

Synthese eines paramagnetischen Polymers durch ringöffnende Polymerisation eines gespannten [1]Vanadoarenophans**

Holger Braunschweig,* Christopher J. Adams, Thomas Kupfer, Ian Manners, Robert M. Richardson und George R. Whittell

In den vergangenen drei Jahrzehnten konnte beeindruckend gezeigt werden, dass die Ringspannung verbrückter $[n]$ Metallocenophane auf vielfältige Weise synthetisch nutzbar ist.^[1] Die Spannung in den $[n]$ Metallocenophanen und den verwandten $[n]$ Metalloarenophanen erhöht die Reaktivität der Bindungen zwischen den carbocyclischen Liganden und dem verbrückenden Element,^[2] zwischen den verbrückenden Elementen^[3] oder zwischen dem Metall und einem der carbocyclischen Liganden.^[4] Insertionen und Substitutionen führen dabei zu den Produkten einer Ringöffnung bzw. Ringerweiterung. Vor allem die Entdeckung der ringöffnenden Polymerisation (ROP) gespannter $[n]$ Ferrocenophane zur Herstellung hochmolekularer Polyferrocene im Jahr 1992 war ein Meilenstein in der Organometallchemie und Materialforschung. In den folgenden 15 Jahren zeigte sich ein enormes Interesse an der Synthese von Verbindungen mit diesem Strukturmotiv und ihrer Fähigkeit zur Ringöffnung.^[1,5] Während ROP-Techniken die Polymerisation von $[n]$ Ferrocenophanen mit unterschiedlichen verbrückenden Elementen ermöglichten, blieb die Synthese von Polymeren mit anderen Übergangsmetallzentren als Eisen eine Herausforderung.^[1,5b] Tatsächlich sind erst wenige Beispiele für Titan-,^[2g] Chrom-^[6] oder Ruthenium-haltige^[7] Materialien bekannt. Bislang ist kein ROP-Zugang zu definierten metallorganischen Polymeren aus Wiederholungseinheiten mit ungepaarten Elektronen entwickelt worden, obwohl gerade diese Polymere potenziell hoch interessante physikalische Eigenschaften – wie intramolekulare elektronische und magnetische Wechselwirkungen – aufweisen sollten.

Es konnte gezeigt werden, dass selbst zweikernige Sandwichkomplexe starke elektronische und magnetische Austauschwechselwirkungen zwischen paramagnetischen d^5 -Va-

nadium-Zentren aufweisen, die durch verschiedene Silicium- oder Kohlenstoffbrücken übertragen werden.^[8] Diese Eigenschaften sowie die leichte Verarbeitung, die im Allgemeinen mit Polymeren in Verbindung gebracht wird, sollten zu hoch interessanten Materialien führen. Abgesehen von der thermischen ROP eines Silicium-verbrückten [1]Trovacenophanes, über die Elschenbroich und Mitarbeiter 2004 berichteten,^[9] wurde das Polymerisationsverhalten gespannter $[n]$ Metalloarenophane, die sich von den paramagnetischen Sandwichkomplexen Trovacen, $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$, und Bis(benzol)vanadium, $[V(\eta^6-C_6H_6)_2]$, ableiten, bisher noch nicht im Detail untersucht.

Da die $[n]$ Vanadoarenophane in ähnlichem Maße verzerrt sind wie die entsprechenden $[n]$ Ferrocenophane, sollten sie ebenfalls als Monomere für die ringöffnende Polymerisation geeignet sein. Nahezu alle bekannten paramagnetischen Polymere sind entweder Koordinationspolymere^[10] oder wurden durch eine Polykondensation synthetisiert, wobei die isolierten Materialien entweder ein geringes Molekulargewicht aufweisen, unlöslich oder unvollständig charakterisiert sind.^[11] Aus diesem Grund scheint die Anwendung einer Kettenwachstumspolymerisation wie ROP zur Herstellung definierter paramagnetischer Polymere wesentlich geeigneter zu sein. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung von [1]Bora- und [1]Sila-Derivaten von Bis(benzol)vanadium und deren Polymerisationsverhalten. Die ringöffnende Polymerisation Silicium-verbrückter Spezies ergibt ein lösliches metallorganisches Polymer mit paramagnetischen Wiederholungseinheiten, wohingegen das [1]Boravanadoarenophan unter ähnlichen Bedingungen quantitativ unter Ringöffnung reagiert.

