



Metallfreie Additions-/Kopf-Schwanz-Polymerisation von intermediär gebildeten Phosphanylboranen, $R^1R^2P-BH_2$: ein Weg zu Poly(alkylphosphanylboranen)

Christian Marquardt, Titel Jurca, Karl-Christian Schwan, Andreas Stauber, Alexander V. Virovets, George R. Whittell, Ian Manners* und Manfred Scheer*

Professor Todd Marder zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die milde Thermolyse der Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylboran-Monomere $R^1R^2P-BH_2NMe_3$ ($R^1, R^2 = H, Ph$ oder tBu/H) von Raumtemperatur bis $100^\circ C$ ist eine bequeme Synthesemethode für Oligo- und Poly(phosphanylborane) $[R^1R^2P-BH_2]_n$. Die Polymerisation scheint über eine Additions-/Kopf-Schwanz-Polymerisation kurzlebig, freier Phosphanylboran-Monomere, $R^1R^2P-BH_2$, zu verlaufen. Diese Methode liefert hochmolekulare Materialien, wie durch Poly(*tert*-butylphosphanylborane) veranschaulicht, die gegenwärtig auf anderen Wegen (z. B. katalytische dehydrierende Kupplung) nicht zugänglich sind.

Polymere, die auf anderen Hauptgruppenelementen als Kohlenstoff beruhen, sind attraktive Materialien zur Verwendung als Elastomere, Lithographielacke, Biomaterialien, Polyelektrolyte, keramische Vorstufen und in der Optoelektronik.^[1,2] Gegenwärtig beruhen Herstellungsmethoden für Hauptgruppen-Makromoleküle generell entweder auf Polykondensationen oder Ringöffnungspolymerisationen. Metallkatalysierte Polykondensationsprozesse, wie die Kreuzkupplung und dehydrierende Kupplung, ziehen gegenwärtig die Aufmerksamkeit auf sich.^[1p,3] Anders als für die Synthese organischer Polymere werden Additionspolymerisationen

eher selten angewendet, teilweise infolge der präparativen Herausforderungen zur Erzeugung entsprechender mehrfach gebundener Monomere. Nichtsdestotrotz konnten Gates und Mitarbeiter zeigen, dass kinetisch stabile Phosphaalkene ($MesP=C(Ar)Ph$ mit $Ar = Ph, C_6H_4OMe$) in Gegenwart von radikalischen oder anionischen Startern eine Additions-Umlagerungs-Polymerisation eingehen.^[1q,4] Weiterhin erhielten Baines und Mitarbeiter über eine Anion-initiierte Additionspolymerisation von Germanen und Silenen ($Mes_2E=CHCH_2tBu$ mit $E = Ge, Si$) Polygermene bzw. Poly(silylenmethylen).^[5] Damit zeigten sie, dass die Additionspolymerisation einen vielversprechendes Syntheseverfahren für Hauptgruppenelement-Polymere darstellt.^[6,7]

Bindungen zwischen Elementen der 13. und 15. Gruppe sind formal isoelektronisch zu denen zwischen Kohlenstoffatomen. Allerdings sind die Bindungen infolge der Elektronegativitätsdifferenzen polar, was zu unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften führt.^[8-10] Diese Analogie hat nicht zuletzt die Synthese einer Reihe neuer Moleküle und Materialien stimuliert, wie die des BN-Analogons von Pyren,^[11] der Kohlenstoffnanoröhren^[12] und Fulleren-artiger, hohler BN-Kugeln.^[13] Die Gegenstücke organischer Makromoleküle haben viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen, und Polymere, die auf Poly(*p*-phenylen)-artigen cyclolinearen Strukturen basieren, einschließlich der Borazine (Polyborazylene), wurden detailliert untersucht. Unlängst wurden Analoga von Polyolefinen, die Polyaminoborane $[RNH-BH_2]_n$, isoliert.^[14]

Poly(phosphanylborane) $[RPH-BH_2]_n$ wurden in den letzten Jahrzehnten als hochmolekulare Materialien durch Rhodium- und Eisen-katalysierte Dehydrierung von primären Phosphan-Boranen RPH_2-BH_3 erzeugt.^[15] Studien zur Koordination von Phosphan-Boran-Liganden an d-Block-Metallzentren ermöglichten die Aufklärung fundamentaler P-B-Bindungsbildungsprozesse, die zu einer Oligomerisation und Polymerisation unter Dehydrierung führen.^[16] Dabei trat eine doppelte Rolle der P-H-Bindungen zu Tage: die Aktivierung der P-H-Bindung durch das Metallzentrum, um Metallphosphidoboran-Intermediate zu bilden, und die Förderung der dehydrierenden Kupplung von P-H (protisches H) mit B-H (hydridisches H), bei der H_2 freigesetzt und eine P-B-Bindung gebildet wird.^[15g,16] Jedoch sind P-H-Bindungen eigentlich unpolar (Elektronegativität: $P = 2.19, H = 2.20$),^[9] sodass katalytische dehydrierende Kupplungen durch elektronenziehende Arylgruppen am Phosphor begünstigt

