步尝试(表 1, Entry 1).当加入催化剂后,反应溶液中有气泡缓慢逸出,推测其为反应过程中产生的氢气.5 h 后,向反应液试样中加入含微量水的氘代氯仿以淬灭反应,随后通过核磁进行分析.¹H NMR 分析表明 MAB 已经完全转化,单一地生成化学位移于 δ -5.9 处的新化合物,通过与文献数据对比,确定产物为胺基硼烷聚合物((MeNH-BH₂)_n, PMAB).值得注意的是,反应体系中没有观察到小分子环状脱氢产物的形成.向反应溶液中加入过量的正己烷,再经过过滤和烘干即可以分离得到白色粉末状的胺基硼烷聚合物.凝胶渗透色谱分析(GPC)表明,所得聚合物的分子量(M_n)为 3010,分子量分布(Đ)为 1.4 (Entry 1).随后,继续考察了稀土催化剂中烷基引发基团对反应的影响.钪配合物 **2** 中的烷基[CH(SiMe₃)₂]具有更大的空间体积,表现出与 **1** 类似的催化活性(Entry 2).稀土金属离子半径的大小往往对反应活性具有显著的影响.在相同条件下,具有更大离子半径的铈催化剂 Cp₂*YCH(SiMe₃)₂ (**3**)需要 24 h 才能使单体完全转化,表现出较低的催化活性(Entry 3).此外,我们发现稀土金属配合物上茂基配体的空间位阻同样对催化反应的活性具有重要影响.在标准反应条件下,空间位阻较小的四甲基环戊二烯基钪配合物 Cp₂*ScCH(SiMe₃)₂ (**4**, Cp₂*=C₅Me₄H)表现出相对低的活性(Entry 4).降低催化剂用量会导致反应活性降低,同时分子量也有所降低(Entry

表 1 茂基稀土金属烷基配合物催化的 MAB 脱氢聚合反应^a
Table 1 MAB dehydrodimerization catalyzed by rare-earth metallocene alkyls



Entry	Cat.	Catalyst/ mol%	T/°C	Time/h	Conv./%	M _n / (M _w /M _n)	Đ (M _w /M _n)
1	1	5	25	5	>99	3010	1.4
2	2	5	25	6	>99	5070	1.5
3	3	5	25	24	>99	3050	1.3
4	4	5	25	12	>99	2550	1.3
5	1	3	25	7.5	>99	2440	1.3
6	1	5	0	24	44	2670	1.3
7	1	5	60	24	>99 ^b	—	—

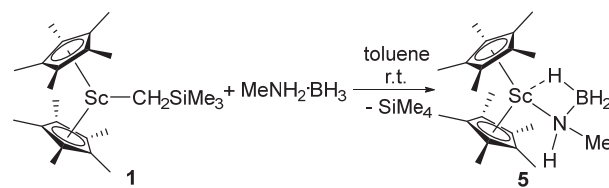
^a Conditions: polymerizations were conducted in THF with [MAB]₀=0.714 mol/L. Monomer conversions were determined by ¹H NMR spectrum. M_n and Đ (M_w/M_n) were determined by GPC in THF relative to polystyrene standards.

^b Borazane [MeHN-BH₂]₃ was formed as product.

5 vs. Entry 1). 这可能是由于反应时间延长, 进而导致更多的链转移过程. 在较低的温度下(0 °C)进行聚合反应时, 反应活性显著降低(Entry 6 vs. Entry 1). 当升高温度时(60 °C), 反应中并没有观测到目标聚合物, 而是生成了脱氢环化产物硼脒([MeHN-BH₂]₃, Entry 7)^[12]. 当反应溶剂更换为甲苯或者 1,2-二氟苯时, 脱氢反应不发生, 这可能是由于单体在这类溶剂中的溶解度较低造成的. 对比文献中的结果, 钪烷基配合物催化 MAB 脱氢聚合反应的催化活性和所得聚合物分子量接近于桥联双核锆配合物体系^[13], 但均明显不及贵金属催化剂^[2,10-11].