Salzeliminierungsreaktionen von zweifach lithiiertem Bis(benzol)vanadium, $[V(\eta^6-C_6H_5Li)_2] \cdot tmeda$ (**1**), mit $Cl_2BN(SiMe_3)_2$ oder $Cl_2SiPrMe$ bei $-78^\circ C$ in unpolaren Lösungsmitteln führen zur Bildung der gespannten Ansa-Komplexe **2** bzw. **3**. Die [1]Vanadoarenophane konnten nach Umkristallisieren als tiefrote oder orangefarbene kristalline Feststoffe in guten Ausbeuten isoliert werden (75 bzw. 61%; Schema 1).^[12]

Die Identität von **2** und **3** wurde durch Massenspektrometrie, Elementaranalyse und EPR-Spektroskopie eindeutig bestätigt. Beide Komplexe erwiesen sich als thermisch sehr stabil, sodass im Massenspektrum von **2** das Molekülion als intensivster Peak beobachtet wird. Einen weiteren Nachweis für die Bildung der Ansa-Komplexe lieferte die NMR-Spektroskopie: In den NMR-Spektren der paramagnetischen Spezies **2** und **3** konnten die Protonen der C_6H_5 -Einheiten aufgrund der Linienverbreiterung nicht beobachtet werden, doch nach der Zersetzung von **2** und **3** in C_6D_6 -Lösung an der

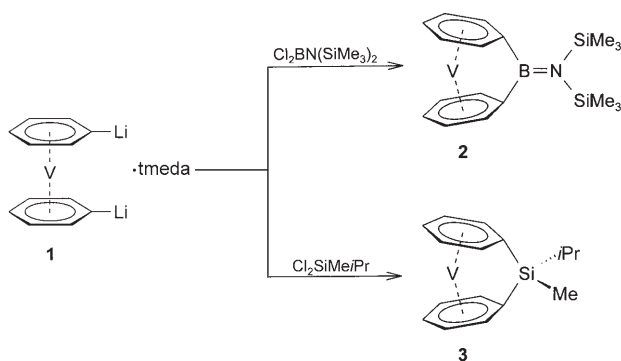
[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. T. Kupfer
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

Dr. C. J. Adams, Prof. I. Manners, Dr. G. R. Whittell
School of Chemistry, University of Bristol
Cantock's Close, Bristol, BS8 1TS (Großbritannien)

Prof. R. M. Richardson
H. H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol
Tyndall Avenue, Bristol, BS8 1TL (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG gefördert. T.K. dankt dem FCI für ein Promotionsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Scheme 1. Synthese der gespannten [1]Vanadoarenophane **2** und **3**.

Luft unter Abscheidung eines schwarzen Vanadium-haltigen Niederschlags waren in der klaren Lösung die freien Liganden $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Ph}_2\text{Si}i\text{PrMe}$ nachweisbar.^[13]

Um die Bildung einer gespannten Spezies nachzuweisen, wurde die Molekülstruktur von **2** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1).^[14,15] Die Einführung einer kleinen Borbrücke bewirkt erwartungsgemäß eine beträchtliche Abweichung der carbocyclischen Liganden von der coplanaren Anordnung des ursprünglichen Sandwichkomplexes **1**.^[16] Aus dieser Deformation resultiert eine Ringspannung, die sich in einem Neigungswinkel $\alpha = 31.12(7)^\circ$ widerspiegelt. Dieser Wert ist deutlich größer als für die verwandten [1]Silavanadoarenophane ($\alpha = 19\text{--}20^\circ$)^[8a,b,17] und [1]Borachromoarenophane ($\alpha = 26.6^\circ$),^[18] was auf den geringeren Kovalenzradius des Boratoms und den größeren Abstand der Benzolringe im Bis(benzol)vanadium (332 pm) zurückgeführt wird. Bis(benzol)vanadium und Ferrocen (335 pm) weisen jedoch ähnliche Ringabstände auf, sodass die Deformation von **2** durchaus mit der des entsprechenden [1]Boraferrocenophans ($\alpha = 32.4^\circ$) vergleichbar ist.^[4a] Als Folge der gewinkelten Struktur von **2** ist der Deformationswinkel $\delta = 155.6^\circ$ kleiner als in den ungespannten Derivaten $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{ZrCp}'_2]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu}$; $\delta = 176.3^\circ$)^[19] und Bis(benzol)vanadium ($\delta = 180^\circ$).^[16]