[*] C. Marquardt,^[14] Dr. K.-C. Schwan, Dr. A. Stauber, Prof. Dr. M. Scheer Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie 93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de

Dr. T. Jurca,^[14] Dr. G. R. Whittell, Prof. Dr. I. Manners School of Chemistry, Bristol University Cantock's Close, BS8 1TS, Bristol (VK)
E-Mail: ian.manners@bristol.ac.uk

Dr. A. V. Virovets Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS Lavrentiev str. 3, Novosibirsk 630090 (Russland) und Novosibirsk State University Pirogova str. 2, Novosibirsk 630090 (Russland)

[†] Diese Autoren trugen gleichermaßen zu dieser Arbeit bei.

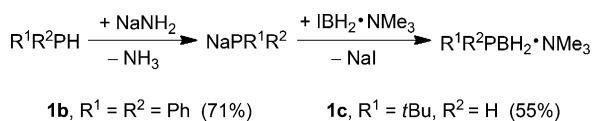
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507084> zu finden.

© 2015 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

werden müssen, was die Substratauswahl einschränkt. Deshalb wurden die einzigen Beispiele von Poly(alkylphosphanylborane) mit moderaten Molekülmassen durch die langsame dehydrierende Kupplung von $i\text{BuPH}_2\cdot\text{BH}_3$ ^[15c] und $\text{FcCH}_2\text{PH}_2\cdot\text{BH}_3$ ^[15c] bei 110–120 °C über 13–18 h in Gegenwart von Rh-Katalysatoren hergestellt. Derartige Reaktionen neigen üblicherweise zu beträchtlicher Kettenverzweigung und Vernetzung und führen zu sehr hohen Polydispersitäten (z. B. $\text{PDI} > 5$).^[15c]

Eine Möglichkeit, um die Substratpalette zu verbreitern und das Defizit von metallkatalysierten Dehydropolymerisations-Methoden zu Polyphosphanylboranen zu umgehen, könnte die Einbeziehung der Additionspolymerisation sein. Das würde allerdings den Zugang zu geeigneten monomeren Vorstufen erfordern. Scheer und Mitarbeiter haben auf diesem Gebiet jüngst einen Fortschritt erzielt, als es ihnen gelang, $\text{H}_2\text{P-BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1a**), eine Lewis-Base-stabilisierten Stammverbindung monomere Phosphanylborane, auf einfache Weise im Grammmaßstab herzustellen.^[17,18] Die Abspaltung der Lewis-Base sollte ein reaktives monomeres Phosphanylboran $[\text{H}_2\text{P-BH}_2]$ ergeben, von dem erwartet werden kann, dass es oligomerisiert und/oder polymerisiert.

Um das Potenzial dieser neuen Polymerisationsstrategie im Detail zu ergründen, synthetisierten wir das arylsubstituierte Analogon $\text{Ph}_2\text{P-BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1b**) und das alkylsubstituierte Analogon $t\text{BuPH-BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1c**). Deshalb entwickelten wir eine Salzmetathese-Methode zur Erzeugung substituierter Phosphanylborane, die nur durch eine Lewis-Base stabilisiert werden (Schema 1). Die Deprotonierung des



Schema 1. Synthese der Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylborane **1b,c** mit organischen Substituenten.

entsprechenden Phosphans und die anschließende Reaktion mit $\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ergibt die erwarteten Phosphanylborane in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit. Die Addukte **1b** und **1c** wurden als weiße Feststoffe erhalten, die in THF, Toluol, Et_2O und MeCN und, im Fall von **1c**, auch in n -Hexan löslich sind. Die Verbindungen wurden durch Heterokern-NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert (Abbildung 1).

Versuche einer thermisch induzierten Oligomerisierung und Polymerisierung (Schema 2) wurden zunächst für **1a** bei 80 °C mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt. Unabhängig von den Bedingungen war für diese Vorstufe die Hauptfraktion des Produktes (**3a**) in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die lösliche Fraktion erwies sich als Mischung aus Oligomeren mit einem geringen Molekulargewicht und potenziell verzweigten Ketten mit uneinheitlichen Phosphor- und Bor-Umgebungen.

