

Zur Synthese und Funktionalisierung neuer Poly[(silylen)-2,5-thiophene]

Wolfram Uhlig

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule

Eingegangen am 15. Januar bzw. 10. Mai 1999

Herrn Prof. Dr. E. Uhlig zum 70. Geburtstag gewidmet

Keywords: Polymers, Silicon, Polycondensation, Poly[(silylene)-2,5-thiophene]s, Silyl triflates

Synthesis and Functionalization of Novel Poly[(silylene)-2,5-thiophene]s

Abstract. Treatment of 2,5-dilithiothiophene with (dimethylamino) methylsilylbis(triflates) gave poly[(dimethylamino-silylene)-2,5-thiophene] **4** in high yield. The amino-silyl bond was cleaved selectively by triflic acid leading to triflate substituted poly[(silylene)-2,5-thiophene] **5**. Conversions of this polymers with nucleophiles gave other functionalized deriv-

atives **6–9**. Hydrosilylation reaction between silicon-vinyl and silicon-hydrogen derivatives results in polymer networks which may serve as interesting preceramic materials. The structures of the polymers were proven by NMR spectroscopy (^{29}Si , ^{13}C , ^1H).

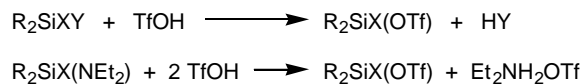
Polymere, in denen Organosilicium-Einheiten mit π -Elektronensystemen, beispielsweise Phenylen- [1–6], Ethenylen- [7], Ethinylen- [8–15], Diethinylen- [16–19], Thiénylen- [20–22], Furylen- [23, 24] oder Butinylen-Bausteinen [25, 26], in der Hauptkette regelmäßig alternieren, finden in den letzten Jahren wachsendes Interesse. Dieses ist vor allem durch ihre potentielle Nutzung als Funktionsmaterialien (Photoresists, Halbleiter, organische Vorstufen für siliciumhaltige Keramiken) begründet. In der Regel werden diese Polymere durch eine Wurtz-Reaktion aus Bis(chlorosilyl)-substituierten Verbindungen erhalten. Einen weiteren Zugang stellt die Kupplungsreaktion von Dilithio-Derivaten der π -System-Bausteine mit organischen Dichlorosilanen oder Dichlorodisilanen dar. Verbindungen, die nach diesen Methoden hergestellt werden, enthalten jedoch immer einen geringen Prozentsatz Siloxy-Einheiten, die auf der Hydrolyse und Kondensation unumgesetzter Chlorosilyl-Einheiten im resultierenden Polymer beruhen. Siloxy-Einheiten in der Polymerkette bedeuten jedoch eine Unterbrechung der Elektronendelokalisation und senken daher die Photoaktivität und Leitfähigkeit der Polymere. Andererseits führt eine unvollständige Umsetzung zur Verringerung der Molmassen. Dieses wirkt sich wiederum negativ auf die thermischen Eigenschaften aus, da die keramische Ausbeute sinkt.

Es hat daher nicht an der Suche nach alternativen Synthesemöglichkeiten gefehlt. Genannt seien besonders Ringöffnungspolymerisationen mittels katalytischer Mengen von Alkylolithium-Verbindungen [8, 10], Polymerisationen von Diethynylsilanen mittels Pd-Kataly-

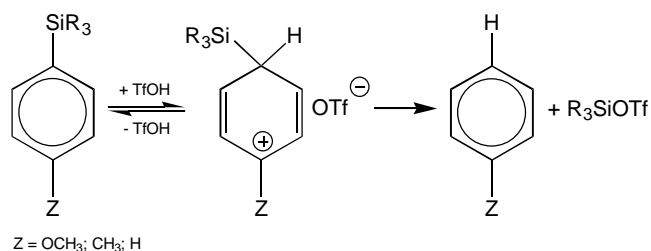
satoren [27, 28], von Diethynylsilanen mit Rh-Katalysatoren [25, 26] oder von Phenylendisilanen mit Zirkonium-Verbindungen [29]. Auch die Umsetzung von 1,4-Bis(bromomagnesium)benzol mit Diorganodichlorosilanen [30] bietet eine Alternative.

Bei unseren Untersuchungen zur Chemie der als „Superelektrophile“ bezeichneten oligomeren und polymeren Silyltriflate fanden wir effektive Zugänge zu vielseitig modifizierten Organosiliciumpolymeren [31–36]. Dabei gelang es, Copolymere mit regelmäßig alternierenden Struktureinheiten aufzubauen sowie fertige Polymerketten gezielt zu funktionalisieren und zu vernetzen. Silyltriflate besitzen gegenüber anderen elektrophilen Reagenzien R_3SiX eine Reihe wesentlicher Vorzüge. Gemeinsam mit den Iodiden verfügen sie über die höchste Reaktivität aller Silylierungsreagenzien [37, 38]. In der Anwendung sind sie diesen aufgrund ihrer Redoxstabilität jedoch überlegen. Außerdem werden bei der Umsetzung mit Nucleophilen keine dem Metall-Halogaustausch analogen Prozesse beobachtet. Schließlich besteht ein wesentlicher Vorteil darin, daß sie häufig leichter und selektiver hergestellt werden können als analoge Halogenderivate. Diese Erkenntnis beruht darauf, daß Silicium-Element-Bindungen von Trifluormethansulfonsäure ($\text{TfOH} = \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) gemäß Schema 1 in selektiver Weise gespalten werden. Die Spaltungsgeschwindigkeit der Bindung $\text{Si}-\text{Y}$ sinkt in der Reihenfolge ($\text{Y} =$) $\text{NET}_2 > \text{Allyl} > \textit{para}\text{-Anisyl} > \textit{para}\text{-Tolyl} > \text{Phenyl} > \text{Cl} > \text{Ethynyl} > \text{H} > \text{Alkyl}$ signifikant [39–42]. Der Spaltungsmechanismus und die Spaltungsreihenfolge der Silicium-Phenyl-Bindungen

sind dabei von besonderem Interesse, da aromatisch substituierte Silanderivate leicht hergestellt werden können.