为了进一步了解稀土金属配合物催化的胺硼烷脱氢聚合反应的机理, 研究了室温下配合物 **1** 与 1 equiv. 的 MAB 的反应(Scheme 2). 通过原位核磁监测实验发现反应过程中有四甲基硅烷(SiMe₄)的生成. 随后, 对反应进行放大后处理, 并在 -30 °C 下结晶, 能够以 87% 的产率得到无色晶状固体. 经过单晶 X 射线衍射表征, 确定产物为钪胺基硼烷配合物 **5**(图 1). 晶体结构显示, 配合物 **5** 依旧保留着两个五甲基环戊二烯基以 η^5 形式配位在钪原子中心的基本结构. 在其核心结构中, [NMe-HBH₃]⁻ 配体通过相对长的 Sc-N 键[Sc(1)-N(1), 0.2206(3) nm]和 Sc-H-B agostic 相互作用[Sc(1)-H(1A), 0.205(3) nm; B(1)-H(1A), 0.1120(3) nm]与钪结合. 其中 N(1)-B(1)键长为 0.1568(5) nm, 接近于文献中报道的主族金属和过渡金属 β -B-agostic 胺基硼烷配合物中的 B-N 键长^[16-17]. 配合物 **5** 中的 Sc(1)-N(1)-B(1)键角[85.99(18)°]稍大于我们先前报道的 β -B-agostic 二甲基胺基硼烷钪配合物[Cp*₂ScNMe₂BH₃, 82.84(11)°], 这可能缘于氮原子上位阻差异. 此外, 固体状态下 H(1A)-B(1)-N(1)键角[105.1(17)°]区别于另外两个非配位的氢原子的 H-B-N 键角[111.4(18)°和 112.5(16)°], 表明了 Sc-H 之间的相互作用. 在氘代苯中对配合物 **5** 进行核磁共振波谱分析, 可以在其 ¹H NMR 谱图中观察到对应于 NHMe (δ 2.45)、NHMe (δ 2.19)和 Cp*配体(δ 1.94 和 1.83)的四组信号, 未观察到 BH₃(或 ScH)的信号, 这可能是硼和钪的四极展宽效应以及迅速的氢交换过程导致的. 这种现象也出现在其他钪氢和硼氢化合物中^[18-19]. ¹¹B NMR 波谱显示在 δ -11.9 处有一组四重峰信号, 对应着四配位硼化合物的核磁特征. 利用配合物 **5** 作为催化剂, 在相同条件下(5 mol%的催化剂量, 25 °C), 其催化活性与配合物 **1** 相当(8 h, Conv. >99%, M_n = 4590, PDI = 1.2), 这也证明了配合物 **5** 可能是催化反应的活性物种.

具有 β -B-agostic 结构的配合物 **5** 可以被认为是 β -H 消除发生之前的关键中间体, 然而在室温下并没有观察到其自发转化并生成钪氢化物的迹象. 为了证明下一



图式 2 茂基钪烷基配合物 **1** 与 MAB 的反应

Scheme 2 Stoichiometric reaction of scandocene alkyl complex **1** with MAB

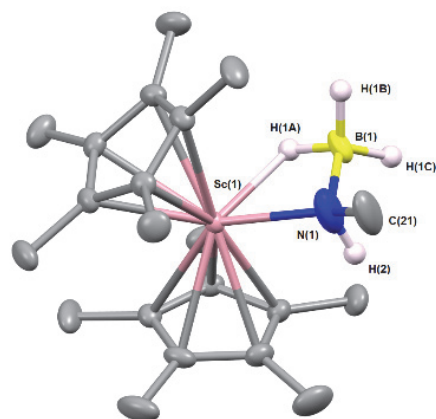
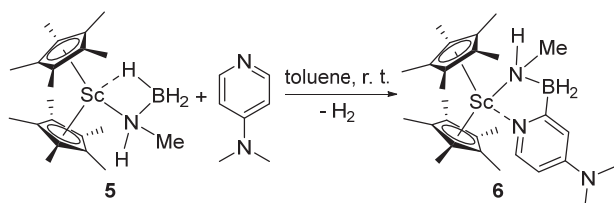