Zum Beispiel ergab die Thermolyse von **1a** in Toluol (80 °C, 20 h) ein weißes wachartiges Produkt. Der in C_6D_6 ^[20] lösliche verdünnte Extrakt ergab ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit drei breiten Signalen bei $\delta = -110$, -116 und -133 ppm,

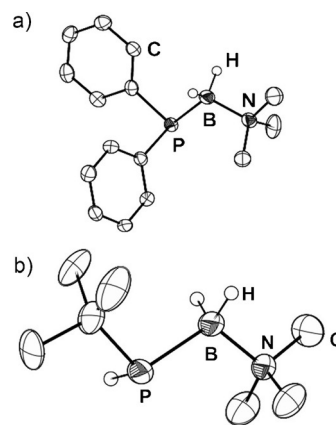
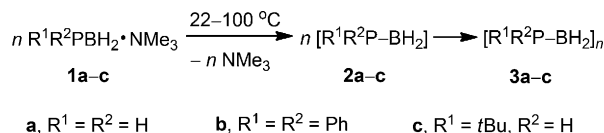


Abbildung 1. Festkörperstruktur von **1b** (a) und **1c** (b), Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: a) P-B 1.975(2), B-N 1.619(3); P-B-N 112.4(2). b) P-B 1.985(2), N-B 1.621(2); B-P-C 102.7(1), P-B-N 108.9(1).



Schema 2. Polymerisation/Oligomerisation der Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylborane (**1a-c**).

die im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum noch breiter waren. Diese Resonanzen liegen in einem ähnlichen Bereich wie Signale für $[\text{H}_2\text{P-BH}_2]_x$, das über $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte dehydrierende Kupplung von $\text{H}_3\text{P-BH}_3$ ($\delta(^{31}\text{P}) = -95$ bis -120 ppm) hergestellt wurde. Hierbei wurde eine Mischung aus Oligomeren und Polymeren geringer Molekülmasse ($M_n < 2000 \text{ g mol}^{-1}$) erhalten.^[19] Weiterhin zeigt eines der Signale eine ähnliche chemische Verschiebung wie der Borankomplex von **1a**, $\text{BH}_3\text{-H}_2\text{P-BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (^{31}P -NMR: $\delta = -116.0$).^[17a] In dem das Phosphorzentrum in einer ähnlichen chemischen Umgebung vorliegt. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum zeigt drei überlappende Signale bei ca. $\delta = -38$, -40 und -41 ppm als Hauptsignale ($^1J_{\text{BP}} \approx 65 \text{ Hz}$), die infolge der ^1H -Kopplung weiterhin in Triplets aufspalten ($^1J_{\text{BH}} = \text{ca. } 105 \text{ Hz}$, typisch für BH_2 -Gruppen). Die chemischen Verschiebungen sind ähnlich zu denen, die für interne BH_2 -Gruppen in Phosphanylboran-Polymeren und -Oligomeren berichtet wurden ($[\text{H}_2\text{P-BH}_2]_x$ $\delta(^{11}\text{B}) = -32 \text{ ppm}$,^[19] $[\text{PhPH-BH}_2]_n$ $\delta(^{11}\text{B}) = -34.7 \text{ ppm}$).^[15a] Einige Signale bei $\delta = -8$ bis -10 ppm können den NMe_3 -koordinierten BH_2 -Endgruppen zugeordnet werden (vgl. NMe_3 -koordinierte terminale BH_2 -Gruppen in **1a** bei $\delta(^{11}\text{B}) = -6.7 \text{ ppm}$).^[17a] Die Analyse der löslichen Fraktion von **3a** durch die Massenspektrometrie (MS) und dynamische Lichtstreuung (DLS) stimmte auch mit der Anwesenheit von Oligomeren überein. Zum Beispiel zeigte die Elektrosprayionisations(ESI)-MS ein Muster mit Intervallen von $\Delta(m/z) = 46$, die für eine $[\text{H}_2\text{P-BH}_2]$ -Einheit erwartet wird, bis hin zu 1700 Da, was einer Länge von ca. 37 Wiederholeinheiten entspricht (siehe Abbildung S12).

