

Anorganische Polymere

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201602342
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201602342

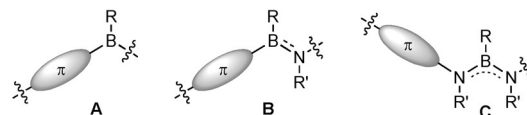
Dehydrokupplungs- und Silazanspaltungsrouen zu organisch-anorganischen Hybridpolymeren mit NBN-Einheiten in der Hauptkette

Thomas Lorenz, Artur Lik, Felix A. Plamper und Holger Helten*

Abstract: Der aktuelle Kenntnisstand über konjugierte Polymere mit B-N-Bindungen in der Hauptkette ist eher gering, ungeachtet des enormen Potenzials π -konjugierter Organoborpolymere und BN-dotierter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe zur Anwendung in der organischen Optoelektronik. Hier werden die ersten Beispiele einer neuen Klasse organisch-anorganischer Hybridpolymere vorgestellt, die aus alternierenden NBN- und *para*-Phenyl-Einheiten aufgebaut sind. Die Polykondensation über B-N-Bindungs-bildung erwies sich als leichter Zugang zu löslichen Materialien unter milden Bedingungen. Photophysikalische Daten für das Polymer und für Modellverbindungen verschiedener Kettenlängen lassen auf ein geringes Maß an π -Konjugation über die NBN-Einheiten schließen, was durch DFT-Rechnungen gestützt wird. Die Möglichkeit zur Verwendung der neuen Polymere als makromolekulare Polyliganden wird anhand einer Vernetzungsreaktion über Zr^{IV} aufgezeigt.

Bor enthaltende π -konjugierte Polymere und Oligomere erregen derzeit große Aufmerksamkeit wegen ihres enormen Potenzials in der organischen Elektronik und Optoelektronik, z. B. in (polymerbasierten) organischen Leuchtdioden (OLEDs/PLEDs), der Photovoltaik (OPV) und in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) oder auch als Sensor- oder Bildgebungsmaterialien.^[1] In derartigen Polymeren, in denen dreifach koordinierte Boratome an ein organisches π -System in der Hauptkette gebunden sind (**A**; Schema 1), kann der Konjugationspfad über das leere p_π -Orbital am Bor erweitert sein.^[2]

Der isoelektronische und isostere Austausch von CC- durch BN-Einheiten – angewendet in erster Linie auf mono- und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs/PAHs) – hat sich als erfolgreiche Strategie zur Entwicklung neuartiger organisch-anorganischer Hybridmaterialien erwiesen, die zwar strukturelle Gemeinsamkeiten mit ihren organischen Stammverbindungen, aber in vielen Fällen völlig veränderte elektronische Eigenschaften aufweisen.^[3,4] Dies hat molekulare Materialien mit faszinierenden Eigenschaften



Schema 1. Allgemeine Struktureinheiten von Bor enthaltenden π -konjugierten Polymeren oder Oligomeren (π = organisches π -System; R, R' = organische Substituenten).

hervorgebracht, z. B. BN-dotierte Nanographene.^[3,4] Lineare Polymere mit B-N-Verknüpfungen über dreifach koordinierte Borzentren in der Hauptkette (**B**, **C**) sind hingegen verhältnismäßig unerschlossen.^[5,6] Theoretische Studien sagen voraus, dass die (partielle) Substitution von CC- gegen BN-Einheiten in halbleitenden organischen Polymeren eine Aufweitung der elektronischen Bandlücke solcher Materialien zur Folge haben sollte.^[7–9] Es wurde vorgeschlagen, dass dieses Konzept als effektive Methode zum Abstimmen der Bandlücke (Band Gap Tuning) eingesetzt werden könne.^[7b] Chujo und Mitarbeiter haben eine Sequenz aus Haloborierungs-Phenylborierungs-Polymerisation zur Synthese von Polymeren des Typs **B** mit Acylgruppen am Stickstoffatom entworfen.^[10a,c] Aus UV/Vis-Absorptionsmessungen wurde eine nur geringfügig ausgedehnte Konjugation in den erhaltenen Polymeren abgeleitet, was auf die Gegenwart von Vernetzungspunkten^[10c] oder auf die *meta*-Phenyl-Verknüpfungen^[10b] in der Polymerkette zurückgeführt worden ist. Kürzlich haben Liu, Jäkle und Mitarbeiter über die Synthese von 1,2-Azaborin-Oligomeren und einem entsprechenden konjugierten Polymer berichtet, das als ein Derivat einer cyclolinearen Variante des Polymertyps **B** angesehen werden kann.^[11] Poly(boronsäurecarbamate),^[10b] Poly(boronsäurecarbamoylchloride)^[10a,c] und verwandte Copolymere von Chujo und Mitarbeitern sind zurzeit die einzigen bekannten Beispiele für Organoborpolymere, die eindeutig in die Kategorie **C** fallen. In den hergestellten Derivaten sind die NBN-Einheiten^[12] über *meta*-Phenyl-Gruppen verbrückt. Einige Beispiele von konjugierten Polymeren sind beschrieben worden, die 1,3,2-Benzodiazaborolin-Einheiten enthalten. Dabei ist diese Baugruppe entweder über die Benzogruppe^[13] oder über die Benzogruppe und das Borzentrum in die Polymerketten eingebaut.^[14] Eine Verknüpfung über die N-Atome ist bislang nicht beschrieben worden.