图 1 配合物 **5** 的分子结构

Figure 1 Molecular structure of complex **5**

Hydrogen atoms (except for N-H and B-H) are omitted for clarity, and displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected bond lengths (nm) and angles (°): Sc(1)-N(1), 0.2206(3); Sc(1)-H(1A), 0.205(3); N(1)-B(1), 0.1568(5); N(1)-H(2), 0.100(4); B(1)-H(1A), 0.112(3); B(1)-H(1B), 0.109(4); B(1)-H(1C), 0.114(4); N(1)-Sc(1)-H(1A), 60.6(8); Sc(1)-N(1)-B(1), 86.0(2); H(1A)-B(1)-N(1), 105.1(17)

步 β -H 消除过程以及高活性的钪氢化物中间体的生成, 向配合物 **5** 的溶液中加入有机小分子, 以促进这一过程. 在室温下, 配合物 **5** 与 1 equiv. 的 4-二甲胺基吡啶(DMAP)反应得到了吡啶邻位 C-H 键官能团化的产物 **6**, 反应同时释放出氢气(Scheme 3). 在溶液中, 吡啶环上的氢原子在 ¹H NMR 谱图于 δ 7.23、6.95 和 5.95 处形成了三组积分面积均为 1 的新峰, ¹¹B NMR 谱图在 δ -10.0 处出现了新的三重峰(J = 105.5 Hz), 为 BH₂ 单元的特征信号. 通过单晶 X 射线衍射确证了配合物 **6** 的分子结构(图 2), 晶体结构显示吡啶分子围绕二茂基钪中心发生了邻位硼基化反应, 形成新的 C(sp²)-B 键[B(1)-C(21), 0.1611(9) nm]. Sc-N 键在反应后依然保留[Sc(1)-N(2), 0.2205(17) nm], 钪原子还与吡啶的氮原子配位[Sc(1)-N(1), 0.2245(4) nm], 形成钪杂五元环结构. 推测在配合物 **6** 的形成过程中, **5** 首先发生 β -H 消除反应生成高活性钪氢化物中间体, 其随即活化了吡啶邻位 C(sp²)-H 键并释放出氢气^[14,20]. 随后邻位金属化的吡啶基团与路易斯酸性的胺基硼烷作用形成新的 C-B 键.