Bedingt durch die Unlöslichkeit des Polyphosphanylborans **3a**, das durch Erhitzen von **1a** gebildet wurde, untersuchten wir die analoge thermisch induzierte Polymerisation von Phosphanylboranen mit organischen Substituenten am Phosphor (**1b,c**; Schema 2). Die Thermolyse des Phosphanylborans **1b** wurde in Toluol bei 100 °C für 18 h durchgeführt. Die ^1H -, ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Resonanzen des isolierten Produktes **3b** belegten die Bildung der oligomeren Spezies $[\text{Ph}_2\text{P-BH}_2]_x$ und lagen bei ähnlichen chemischen Verschiebungen wie für $[\text{Ph}_2\text{P-BH}_2]_3$ und $[\text{Ph}_2\text{P-BH}_2]_4$ berichtet.^[15b] Die ESI-MS-Analyse von **3b** zeigt die Anwesenheit von linearen Oligomeren mit NMe_3 -koordinierten BH_2 -Endgruppen mit einem maximalen detektierten Masse von 1200 g mol^{-1} an, was bis zu ca. 6 Wiederholeinheiten entspricht (Abbildung S15). Das ist etwas länger, als für die Rh^{I} -katalysierte dehydrierende Kupplung von $\text{Ph}_2\text{PH-BH}_3$ berichtet wurde.^[15b] Zusätzlich zeigt das ESI-Massenspektrum von **3b** einige Peaks, die kurzen NMe_3 -koordinierten Oligomeren, $[\text{Me}_3\text{N-BH}_2\text{-Ph}_2\text{P-BH}_2\text{-NMe}_3]^+$ und $[\text{Me}_3\text{N-BH}_2\text{-Ph}_2\text{P-BH}_2\text{-Ph}_2\text{P-BH}_2\text{-NMe}_3]^+$, entsprechen. Diese repräsentieren eine Klasse von sehr stabilen kationischen Phosphanylboran-Ketten, deren Synthese erst vor kurzem beschrieben wurde.^[18f] Die DLS-Analyse stimmte auch mit der Bildung von oligomeren Produkten überein, die eine leichte Aggregation eingehen (siehe die Hintergrundinformationen für Details).

Letztlich untersuchten wir die Thermolyse des *t*Bu-substituierten Phosphanylborans **1c**, indem wir drei Methoden verwendeten: Erhitzen von **1c** bei 40 °C für 48 h ohne Lösungsmittel, Rühren einer Toluol-Lösung von **1c** bei Raumtemperatur (22 °C) und die Durchführung letzteres Experimentes bei 40 °C für 48 h. Nach dem kompletten Verbrauch des Ausgangsstoffes (und Entfernen des Lösungsmittels im Fall der Reaktionen in Toluol) wurde das Reaktionsprodukt in *n*-Hexan gelöst und gefällt, indem die resultierende Lösung langsam zu schnell gerührtem Acetonitril gegeben wurde. Alle drei Methoden führten zur Isolierung des Produktes **3c** als feines weißes Pulver (Abbildung 3, Einschub) mit gleichen NMR-Spektren. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein einzelnes sehr breites Signal bei $\delta = -38 \text{ ppm}$. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ergab drei breite Signale bei $\delta = -19$, -21 und -24 ppm . Weitere Verbreiterung und Aufspaltung in schlecht definierte Dubletts wurde im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet. Wir führen die überlappenden Resonanzen auf die Taktizität zurück; die Zuordnung zu den *rm*-, *mr*-, *rr*- und *mm*-Triaden in Abbildung 2 basiert auf der statistischen Wahrscheinlichkeit. Ähnliche Eigenschaften wurden bei den Polymeren des Poly(methylenphosphans) beobachtet.^[4a] Insgesamt sind die beobachteten NMR-Spektren für **3c** sehr ähnlich zu denen für $[\text{RHP-BH}_2]_n$ ($\text{R} = \text{Ph}$, *i*Bu, *p*-*n*Bu C_6H_4 , *p*-Dodecyl C_6H_4).^[15a,b,c,g]

Das ESI-MS einer Acetonitril-Lösung von **3c** (Reaktion in Toluol, 22 °C, 48 h) zeigt Muster, für einen schrittweisen Verlust von $\Delta(m/z) = 102$, was jeweils einer einzelnen Einheit von $[\text{tBuPH-BH}_2]$ entspricht (Abbildung S19). Proben, die durch die drei Synthesemethoden erhalten wurden, wurden mittels DLS bei optimierten Konzentrationen in CH_2Cl_2 untersucht. Der gefundene R_h -Wertebereich von 4.4–5.5 nm entspricht Molekülmassen von 26800 – 39900 g mol^{-1} für mo-