X, Y = NEt₂; Allyl; *p*-Anisyl; *p*-Tolyl; Phenyl; Cl; Ethinyl; H; Alkyl



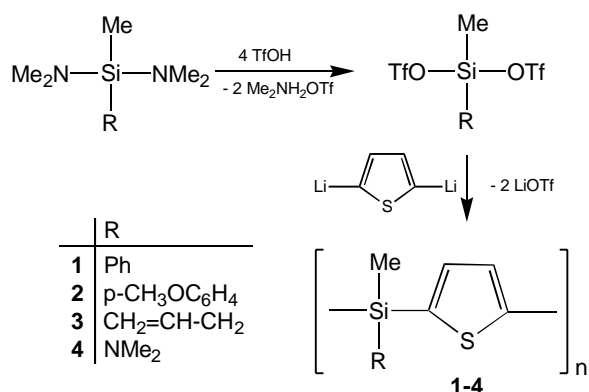
Schema 1 Synthese von Triflaten funktioneller Silane durch Spaltung von Silicium-Element-Bindungen mittels Trifluormethansulfonsäure

In der vorliegenden Arbeit sollen diese Synthesep Prinzipien zur Darstellung neuer funktionalisierter Poly[(silylen)-2,5-thiophene] genutzt werden. Dabei war das Ziel, sowohl die Länge der Silankette zwischen den Thiophen-Einheiten als auch die funktionellen Gruppen an den Siliciumatomen zu variieren. Polymere mit alternierenden Silylen- und Thiopheneinheiten können bezüglich der Fähigkeit zur d_{π} - p_{π} -Konjugation von Interesse sein [43]. Die Delokalisierung der Elektronendichte entlang der Polymerhauptkette führt nach oxidativer Dotierung zu leitfähigen Polymeren [22, 44–48]. Die photochemische Aktivität der Verbindungen läßt außerdem photolithographische Anwendungen möglich erscheinen [30, 49]. Ein neuer Zugang zu dieser Polymerklasse wurde kürzlich mit der elektrochemischen Reduktion von Bromthiophenen in Gegenwart von Dichlorsilanen beschrieben [50, 51].

Ergebnisse und Diskussion

Die Poly[(silylen)-2,5-thiophene] **1–4** erhielten wir in glatter Reaktion aus Silylbis(triflaten) und 2,5-Dilithiothiophen gemäß Schema 2. Der Einsatz von Silyltriflaten anstatt der entsprechenden Chlorsilane führt neben kürzeren Reaktionszeiten unter milden Bedingungen (60 min, 25 °C) auch zu höheren Ausbeuten und Molmassen. Voraussetzung ist allerdings eine exakte Gehaltsbestimmung der verwendeten Organolithiumverbindung.

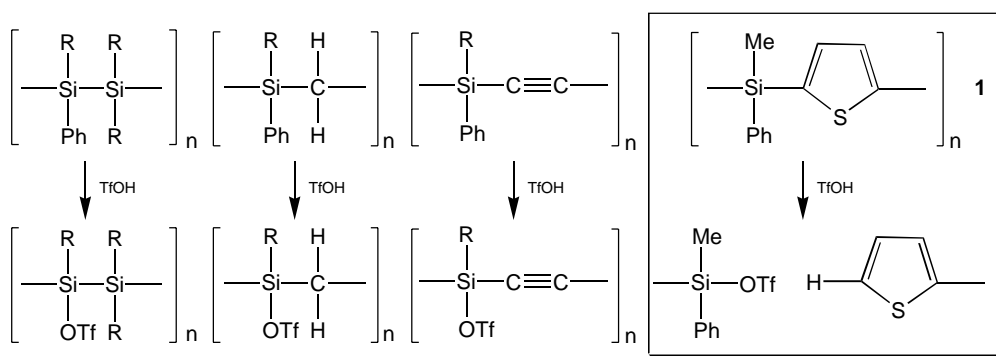
Die Protodesilylierung der Poly[(silylen)-2,5-thiophene] **1** und **2** mit Trifluormethansulfonsäure stößt im



Schema 2 Synthese der Poly[(silylen)-2,5-thiophene] **1–4**

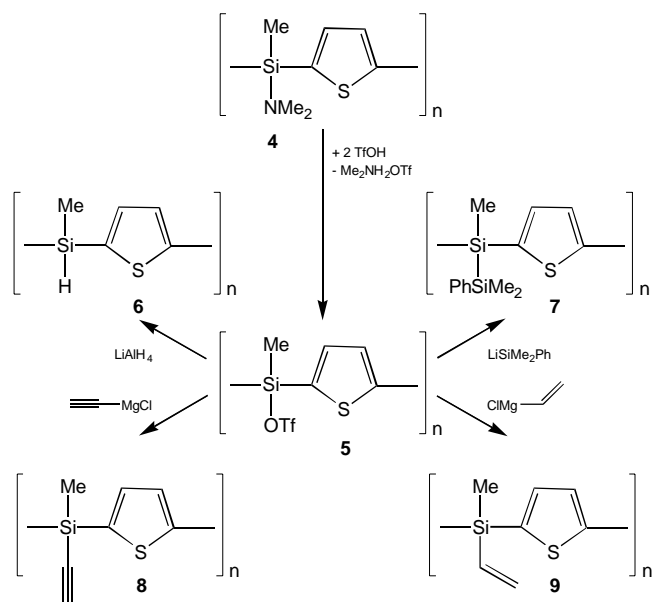
Gegensatz zu anderen phenylierten Organosiliciumpolymeren auf die Schwierigkeit, daß vorrangig – aber nicht ausschließlich – die Polymerkette gespalten wird. Zwischen den verschiedenen aromatischen Struktureinheiten des Polymers besteht folglich keine Selektivität gegenüber dem elektrophilen Angriff der Säure. Eine ähnliche Beobachtung machten wir kürzlich bei der Umsetzung von Poly(silylenphenylenen) mit CF₃SO₃H [52]. Schema 3 vergleicht das Reaktionsverhalten phenylierter Poly(silylene) [53], Poly(silylenemethylene) [34], Poly(silylenealkine) [12] und Poly[(silylen)-2,5-thiophene]. Die Umsetzung des Polymers unter Erhalt der Kette ist daher an die Verwendung einer besseren Abgangsgruppe am Silicium gebunden.