Die Festkörperstruktur von **3** konnte bisher noch nicht bestimmt werden, doch es war möglich, die Verzerrung des

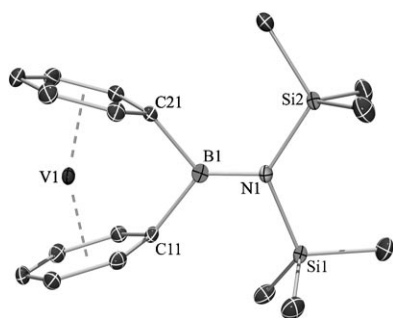


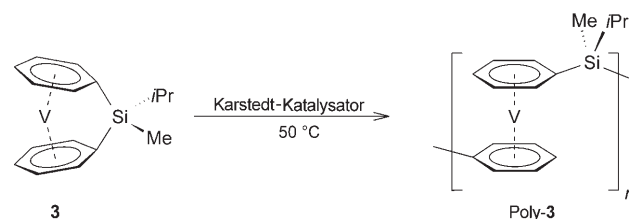
Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: V1–C_{ph} 2.1373(19)–2.2563(19), C11–B1 1.6177(28), C21–B1 1.6077(28), B1–N1 1.3982(27), V1–X_{ph1} 1.679, V1–X_{ph2} 1.676; C11–B1–C21 98.91(15), C11–B1–N1 129.08(18), C21–B1–N1 131.98(18), X_{ph1}–V1–X_{ph2} 155.6, $\alpha = 31.12(7)$. (X_{ph1} = Flächenschwerpunkt C11–C16, X_{ph2} = Flächenschwerpunkt C21–C26.)

Moleküls durch EPR-Spektroskopie abzuschätzen.^[12] Die Gruppe um Elschenbroich konnte bereits zeigen, dass die Neigung der carbocyclischen Liganden in $[n]$ Metalloarenophanen eine deutliche Zunahme der Spindelokalisierung zwischen Metall und Ligand und eine Abnahme der Hyperfeinkopplungskonstante a_{iso} ^[8a,b,9,19] bewirkt. Die isotropen EPR-Spektren von **2** und **3** in flüssigen Lösungen (Toluol; 240 K) sind sehr ähnlich und weisen eine gut aufgelöste Kopplung zu einem ^{51}V -Zentrum auf ($I = 7/2$). Somit sind die Hyperfeinkopplungskonstanten (**2**: $a_{\text{iso}} = 54.5\text{ G}$; **3**: $a_{\text{iso}} = 56.9\text{ G}$) kleiner als in den ungespannten Sandwichkomplexen $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{ZrCp}'_2]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu}$; $a_{\text{iso}} = 62.3\text{ G}$)^[19] und Bis(benzol)vanadium ($a_{\text{iso}} = 63.8\text{ G}$)^[17] und entsprechen eher denen des Silicium-verbrückten Derivats $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiPh}_2]$ ($a_{\text{iso}} = 56.3\text{ G}$; $\alpha = 19.2^\circ$).^[17] Diese Daten deuten darauf hin, dass **3** und $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiPh}_2]$ in vergleichbarem Ausmaß verzerrt sind, und betonen die wesentlich stärker verzerrte Struktur des [1]Boravanadoarenophans **2**.

