

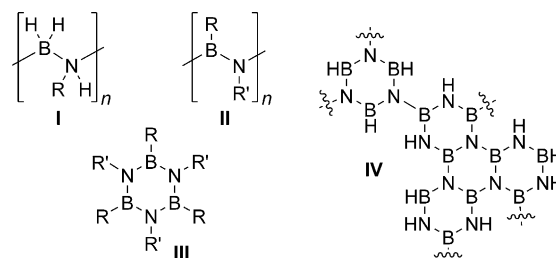
Poly(iminoborane): Eine schwer fassbare Klasse von anorganischen Hauptgruppenpolymeren?

Ozan Ayhan, Thomas Eckert, Felix A. Plamper und Holger Helten*

Professor Peter Paetzold gewidmet

Abstract: Der hohe Stellenwert anorganischer Hauptgruppenpolymere spiegelt sich wohl am deutlichsten in der wirtschaftlichen Bedeutung von Polysiloxanen (Siliconen) wider. Bororganische Materialien wie π -konjugierte Organoborane polymere oder BN-dotierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe erregen derzeit große Aufmerksamkeit. Daher ist es verwunderlich, dass Poly(iminoborane) (PIBs), $[BRNR']_n$, die Stammverbindungen ungesättigter B-N-Polymere, die formal mit Polyacetylen isoelektronisch sind, bis heute noch nicht eindeutig charakterisiert worden waren. Hier stellen wir die Synthese und umfassende Charakterisierung eines linearen Oligo(iminoborans) vor, das aus einer Kette von durchschnittlich 12–14 BN-Einheiten besteht. Durch unseren Syntheseansatz werden unerwünschte Nebenreaktionen, in denen Borazine gebildet werden, effektiv unterbunden. Unterstützende DFT- und TD-DFT-Rechnungen verschaffen einen tieferen Einblick in die Mikrostruktur und die elektronische Struktur des Oligomers.

Anorganische Hauptgruppenpolymere – d.h. Polymere, deren Rückgrat ausschließlich aus Hauptgruppenelementen außer Kohlenstoff besteht – zeigen häufig nützliche Eigenschaften und Funktionen, die diejenigen organischer Makromoleküle sinnvoll ergänzen.^[1] Ein wichtiges Beispiel sind die wohl bekannten Polysiloxane (Silicone). Organisch-anorganische Hybridpolymere, in denen Boratome in ein π -konjugiertes organisches Grundgerüst eingebaut sind, erregen derzeit große Aufmerksamkeit, vor allem aufgrund ihres großen Potenzials zur Anwendung in der organischen Optoelektronik oder als Sensor- oder Bildgebungsmaterialien.^[2,3] Die Entwicklung rein anorganischer Bor-enthaltender Polymere ist hingegen deutlich langsamer vorangegangen. Wohldefinierte Poly(aminoborane) (PABs, **I**; Schema 1), Polymere mit einer Hauptkette von aneinandergereihten σ -gebundenen Bor- und Stickstoffatomen, sind erst kürzlich durch Arbeiten von Manners und Mitarbeitern zugänglich geworden.^[4,5] Als



Schema 1. Poly(aminoborane) (**I**), Poly(iminoborane) (**II**), Borazine (**III**) ($R, R' = \text{Aryl, Alkyl oder H}$) und ungefähre Struktur von Polyborazylene (**IV**).

mögliche Einsatzgebiete solcher Verbindungen wurde ihre Verwendung als polymere Vorstufen zu geformten BN-Keramiken^[6] oder als piezoelektrische Materialien vorgeschlagen.^[4d] Bor-reiche Materialien sind auch für die Anwendung in der Bor-Neutroneneinfangtherapie („boron neutron capture therapy“, BNCT) von Interesse.^[7]