Wir beschäftigen uns mit der Entwicklung von milden, umweltschonenden Methoden zum Aufbau ausgedehnter molekularer Architekturen. Polymerisation über B-N-Bindungsbildungsprozesse könnte einen eleganten Zugang zu BN-dotierten Makromolekülen bieten. Der Einbau von Diaminoborgruppen erschien uns als vielversprechendes Ziel, da ihre anionische Form, $[RB(NR')_2]^{2-}$, ein vielseitiges zwei-

[*] T. Lorenz, A. Lik, Dr. H. Helten
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: holger.helten@ac.rwth-aachen.de
Homepage: <http://www.ac.rwth-aachen.de/extern/helten/index.html>

Priv.-Doz. Dr. F. A. Plamper
Institut für Physikalische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 2, 52056 Aachen (Deutschland)

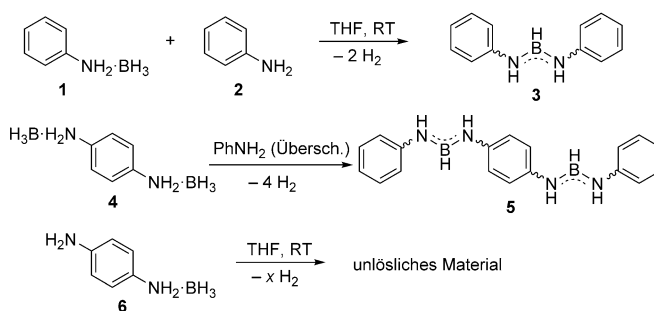
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201602342> zu finden.

zähniges Ligandensystem darstellt.^[15] Diaminoboryleinheiten können auch über das Boratom an ein Metallzentrum koordiniert werden.^[16] Hier berichten wir über unsere Untersuchungen zur Verwendung zweier möglicher Routen zu Poly[*N*-(*p*-Phenyl)diimidoboran(3)en] (PPP-DIBs): Dehydrokuppelung^[5,17,18] und Silazanspaltung mit Si/B-Austausch, wobei die zweite Route zu den ersten löslichen Derivaten dieser Substanzklasse geführt hat, die als makromolekulare Polyliganden fungieren können, was durch Vernetzung über Zr^{IV} demonstriert wurde.

Manners und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, dass Anilin-Boran (**1**) in Lösung bei Raumtemperatur mit Anilin (**2**) spontan unter selektiver Bildung von Dianilinoboran (**3**) dehydrokuppelt (Schema 2).^[19] Die Phenylringe von **3** nehmen im Festkörper eine zu der N-B-N-Einheit weitgehend koplanare Anordnung ein, was auf eine potenziell ausgedehnte π -Konjugation über die NBN-Gruppen hindeutet. Wir haben die beschriebene Synthese wiederholt, um photophysikalische Daten für **3** zu erhalten (Tabelle 1). Die Absorptionsbande geringster Energie im UV/Vis-Spektrum von **3** in CH₂Cl₂ zeigte ein Maximum bei $\lambda_{\text{abs,max}} = 272$ nm. Fluoreszenz wurde bei $\lambda_{\text{em,max}} = 325$ nm detektiert. Als nächsten Schritt nahmen wir die Synthese eines ausgedehnteren molekularen Systems mit zwei Diaminoboraneinheiten, die über eine *para*-Phenylengruppe verbunden waren,^[20] in Angriff. Dazu wurde das Bisboranaddukt von *para*-Phenylendiamin (**4**) mit einem Überschuss Anilin zur Reaktion gebracht, was **5** in 82 % Ausbeute an isoliertem Produkt lieferte. Das UV/Vis-Spektrum von **5** zeigte eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{abs,max}} = 290$ nm. Diese bathochrome Verschiebung gegenüber dem Wert für **3** ist zwar relativ gering, lässt jedoch auf ein gewisses Maß an Erweiterung der π -Konjugation infolge der Kettenverlängerung schließen.

Wir nahmen an, dass das Monoboranaddukt von *para*-Phenylendiamin (**6**), das sowohl eine BH₃-koordinierte als auch eine freie Aminogruppe im selben Molekül enthält, eine spontane Dehydrokuppelung mit sich selbst in der gleichen Weise eingehen würde. Dies sollte einen Zugang zum Stammsystem einer neuen Klasse von organisch-anorganischen Hybridpolymeren mit alternierenden *para*-Phenyl- und Diaminoborangruppen in der Hauptkette liefern: Poly[*N*-(*p*-Phenyl)diimidoboran(3)en] (PPP-DIBs). Bei der Umsetzung von **6** in THF ging die Verbindung unter heftiger Blasenbildung in Lösung, was auf die Entwicklung von H₂ schließen lässt. Im weiteren Verlauf der Reaktion wurde jedoch die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet, und das Produkt, das nach Aufarbeitung erhalten wurde, erwies sich als in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.^[21]