Um die Ringspannung in den Molekülen von **2** und **3** zu quantifizieren, wurde das thermische Verhalten durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht.^[12,20] Die DSC-Thermogramme von **2** und **3** zeigten bei ungefähr 131 bzw. 199 °C (Beginn) endotherme Peaks, gefolgt von deutlich ausgeprägten exothermen Peaks bei 169 °C (**2**; $\Delta H = 92\text{ kJ mol}^{-1}$) und 204 °C (**3**; $\Delta H = 18\text{ kJ mol}^{-1}$). Eine ähnliche Abfolge wird bei der Synthese der Polyferrocenylsilane aus den [1]Silaferrocenophanen beobachtet, wo das Monomer zunächst schmilzt, bevor die ringöffnende Polymerisation abläuft.^[5a,21]

Es konnte gezeigt werden, dass gespannte cyclische Carbosilane eine übergangsmetallkatalysierte ROP^[22] durchlaufen und dass es möglich ist, diese Methode auf [1]Silaferrocenophane zu übertragen,^[23] wobei Platinokatalysatoren nach einem heterogenkatalytischen Mechanismus wirken.^[24] Dieses System lässt sich auch erfolgreich auf die Polymerisation anderer Metalloarenophane anwenden.^[25] Aufgrund der Ähnlichkeit von **3** mit den [1]Silaferrocenophanen lag es nahe, die Polymerisation dieser Verbindung zu untersuchen. Das 18-stündige Erhitzen einer Lösung von **3** und 5 Mol-% Karstedt-Katalysator in Toluol führte zu einer Farbänderung von Tiefgelb nach Orange. Dabei schied sich ein Feststoff ab, der in THF gelöst und – wenn auch nur in geringer Ausbeute – nach der Zugabe von Hexan isoliert werden konnte.

Der aus **3** entstandene Feststoff, Poly-**3** (Schema 2), weist bei 110 K ein EPR-Signal auf ($g = 1.987\text{ G}$).^[12] Das Spektrum enthält nur ein einziges, relativ breites Signal (Linienbreite 70 G) ohne erkennbare ^{51}V -Hyperfeinkopplung. Aus diesem Grund ist eine endgültige Bestätigung der vermuteten Mikrostruktur nach der Ringöffnung nicht möglich. Zur Be-



Scheme 2. Übergangsmetallkatalysierte ROP von **3** mit dem Karstedt-Katalysator $[\text{Pt}\{\text{Me}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiOSi}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Me}_2\}_{1.5}]$.

stimmung des mittleren Molekulargewichts (M_w) und des Trägheitsradius (R_g) metallhaltiger Polymere wurde bereits früher die Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) verwendet.^[26] Weil sich die Elektronendichte im Lösungsmittel und im gelöstem Stoff unterscheidet, ist diese Methode gut geeignet, um Metallopolymere in Lösung zu untersuchen.^[27] Außerdem stören die intensiven Farben der Lösungen dieser Verbindungen nicht, die eine Bestimmung der Parameter durch übliche statische Lichtstreuungsexperimente erschweren. Die Streuung einer Lösung von Poly-**3** in THF wurde für $Q = 0.3\text{--}5.5\text{ nm}^{-1}$ bestimmt. Die anfängliche Abnahme der Intensität ist in Übereinstimmung mit dem Q^{-2} -Gesetz, was nahelegt, dass der Übergang zwischen „Guinier“- und Q^{-2} -Gesetz bei Q -Werten stattfindet, die unter der Detektionsgrenze des verwendeten Geräts liegen. Daraus leiten wir ab, dass R_g ungefähr $[(\pi/0.3) \approx 10]\text{ nm}$ oder größer ist. Diese Daten wurden bei einem vorgegebenen Trägheitsradius von $5.8 \pm 0.4\text{ nm}$ unter Verwendung des Debye-Modells für monodisperse Ketten in Theta-Lösungsmitteln weiter analysiert. Eine ähnliche Übereinstimmung ergab sich jedoch auch für polydisperse Ketten und für Zufallswege ohne Selbstüberschneidung (self-avoiding walk) anstelle von Zufallswegen mit Selbstüberschneidung (ideal random walk), und beide Modelle lieferten höhere Werte für den Trägheitsradius. Wir folgern daraus, dass der Trägheitsradius von Poly-**3** in THF-Lösung 6 nm oder mehr beträgt. Beim Vergleich mit monodispersen Polystyrolstandards stimmt dies mit einem M_w -Wert von 28000 g mol^{-1} überein.^[12]