Die B-N-Bindung von Aminoboranen hat beträchtlichen Doppelbindungscharakter. Der isoelektronische und isostere Austausch von C=C- durch B-N-Einheiten in mono- und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) 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.^[2d,8,9] Vor diesem Hintergrund erscheint es besonders erstaunlich, dass der aktuelle Kenntnisstand über Polymere mit ungesättigten B-N-Einheiten eher gering ist.^[2d,10,11] Darüber hinaus sind die anorganischen Stammverbindungen ungesättigter B-N-Polymere, die Poly(iminoborane) (PIBs, **II**), bislang noch nicht eindeutig charakterisiert worden, obwohl sie beträchtliches theoretisches Interesse geweckt haben.^[12] PIBs sind formal mit Polyacetylen isoelektronisch, wobei jedoch eine deutlich größere Bandlücke für das Stammsystem, $[BHNH]_n$, vorhergesagt wurde.^[12b]

Der Begriff „Polyiminoboran“ taucht hin und wieder in der Literatur im Kontext von Dehydrierungsstudien an Ammin-Boran, $NH_3 \cdot BH_3$ (AB), auf. Die Pyrolyse von AB im Festkörper verläuft über eine Reihe von aufeinanderfolgenden Dehydrierungsschritten,^[13] um schließlich bei ca. 1200 °C hexagonales Bornitrid zu ergeben.^[13b,k,l] Das Zwischenprodukt, das neben Borazin (**III**, $R = R' = H$) im zweiten Dehydrierungsschritt gebildet wird, wurde als unlöslicher, amorpher Feststoff mit der ungefähren Zusammensetzung BNH_2

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

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201607131> zu finden.

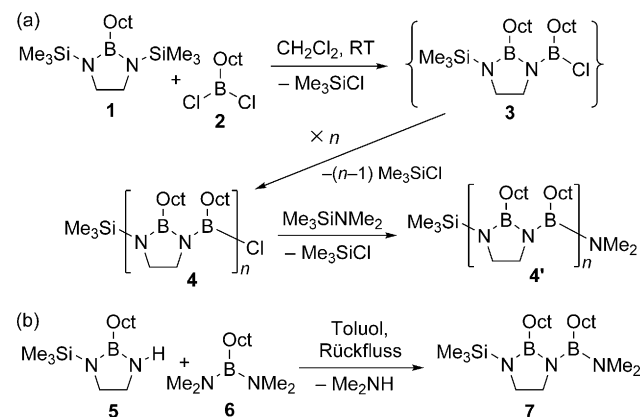
beschrieben. In zahlreichen Veröffentlichungen wurde dieses Material als „Polyiminoboran (PIB)“ bezeichnet und/oder es wurde ihm die Formel „[BHNH]_n“ zugewiesen.^[12f,g,13g,j-l,n,o,14] Ob es sich aber tatsächlich um ein lineares Polymer handelt, das unter diesen Bedingungen gebildet wird, erscheint fragwürdig. In einigen Fällen wurden IR-, Raman- und Festkörper-¹¹B-NMR-Daten für partiell pyrolysiertes AB mit dem Begriff Polyiminoboran bzw. der Formel [BHNH]_n in Verbindung gebracht.^[13j,n,o] Neuere Lösungs- und Festkörper-¹¹B- und ¹⁵N-NMR-Untersuchungen deuten jedoch die Anwesenheit von N₃B- und B₃N- neben N₂BH- und B₂NH-Gruppen hin.^[13b,e,i,m,p] Daher wurde kürzlich vorgeschlagen, dass die Struktur dieses Materials besser als Polyborazylen (**IV**) zu bezeichnen sei, d. h. als ein schlecht definiertes makromolekulares Netzwerk partiell anellierter Borazinringe.^[13b,i,m,p] In der Tat sind die angegebenen NMR-Daten denjenigen eines auf anderem Wege hergestellten Polyborazylens auffallend ähnlich.^[15]