Die Polymere **3** und **4** erfüllen diese Voraussetzung, denn sowohl die Amino- als auch die Allylgruppe stehen in der oben angegebenen Reaktivitätsreihe vor dem Phenylsubstituent. Die Allylverbindung **3** besitzt dabei gegenüber **4** bezüglich der Herstellung (Schema 2) den Vorteil der Hydrolysestabilität. Das vereinfacht die Aufarbeitung und Isolierung. Andererseits bietet **4** den Vorteil, daß der Reaktionsverlauf durch das ausfallende Ammoniumsalz visuell besser verfolgt werden kann und die Vollständigkeit der Umsetzung durch Auswägen des Niederschlages überprüfbar ist. Die Reaktion von **4** mit Trifluormethansulfonsäure in Toluol führt gemäß Schema 4 unter Abspaltung von Dimethylammoniumtriflat zum triflat-substituierten Polymer **5**. Dieses fällt nach Entfernung des Lösungsmittels als rotbraunes, stark hydrolyseempfindliches, viskoses Öl an, welches im ²⁹Si-NMR-Spektrum nur ein relativ schmales Signal zeigt (Abb.1). Damit wird die regulär alternierende Anordnung von Siliciumatomen und Thiopheneinheiten in der Kette bestätigt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Kette eine ataktische Konfiguration an den Siliciumatome aufweist und eine Verbreiterung des Signals daher zu erwarten ist. In der Regel verzichtet man auf die Isolierung und setzt die Lösung von **5** mit Nucleophilen zu stabileren Folgeprodukten um. In Schema 4



Scheme 3 Vergleich der Reaktivität phenylierter Poly(silylene), Poly(silylenmethylene), Poly(silylenealkyne) sowie des Poly[(silylen)-2,5-thiophens] **1** gegenüber Trifluormethansulfonsäure

sind einige charakteristische Folgereaktionen mit Organometallverbindungen bzw. Lithiumalanat zusammengefaßt.



Scheme 4 Synthese des triflatsubstituierten Poly[(silylen)-2,5-thiophens] **5** sowie dessen Umsetzung mit Nucleophilen

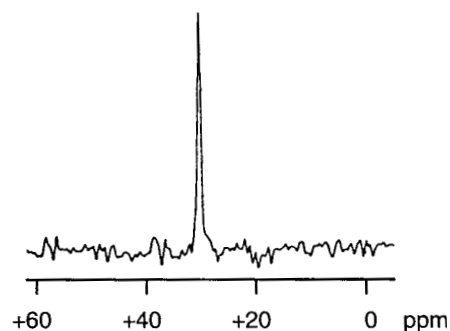
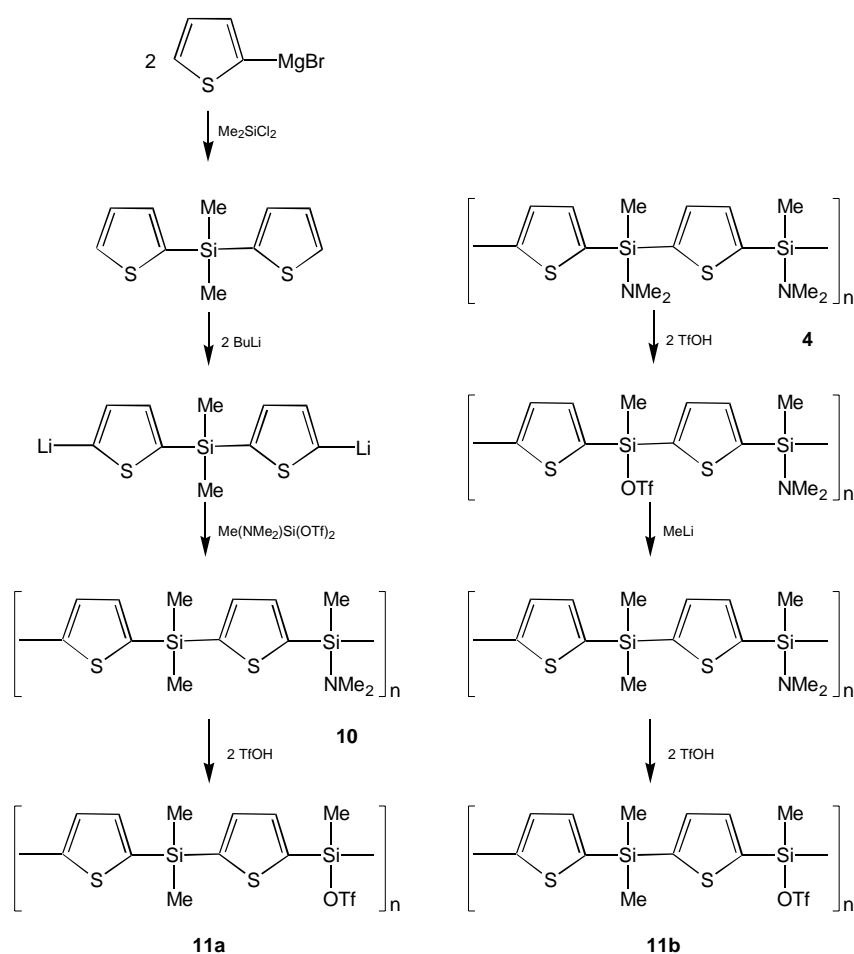


Abb. 1 ²⁹Si-NMR-Spektrum (49,69 MHz) des Poly(((trifluoromethylsulfonyloxy)methyl-silylen)-2,5-thiophens] **5** in Chloroform

Die Umsetzung des Si-H-haltigen Polymers **6** mit der Vinylverbindung **9** im Sinne einer katalytischen Hydrosilylierung sollte eine gezielte, intermolekulare Vernetzung möglich machen. Das Reaktionsprodukt ist jedoch in organischen Lösungsmitteln unlöslich und konnte nur ungenügend spektroskopisch charakterisiert werden. Um lösliche, vernetzte Polymere zu erhalten, versuchten wir, die vernetzenden Gruppen im Molekül zu „verdünnen“. Ausgehend von **4** synthetisierten wir Polymere, in denen nur ein Teil der Aminogruppen durch Vinylgruppen bzw. H-Atome ersetzt waren. Setzt man **4** mit Trifluormethansulfonsäure im molaren Verhältnis 1:1 um, so wird erwartungsgemäß nur die Hälfte der Siliciumatome funktionalisiert. Breite Signale im ²⁹Si-NMR-Spektrum belegen jedoch, daß die Triflatsubstituenten statistisch im Molekül verteilt werden und die Regularität der Polymerstruktur verloren geht. Partiiell funktionalisierte Poly[(silylen)-2,5-thiophene] mit regulär alternierender Struktur sollten sich jedoch erhalten lassen, wenn die Polymerhauptkette stufenweise aufgebaut wird. Wie in Schema 5 gezeigt, erhält man zunächst aus 2-Thienyl-magnesiumbromid und Dimethyldichlorsilan ein Di(2-thienyl)dimethylsilan. Dieses wird mit Lithiumbutyl metalliert und anschließend mit (Dimethylamino)methylsilylbis(triflat) polykondensiert. Das Polymer **10** trägt nur an jedem zweiten Siliciumatom eine Aminofunktion. Die Umsetzung mit CF₃SO₃H führt dann zum partiell triflatsubstituierten Poly[(silylen)-2,5-thiophen] **11a**. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt nur zwei schmale Signale, die das alternierende Auftreten von Me₂Si- und MeSi(OTf)-Einheiten bestätigen (Abb.2). Das zu tiefem Feld verschobene Signal ist dabei dem triflatsubstituierten Siliciumatom zuzuordnen. Auf einem alternativen Weg wurde das Polymer **11b** ausgehend von **4** gemäß Schema 5 hergestellt. **11a** und **11b** besitzen die gleiche summarische Zusammensetzung. Die breiten Signale im ²⁹Si-NMR-Spektrum von **11b** (Abb. 2) zeigen jedoch eindrucksvoll, daß die Me₂Si- und MeSi(OTf)-Einheiten statistisch im Molekül verteilt sind.