Es ist bekannt, dass die ROP von [1]Silaferrocenophanen beim Fehlen einer photochemischen Anregung mit der Spaltung der gespannten Si-C_{ipso}-Bindung beginnt. Abhängig von der verwendeten ROP-Technik kann die Bindungsöffnung thermisch, durch einen niedervalenten Übergangsmetallkatalysator oder durch nucleophile bzw. elektrophile Reagentien ausgelöst werden.^[1,2a,c,24,28] Die Ringöffnung der [1]Boraferrocenophane wird dagegen durch die Reaktivität der Fe-Cp-Bindung bestimmt, die aufgrund eines erhöhten Kippwinkels und einer stärkeren Bindung zwischen dem verbrückenden Element und dem C_{ipso}-Atom schwächer ist als bei analogen Verbindungen mit Siliciumbrücke. Deshalb untersuchten wir, welcher Reaktionsweg bei dem [1]Boravanadoarenophan **2** bevorzugt wird. Übereinstimmend mit den massenspektrometrischen Ergebnissen zeigte **2** auch nach viertägigem Erhitzen auf 85°C in C_6D_6 keine Anzeichen einer Reaktion. Unter den gleichen Bedingungen und in Gegenwart einer katalytischen Menge an $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ konnte jedoch ein schwarzer kristalliner Feststoff in hoher Ausbeute isoliert werden. Das Massenspektrum dieses Feststoffs zeigte einen Peak bei m/z 460, der auf die Bildung von $[\mathbf{2} + \text{C}_6\text{D}_6]$ hinweist. Laut Elementaranalyse wurde das Platinfragment nicht eingebaut, und die EPR-spektroskopischen Untersuchungen weisen auf das Vorliegen einer nichtgespannten Verbindung hin ($a_{\text{iso}} = 63.7\text{ G}$). Die Zusammensetzung des Produkts **4**, die aus diesen Daten nicht sofort ersichtlich war, konnte durch Einkristallröntgendiffraktometrie eindeutig aufgeklärt werden (Abbildung 2).^[14] Die Parameter von **4** bestätigen eine nichtgespannte Struktur. Im Unterschied zu den weit gestreuten V-C-Bindungslängen des gespannten Reaktanten ($2.1373(19)\text{--}2.2563(19)\text{ \AA}$) liegen die entsprechenden Werte

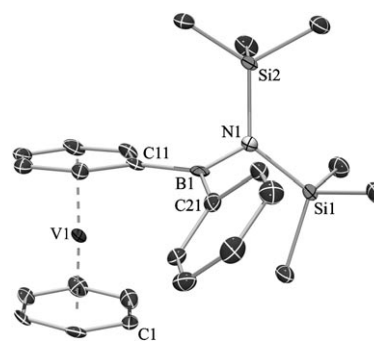


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: V1-C_{ph} 2.1878(34)–2.2205(34), C11-B1 1.5491(54), C21-B1 1.5776(56), B1-N1 1.4698(49), V1-X_{ph1} 1.682, V1-X_{ph2} 1.681, C11-B1-C21 121.01(31), C11-B1-N1 119.18(34), C21-B1-N1 119.40(32), X_{ph1}-V1-X_{ph2} 175.0, C12-C11-B1-N1 $-160.45(32)$, $\alpha = 5.64(13)$. (X_{ph1} = Flächenschwerpunkt C1–C6, X_{ph2} = Flächenschwerpunkt C11–C16.)

für **4** in einem engen Bereich ($2.1878(34)\text{--}2.2205(34)\text{ \AA}$). Wie erwartet ist Neigungswinkel $\alpha = 5.64(13)^\circ$ deutlich kleiner als in **2** ($\alpha = 31.12(7)^\circ$), der Deformationswinkel $\delta = 175.0^\circ$ hingegen deutlich größer (**2**: $\delta = 155.6^\circ$).