Die Thermolyse von Manners' Poly(*N*-methylaminoboran) (**I**, R = CH₃) in Lösung führte zu Depolymerisation unter Bildung von Oligomeren mit niedrigeren Molekülmassen sowie *N,N,N'*-Trimethylborazin. Die Bildung eines Poly(iminoborans) wurde nicht beschrieben.^[4d] In den 1980er Jahren berichteten Paetzold und Mitarbeiter über die Isolierung wachsartiger Materialien, für die die Konstitution eines linearen Poly(iminoborans) (**II**, R = R' = Alkyl) vorgeschlagen wurde.^[16] Diese Materialien wurden nach Erzeugung monomerer Iminoborane^[17] und anschließendem Abfangen bei –196 °C erhalten. Die Produkte erwiesen sich als in gängigen organischen Lösungsmitteln vollständig unlöslich. Daher waren die Möglichkeiten ihrer strukturellen Charakterisierung eingeschränkt. Geringe Mengen der entsprechenden Borazine (**III**), die zusätzlich gebildet werden, konnten durch Extraktion abgetrennt werden. Die Zuordnung der Konstitution basierte auf elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten sowie auf der Beobachtung, dass die Verbindung, die als [EtBN₂Et]_n identifiziert worden war, sich durch Erhitzen oberhalb von 150 °C in Hexaethylborazin umwandeln ließ. Eine analoge Umwandlung des Derivats [PrBN^{Pr}Pr]_n konnte jedoch nicht durchgeführt werden.^[16a]

Hier stellen wir die Synthese und umfassende Charakterisierung eines prozessierbaren Oligo(iminoborans) mit wohldefinierter Mikrostruktur vor, das aus einer Kette von durchschnittlich 12–14 BN-Einheiten besteht. Zu diesem Zweck erschien uns die unerwünschte Konkurrenzreaktion potenzieller Monomere zu den jeweiligen Borazinderivaten (**III**) als wesentliche Hürde, die es zu überwinden galt. Wir wählten eine Strategie, mit der die möglichen Pfade, die zur Bildung von **III** führen, unterbunden werden sollten. Dazu führten wir eine Ethylenbrücke zwischen den Stickstoffatomen des Monomers ein. Diese sterische Einschränkung erwies sich als effektives Mittel, um jegliche Borazinbildung auszuschließen. Derartige Konzepte sind bereits von Neilson und Retta verfolgt worden, allerdings ist unseres Wissens nach die Identifizierung eines Poly- oder eines ausgedehnten Oligo(iminoborans) in deren Studien nicht geglückt.^[18]

Kürzlich berichteten wir über eine neue Klasse von organisch-anorganisch Hybridpolymeren, die aus alternieren-

den Diimidoboran- und *para*-Phenylen-Einheiten bestehen.^[11] Die Synthese erfolgte durch einen effizienten Polykondensationsprozess über Si-B-Austausch mit Silazan-Si-N-Bindungsspaltung. Diesen Ansatz haben wir in dieser Studie übernommen. Dazu verwendeten wir 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaborolidin **1** zur Polykondensation mit Dichlorboran **2** (Schema 2 a). Die *n*-Octyl-Seitenketten (hier mit Oct



Schema 2. (a) Synthese von Oligo(iminoboran) **4** und dessen Endgruppen-modifiziertem Derivat **4'**. (b) Synthese der Modellverbindung **7** (Oct = *n*-C₈H₁₇).

bezeichnet) am Bor sind aufgrund ihrer Löslichkeitseigenschaften gewählt worden. Zusätzlich haben wir Verbindung **7** als ein molekulares Modellsystem hergestellt (Schema 2 b).