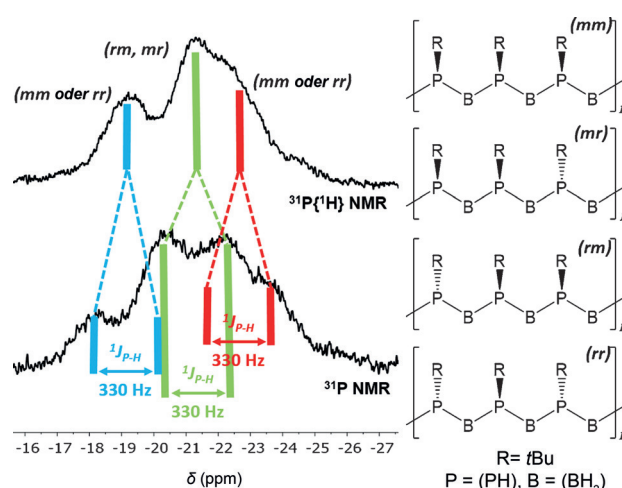


Abbildung 2. ^{31}P - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{tBuPH-BH}_2]_n$ (**3c**) in CDCl_3 mit vorgeschlagenen Taktizitäten, resultierend in sich überlappenden Resonanzen.

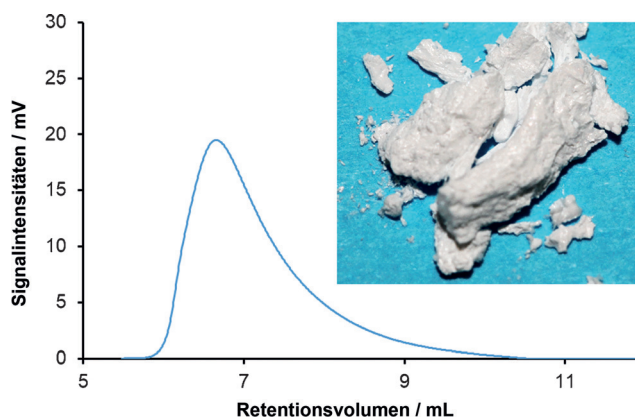


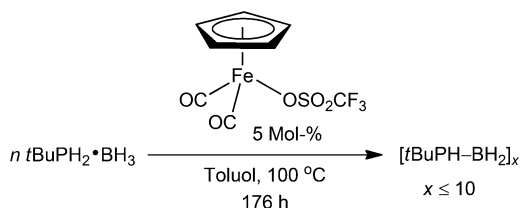
Abbildung 3. GPC-Spur für $[\text{tBuPH-BH}_2]_n$ (**3c**, aus der Polymerisation in Toluol, 22 °C, 48 h) bei Elution mit CHCl_3 . Einschub: Photographie der gereinigten Probe von **3c**.

nodisperse Polystyrol-Proben in THF (Abbildung S20).^[21] Die GPC-Analyse von Proben mit CHCl_3 als Eluens mit ebenfalls Polystyrol-Standards stimmte innerhalb des experimentellen Fehlers mit diesen Ergebnissen überein und zeigte die Anwesenheit von Polymeren mit Molekülmassen (M_n) von 27800 – 35000 g mol^{-1} , mit ziemlich schmalen Verteilungen ($\text{PDI} = 1.6$ – 1.9 ; Abbildung 3 und S22).

Wir vermuten, dass die Polymerisation von **1a–c** durch eine Thermolyse der Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylborane **1a–c** eingeleitet wird, die durch Abspaltung von NMe_3 die ungeschützten monomeren Phosphanylboran-Intermediate **2a–c** liefert. Das Fehlen einer Lewis-Base führt zu einem Verlust an elektronischer Stabilisierung für **2a–c**. Folglich scheint das freie Elektronenpaar am Phosphor zusammen mit einem unbesetzten p-Orbital am Bor – im Zusammenhang mit der erwähnten elektronischen Destabilisierung – eine Additions-/Kopf-Schwanz-Oligomerisations-/Polymerisations-Sequenz zu fördern, die schließlich **3a–c** ergibt, mechanistische Details sind jedoch nicht bekannt (Schema 2). Wir führen die Unterschiede in der Produktver-

teilung auf die Unterschiede in der Reaktivität von **2a–c** und auf die Löslichkeit der Polymerprodukte **3a–c** zurück. Das sterisch nicht geschützte **2a** ist vermutlich sehr reaktiv und bildet das unlösliche Material, welches wahrscheinlich eine hohe Molekülmasse aufweist, gemeinsam mit löslichen Oligomeren. Dagegen ergibt **2b**, das zwei Phenylgruppen am Phosphor trägt, nur Oligomere. Es ist anzunehmen, dass die sterische Abschirmung die Polymerbildung kinetisch und vermutlich auch thermodynamisch behindert. Die *tert*-Butyl-substituierte Spezies **3c** ergibt schließlich lösliche Polymere mit hohem Molekulargewicht.