图式 3 配合物 5 与 DMAP 的反应

Scheme 3 Stoichiometric reaction of complex 5 with DMAP

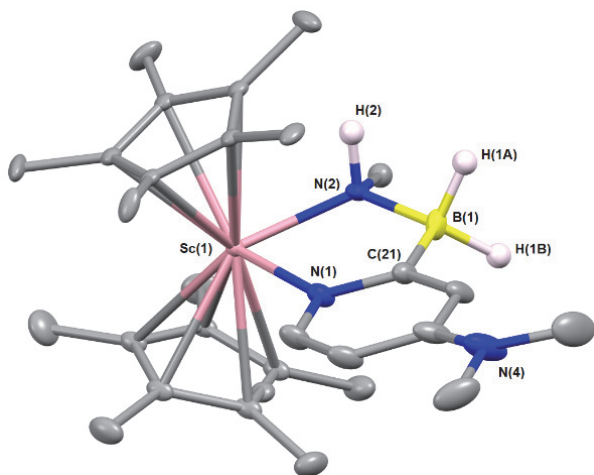


图 2 配合物 6 的分子结构

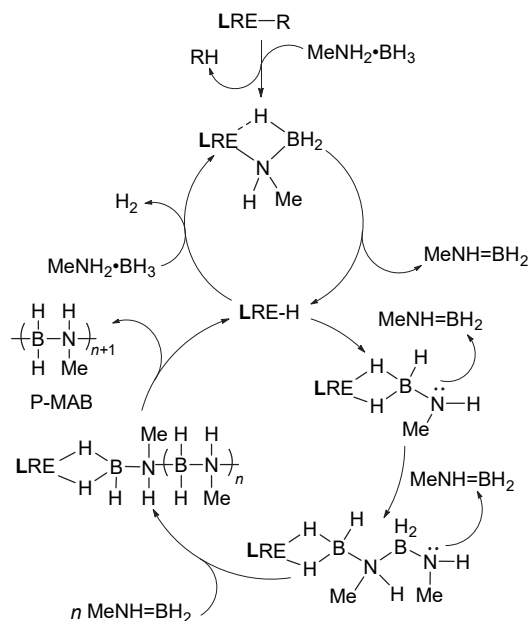
Figure 2 Molecular structure of complex 6

Hydrogen atoms (except for N—H and B—H) are omitted for clarity, and displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$): Sc(1)—N(1), 0.2245(4); Sc(1)—N(2), 0.2205(17); N(2)—B(1), 0.1574(11); B(1)—C(21), 0.1611(9); N(1)—C(21), 0.1364(7); B(1)—H(1A), 0.111(8); B(1)—H(1B), 0.120(8); N(1)—Sc(1)—N(2), 78.5(4); Sc(1)—N(2)—B(1), 114.8(10); N(2)—B(1)—C(21), 109.6(8); N(1)—C(21)—B(1), 118.3(4); Sc(1)—N(1)—C(21), 116.9(3).

针对胺基硼烷聚合反应的链增长机制, 研究者们提出了多种机理: 基于金属-氮/硼共价键的配位-脱氢-插入过程实现链增长; 通过 B-H-M σ -配合物发生脱氢-插入过程来实现链增长, 并伴随着可逆的链转移过程; 分段催化实现脱氢与亲核反应链增长等^[3c]. 根据实验结果, 结合相关文献报道^[5,21], 我们推测了双茂基稀土烷基配合物催化 MAB 发生脱氢聚合反应的机理(Scheme 4). 首先稀土烷基配合物和 1 equiv. 的 MAB 反应生成 β -B-agostic 型配合物; 随后发生 β -H 消除生成高活性的稀土氢化物中间体[LRE-H], 并释放出游离的 MeHN=BH₂ 单体. 一方面, 稀土氢化物中间体可以与 MAB 反应脱除氢气, 并再次形成 β -B-agostic 配合物, 实现脱氢循环; 另一方面, [LRE-H] 与 MeHN=BH₂ 通过配位-亲核反应过程实现聚合增长^[21], 生成 PMAB 并再生 [LRE-H].

2 结论

在该工作中, 实现了稀土金属配合物催化的胺基硼



图式 4 稀土烷基配合物催化 MAB 脱氢聚合可能的反应机理
Scheme 4 A plausible mechanism for MAB dehydropolymerization catalyzed by rare-earth metal alkyl complexes

烷脱氢聚合反应. 研究发现, 双茂基钪烷基配合物可以高选择性地催化甲基胺基硼烷的脱氢聚合反应, 得到分子量达 5070 的聚甲基胺基硼烷. 研究表明, 随着稀土金属离子半径的增大或者茂基配体上取代基位阻的减小, 聚合反应活性会显著降低. 为了进一步阐明反应机理, 我们利用钪烷基配合物与 1 equiv. 的甲基胺基硼烷的反应, 分离得到了 β -B-agostic 钪胺基硼烷配合物. 该化合物被认为是 β -H 消除过程的起始中间体, 而将其与 DMAP 反应, 则会得到 β -H 消除后的钪氢化物捕捉产物. 这些机理研究表明钪胺基硼烷配合物和 β -H 消除后形成的钪氢化物中间体在催化反应中起着至关重要的作用. 但是该工作目前仍存在一些局限性, 例如得到的聚合物分子量仍较小, 且聚合的可控性较差等. 下一步拟通过设计合适的稀土催化剂, 实现胺基硼烷的选择性可控聚合, 得到具有应用价值的氮-硼聚合物.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁谱图, 如 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, ^1H - ^1H GCOSY NMR, ^1H - ^{13}C GHSQC NMR 和 ^1H - ^{13}C GHMBC NMR 等用 Bruker 400 MHz 或 Bruker 600 MHz 核磁共振波谱仪测定, 化学位移可以通过氘代溶剂残余峰(C_6D_6 , δ 7.16; CDCl_3 , δ 7.26)标定, 2D NMR 用于辅助核磁信号的归属; 元素分析在 Carlo-Erba EA-1110 仪器上测定; 单晶 X 射线衍射分析通过 BRUKER SMART 1000 四圆衍射仪测试; 熔点通过 SGW-630 熔点仪测定.