Die Verfolgung der Reaktion von **1** mit **2** in CD₂Cl₂ bei Raumtemperatur mittels ¹¹B{¹H}- und ¹H-NMR-Spektroskopie zeigte, dass **1** und **2** unverzüglich mit selektiver Bildung von **3** abreagierten (siehe die Hintergrundinformationen, Abbildung S27). Die Spektren zeigten weiterhin, dass bereits nach kurzer Reaktionszeit weitere Oligomerisation erfolgte. Die Intensität der ¹¹B-Resonanz für die B-Cl-Endgruppen der wachsenden Kette (bei 44.5 ppm) nahm kontinuierlich ab. Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum verblieb ein breites Signal für die Boratome der Oligomerkette von **4**, das sich im Verlauf der Reaktion etwas zu hohem Feld, zu $\delta = 31$ ppm, verschob. Im ¹H-NMR-Spektrum erschien für die Protonen der Ethylenbrücke ein gemeinsames Signal bei $\delta = 3.32$ ppm. Kleine Peaks bei $\delta = 3.00$ – 3.25 und 3.45 – 3.65 ppm blieben erhalten, die wir den Ethylen-Protonen der Ringe an den Kettenenden zuordnen. Die Protonenresonanz für die SiMe₃-Endgruppen wurde bei $\delta = 0.15$ ppm detektiert und die einhergehende Bildung des flüchtigen Kondensationsnebenprodukts, Me₃SiCl, wurde anhand seiner ¹H-Resonanz bei $\delta = 0.45$ ppm nachgewiesen. Eine quantitative Auswertung der Signale über die Zeit ergab, dass der Umsatz der der reaktiven Gruppen bei ca. 85 % abflachte, was möglicherweise mit einer Verringerung der Reaktionsrate durch einen merklichen Anstieg der Viskosität der Lösung im Verlauf der Reaktion in Zusammenhang steht. Eine Abschätzung des Polymerisationsgrads nach 14 Tagen anhand der Carothers-Gleichung ergab $\text{DP}_n \approx 7$. Dann wurde Me₃SiNMe₂ (6 Mol-%) hinzugegeben, um die B-Cl-Endgruppen von **4** zu deaktivieren. Das NMe₂-terminierte Produkt **4'** wurde durch Zugabe der

Mischung in wasserfreies Acetonitril aufgereinigt, wobei sich **4'** von der Lösung absetzte. Dies ergab das Oligo(iminoboran) **4'** als eine hochviskose bernsteinfarbene Flüssigkeit in 83 % Ausbeute.

Das hydrolyseempfindliche Oligomer **4'** wurde mittels Multikern-NMR-Spektroskopie, einschließlich ^1H -DOSY (Abbildung S28), Massenspektrometrie (MS), Elementaranalyse, Gelpermeationschromatographie (GPC), dynamischer Lichtstreuung (DLS), Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS), dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), thermogravimetrischer Analyse (TGA) sowie mittels FTIR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die GPC-Analyse ergab mittlere Molekülmassen von $M_n = 1800$ bzw. $M_w = 1900$ (Abbildung 1a), entsprechend einer mittleren Kettenlänge

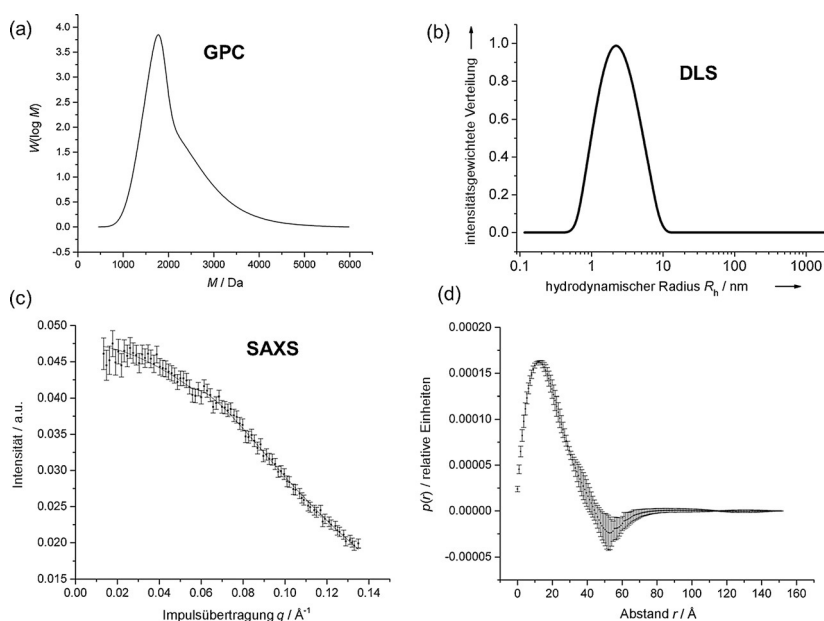


Abbildung 1. (a) Molmassenverteilung von **4'** durch GPC (in THF, gegen Polystyrol-Standards). (b) Intensitätsgewichtete Größenverteilung von Partikeln von **4'** in *n*-Pentan durch DLS ($\theta = 30^\circ$). (c) SAXS-Profil von **4'** in *n*-Pentan mit einer an die Datenpunkte angepassten Kurve des Modells einer wurmartigen Kette. (d) Bayes-gewichtete Abstandsverteilungsfunktion.