Hochmolekulare Poly(phenylphosphanylborane), frei von kreuzgekuppelten Material, wurden unlängst mittels eines Eisen-basiereten Dehydrokupplungskatalysators in Toluol erhalten. Diese Reaktion ist deutlich effizienter als die früher beschriebenen Rh-katalysierten Prozesse ohne Lösungsmittelzusatz.^[15g] Deshalb stellte sich die Frage, ob auch das alkylsubstituierte Polymer **3c** über eine solche Methode zugänglich ist. Zum Vergleich synthetisierten wir Poly(phenylphosphanylboran) ausgehend von $\text{PhPH}_2\cdot\text{BH}_3$ und 1 Mol-% $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ (100 °C, 24 h) und isolierten das Material mit $M_n = 59\,000\text{ g mol}^{-1}$ und $\text{PDI} = 1.6$.^[15g] Wenn $t\text{BuPH}_2\cdot\text{BH}_3$ mit $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ unter den gleichen Bedingungen umgesetzt wurde (Schema 3), werden, ent-



Schema 3. Versuch der Synthese von $[\text{tBuPH-BH}_2]_n$ (**3c**) über die katalytische dehydrierende Kupplung von $t\text{BuPH}_2\cdot\text{BH}_3$.

sprechend den ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Untersuchungen, 176 h zum fast kompletter Verbrauch von $t\text{BuPH}_2\cdot\text{BH}_3$ benötigt. Anschließendes Fälln in und Waschen mit kaltem Pentan ergab ein dunkles bernsteinfarbenes wachartiges Produkt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/^{31}\text{P}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen zeigten zahlreiche breite, sich überlappende Resonanzen ($\delta(^{11}\text{B}) = -40\text{ ppm}$, $\delta(^{31}\text{P}) \approx -20\text{ ppm}$). Wenn auch das ESI-MS-Fragmentierungsmuster mit $\Delta(m/z) = 102$ anzeigte, was den Verlust von $[\text{tBuPH-BH}_2]$ -Einheiten entspricht, wurden Massen bis zu lediglich 1100 Da detektiert. Weiterhin zeigten GPC-Analysen des Produktes, das mit CHCl_3 eluiert wurde, keine Komponenten mit höheren Molekülmassen, sodass das Produkt ein Oligomer mit ca. 10 Einheiten und weniger zu sein schien. Dieses Ergebnis steht im starken Kontrast zu dem Polymer (**3c**) mit hoher Molekülmasse, das über die thermisch induzierte Polymerisation des Phosphanylborans **1c** erhalten wurde.

Zusammenfassend wurde eine direkte Synthese der monomeren Phosphanylboranen **1b** und **1c** entwickelt, die organische Substituenten tragen und nur durch eine Lewis-Base stabilisiert sind. Die einfache Thermolyse der monomeren Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylborane **1a–c** führte zur Bildung der oligomeren und polymeren Verbindungen **3a–c**.

Infolge der geringen Löslichkeit von **3a** war die Charakterisierung dieses Polymers erschwert. Die Polymerisation von **1b** ergab das kurzkettige Oligomer **3b**, das mittels Heterokern-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden konnte. Jedoch führte die Polymerisation von **1c** zu **3c** mit hoher Molekülmasse ($M_n = 27\,800\text{--}35\,000\text{ g mol}^{-1}$) und einem verhältnismäßig kleinen PDI (1.6–1.9), der für hauptsächlich lineare Materialien charakteristisch ist. Im Unterschied dazu ergaben frühere Arbeiten mit Rh-Katalysatoren verzweigte Materialien mit geringer Molekülmasse ($M_n < \text{ca. } 10\,000\text{ g mol}^{-1}$) unter harschen thermischen Bedingungen in der Schmelze, wobei die Ausbeuten durch Gelbildung begrenzt waren.^[15c] Interessanterweise kann das Poly(phosphanylboran) **3c** nicht über die unlängst beschriebene Fe-katalysierte dehydrierende Kupplung erhalten werden, vermutlich auch infolge der deaktivierten P-H-Bindung im Alkylphosphanylboran-Monomer.

Basierend auf diesen Ergebnissen ist die beschriebene metallfreie Polymerisationsmethode wesentlich erfolgversprechender, um eine Reihe neuer Poly(phosphanylborane) mit Alkylsubstituenten am Phosphor zu erzeugen, die als Elastomere, Flammenschutzmittel und als Keramikvorstufen von Interesse sind. Die Erweiterung des Substrat- und Polymerspektrums, die Reaktionsoptimierung und die detaillierte Aufklärung des Reaktionsmechanismus, der vermutlich eine Additions-/Kopf-Schwanz-Polymerisation von intermediären Phosphanylboran-Monomeren beinhaltet, werden gegenwärtig untersucht.