Scheme 5 Gegenüberstellung der Synthesen der partiell triflatsubstituierten Poly[(silylen)-2,5-thiophene] **11a** (regulär alternierende Anordnung der Substituenten, links) und **11b** (statistische Verteilung der Substituenten, rechts); vgl. ^{29}Si -NMR-Spektren in Abb. 2

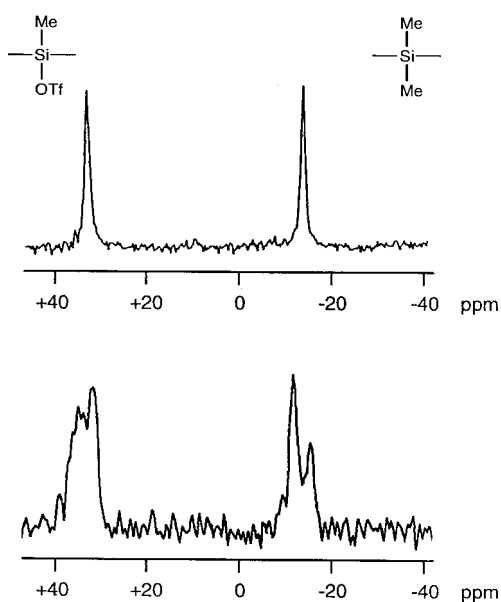
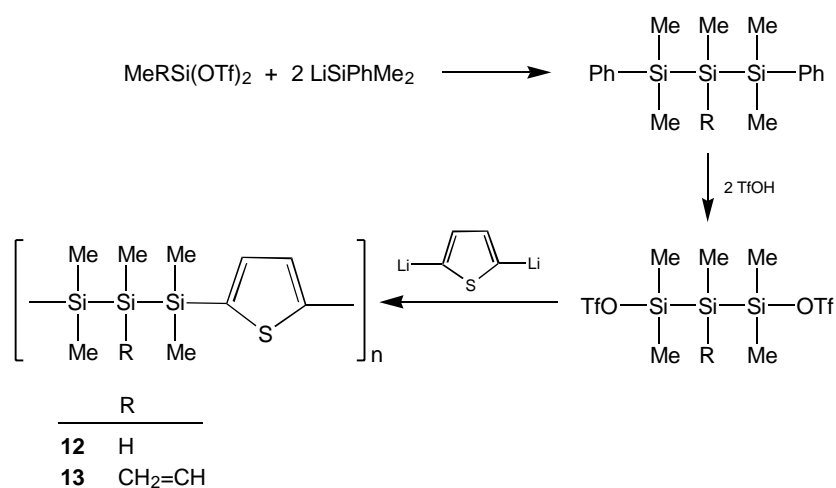


Abb. 2 ^{29}Si -NMR-Spektren (49,69 MHz) der partiell triflatsubstituierten Poly[(silylen)-2,5-thiophene] **11a** (regulär alternierende Anordnung der Substituenten, oben) und **11b** (statistische Verteilung der Substituenten, unten) in Chloroform

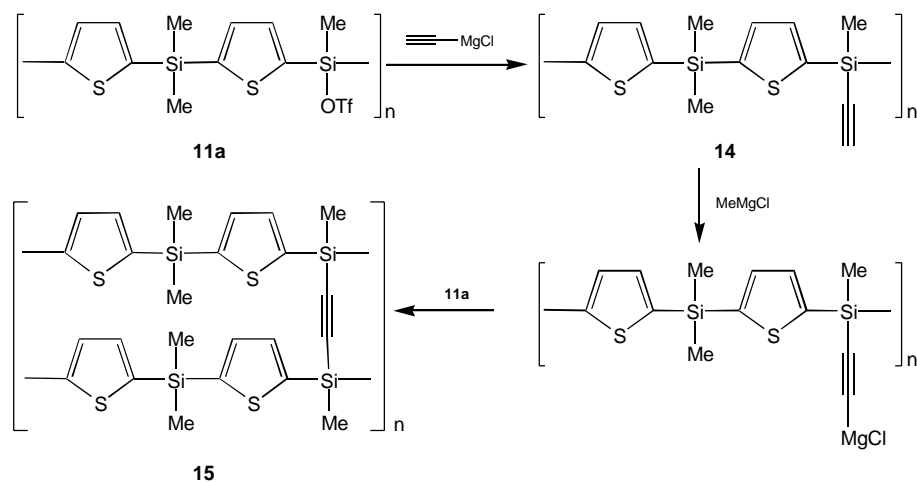
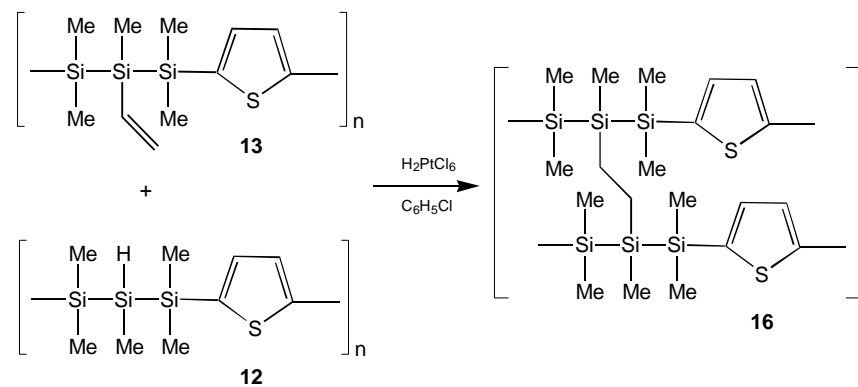
Scheme 6 zeigt einen weiteren Weg zu partiell funktionell substituierten Poly[(silylen)-2,5-thiophenen] mit regulärer Struktur. Diese erhält man, wenn das Polymer aus thienylenverbrückten Di- oder Trisilan-Einheiten aufgebaut wird. Die funktionellen Gruppen werden dabei vor der Polykondensation in die Oligosilane eingebaut [54, 55]. Ein α,ω -phenylsubstituiertes Trisilan, welches in 2-Position eine funktionelle Gruppe R trägt, wird mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zum α,ω -Bis(silyltriflat) umgesetzt. Die Polykondensation mit 2,5-Dilithiothiophen führt zu den Polymeren **12** (R=H) und **13** (R=Vinyl), in denen die 2-funktionalisierten Trisilaneinheiten mit Thiophenbausteinen alternieren.