Ein zusätzliches Kontrollexperiment zeigte, dass **2** in aliphatischen Lösungsmitteln nicht reagiert. Dagegen führt die Umsetzung von **2** mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ in Benzol zu einer stöchiometrischen Ringöffnungsreaktion, bei der ein η^6 -koordinierter C_6H_5 -Ring vom Metallzentrum abgespalten wird und die freie Koordinationstelle durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt wird. Die thermodynamische Triebkraft dieser bemerkenswerten Reaktion ist die Verringerung der Ringspannung im Molekül. Müller und Mitarbeiter berichteten kürzlich über ein Gallium-verbrücktes [1]Molybdoarenophan mit einer ähnlichen Reaktivität, das ebenfalls das entsprechende Ringöffnungsprodukt ergibt.^[29] Wir entwickeln zurzeit aus dieser Reaktion eine kontrollierte ringöffnende Polymerisation für [1]Boravanadoarenophane.

Wir haben gezeigt, dass die hoch gespannten [1]Vanadoarenophane **2** und **3** verschiedenartige Ringöffnungsreaktionen eingehen. Während **2** durch Spaltung der Vanadium-Aren-Bindung zur monomeren Verbindung **4** geöffnet wird, reagiert **3** an der Si-C_{ipso}-Bindung unter Bildung eines Polymers. Das dabei entstehende Poly-**3** ist ein außergewöhnliches Beispiel für ein gut charakterisiertes Makromolekül mit spinaktiven Metallzentren in der Hauptkette.

Eingegangen am 8. Januar 2008

Online veröffentlicht am 7. April 2008

Stichwörter: Ansa-Komplexe · EPR-Spektroskopie · Metallorganische Polymere · Ringöffnungspolymerisationen · Vanadium

- [1] a) I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 37, 131–168; b) P. Nguyen, P. Gomez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1515–1548; c) D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5152–5173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5060–5081; d) V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5174–5197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5082–5104.