Danksagung

Die deutsche Gruppe dankt der DFG für die umfassende Unterstützung. Der COST-Aktion CM1302 wird gedankt. I.M. dankt der EPSRC und der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Unterstützung. T.J. dankt der EPSRC für Unterstützung und der EU für ein Marie-Curie-Stipendium. Wir danken Dr. F. H. Schacher (Friedrich-Schiller-Universität Jena) für den Zugang zum GPC-Gerät, welches CHCl_3 als Eluent verwendet, Dr. P. Gates (Universität Bristol) für MS-Daten und Dr. H. Helten (RWTH Aachen) für hilfreiche Diskussionen.

Stichwörter: Additionspolymerisation · Anorganische Polymere · Phosphanylborane · Phosphan-Boran-Addukte · Poly(phosphanylborane)

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13782–13786
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13986–13991

- [1] a) M. Liang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4044–4045; b) H. R. Allcock, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1476–1491; c) C. H. Honeyman, I. Manners, C. T. Morrissey, H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7035–7036; d) R. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Wiley-VCH, New York, **2001**; e) I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602–1621; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712–1731; f) S. J. Clarson, J. A. Semlyen, *Siloxane Polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1993**; g) R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 541–562; h) R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359–

- 1410; i) R. De Jaeger, M. Gleria, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 179–276; j) R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327–346; k) T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9931–9940; l) X. He, T. Baumgartner, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 11334–11350; m) S. Wilfert, H. Henke, W. Schoefberger, O. Brügge-mann, I. Teasdale, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1135–1141; n) W. Cao, Y. Gu, M. Meineck, T. Li, H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5132–5137; o) F. Choffat, S. Käser, P. Wolfer, D. Schmid, R. Mezzenga, P. Smith, W. Caseri, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7878–7889; p) J. Linshoeft, E. J. Baum, A. Hussain, P. J. Gates, C. Näther, A. Staubitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12916–12920; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13130–13134; q) B. W. Rawe, C. P. Chun, D. P. Gates, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4928–4938.
- [2] a) P. J. Fazen, J. S. Beck, A. T. Lynch, E. E. Remsen, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 96–97; b) F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022; c) H. Kuitz, F. Cheng, S. Schwedler, L. Böhling, A. Brockhinke, L. Weber, K. Parab, F. Jäkle, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 555–559; d) Z. M. Hudson, D. J. Lunn, M. A. Winnik, I. Manners, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3372; e) A. Lorbach, M. Bolte, H. Li, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, F. Jäkle, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4584–4588; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4654–4658; f) A. Hübner, Z.-W. Qu, U. Englert, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4596–4609; g) G. Zhang, G. M. Palmer, M. W. Dewhurst, C. L. Fraser, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 747–751.
- [3] a) E. M. Leitao, T. Jurca, I. Manners, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 817–829; b) G. He, L. Kang, W. T. Delgado, O. Shynkaruk, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5360–5363; c) M. Heeney, W. Zhang, D. J. Crouch, M. L. Chabiny, S. Gordeyev, R. Hamilton, S. J. Higgins, I. McCulloch, P. J. Skabara, D. Sparrowe, S. Tierney, *Chem. Commun.* **2007**, 5061–5063; d) B. W. Rawe, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11438–11442; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11600–11604.
- [4] a) C.-W. Tsang, M. Yam, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1480–1481; b) C.-W. Tsang, B. Baharloo, D. Riendl, M. Yam, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5682–5685; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5800–5803; c) P. W. Siu, S. C. Serin, I. Krummenacher, T. W. Hey, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6967–6970; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7105–7108.
- [5] a) L. C. Pavelka, S. J. Holder, K. M. Baines, *Chem. Commun.* **2008**, 2346–2348; b) L. C. Pavelka, K. K. Milnes, K. M. Baines, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5948–5950.
- [6] Als ein zusätzliches Beispiel resultiert die Reaktion von $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip-pC}_6\text{H}_4\text{-SiTip}=\text{SiTip}_2$ ($\text{Tip} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) mit Tetrasiladien in die Bildung eines σ - π -konjugierten Organosilicium-Hybridpolymers: M. Majumdar, I. Bejan, V. Huch, A. J. P. White, G. R. Whittell, A. Schäfer, I. Manners, D. Scheschewitz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9225–9229.
- [7] Über die anionische Polymerisation von maskierten Disilenen wurde ebenfalls berichtet: a) K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7641–7643; b) K. Sakamoto, M. Yoshida, H. Sakurai, *Polymer* **1994**, *35*, 4990–4997.
- [8] Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248–250.