von 6–7 Wiederholungseinheiten oder 12–14 aneinandergereihten BN-Gruppen. DLS lieferte einen hydrodynamischen Radius (R_h) von 2.2 nm für Partikel von **4'** in *n*-Pentan (Abbildung 1b). Die SAXS-Messungen zeigten, dass **4'** in *n*-Pentan eine leicht anisotrope Struktur mit einem kleinen Seitenverhältnis annimmt. Die Abstandsverteilung deutet auf eine (prolate) ellipsoide Struktur mit Trägheitsachsen von 1.7 und 5.0 ± 1.0 nm und einem Gyrationradius (R_g) von 0.8 nm hin (Abbildung 1d). Eine Anpassung an das Modell der wurmartigen Kette ergab für **4'** eine Stabform mit einer Länge der ausgedehnten Kette von 2.7 nm und einem Wurmdurchmesser von 2.0 nm (Abbildung 1c), kennzeichnend für die leicht anisotrope Struktur aufgrund der längeren Octyl-Seitengruppen (Konturlänge der Octylgruppe: ca. 1 nm) und dem begrenzten Polymerisationsgrad (Konturlänge entlang des Rückgrats einer hexameren Struktur: ca. 3 nm). Mittels DSC wurde ein Glasübergang bei $T_g = -71^\circ\text{C}$ beobachtet.

Die TGA zeigte, dass bei der Pyrolyse von **4'** ein Massenverlust im Wesentlichen in zwei Schritten erfolgt. Bei 350°C verlor die Probe 72.9 % ihrer Masse, was auf eine Abspaltung der Octyl-Seitengruppen zurückzuführen ist. Im zweiten Schritt, der bei ca. 450°C begann, gingen allmählich weitere 9.0 % der Masse verloren. Das entspricht ungefähr der Masse der Ethylenbrücken. Die gesamte Ausbeute an keramischem Produkt bei 1000°C betrug 18.1 %, was dem Gesamtanteil an BN in **4'** (16.3 %) sehr nahe kommt. Dies verdeutlicht, dass das Oligomer-Rückgrat durch die Ethylenbrücken effektiv stabilisiert wird. Das UV/Vis-Spektrum von **4'** in THF wies eine Absorptionsbande im UV-Spektralbereich, bei $\lambda_{\text{abs,max}} = 269$ nm, auf, was im Vergleich zu der des molekularen Modells **7** ($\lambda_{\text{abs,max}} = 248$ nm) etwas rotverschoben ist.

Um tiefere Einblicke in die bevorzugte Kernanordnung und die elektronische Struktur von **4'** zu erhalten, haben wir DFT-Rechnungen an Modell-Oligomeren (mit Methyl- anstelle von Octylgruppen am Bor) und Kettenlängen bis $n = 6$ Wiederholungseinheiten durchgeführt. In den optimierten Strukturen sind sowohl die B- als auch die N-Atome trigonal-planar koordiniert, mit mittleren Winkelsummen von 360.0° (an B) und 359.9° (an N). Die N-B-N- und die B-N-B-Ebenen sind nicht vollständig komplanar, sondern schließen einen mittleren Torsionswinkel von 19.5° (im Hexamer) ein. Dies hat eine helikale Struktur mit einer Periodizität von 5 Struktureinheiten (2.3 nm) als die stabilste Konformation zur Folge.