- [2] a) J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195–2197; b) T. Mizuta, T. Yamasaki, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **1996**, *15*, 1093–1100; c) J. B. Sheridan, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 711–713; d) F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117–2128; e) T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005–5009; f) T. Mizuta, M. Onishi, T. Nakazono, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **2002**, *21*, 717–726; g) M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, 1729–1731.
- [3] a) W. Finckh, B. Z. Tang, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1992**, *11*, 2904–2911; b) M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1545–1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1508–1510; c) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651; d) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435; e) H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217–8220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051; f) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4634–4638.
- [4] a) H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, A. Berenbaum, J. C. Green, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765–5774; b) T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068–2069; c) M. Tanabe, S. C. Bourke, D. E. Herbert, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6036–6040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5886–5890.
- [5] a) D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248; b) I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857–865; c) M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Science* **2000**, *287*, 1460–1463; d) I. Manners, *Science* **2001**, *294*, 1664–1666.
- [6] a) K. C. Hultsch, J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5496–5502; b) A. Berenbaum, I. Manners, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 2057–2058.
- [7] a) J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1019–1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 989–991; b) U. Vogel, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3383–3387; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3321–3325.
- [8] a) C. Elschenbroich, A. Bretschneider-Hurley, J. Hurley, W. Massa, S. Wocadlo, J. Pebler, E. Reijerse, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5421–5424; b) C. Elschenbroich, A. Bretschneider-Hurley, J. Hurley, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, E. Reijerse, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 743–745; c) C. Elschenbroich, J. Plackmeyer, M. Nowotny, K. Harms, J. Pebler, O. Burghaus, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 955–963; d) C. Elschenbroich, O. Schiemann, O. Burghaus, K. Harms, *Chem. Commun.* **2005**, 2149–2151; e) C. Elschenbroich, J. Plackmeyer, M. Nowotny, A. Behrendt, K. Harms, J. Pebler, O. Burghaus, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7427–7439, zit. Lit.
- [9] C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumüller, O. Burghaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1599–1606.
- [10] Beispiel: a) C.-T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 293–322; b) M. Rosenblum, H. M. Nugent, K.-S. Jang, M. M. Labes, W. Cahalane, P. Klemarczyk, W. M. Reiff, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6330–6342; c) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 126–139; d) M. A. Kiskin, I. G. Fomina, G. G. Aleksandrov, A. A. Sidorov, V. M. Novotortsev, Y. V. Rakitin, Z. V. Dobrokhotova, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, I. L. Eremenko, I. I. Moiseev, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 89–93; e) M. Mitsumi, H. Goto, S. Umebayashi, Y. Ozawa, M. Kobayashi, T. Yokoyama, H. Tanaka, S. Kuroda, K. Toriumi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4236–4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4164–4168.
- [11] a) J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittman, *Metal Containing Polymer Systems*, Plenum, New York, **1985**; b) „Organometallic Polymers“: C. U. Pittman, C. E. Carraher, J. R. Reynolds, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1987**, *10*, 541; c) E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **1970**, *4*, 1–145.
- [12] Der experimentelle Teil mit Synthesen, vollständiger Charakterisierung und spektroskopischen Daten aller Verbindungen sowie aussagekräftiger EPR-Spektren von **3**, dem EPR-Spektrum von Poly-**3** und einer vollständigen Liste der EPR-Parameter kann in den Hintergrundinformationen eingesehen werden. Ebenfalls beigefügt sind Einzelheiten des SAXS-Experiments sowie eine Kalibrierungskurve für Polystyrolstandards.
- [13] NMR-Daten für $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$: ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.15$ (s, 18H, SiMe_3), 7.20–7.30 (m, 6H, C_6H_5), 7.50–7.60 ppm (m, 4H, C_6H_5); ^{11}B -NMR (64 MHz, C_6D_6): $\delta = 56.6$ ppm. NMR-Daten für Ph_2SiPrMe : ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.45$ (s, 3H, CH_3), 1.13 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, CHMe_2), 1.26–1.41 (m, 1H, CHMe_2), 7.18–7.23 (m, 6H, C_6H_5), 7.50–7.55 ppm (m, 4H, C_6H_5).
- [14] Die experimentellen Details aller Röntgenstrukturbestimmungen wurden als Hintergrundinformationen, hinterlegt. CCDC-670757 (**2**) und -670756 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [15] **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Struktureinheit. Da die Strukturparameter nur geringfügig voneinander abweichen, wird hier nur eines der Moleküle diskutiert.
- [16] E. O. Fischer, H. P. Fritz, J. Manchot, E. Priebe, R. Schneider, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1418–1423.
- [17] C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, *9*, 889–897.
- [18] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968–1970.
- [19] C. Elschenbroich, E. Schmidt, B. Metz, K. Harms, *Organometallics* **1995**, *14*, 4043–4045.
- [20] Das Fehlen eines Massenverlusts im TGA-Thermogramm des „Monomers“ innerhalb des Temperaturbereichs des exothermen Peaks im DSC-Experiment wird allgemein als Beleg für einen ROP-Prozess angesehen. Die geringen erforderlichen Probenmengen und die Luftempfindlichkeit des Monomers schließen dieses Experiment im Fall der Verbindungen **2** und **3** aber aus.
- [21] Eine detaillierte Beschreibung der DSC-Parameter und Abbildungen der zugehörigen DSC-Thermogramme von **2** und **3** sind als Hintergrundinformationen einzusehen.
- [22] Beispiel: H.-J. Wu, L. V. Interrante, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1840.
- [23] a) Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637; b) N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2263.
- [24] K. Temple, F. Jäkle, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355.
- [25] A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T.-L. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266.
- [26] S. Kelch, M. Rehahn, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6185.
- [27] *Small Angle X-Ray Scattering* (Hrsg.: O. Glatter, O. Kratky), Academic Press, London, **1982**, S. 3–13.
- [28] a) Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102–4114; b) T. Baumgartner, F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062–10070.
- [29] C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9313–9320.