- [9] Elektronegativitäten entsprechend der Pauling-Skala: $B = 2.04$, $N = 3.04$, $P = 2.19$: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th ed., (Internet Version 2015) (Hrsg.: W. M. Haynes), CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, **2015**.
- [10] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078.
- [11] M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940–4943; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5028–5031.
- [12] M. Terrones, J. M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, J. J. Velázquez-Salazar, H. Terrones, Y. Bando, D. Goldberg, *Mater. Today* **2007**, *10*, 30–38.
- [13] X. Wang, Y. Xie, Q. Guo, *Chem. Commun.* **2003**, 2688–2689.
- [14] a) M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick III, U. Kusari, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7748–7749; b) D. W. Himmelberger, C. W. Yoon, M. E. Bluhm, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14101–14110; c) L. G. Sneddon, M. G. L. Mirabelli, A. T. Lynch, P. J. Fazen, K. Su, J. S. Beck, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 407–410; d) T. Wideman, P. J. Fazen, K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, L. G. Sneddon, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, *12*, 681–693; e) A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212–6215; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6308–6311; f) A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Gönne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332–13345; g) A. N. Marziale, A. Friedrich, I. Klopsch, M. Drees, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Gönne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13342–13355; h) R. Dallanegra, A. P. M. Robertson, A. B. Chaplin, I. Manners, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3763–3765.
- [15] a) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321–3323; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3540–3543; b) 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; c) H. Dorn, J. M. Rodezno, B. Brunnhöfer, E. Rivard, J. A. Massey, I. Manners, *Macromolecules* **2003**, *36*, 291–297; d) 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; e) S. Pandey, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2456–2465; f) D. Jacquemin, C. Lambert, E. A. Perpète, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1009–1015; g) A. Schäfer, T. Jurca, J. Turner, J. R. Vance, K. Lee, V. A. Du, M. F. Haddow, G. R. Whittell, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4836–4841; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4918–4923.
- [16] a) M. A. Huertos, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7185–7187; b) M. A. Huertos, A. S. Weller, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1881–1888; c) T. N. Hooper, M. A. Huertos, T. Jurca, S. D. Pike, A. S. Weller, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3716–3729; d) H. C. Johnson, T. N. Hooper, A. S. Weller, *Top. Organomet. Chem.* **2015**, *49*, 153–220; e) C. Thoms, C. Marquardt, A. Y. Timoshkin, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5150–5154; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5254–5259.
- [17] a) K.-C. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900–4908; b) C. Marquardt, A. Adolf, A. Stauber, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11887–11891.
- [18] Zur Bildung stabiler monomerer Phosphanylborane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten: a) X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4615–4616; b) A. M. Spokoyny, C. D. Lewis, G. Teverovskiy, S. L. Buchwald, *Organometallics* **2012**, *31*, 8478–8481; c) J. A. Bailey, P. G. Pringle, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *297*, 77–90. Beispiele analoger Stabilisierungen anderer Gruppe-13-15-Spezies: (P-Al, P-Ga) d) U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409–4412; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4541–4544; (As-B) e) M. A. Mardones, A. H. Cowley, L. Contreras, R. A. Jones, C. J. Carrano, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, C1–C2; f) C. Marquardt, C. Thoms, A. Stauber, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3727–3730; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3801–3804; (B-N) g) N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098–9100; h) H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662–1665; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1682–1685; i) A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, K. Nagata, M. J. Ferguson, R. McDonald, N.

- Tokitoh, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10666–10669; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10812–10816; zur erfolgreichen Stabilisierung von Phosphanylboran-Monomeren an Metallzentren: j) A. Amgoune, S. Ladeira, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6560–6563.
- [19] J.-M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, L. Toupet, T.-N. Pham, P.-J. Madec, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.* **2003**, 54–55.
- [20] Versuche, die Reaktionsprodukte (**3a**) in *n*-Hexan, Benzol, Toluol, Et₂O, THF, CH₂Cl₂, CHCl₃, MeCN und 1,4-Dioxan aufzulösen, waren nicht erfolgreich.
- [21] L. J. Fetters, N. Hadjichristidis, J. S. Lindner, J. W. Mays, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, 23, 619–640.

Eingegangen am 30. Juli 2015
Online veröffentlicht am 2. Oktober 2015