Zur Steigerung der Löslichkeit der Zielpolymere beschlossen wir, organische Seitengruppen über Substitution am Boratom einzubringen. Hierzu erwies sich eine alternative Synthesemethode als besser geeignet: die Silazan-Si-N-Bindungsspaltung durch Chlorborane. Wir entschieden uns für 2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl, Mes) als Borosubstituenten. Zunächst erprobten wir unseren Ansatz in der Synthese zweier molekularer Modellsysteme, **7** und **8** (Schema 3). Verbindung **7** wurde durch Kondensation von zwei Äquivalenten an *N*-Trimethylsilylanilin (**9**) mit Di-



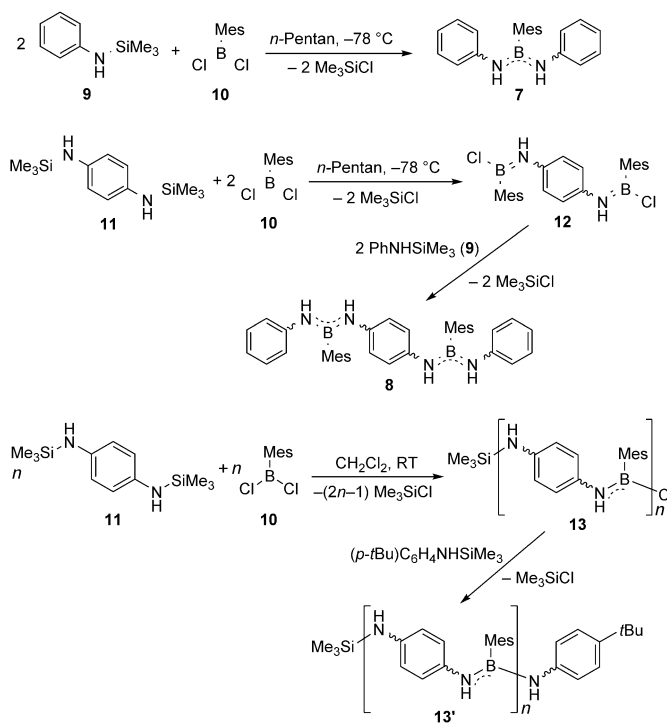
Schema 2. Synthese von **3**^[19] und **5** und versuchte Dehydropolymerisation von **6**.

Tabelle 1: Photophysikalische Daten für **3**, **5**, **7**, **8** und das Polymer **13'** und berechnete vertikale Singulettanregungen für **3**, **5**, **7** und **8** (mittels TD-DFT, B3LYP/6-31G(d,p)).

	3 ^[a]	5 ^[a]	7 ^[b]	8 ^[b]	13' ^[b]
$\lambda_{\text{abs,max}}$ [nm]	272	290	267	280	295
$\lambda_{\text{abs,TD-DFT}}$ [nm]	272	308	275	293	–
$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm] ^[c]	325	365	420	465	455

[a] In THF. [b] In CH₂Cl₂. [c] Mit den Wellenlängen der jeweiligen Absorptionsmaxima eingestrahlt.

chlor(mesityl)boran (**10**) hergestellt. In analoger Weise ergab die Reaktion von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*para*-phenyldiamin (**11**) mit zwei Äquivalenten **10** und anschließender Reaktion des Intermediates **12** mit zwei Äquivalenten **9** das ausgedehnte System **8**, das zwei Diaminoboran-Baugruppen aufweist. Beide Modellverbindungen wurden in ausgezeich-



Schema 3. Synthese von **7** und **8** sowie den Polymeren **13** und **13'**.

neten Ausbeuten von 95 (**7**) und 92 % (**8**) isoliert. Ihre Konstitution wurde eindeutig durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie belegt, und die Molekülstruktur von **7** wurde zusätzlich mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt (Abbildung 1). Im Festkörper weist **7** *E,Z*-Konfi-

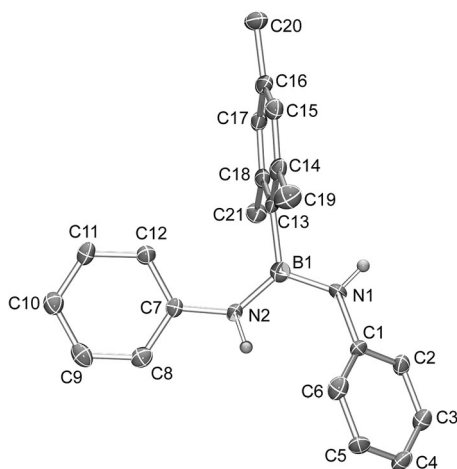


Abbildung 1. Molekülstruktur von **7** im Festkörper mit thermischen Ellipsoiden bei 50% Wahrscheinlichkeit (nur eines von zwei unabhängigen Molekülen mit ähnlichen Strukturdaten abgebildet; C-gebundene H-Atome sind weggelassen).^[29]

guration auf, was mit Beobachtungen an anderen strukturell charakterisierten B,N,N'-trisubstituierten Diaminoboranen übereinstimmt.^[22] Während der *N*-Phenyl-Substituent an der *E*-konfigurierten B1-N2-Bindung von **7** eine weitgehend koplanare Orientierung zur N-B-N-Ebene annimmt (Torsionswinkel: 3.8(3)°, ist die Phenylgruppe an N1 aus dieser Ebene um 46.5(3)° herausgedreht.^[23]

NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben Hinweise darauf, dass die *E,Z*-Konfiguration auch in Lösung erhalten bleibt. In den ¹H-NMR-Spektren von **7** zeigten die Phenyl- und die NH-Protonensignale dynamische Linienverbreiterung. Beim Abkühlen spalteten sich die Signale in zwei gut aufgelöste Signalgruppen von gleicher Intensität auf. Durch Analyse von ¹H-COSY- und NOESY-Spektren, aufgenommen bei –40 °C, konnten die Signale den Substituenten an der *E*- und der *Z*-konfigurierten B-N-Bindung zugeordnet werden. Die Analyse von ¹H-NMR-Spektren bei variabler Temperatur ergab, dass der dynamische Prozess einer simultanen Rotation um beide B-N-Bindungen zuzuordnen ist, wobei zwei entartete Formen mit ausgetauschter Konfiguration ineinander umgewandelt werden (*E,Z* ⇌ *Z,E*). Die Aktivierungsparameter dieses Prozesses wurden aus einer Eyring-Auftragung ermittelt: $\Delta H^\ddagger = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Abbildung S.5, Hintergrundinformationen). Ähnliche dynamische Linienverbreiterungseffekte wurden auch bei **8** beobachtet. In den UV/Vis-Spektren erschien die energetisch niedrigste Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{abs,max}} = 267$ (**7**) bzw. 280 nm (**8**), was auf ein gewisses Maß an Erweiterung der Konjugationslänge mit Kettenverlängerung schließen lässt. Beide Verbindungen zeigten Fluoreszenz mit großer Stokes-Verschiebung (Tabelle 1).^[24]

Zur Synthese des Polymers **13** wurde **11** mit **10** im Verhältnis 1:1 in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Schema 3). Ein ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach 15 Minuten zeigte, dass **10** bereits vollständig umgesetzt war, und ein Signal bei $\delta = 31$ ppm deutete auf die Bildung von Diaminoborgruppen hin. Das gleichzeitig gebildete, flüchtige Kondensations-Nebenprodukt, Me₃SiCl, wurde durch Detektieren seines ¹H-NMR-Signals bei $\delta = 0.45$ ppm nachgewiesen. Nach 18 h Rühren der Mischung bei Raumtemperatur wurde sie mit 10 Mol-% (*p*-*t*Bu)C₆H₄NHSiMe₃ versetzt, um die reaktiven B-Cl-Endgruppen von **13** zu zerstören. Anschließend wurde das Produkt durch zweifache Fällung mit *n*-Pentan aufgereinigt, wodurch das PPP-DIB-Derivat **13'** als weißer Feststoff in 83 % Ausbeute erhalten wurde. Es erwies sich in Lösungsmitteln von moderater Polarität wie CH₂Cl₂, CHCl₃ und THF als löslich. Das Polymer wurde durch Multikern-NMR-, UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie, Massenspektrometrie und bezüglich seiner Molmassen- sowie Größenverteilung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) und dynamischer Lichtstreuung (DLS) charakterisiert. Das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum von **13'** in CDCl₃ zeigte ein breites Signal bei $\delta = 31$ ppm. Wie im Fall der Modellsysteme **7** und **8** zeigte das ¹H-NMR-Spektrum von **13'** bei 25 °C relativ scharfe Mesitylsignale, aber breite Signale für die Phenyl- und NH-Protonen sowie für die SiMe₃-Endgruppen. Bei –40 °C dekoaleszierten diese Signale zu Gruppen von mehreren dicht beieinander liegenden Peaks (Abbildung S.19), was wahrscheinlich durch die große Anzahl an möglichen relativen Konfigurationen der B-N-Bindungen entlang der Polymerkette zustande kommt. Das Integralverhältnis der ¹H-Signale der SiMe₃- ($\delta = 0.00$ – 0.30 ppm) und der *tert*-Butyl-Endgruppen ($\delta = 1.31$ ppm) betrug 1:1, was eine quantitative Modifikation der Endgruppen anzeigt. In der Probe verbliebenes *n*-Pentan-Restlösungsmittel war auch nach längerem Evakuieren (ca. 10^{–2} mbar) noch detektierbar, sodass die Vermutung nahe liegt, dass es zwischen den Polymerketten eingelagert ist.