Vertikale Singulett-Anregungen wurden mittels TD-DFT berechnet. Diese zeigten eine kleine, aber kontinuierliche Rotverschiebung mit Kettenverlängerung, die sich bei etwa $n = 6$ auf einen Wert von 260 nm für die Absorptionswellenlänge einpendelt, in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Absorptionsmaximum von **4'**. Der entsprechende elektronische Übergang vom HOMO in das LUMO kann als ein $p(\text{N}) \rightarrow p(\text{B})^*$ -Prozess klassifiziert werden. Das HOMO stellt eine Kombination der p-Orbitale der Stickstoffatome dar, während das LUMO aus den leeren p-Orbitalen der Boratome aufgebaut ist (für das Tetramer, siehe Abbildung 2; siehe auch Abbildungen S45–S50). Beide Orbitale sind über die gesamte Molekülkette ausgedehnt. Folglich ist ein gewisses Maß an intramolekularem Ladungstransfer (ICT) von Stickstoff zu Bor mit diesem Übergang verbunden.

Diese Arbeit hat einen Zugang zum ersten wohldefinierten Oligo(iminoboran) geliefert. Da das Versagen vorhergehender Synthesversuche für solche Spezies ausgehend von sinnvollen PIB-Monomeren mit der bevorzugten Bildung von Borazinen zusammenzuhängen erschien, haben wir ein Konzept entwickelt, mit dem diese unerwünschte Nebenreaktion effektiv unterdrückt wird: die Einführung einer Ethylenbrücke zwischen zwei N-Atomen des Monomers. Das somit erhaltene Oligomer besteht aus einer Kette von im Mittel 12–

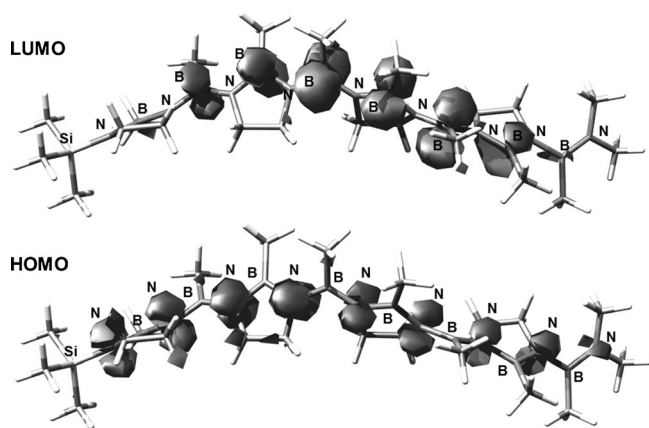


Abbildung 2. Berechnete Grenzorbitale (Isowert: 0.032) eines vollständig methylsubstituierten Modellsystems für 4' mit $n=4$ (B3LYP-D3/def2-SV(P)).

14 BN-Einheiten, die eine helikale Konformation in Lösung annimmt. Es absorbiert UV-Licht, verbunden mit einem intramolekularen Ladungstransfer von Stickstoff zu Bor. Zurzeit erforschen wir Wege zu hochmolekularen Poly(imino-boranen) und untersuchen das Anwendungspotenzial dieser Verbindungen als elektronische Materialien und als Keramikvorstufen.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Emmy-Noether-Programms sowie der COST Action CM1302 (SIPs). Des Weiteren danken wir Dr. Klaus Beckerle für die Hilfe bei GPC- und DSC-Messungen und Prof. Dr. Jun Okuda für die großzügige Unterstützung und hilfreiche Diskussionen.

Stichwörter: Anorganische Polymere · B-N-Verbindungen · Bor · Hauptgruppenpolymere · Hybridmaterialien

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13321–13325
Angew. Chem. **2016**, *128*, 13515–13519