本研究中所有涉及稀土金属配合物的实验操作均在惰性气体氩气氛围的 Schlenk 操作系统或充满氮气的手套箱中进行. 实验过程中所用的原料和试剂除特殊说明外都为商品化试剂, 需经纯化后再使用. 溶剂(包括氘代溶剂)在使用前需进行严格的干燥和蒸馏. 稀土烷基配合物 $\text{Cp}^*_2\text{ScCH}_2\text{SiMe}_3$ (**1**)^[22], $\text{Cp}^*_2\text{ScCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**)^[23], $\text{Cp}^*_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**)^[24], $\text{Cp}'_2\text{ScCH}_2\text{SiMe}_3$ (**4**)^[14]是根据文献报道的方法合成的.

3.2 实验方法

3.2.1 配合物 **5** 的合成

室温下, 将配合物 **1** (81 mg, 0.2 mmol, 溶于 0.5 mL 甲苯)加入到 MAB (9 mg, 0.2 mmol)的甲苯悬浊液中, 搅拌反应 1 h. 真空除去溶剂后, 加入正己烷并在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 下重结晶得到无色晶状固体. 所得固体使用预冷的己烷洗涤, 随后经真空干燥得到白色固体 **5** (63 mg, 87%). 适合 X 射线衍射分析的单晶可在其 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 的己烷溶液中培养得到. **5**: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 3.73 (ScH_3B)*, 2.45 (d, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H, NMe), 2.19 (br, 1H, NH), 1.94 (s, 15H, C_5Me_5), 1.83 (s, 15H, C_5Me_5); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 120.3 (C_5Me_5), 119.1 (C_5Me_5), 37.7 (NMe), 12.0 (C_5Me_5), 11.3 (C_5Me_5); ^{11}B NMR (128 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : -11.9 (q, $J=93.0\text{ Hz}$) (*由 ^1H - ^1H GCOSY 谱图判断). Anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{B-NSc}$: C 70.20, H 10.38, N 3.90; found C 69.43, H 10.21, N 3.93. m.p. $163\text{ }^\circ\text{C}$ (分解).

3.2.2 配合物 **6** 的合成

室温下, 将配合物 **5** (108 mg, 0.3 mmol, 溶于 1 mL 甲苯)加入到 DMAP (37 mg, 0.3 mmol, 溶于 0.5 mL 甲苯)中反应 1 h. 浓缩后在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 下重结晶, 12 h 后溶液中析出大量无色晶状固体. 用冷己烷洗涤, 真空除去溶剂, 得到白色固体 **6** (121 mg, 84%). 适合 X 射线衍射的单晶可在室温下于甲苯中培养得到. **6**: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 7.23 (d, $J=6.5\text{ Hz}$, 1H, 5-Py), 6.95 (d, $J=2.9\text{ Hz}$, 1H, 2-Py), 5.97~5.93 (m, 1H, 4-Py), 4.00~3.05 (m, 2H, BH_2), 2.55~2.49 (m, 3H, NHMe), 2.46 (br, 1H, NHMe), 2.26 (s, 6H, NMe₂), 1.97 (s, 15H, C_5Me_5), 1.83 (s, 15H, C_5Me_5); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : 152.6 (3-Py), 145.9 (5-Py), 129.3 (1-Py), 120.1 (C_5Me_5), 118.7 (C_5Me_5), 110.2 (2-Py), 102.9 (4-Py), 38.2 (NMe₂), 36.8 (NHMe), 12.0 (C_5Me_5), 11.9 (C_5Me_5); ^{11}B NMR (128 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ : -10.1 (t, $J=105.5\text{ Hz}$). Anal. calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{BN}_3\text{Sc}$: C 70.14, H 9.46, N 8.76; found C 69.66, H 9.59, N 8.59. m.p. $185\text{ }^\circ\text{C}$ (分解).