Der makromolekulare Charakter von **13'** wurde mittels GPC bestätigt (Abbildung 2a). Dies ergab eine mittlere Molmasse von $M_w = 20400$ und $M_n = 7900$, entsprechend einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP_n) von 33 und einem relativ großen Polydispersitätsindex (PDI) von 2.6, was bei einer Stufenwachstumspolymerisation nicht unüblich ist. Ein langsam abfallender Verlauf sowie eine Schulter in der GPC-Kurve lassen auf die Gegenwart von Spezies mit geringeren Molekularmassen in der Probe von **13'** schließen, die auch durch wiederholte Fällung nicht abgetrennt werden konnten. Hinweise auf Makrocyclen aus 6–12 Wiederholungseinheiten wurden durch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) erhalten (Abbildung 2c). Dies könnte als Erklärung dafür dienen, weshalb mit ¹H-NMR-Spektroskopie eine geringere Endgruppenkonzentration ermittelt wurde, als von dem aus der GPC erhaltenen M_n -Wert abgeleitet wurde.^[25] DLS-Messungen ergaben einen hydrodynamischen Radius (R_h) von 5.1 nm für in THF gelöste Partikel von **13'** (Abbildung 2b). Das Absorptionsmaximum niedrigster Energie im UV/Vis-Spektrum von **13** ($\lambda_{\text{abs,max}} = 295$ nm) ist leicht rotverschoben gegenüber denen der molekularen Mo-

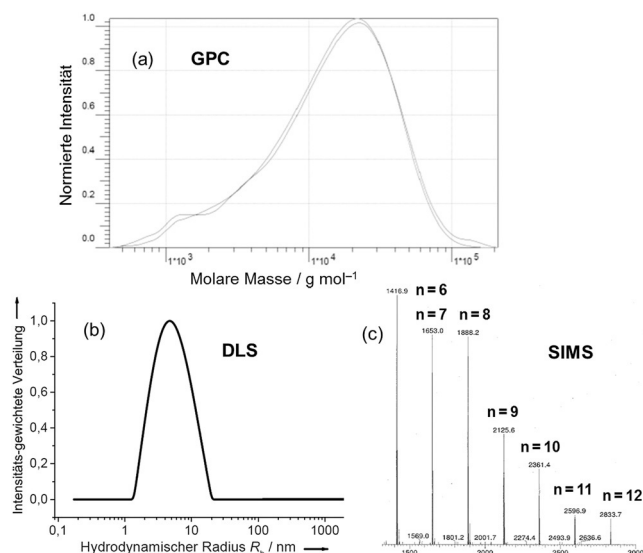


Abbildung 2. a) Bestimmung der Molmassenverteilung von **13'** durch GPC (in THF, gegen Polystyrolstandards). b) Bestimmung der Intensitäts-gewichteten Größenverteilung von Partikeln von **13'** in THF durch DLS ($\theta = 90^\circ$). c) SIMS-Spektrum von **13'**.

dellverbindungen, was eine weitere Vergrößerung der Konjugationslänge infolge der Polymerbildung anzeigt. Das Fluoreszenzspektrum von **13** wies ein Maximum bei $\lambda_{\text{em,max}} = 455$ nm auf.

Um tiefere Einblicke in die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von PPP-DIBs zu gewinnen, wurden DFT-Rechnungen^[26] auf B3LYP/6-31 + G(d,p)-Niveau an den molekularen Modellsystemen **3**, **5**, **7** und **8** durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen für die vollständigen Ergebnisse). Die Rechnungen ergaben, dass das bevorzugte Diastereomer von **3** und **5** *E*-Konfiguration an den B-N-Einheiten aufweist. Sowohl in (*E,E*)-**3** als auch in (*E,E,E,E*)-**5** nehmen die aromatischen Ringe und die N-B-N-Ebenen eine fast perfekt koplanare Anordnung an (maximaler Torsionswinkel: 0.19°). Für **7** bestätigen unsere Rechnungen die Bevorzugung der *E,Z*-Konfiguration, wie sie auch im Kristall gefunden wurde. Für **8** wurden drei Diastereomere von vergleichbarer freier Enthalpie lokalisiert, die an den jeweils benachbarten B-N-Bindungen unterschiedliche Konfiguration aufweisen.

Die Wellenlängen der vertikalen Singulettanregungen von **3**, **5**, **7** und **8**, die aus TD-DFT-Rechnungen erhalten wurden, stimmen recht gut mit den experimentell bestimmten UV/Vis-Absorptionsmaxima überein (Tabelle 1). Die jeweiligen energetisch niedrigsten Übergänge entsprechen HOMO \rightarrow LUMO-Prozessen. In (*E,E*)-**3** und (*E,E,E,E*)-**5** können diese MOs eindeutig als π -Orbitale identifiziert werden, die über das gesamte Molekül ausgedehnt sind (Abbildungen 3 und S.48). Des Weiteren ist anzumerken, dass die p_π -Orbitale von Bor einen wesentlichen Beitrag zu den LUMOs von **3** und **5** beisteuern, nicht aber zu den HOMOs. Daher sind die HOMO-LUMO-Übergänge als π - π^* -Anregungen mit gewissem Maß an Ladungstransfer zum Boratom charakterisiert. In **7** und **8** ist wegen der Abweichung der aromatischen Ringe und der N-B-N-Einheiten von der Ko-