- [1] a) J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2005**; b) T. Chivers, I. Manners, *Inorganic Rings and Polymers of the p-Block Elements: From Fundamentals to Applications*, RSC, Cambridge, **2009**; c) A. M. Priegert, B. W. Rawe, S. C. Serin, D. P. Gates, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 922–953.
- [2] 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) X. He, T. Baumgartner, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 11334–11350; d) H. Helten, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12972–12982.
- [3] Ausgewählte Beispiele: a) A. Sundararaman, M. Victor, R. Varughese, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13748–13749; b) C.-H. Zhao, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3898–3900; c) A. Nagai, J. Miyake, K. Kokado, Y. Nagata, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15276–15278; 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) M. Scheibitz, H. Li, J. Schnorr, A. S. Perucha, M. Bolte, H.-W. Lerner, F. Jäkle, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16319–16329; f) E. Sheepwash, V. Krampl, R. Scopelliti, O. Sereda, A. Neels, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3034–3037; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3090–3093; g) X. Yin, J. Chen, R. A. Lalan-cette, 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. Rupar, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1336–1340; i) M. Grandl, F. Pammer, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 2249–2262; j) X. Yin, F. Guo, R. A. Lalan-cette, F. Jäkle, *Macromolecules* **2016**, *49*, 537–546; k) S. Novoa, J. A. Paquette, S. M. Barbon, R. R. Maar, J. B. Gilroy, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3987–3994.
- [4] a) A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212–6215; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6308–6311; b) 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; c) 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; d) N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098–9100.
- [5] Vorhergehende Versuche, ein Poly(aminoboran) zu synthetisieren, hatten lediglich weniger gut definiertes, überwiegend unlösliches Material ergeben. Siehe Lit. [4a,b] und Zitate darin.
- [6] Beispiele für neuere Anwendungen von Bornitrid: a) K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Niiyama, K. Miya, M. Taniguchi, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 591–594; b) L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, P. M. Ajayan, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 430–435; c) C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, J. Hone, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 722–726; d) M. P. Levendorf, C.-J. Kim, L. Brown, P. Y. Huang, R. W. Havener, D. A. Muller, J. Park, *Nature* **2012**, *488*, 627–632.
- [7] R. F. Barth, J. A. Coderre, M. G. H. Vicente, T. Blue, *Clin. Cancer Res.* **2005**, *11*, 3987–4002.
- [8] 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) M. M. Morgan, W. E. Piers, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5920–5924.
- [9] 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) 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; j) K. Edel, S. A. Brough, A. N. Lamm, S.-Y. Liu, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7819–7822; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7930–7933; k) X.-Y. Wang, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7668–7671; l) X.-Y.