Die Poly[(silylen)-2,5-thiophene] **11–13** sind geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung vernetzter Derivate. Eine gezielte intermolekulare Vernetzung erhöht das Molekulargewicht und damit die thermische Stabilität der Verbindungen [56]. Zwei Vernetzungsmöglichkeiten werden im Folgenden demonstriert. Das triflatsubstituierte Polymer **11a** wird mit Ethynylmagnesiumchlorid zum ethinylsubstituierte Polymer **14** umgesetzt. Durch Metallierung der $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Funktion in **14** und nachfolgende Umsetzung mit einem zweiten Äquiva-

**Schema 6** Synthese der funktionell substituierten Poly[(trisilylen)-2,5-thiophene] **12** und **13**

lent von **11a** resultiert das Polymer **15**, in dem Poly[(silylen)-2,5-thiophen]-ketten über C≡C-Brücken verknüpft sind (Schema 7).

Eine intermolekulare Vernetzung von Poly[(silylen)-2,5-thiophenen] ist auch durch eine Hydrosilylierungsreaktion zwischen dem SiH-Derivat **12** und der Vinyl-

**Schema 7** Synthese des über Ethinylbrücken vernetzten Poly[(silylen)-2,5-thiophens] **15****Schema 8** Vernetzung der Poly[(trisilylen)-2,5-thiophene] **12** und **13** durch platinkatalysierte Hydrosilylierung

Silyl-Verbindung **13** möglich. In Analogie zu Arbeiten von Corriu [57] wurde die Hydrosilylierung mit H_2PtCl_6 in Chlorbenzol durchgeführt, mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt und mit dem Verschwinden des Si-H-Signals beendet (Schema 8). Im resultierenden vernetzten Poly[(silylen)-2,5-thiophen] **16** werden 85% Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ -Gruppen (β -Hydrosilylierung) und 15% Si- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-Si}$ -Gruppen (α -Hydrosilylierung) gefunden. Die in Schema 8 dargestellte Struktur **16** berücksichtigt nur die dominierende β -Hydrosilylierung.

Alle linearen Polymere sind in Aromaten und Chloroform gut löslich. Bei den vernetzten Vertretern **15** und **16** nimmt die Löslichkeit erwartungsgemäß ab. In heißem Toluol oder Xylol sind sie jedoch gut, in Chloroform mäßig löslich. Die Molmassen M_w der hydrolysestabilen, linearen Derivate wurden mittels GPC bestimmt und liegen im Bereich zwischen 10 000 und 20 000 g/mol ($M_w : M_n = 2,3\text{--}3,5$). Diese Werte sind jedoch an die exakte Einhaltung der Stöchiometrie (Gehaltsbestimmung der organometallischen Reagenzien) bei der Polykondensation gebunden. Um die Bildung von Siloxeinheiten bei der Hydrolyse dieser Reaktionsgemische zu verhindern, wird zunächst eine Probe hydrolysiert und deren pH-Wert bestimmt. Reagiert das Hydrolysat sauer (a), so liegen im Reaktionsgemisch unumgesetzte, terminale Si-OTf-Gruppen vor. Eine basische Reaktion (b) des Hydrolyсата weist auf einen Überschuß der Organometallverbindung hin. Um die reaktiven Endgruppen zu binden, tropft man entspre-

chend dem beobachteten pH-Wert des Hydrolyсата (a) Butyllithium oder (b) Trimethylsilyltriflat zum Reaktionsgemisch, bis eine hydrolysierte Probe neutral reagiert. In der Regel sollten dazu nicht mehr als 1–2 Mol-% des Reagenzes notwendig sein. Anderenfalls werden Polymere mit deutlich niedrigeren Molmassen beobachtet, die als Öle anfallen. Alle Verbindungen wurden mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tab. 1). Bei einem Polymerisationsgrad von $n = 60\text{--}100$ gelang die Detektion von terminalen Siliciumatomen mittels ^{29}Si -NMR in der Regel nicht. Mit Ausnahme der Amino- und Triflat-Derivate, die als hydrolyseempfindliche Öle anfallen, werden die Polymere als hellgelbe Pulver erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde elementaranalytisch geprüft.

Schlußfolgerungen

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß funktionell substituierte Poly[(silylen)-2,5-thiophene] mit regelmäßiger Struktur über Triflatzwischenstufen hergestellt werden können. Die bei Raumtemperatur schnell und quantitativ verlaufende Umsetzung von Poly[(aminosilylen)-2,5-thiophenen] mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ sowie die folgenden nucleophilen Substitutionen gestatten den Einbau verschiedener funktioneller Gruppen in die Polymerkette. Bei geeigneter Wahl der Substituenten kann im Anschluß eine Vernetzung durch intermolekulare Hydrosilylierung