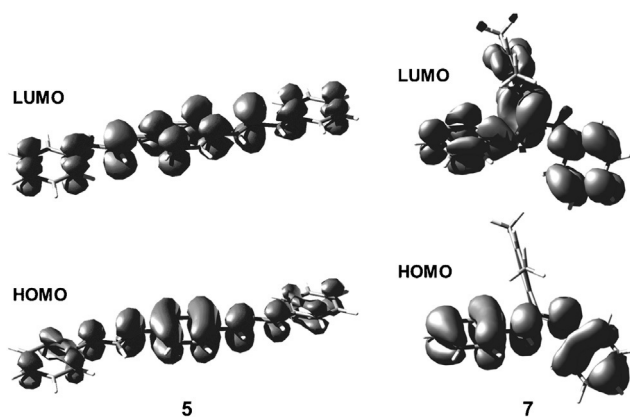
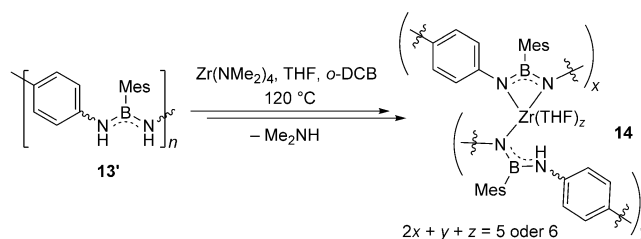


Abbildung 3. Berechnete Grenzorbitale von **5** und **7** (Isovalue: 0.022).

planarität keine definitive Klassifizierung der Molekülorbitale in σ oder π möglich (Abbildungen 3 und S.52–54). Allerdings sind die größten Beiträge der Grenzorbitale eindeutig ober- und unterhalb der Phenyl- (und, im Fall von **8**, der Phenylen-)Ebenen sowie der Ebenen der N-B-N-Einheiten zu finden, wohingegen die beteiligten Kerne in Knotenflächen dieser Orbitale liegen. Daraus schließen wir, dass eine Klassifizierung dieser MOs als von überwiegend π -Charakter gerechtfertigt ist und dass die entsprechenden Übergänge, trotz der Abweichung von der Koplanarität, als π - π^* -Anregungen zu bezeichnen sind.

Des Weiteren haben wir PPP-DIBs auf ihr Potenzial, als makromolekulare Polyliganden zu fungieren, untersucht. Zur Prüfung des Konzepts haben wir das Polymer **13'** und Zr^{IV} eingesetzt.^[27] Die Reaktion von **13'** mit substöchiometrischen Mengen an $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ in Gegenwart von THF in 1,2-Dichlorbenzol bei 120°C lieferte einen gelben Feststoff, der in organischem Lösungsmittel schwillt (Abbildung S.43), was für ein vernetztes Polymer charakteristisch ist (Schema 4).



Schema 4. Vernetzung von **13'**. o-DCB = 1,2-Dichlorbenzol.

Das flüchtige Nebenprodukt, Me_2NH , wurde im Verlauf der Reaktion destillativ abgetrennt und anschließend ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert. Das erhaltene feste Produkt wurde durch FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Eine NMR-spektroskopische Analyse des Produktes war wegen dessen Unlöslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht möglich.^[28] Daher ist **14** hier als ein erster Strukturvorschlag für das vernetzte Material gegeben.

Hier haben wir die ersten Derivate einer neuen Klasse von organisch-anorganischen Hybridpolymeren, Poly[*N*-(*p*-

phenylen)diimidoboran(3)e] (PPP-DIBs), **13** und **13'**, sowie eine Reihe entsprechender Modellverbindungen vorgestellt. Die Polykondensation unter B-N-Bindungsbildung durch Silazanspaltung mit Si/B-Austausch verlief glatt unter milden Bedingungen und erwies sich als leichter Zugang zu löslichen makromolekularen Materialien. Ein Vergleich der physikalischen Daten des Polymers **13'** und dessen molekularer Modellsysteme lieferte Hinweise auf eine moderate π -Konjugation über die NBN-Einheiten und eine Erweiterung der Konjugationslänge mit wachsender Kettenlänge. Tiefere Einblicke in diesen Effekt wurden mithilfe von DFT-Rechnungen erhalten. Es wird erwartet, dass die Möglichkeit der Metallkoordination zu breiter Anwendbarkeit der neuen Materialien führen wird.

Danksagung

Wir danken der DFG (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Emmy Noether-Programms sowie der COST Action CM1302 (SIPs). Des Weiteren danken wir Qianqian Guo für die Erfassung von Röntgenbeugungsdaten, Rebecca Liffmann für die Hilfe bei UV/Vis-Messungen, Dr. Klaus Beckerle für die Hilfe bei GPC-Messungen und Prof. Dr. Jun Okuda für die großzügige Unterstützung und hilfreiche Diskussionen.