3.2.3 聚合物的合成和表征

在手套箱中, 首先将一定量的稀土催化剂(0.015~0.025 mmol)溶解在四氢呋喃(0.2 mL)中, 然后加入到含 MAB (0.5 mmol, 23 mg, 0.5 mL THF)的 25 mL 史莱克瓶中. 在搅拌下反应至预定的时间后, 通过移液器从反应液中取出 0.1 mL 的等分试样, 并迅速地用 0.5 mL 未干燥的 CDCl_3 淬灭. 随后通过 NMR 对试样进行分析, 得到单体转化数据. 聚合完成后, 将反应液从手套箱中转出并加入冷己烷淬灭, 反应液中有白色絮状物产生. 过滤并再次用己烷洗涤白色絮状物, 最后将聚合物在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥至恒重. 聚合物的分子量和分子量分布在 Waters University 1515 型凝胶色谱仪上测得, 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 0.8 mL/min 的流速下进行测试, 以 THF 为淋洗液, 采用聚苯乙烯标样对分子量进行校正. 聚甲基胺基硼烷(PMAB): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 2.85 (NH), 2.62 (Me^{end}), 2.25 (Me^{chain}), 1.72 (BH); ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : -6.21 ^[2].

辅助材料(Supporting Information) 配合物 **5**、**6** 和聚合产物的 NMR 谱图, 以及单晶 X 射线衍射分析数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载. 单晶 X 射线衍射数据也可以从剑桥晶体数据库中心 (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>) 获得 (CCDC 2238704, 2238705).

References

- [1] (a) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Sloan, M. E.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023.
(b) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079.
(c) Chen, Y.; Liao, Z.; Cao, T.; Zhu, S. *Green Synth. Catal.* **2021**, *2*, 145.
(d) Wang, Q.; Meng, W.; Feng, X.; Du, H. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 918.
- [2] (a) Staubitz, A.; Presa Soto, A.; Manners, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212.
(b) Johnson, H. C.; Robertson, A. P. M.; Chaplin, A. B.; Sewell, L. J.; Thompson, A. L.; Haddow, M. F.; Manners, I.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076.
- [3] (a) Priegert, A. M.; Rawe, B. W.; Serin, S. C.; Gates, D. P. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 922.
(b) Rossin, A.; Peruzzini, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848.
(c) Colebatch, A. L.; Weller, A. S. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 1379.
(d) Vidal, F.; Jäkle, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5846.
- [4] (a) Manners, I. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1055.
(b) Wang, X.; Hooper, T. N.; Kumar, A.; Priest, I. K.; Sheng, Y.; Samuels, T. O. M.; Wang, S.; Robertson, A. W.; Pacios, M.; Bhaskaran, H.; Weller, A. S.; Warner, J. H. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 285.
- [5] (a) Staubitz, A.; Sloan, M. E.; Robertson, A. P. M.; Friedrich, A.; Schneider, S.; Gates, P. J.; Schmedt auf der Gönne, J.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332.
(b) He, C.; Zhang, Q.; Huo, J.; Fu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *33*, 527.
- [6] Metters, O. J.; Chapman, A. M.; Robertson, A. P. M.; Woodall, C.