Tab. 1 Physikalische Daten der Poly[(silylen)-2,5-thiophene] **1–9**

Nr.	R	Ausb. (%)	Fp. (°C)	M_w PD	UV λ_{max}	^{29}Si (δ/ppm)	^{13}C CDCl_3 (δ/ppm)	^1H CDCl_3 (δ/ppm)
1	Phenyl	90	198–215	19 500 2,4	248	–19,0	–2,1(MeSi); 127,0; 129,5; 133,9; 134,4 (Ph); 137,6; 141,2 (Th) ^{a)}	0,85 (MeSi); 6,98–7,66 (Ph, Th)
2	<i>p</i> -Anisyl	88	153–168	21 600 2,6	247	–21,4	–1,8(MeSi); 53,7 (OMe); 115,6; 120,8; 137,4; 161,7 (Ph); 138,0; 141,7 (Th)	0,83 (MeSi); 3,57 (OMe); 6,97– 7,97 (Ph, Th)
3	Allyl	82	viskoses Öl	18 000 2,9	243	–17,2	–1,9 (MeSi); 24,6 (SiCH ₂); 118,0 (CH ₂ =); 133,6 (CH); 140,5 (Th)	0,65 (MeSi); 1,74 (SiCH ₂); 4,83 137,5; (CH ₂ =); 5,76 (CH); 7,21 (Th)
4	Me ₂ N	80	viskoses Öl	–	–	–13,6	–1,0 (MeSi); 31,7 (NMe ₂); 137,0, 142,0 (Th)	0,72 (MeSi); 2,44 (NMe ₂); 7,33 (Ph)
5	TfO	95	viskoses Öl	–	–	+30,1	5,9 (MeSiOTf); 118,2 (CF ₃); 136,9, 143,0 (Th)	0,91 (MeSi); 7,47 (Th)
6	H	79	47–60	11 700 2,8	240	–32,0 ^{b)}	–2,8 (MeSi); 137,8, 140,7 (Th)	0,79 (MeSi) ^{c)} ; 5,26 (SiH); 7,41 (Th)
7	PhSiMe ₂	73	205–225	22 900 2,9	255	–31,8 –21,5	–3,8 (MeSi); –2,6 (Me ₂ Si); 126,5; 129,7; 134,1;) 135,0 (Ph); 137,9; 141,0 (Th)	0,49 (Me ₂ Si); 0,62 (MeSi); 7,13– 7,69 (Ph, Th)
8	C≡CH	90	83–97	16 900 3,3	246	–29,1	–1,8 (MeSi); 81,8 (SiC≡); 95,5 (≡CH); 137,0, 142,1 (Th)	0,63 (MeSi); 2,61 (≡CH); 7,27 (Th)
9	CH ₂ =CH	86	112–129	15 000 3,1	245	–22,1	–2,0 (MeSi); 135,0, 135,9 (CH ₂ =CH); 137,9, 140,8 (Th)	0,64 (MeSi); 5,74–6,40(Vi); 7,21 (Th)

a) Th = Thienyl; b) $^1J(\text{SiH}) = 208 \text{ Hz}$; c) $^3J(\text{HSiCH}_3) = 3,5 \text{ Hz}$

erfolgen. Derartige Vernetzungen führen bei Organosiliciumpolymeren zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität. Über optische Eigenschaften der Polymere und Leitfähigkeitsuntersuchungen wird an anderer Stelle berichtet [58]. Die hier vorgestellte Funktionalisierungsmethode ist für technische Anwendungen vermutlich zu teuer. Der entscheidende Vorteil besteht jedoch darin, daß eine große Anzahl funktioneller, definiert strukturierter Poly[(silylen)-2,5-thiophene] mit verhältnismäßig geringem Aufwand für materialwissenschaftliche Untersuchungen hergestellt werden kann.

Diese Arbeit wurde vom Schweizer Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften unterstützt. Der Autor dankt weiterhin Herrn Prof. R. Nesper für fördernde Unterstützung sowie der Wacker Chemie GmbH (Burghausen) für Chemikalien spenden.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt. Die Trifluormethansulfonsäure sollte vor der Verwendung unter Argon destilliert werden. Einzelheiten zur Reinigung sind in [38] (Kapitel 7) dargelegt. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ist stark hygroskopisch. Spuren von Wasser in der Säure haben immer unerwünschte Siloxanbildung als Nebenreaktion zur Folge. Die Säure ist mit den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht mischbar oder zersetzt diese. Sie mischt sich jedoch mit Diethylether. Diese Mischung ist im Rahmen der angegebenen Reaktionszeiten hinreichend stabil. Durch Verwendung dieser Mischung wird die Säurekonzentration am Reaktionsort gegenüber dem Einsatz der reinen Säure stark vermindert. Nebenreaktionen können dadurch unterdrückt werden.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät AC-250 der Firma Bruker gemessen. Mit Ausnahme der triflatsubstituierten Verbindungen wurden die ^{29}Si -NMR-Spektren unter Zusatz des Relaxationsreagenzes $\text{Cr}(\text{acac})_3$ aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen triflatsubstituierter Siliciumatome schwanken in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen bis zu 3 ppm. Die Molmassen wurden in Toluol mittels GPC bestimmt (bezogen auf Polystyrol-Standard). Silyltriflate sollten nicht längere Zeit in THF gehandhabt werden, da sie in diesem Lösungsmittel als Polymerisationsinitiatoren wirken können [59]. Umsetzungen mit Organolithium- oder Organomagnesium-Reagenzien in THF sind jedoch durchführbar, da die Silyltriflate sehr schnell mit der Organometallverbindung reagieren.

Die Ausgangsverbindungen 2,5-Dilithiothiophen [60], 2-Thienylmagnesiumbromid [46], Di-(2-thienyl)dimethylsilan [22], Ethinylmagnesiumchlorid [61] sowie die aminosubstituierten Silyltriflate [39] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Poly[(silylen)-2,5-thiophene] 1–4, 12, 13

Zu einer Lösung von 10 mmol des entsprechenden Silylbis(triflates) in 250 ml Toluol tropft man unter Rühren bei 0 °C die äquivalente Menge einer frisch bereiteten und titrierten Lösung von 2,5-Dilithiothiophen innerhalb von

10 min. Man läßt 1 h bei Raumtemperatur nachrühren und filtriert anschließend das ausgefallene Lithiumsalz ab. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und erhält **1**, **2** sowie **12**, **13** als gelbe, schmelzbare Feststoffe, die mit Chloroform/Ethanol umgefällt werden können. Nach erneuter Filtration werden Lösungsmittelreste im Hochvakuum entfernt. **3** und **4** fallen als hochviskose Öle an. **4** ist außerdem stark hydrolyseempfindlich. Die physikalischen Daten der Polymere **1–4** sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

12: *Fp.* 144–156 °C; Ausb. 2,0 g (83%). – ^1H (CDCl_3): δ/ppm = 0,09 (MeSiH), 0,20 (Me_2Si), 4,95 (SiH), 7,45 (Th). – ^{13}C (CDCl_3): δ/ppm = –5 – (–1) (MeSiH , Me_2Si); 137,6, 141,0 (Th). – ^{29}Si (CDCl_3): δ/ppm = –58,3 (MeSiH) ($^1J(\text{SiH})$ = 210 Hz), –22,6 (Me_2Si). – UV: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ = 263 nm. – IR (SiH): ν/cm^{-1} = 2143; M_w = 14500; M_w : M_n = 2,7.
 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Si}_3\text{S}$ Ber.: C 44,57 H 7,48
 (242,6) Gef.: C 44,77 H 7,28.