Stichwörter: Anorganische Polymere · Bor · Hauptgruppenpolymere · π -Konjugierte Polymere · Organisch-anorganische Hybridverbindungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7236–7241
Angew. Chem. **2016**, *128*, 7352–7357

- [1] a) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051–3056; b) F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022; c) K. Tanaka, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1235–1255; d) F. Jäkle, *Top. Organomet. Chem.* **2015**, *49*, 297–325.
- [2] Ausgewählte Beispiele: a) N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112–5113; b) A. Sundararaman, M. Victor, R. Varughese, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13748–13749; c) V. D. B. Bonifácio, J. Morgado, U. Scherf, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, *46*, 2878–2883; d) 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; e) A. Nagai, T. Murakami, Y. Nagata, K. Kokado, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7217–7220; f) C. Reus, F. Guo, A. John, M. Winhold, H.-W. Lerner, F. Jäkle, M. Wagner, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3727–3735; g) X. Yin, J. Chen, R. A. Lalancette, T. B. Marder, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9761–9765; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9919–9923; h) I. A. Adams, P. A. Rugar, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1336–1340; i) X. Yin, F. Guo, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Macromolecules* **2016**, *49*, 537–546.
- [3] a) Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248–250; b) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8–29; c) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6178–6197; d) X.-Y. Wang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3528–3539.
- [4] Ausgewählte Beispiele: a) 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; b) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614–18617; c) S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20152–20155; d) H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034–10037; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10177–10180; e) B. Neue, J. F. Aranedo, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9966–9969; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10150–10153; f) X. Wang, F. Zhang, J. Liu, R. Tang, Y. Fu, D. Wu, Q. Xu, X. Zhuang, G. He, X. Feng, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5714–5717; g) H. Braunschweig, K. Geetharani, J. O. C. Jimenez-Halla, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3500–3504; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3568–3572; h) H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858–9861; i) S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11724–11726; j) M. Müller, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9380–9383; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9534–9537; k) H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6347–6351; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6445–6449; l) X.-Y. Wang, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7668–7671; m) X.-Y. Wang, F.-D. Zhuang, X.-C. Wang, X.-Y. Cao, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4368–4371.
- [5] (Nichtkonjugierte) Polymere mit ausschließlich B-N-Einheiten in der Hauptkette: a) R. Komm, R. A. Geanangel, R. Liepins, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1684–1686; b) A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212–6215; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6308–6311; c) A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. Schmedt auf der Günne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332–13345; d) W. C. Ewing, A. Marchione, D. W. Himmelberger, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17093–17099; e) A. P. M. Robertson, E. M. Leitao, T. Jurca, M. F. Haddow, H. Helten, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12670–12683; f) A. N. Marziale, A. Friedrich, I. Klopsch, M. Drees, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13342–13355; g) H. C. Johnson, E. M. Leitao, G. R. Whittell, I. Manners, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9078–9093.
- [6] Polyboramine, die zur Transferhydrierung eingesetzt wurden: A. Ledoux, P. Larini, C. Boisson, V. Monteil, J. Raynaud, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15744–15749; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15970–15975.
- [7] a) A. Abdurahman, M. Albrecht, A. Shukla, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8819–8824; b) M. Côté, P. D. Haynes, C. Molteni, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 125207.
- [8] Der Grad der Aromatizität von Borazin ist derzeit noch Gegenstand der Diskussion; z.B.: a) R. Islas, E. Chamorro, J. Robles, T. Heine, J. C. Santos, G. Merino, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 833–839; b) D. E. Bean, P. W. Fowler, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13649–13656; c) W. Wu, X. Li, L. Meng, S. Zheng, Y. Zeng, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2091–2097.
- [9] Untersuchungen zur Aromatizität des 1,2-Azaborin-Systems: P. G. Campbell, E. R. Abbey, D. Neiner, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18048–18050.
- [10] a) N. Matsumi, K. Kotera, K. Naka, Y. Chujo, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3155–3157; b) N. Matsumi, Y. Chujo, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3802–3806; c) N. Matsumi, K. Kotera, Y. Chujo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2801–2806.
- [11] A. W. Baggett, F. Guo, B. Li, S.-Y. Liu, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11191–11195; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11343–11347.
- [12] Beispiele für molekulare optoelektronische Materialien mit NBN-Einheiten: a) T. Riehm, G. de Paoli, H. Wadepohl, L.