- H.; Gates, P. J.; Wass, D. F.; Manners, I. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 12146.
- [7] Marziale, A. N.; Friedrich, A.; Klopsch, I.; Drees, M.; Celinski, V. R.; Schmedt auf der Gönne, J.; Schneider, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13342.
- [8] (a) Glüer, A.; Förster, M.; Celinski, V. R.; Schmedt Auf Der Gönne, J.; Holthausen, M. C.; Schneider, S. *ACS Catal.* **2015**, 5, 7214.
(b) Anke, F.; Han, D.; Klahn, M.; Spannenberg, A.; Beweries, T. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 6843.
(c) Anke, F.; Boye, S.; Spannenberg, A.; Lederer, A.; Heller, D.; Beweries, T. *Chem.-Eur. J.* **2020**, 26, 7889.
- [9] Boyd, T. M.; Andrea, K. A.; Baston, K.; Johnson, A.; Ryan, D. E.; Weller, A. S. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 482.
- [10] Brodie, C. N.; Sotorrios, L.; Boyd, T. M.; Macgregor, S. A.; Weller, A. S. *ACS Catal.* **2022**, 12, 13050.
- [11] (a) Johnson, H. C.; Leitao, E. M.; Whittell, G. R.; Manners, I.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9078.
(b) Colebatch, A. L.; Hawkey Gilder, B. W.; Whittell, G. R.; Oldroyd, N. L.; Manners, I.; Weller, A. S. *Chem.-Eur. J.* **2018**, 24, 5450.
(c) Adams, G. M.; Colebatch, A. L.; Skornia, J. T.; McKay, A. I.; Johnson, H. C.; Lloyd-Jones, G. C.; Macgregor, S. A.; Beattie, N. A.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 1481.
(d) Adams, G. M.; Ryan, D. E.; Beattie, N. A.; McKay, A. I.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S. *ACS Catal.* **2019**, 9, 3657.
(e) Ryan, D. E.; Andrea, K. A.; Race, J. J.; Boyd, T. M.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S. *ACS Catal.* **2020**, 10, 7443.
- [12] (a) LaPierre, E. A.; Patrick, B. O.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 20009.
(b) Jurca, T.; Dellermann, T.; Stubbs, N. E.; Resendiz-Lara, D. A.; Whittell, G. R.; Manners, I. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 3360.
- [13] Trose, M.; Reiß, M.; Reiß, F.; Anke, F.; Spannenberg, A.; Boye, S.; Lederer, A.; Arndt, P.; Beweries, T. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12858.
- [14] Xu, P.; Xu, X. *Organometallics* **2019**, 38, 3212.
- [15] Wang, Y.; Xu, P.; Xu, X. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 32, 4002.
- [16] Stennett, T. E.; Harder, S. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 1112.
- [17] (a) Forster, T. D.; Tuononen, H. M.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6689.
(b) Wolstenholme, D. J.; Traboulsee, K. T.; Decken, A.; McGrady, G. S. *Organometallics* **2010**, 29, 5769.
(c) Helten, H.; Dutta, B.; Vance, J. R.; Sloan, M. E.; Haddow, M. F.; Sproules, S.; Collison, D.; Whittell, G. R.; Lloyd-Jones, G. C.; Manners, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 437.
- [18] Maity, A.; Teets, T. S. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 8873.
- [19] Thompson, M. E.; Baxter, S. M.; Bulls, A. R.; Burger, B. J.; Nolan, M. C.; Santarsiero, B. D.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203.
- [20] Luo, Y.; Jiang, S.; Xu, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202117750.
- [21] Bhunya, S.; Malakar, T.; Paul, A. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5919.
- [22] Luo, Y.; Teng, H.-L.; Xue, C.; Nishiura, M.; Hou, Z. *ACS Catal.* **2018**, 8, 8027.
- [23] Clair, M. A. St.; Santarsiero, B. D.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1989**, 8, 17.
- [24] Den Haan, K. H.; De Boer, J. L.; Teuben, J. H.; Spek, A. L.; Kojić-Prodić, B.; Hays, G. R.; Huis, R. *Organometallics* **1986**, 5, 1726.

(Lu, Y.)