- Wang, F.-D. Zhuang, X.-C. Wang, X.-Y. Cao, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4368–4371; m) S. Wang, D.-T. Yang, J. Lu, H. Shimogawa, S. Gong, X. Wang, S. K. Møllerup, A. Wakamiya, Y.-L. Chang, C. Yang, Z.-H. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15074–15078; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 15289–15293; n) M. Schäfer, N. A. Beattie, K. Geetharani, J. Schäfer, W. C. Ewing, M. Krahfuß, C. Hörl, R. D. Dewhurst, S. A. Macgregor, C. Lambert, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8212–8220.
- [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; d) I. Yamaguchi, B.-J. Choi, T.-a. Koizumi, K. Kubota, T. Yamamoto, *Macromolecules* **2007**, 40, 438–443; e) I. Yamaguchi, T. Tominaga, M. Sato, *Polym. Int.* **2009**, 58, 17–21; f) S. Hayashi, T. Koizumi, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 613–616; g) 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; h) X.-Y. Wang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17532–17535.
- [11] T. Lorenz, A. Lik, F. A. Plamper, H. Helten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7236–7241; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 7352–7357.
- [12] a) D. R. Armstrong, J. Jamieson, P. G. Perkins, *Theor. Chim. Acta* **1978**, 49, 55–65; b) A. Abdurahman, M. Albrecht, A. Shukla, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8819–8824; c) M. Côté, P. D. Haynes, C. Molteni, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 125207; d) D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9260–9266; e) D. Jacquemin, A. Femenias, H. Chermette, J.-M. André, E. A. Perpète, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 5734–5741; f) C. R. Miranda, G. Ceder, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 184703; g) J. Li, S. M. Kathmann, H.-S. Hu, G. K. Schenter, T. Autrey, M. Gutowski, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7710–7720.
- [13] a) M. G. Hu, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1978**, 23, 249–255; b) D.-P. Kim, K.-T. Moon, J.-G. Kho, J. Economy, C. Gervais, F. Babonneau, *Polym. Adv. Technol.* **1999**, 10, 702–712; c) J. Baumann, F. Baitalow, G. Wolf, *Thermochim. Acta* **2005**, 430, 9–14; d) A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, T. Autrey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3578–3582; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3644–3648; e) M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick, U. Kusari, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7748–7749; f) A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1831–1836; g) X. Kang, Z. Fang, L. Kong, H. Cheng, X. Yao, G. Lu, P. Wang, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2756–2759; h) D. J. Heldebrant, A. Karkamkar, N. J. Hess, M. Bowden, S. Rassat, F. Zheng, K. Rappe, T. Autrey, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5332–5336; i) D. W. Himmelberger, L. R. Alden, M. E. Bluhm, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9883–9889; j) R. S. Chellappa, T. Autrey, M. Somayazulu, V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 93–96; k) S. Frueh, R. Kellert, C. Mallery, T. Molter, W. S. Willis, C. King'ondo, S. L. Suib, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 783–792; l) X. Wang, C. Zhi, L. Li, H. Zeng, C. Li, M. Mitome, D. Golberg, Y. Bando, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4072–4076; m) K. Shimoda, K. Doi, T. Nakagawa, Y. Zhang, H. Miyaoka, T. Ichikawa, M. Tansho, T. Shimizu, A. K. Burrell, Y. Kojima, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 5957–5964; n) L. H. Jepsen, J. Skibsted, T. R. Jensen, *J. Alloys Compd.* **2013**, 580, S287–S291; o) L. H. Jepsen, V. Ban, K. T. Møller, Y.-S. Lee, Y. W. Cho, F. Besenbacher, Y. Filinchuk, J. Skibsted, T. R. Jensen, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 12141–12153; p) T. Kobayashi, S. Gupta, M. A. Caporini, V. K. Pecharsky, M. Pruski, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 19548–19555.
- [14] Eine Liste weiterer Veröffentlichungen, die den Begriff Polyiminoboran (PIB) oder die Formel $[\text{BHNH}]_n$ verwenden, findet sich in den Hintergrundinformationen. Obwohl der Ausdruck Polyiminoboran oder $[\text{NHBH}]_n$ eigentlich ein lineares Polymer implizieren, ist es in den oben zitierten Veröffentlichungen nicht immer klar, ob ein solches tatsächlich auch gemeint ist. In Lit. [13k] ist die Möglichkeit erwähnt, dass das dort erhaltene „PIB“ eine verzweigte oder cyclische Struktur haben könnte. Eine theoretische Studie, Lit. [12f], berücksichtigt die Möglichkeit von Wechselwirkungen zwischen den Ketten in derartigem „PIB“. In Lit. [13l] wird der Begriff Polyiminoboran (PIB) verwendet, es ist aber offensichtlich eine verzweigt-kettige Struktur angenommen. Vermutlich ist dasselbe auch in Lit. [13g] der Fall. In Lit. [13d] wird von Polyiminoboran-artigem Material gesprochen.
- [15] C. Gervais, F. Babonneau, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 657, 75–82.
- [16] a) P. Paetzold, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 298–305; b) H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1954–1964; c) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123–170.
- [17] Jüngste Berichte zur Iminoboran-Chemie: a) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 13375–13379; b) H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1662–1665; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 1682–1685; c) 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.
- [18] a) S. Y. Shaw, D. A. DuBois, W. H. Watson, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 974–976; b) S. Y. Shaw, G. M. Scheide, C. E. Davis, P. Mukherjee, R. H. Neilson, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 41, 141–146; c) S. Y. Shaw, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3239–3245; d) N. Retta, R. H. Neilson, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **1999**, 13, 51–55 und N. Retta, R. H. Neilson, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **1999**, 13, 121–125 und ebenda N. Retta, R. H. Neilson, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2000**, 14, 123–128.

Eingegangen am 22. Juli 2016,
veränderte Fassung am 25. August 2016
Online veröffentlicht am 21. September 2016