13: *Fp.* 153–168 °C; Ausb. 2,3 g (86%). – ^1H (CDCl_3): δ/ppm = –0,1–0,2 (MeSi , Me_2Si), 5,81–6,36 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 7,33 (Th). – ^{13}C (CDCl_3): δ/ppm = –3–1 (MeSi , Me_2Si), 134,8, 135,7 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 138,1, 142,0 (Th). – ^{29}Si (CDCl_3): δ/ppm = –45,6 (MeSi), –21,2 (Me_2Si). – UV: $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ = 266; M_w = 17500; M_w : M_n = 2,5.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Si}_3\text{S}$ Ber.: C 49,19 H 7,51
 (268,6) Gef.: C 49,36 H 7,38.

Triflatsubstituierte Poly[(silylen)-2,5-thiophene] 5 und 11a

5 mmol des aminosubstituierten Poly[(silylen)-2,5-thiophens] **4** oder **10** werden in 200 ml Toluol gelöst. Bei 0 °C tropft man eine Lösung von 1,5 g (10 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in 50 ml Diethylether innerhalb von 10 min zu. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man das ausgefallene Ammoniumsalz ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels fallen **5** und **11** quantitativ als hochviskose, extrem hydrolyseempfindliche Öle an. Die spektroskopischen Daten von **5** sind in Tab. 1 enthalten. Für Folgemsetzungen mit Nucleophilen wird jedoch auf eine Isolierung verzichtet und die Reaktionslösung ohne weitere Reinigungsoperationen eingesetzt.

11a: ^1H (CDCl_3): δ/ppm = 0,63 (Me_2Si), 0,84 (MeSiOTf), 7,26–7,48 (Th). – ^{13}C (CDCl_3): δ/ppm = –0,7 (Me_2Si), 5,5 (MeSiOTf), 117,5 (CF_3), 136,7, 137,5, 140,8, 142,8 (Th). – ^{29}Si (CDCl_3): δ/ppm = –15,2 (Me_2Si), +31,8 (MeSiOTf).

Poly[(silylen)-2,5-thiophen] 10

10 mmol (2,22 g) Di-(2-thienyl)dimethylsilan in 50 ml THF werden nach Literaturangaben [22] mit Butyllithium in das Dilithiumderivat überführt. Diese Lösung tropft man bei 0 °C innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 10 mmol (Dimethylamino)methylsilylbis(triflat) in 200 ml Toluol. Man rührt 1 h nach und filtriert das ausgefallene Lithiumtriflat ab. **10** resultiert als hydrolyseempfindliches Öl.

Ausb. 2,8 g (90%). – ^1H (CDCl_3): δ/ppm = 0,68 (Me_2Si), 0,74 (MeSiNMe_2), 2,51 (NMe_2), 7,12–7,39 (Th). – ^{13}C (CDCl_3): δ/ppm = –1,0–2,2 (Me_2Si , MeSiNMe_2), 29,9 (NMe_2), 137,4, 137,9, 140,5, 141,3 (Th). – ^{29}Si (CDCl_3): δ/ppm = –15,6 (Me_2Si), –11,9 (MeSiNMe_2).
 $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Si}_2\text{S}_2\text{N}$ Ber.: C 50,11 H 6,79 N 4,49
 (311,6) Gef.: C 49,87 H 6,88 N 4,64.

Si-H-funktionelles Poly[(silylen)-2,5-thiophen] (6)

Eine Lösung von 10 mmol (2,74 g) des triflatsubstituierten Poly[(silylen)-2,5-thiophens] **5** in 100 ml Toluol tropft man bei 0 °C zu einer Suspension von 5 mmol (0,2 g) Lithiumalanat in 100 ml Diethylether. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur und hydrolysiert anschließend mit Wasser. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt **6** (vgl. [63]) als oranger Feststoff, der aus Chloroform/Isopropanol umgefällt werden kann. Die physikalischen Daten sind in Tab. 1 enthalten.

Substituierte Poly[(silylen)-2,5-thiophene] 7–9, 14

Die Lösung von 5 mmol des entsprechenden triflatsubstituierten Poly[(silylen)-2,5-thiophens] **5** oder **11a** in 200 ml Toluol wird bei 0 °C unter Rühren mit der äquimolaren Menge der entsprechenden Organoelementverbindung umgesetzt. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur nach, trennt das ausgefallene Salz ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die Polymere resultieren als gelbe Feststoffe, die aus Chloroform/Isopropanol umgefällt werden können. Nach Filtration werden sie im Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Einzeldaten der Polymere **7–9** sind in Tab. 1 enthalten.

14: *Fp.* >250 °C (Zers.); Ausb. 1,2 g (83%). – ¹H (CDCl₃): δ/ppm = 0,61–0,68 (Me₂Si, MeSiC≡), 2,64 (≡CH), 7,20, 7,31 (Th). – ¹³C (CDCl₃): δ/ppm = –1,5–2,0 (Me₂Si, MeSiC≡), 82,3 (SiC≡), 96,1 (≡C), 136,9, 137,9, 140,9, 141,5 (Th). – ²⁹Si (CDCl₃): δ/ppm = –30,8 (MeSiC≡), –14,6 (Me₂Si); M_w = 17500; M_n: M_n = 2,9.

C₁₃H₁₄Si₂S₂ Ber.: C 53,74 H 4,86
(290,5) Gef.: C 54,06 H 4,71.

Vernetztes Poly[(silylen)-2,5-thiophen] (15)

5 mmol (1,45 g) **14** werden in 250 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur tropft man eine etherische Lösung von Methylmagnesiumbromid (5 mmol, 0,37 g) innerhalb von 15 min zu und rührt anschließend 2 h nach. Zu der entstandenen Suspension tropft man bei 0 °C eine Lösung von 5 mmol (2,0 g) **11a** in 50 ml Toluol und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird mit Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennen der organischen Phase extrahiert man die wäßrige Phase zweimal mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein hellbrauner Feststoff. Dieser wird erneut in Chloroform gelöst und mit Isopropanol gefällt. **15** wird als gelber Feststoff erhalten.

Fp. >250 °C (Zers.); Ausb. 2,1 g (75%). – ¹H (CDCl₃): δ/ppm = 0,59–0,74 (Me₂Si, MeSiC≡), 7,15, 7,26 (Th). – ¹³C (CDCl₃): δ/ppm = –2,1–2,5 (Me₂Si, MeSiC≡), 111,6 (C≡C), 136,7, 137,2, 140,6, 141,0 (Th). – ²⁹Si (CDCl₃): δ/ppm = –29,4 (MeSiC≡), –15,7 (Me₂Si). – IR (C≡C): ν/cm^{–1} = 2 042.