- de Cola, L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2008**, 5348–5350; b) J.-i. Nishida, T. Fujita, Y. Fujisaki, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 16442–16447; c) E. R. Abbey, S.-Y. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 2060–2069.
- [13] a) I. Yamaguchi, B.-J. Choi, T.-a. Koizumi, K. Kubota, T. Yamamoto, *Macromolecules* **2007**, 40, 438–443; b) S. Hayashi, T. Koizumi, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 613–616; c) J. H. Son, G. Jang, T. S. Lee, *Polymer* **2013**, 54, 3542–3547.
- [14] a) J. E. Mulvaney, J. J. Bloomfield, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.* **1962**, 62, 59–72; b) I. Yamaguchi, T. Tominaga, M. Sato, *Polym. Int.* **2009**, 58, 17–21.
- [15] a) C. Fedorchuk, M. Copsey, T. Chivers, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 897–924; b) S. Harder, D. Naglav, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2836–2840.
- [16] a) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5254–5274; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5380–5400; b) L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3924–3957; d) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 354–396.
- [17] a) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4079–4124; b) H. C. Johnson, T. N. Hooper, A. S. Weller, *Top. Organomet. Chem.* **2015**, 49, 153–220.
- [18] Ausgewählte Beispiele: a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9424–9434; b) M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick, U. Kusari, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7748–7749; c) M. Käb, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 905–907; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 922–924; d) A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 581–584; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 591–594; e) W. R. H. Wright, E. R. Berkeley, L. R. Alden, R. T. Baker, L. G. Sneddon, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3177–3179; f) E. M. Leita, N. E. Stubbs, A. P. M. Robertson, H. Helten, R. J. Cox, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16805–16816; g) L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3598–3610; h) P. Cui, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 13437–13444; i) H. Helten, B. Dutta, J. R. Vance, M. E. Sloan, M. F. Haddow, S. Sproules, D. Collison, G. R. Whittell, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 437–440; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 455–458; j) G. Chen, L. N. Zakharov, M. E. Bowden, A. J. Karkamkar, S. M. Whitemore, E. B. Garner, T. C. Mikulas, D. A. Dixon, T. Autrey, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 134–137.
- [19] H. Helten, A. P. M. Robertson, A. Staubitz, J. R. Vance, M. F. Haddow, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 4665–4680.
- [20] Zweikerniger Bis(diaminoboryl)-Komplex, verbrückt über eine *para*-Phenylengruppe: H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7974–7983.
- [21] Das unlösliche Produkt wurde nicht weiter analysiert. Starre konjugierte Polymere und Oligomere (worum es sich bei dem erwarteten Produkt handeln sollte) zeigen häufig schlechte Löslichkeitseigenschaften, sofern keine löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen angebracht sind.
- [22] a) N. Niederprüm, R. Boese, G. Schmid, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 84–96; b) T. Chivers, C. Fedorchuk, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2643–2653; c) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, K. Garcés, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2250–2263; d) A. M. Corrente, T. Chivers, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1751–1759.
- [23] Die Ph/N-B-N-Torsionswinkel des zweiten Moleküls in der asymmetrischen Einheit betragen 9.8(3) und 52.0(3)°.
- [24] Ungewöhnlich große Stokes-Verschiebungen sind auch für Polymere mit 1,3,2-Benzodiazaborolin-Einheiten gefunden worden, was mit intramolekularen Ladungstransferprozessen in Zusammenhang gebracht wurde.^[14b] Große Stokes-Verschiebungen in Aminoboranen wurde auf die Emission aus „Twisted Intramolecular Charge Transfer“ (TICT)-Zuständen zurückgeführt: a) J. Wang, Y. Wang, T. Taniguchi, S. Yamaguchi, S. Irle, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 1151–1158; b) T. Taniguchi, J. Wang, S. Irle, S. Yamaguchi, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 620–624.
- [25] Eine akkurate ¹H-NMR-Endgruppenanalyse wurde durch die oben erwähnte Linienverbreiterung infolge dynamischer Prozesse und zusätzlich durch die Überlagerung der Protonensignale der *ri*Bu-Endgruppe und des in der Probe enthaltenen *n*-Pentans erschwert. Eine grobe Abschätzung ergab DP_n ≈ 90, was in Anbetracht des Vorhandenseins von cyclischen molekularen Spezies als Überschätzung angesehen wird.
- [26] DFT-Rechnungen wurden mit dem Gaussian-09-Programmpaket durchgeführt (Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**). Details siehe Hintergrundinformationen.
- [27] Boraamidinat-Komplexe von Zr^{IV}: a) D. Fest, C. D. Habben, A. Meller, G. M. Sheldrick, D. Stalke, F. Pauer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 703–706; b) D. R. Manke, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4431–4436.
- [28] Auch bei Verwendung sehr geringer Mengen an Zr(NMe₂)₄ (4 Mol-%) erwies sich das erhaltene Produkt als unlöslich. Zusätzlich haben wir eine Modellreaktion mit **7**, 0.5 Äquivalenten an Zr(NMe₂)₄ und THF unter Bedingungen durchgeführt, die mit denen der Vernetzung von **13'** vergleichbar waren. Bei der ¹¹B{¹H}-NMR-Reaktionsverfolgung wurde ein Signal bei δ = 37 ppm detektiert (Hintergrundinformationen, Abbildung S.22), also Δδ = 5–6 ppm tieffeldverschoben gegenüber dem von **7**. Eine Tieffeldverschiebung der gleichen Größenordnung (Δδ = 4.7 ppm) ist von Manke und Nocera während der Bildung des verwandten Komplexes (*ri*BuN-B(Ph)-*ri*Bu)₂Zr(THF) beobachtet worden.^[27b]
- [29] CCDC 1443357 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 7. März 2016
Online veröffentlicht am 6. Mai 2016