C₂₄H₂₆Si₄S₄ Ber.: C 51,93 H 4,72
(555,0) Gef.: C 51,77 H 4,66.

Vernetztes Poly[(silylen)-2,5-thiophen] 16

10 mmol (2,4 g) **12** und 10 mmol (2,7 g) **13** werden in 200 ml Chlorbenzol gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von

0,1 mmol (40 mg) H₂PtCl₆ in 10 ml Chlorbenzol langsam zugetropft. Nach einer stark exothermen Periode sinkt die Temperatur allmählich und wird für 24 h bei 40 °C gehalten. Man bricht die Reaktion ab, wenn die Si-H- und die Si-Vi-Signale im ¹H-NMR-Spektrum kaum noch zu beobachten sind. Das Chlorbenzol wird im Vakuum entfernt. Man löst den Rückstand in Toluol und filtriert, um den Katalysator zu entfernen. **16** wird als hellgelber Feststoff aus der Toluollösung durch Fällung mit Isopropanol isoliert.

Fp. >250 °C (Zers.); Ausb. 3,8 g (74%). – ¹H (CDCl₃): δ/ppm = –0,15–0,35 (MeSi, Me₂Si), 0,41 (SiCHCH₃), 0,94 (SiCH₂C), 1,09 (CH₃C), 7,15–7,40 (Th). – ¹³C (CDCl₃): δ/ppm = –2,5–2,5 (MeSi, Me₂Si, SiCHSi), 5,6 (SiCH₂C), 12,1 (CH₃C), 137,0–142,0 (Th). – ²⁹Si (CDCl₃): δ/ppm = –41,2 (MeSiCH₂C), –19,6 (Me₂Si); M_w = 24300; M_n: M_n = 4,1.

C₂₀H₃₈Si₆S₂ Ber.: C 47,00 H 7,49
(511,1) Gef.: C 46,76 H 7,35.

Literatur

- [1] M. Ishikawa, H. Ni, K. Matsuzaki, K. Nate, H. Yokono, H. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. **1984**, *22*, 669
- [2] K. Nate, M. Ishikawa, H. Ni, H. Watanabe, Y. Saheki, Organometallics **1997**, *6*, 1673
- [3] M. Ishikawa, K. Nate, in: Inorganic and Organometallic Polymers ACS Symp. Ser., Washington, DC, **1988**, 360, 209
- [4] J. Ohshita, A. Yamashita, T. Hiraoka, A. Shinpo, A. Kunai, M. Ishikawa, Macromolecules **1997**, *30*, 1540
- [5] W. Uhlig, Helv. Chim. Acta **1994**, *77*, 972
- [6] M. Kira, S. Tokura, Organometallics **1997**, *16*, 1100
- [7] J. Ohshita, D. Kanya, M. Ishikawa, T. Yamanaka, J. Organomet. Chem. **1989**, *369*, C 18
- [8] M. Ishikawa, Y. Hasegawa, A. Kunai, T. Yamanaka, Organometallics **1989**, *8*, 2741
- [9] T. Iwahara, S. Hayase, R. West, Macromolecules **1990**, *23*, 1298
- [10] M. Ishikawa, T. Hatano, Y. Hasegawa, T. Horio, A. Kunai, Y. Miyai, T. Ishida, T. Tsukihara, T. Yamanaka, T. Koike, J. Shioya, Organometallics **1992**, *11*, 1604
- [11] S. Ijadi-Magshoody, Y. Pang, T. J. Barton, J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem. **1990**, *28*, 955
- [12] C. Tretner, B. Zobel, R. Hummeltenberg, W. Uhlig, J. Organomet. Chem. **1994**, *468*, 63
- [13] W. Habel, A. Oelschläger, P. Sartori, J. Organomet. Chem. **1995**, *494*, 157
- [14] W. Habel, W. Häusler, P. Sartori, J. Prakt. Chem. **1997**, *339*, 288
- [15] W. Habel, A. Moll, P. Sartori, J. Prakt. Chem. **1997**, *339*, 291
- [16] M. Ishikawa, Y. Hasegawa, A. Kunai, T. Yamanaka, J. Organomet. Chem. **1990**, *381*, C 57
- [17] S. Ijadi-Magshoody, T. J. Barton, Macromolecules **1990**, *23*, 4485
- [18] J. L. Bredford, R. J. P. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, T. Kuhlmann, F. Garnier, A. Yasser, Organometallics **1992**, *11*, 2500
- [19] W. Uhlig, Organometallics **1994**, *13*, 2843
- [20] S. Hu, W. P. Weber, Polym. Bull. **1989**, *21*, 133
- [21] J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, T. Koike, T. Yamanaka, Macromolecules **1991**, *24*, 2106
- [22] P. Chicart, R. J. P. Corriu, J. Moreau, F. Garnier, A. Yasser, Chem. Mater. **1991**, *3*, 8
- [23] H. H. Hong, W. P. Weber, Polym. Bull. **1989**, *22*, 363

- [24] J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, T. Yamanaka, *Chem. Express* **1990**, *5*, 489
- [25] J. Ohshita, K. Furumori, M. Ishikawa, T. Yamanaka, *Organometallics* **1989**, *8*, 2084
- [26] J. Ohshita, A. Matsuguchi, K. Furumori, R. Hong, M. Ishikawa, T. Koike, T. Yamanaka, J. Shioya, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2134
- [27] R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, Z. Yang, Y. Karakus, G. H. Gross, D. Bloor, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, 69
- [28] R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, Z. Yang, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1990**, *28*, 431
- [29] T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1487
- [30] J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 269
- [31] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 733
- [32] W. Uhlig, *Polym. Adv. Techn.* **1997**, *8*, 731
- [33] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 281
- [34] W. Uhlig, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 577
- [35] W. Uhlig, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 725
- [36] W. Uhlig, in: *Advanced Topics in Solid State Organometallic Chemistry* (Ed. M. Gielen) (im Druck)
- [37] H. H. Hergott, G. Simchen, *Liebigs Ann.* **1981**, 1718
- [38] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1
- [39] W. Uhlig, C. Tretner, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *467*, 31
- [40] A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organometal. Chem.* **1984**, *271*, C1
- [41] W. Uhlig, A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.* **1989**, *378*, C1
- [42] C. Rüdinger, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1401
- [43] H. Sakurai, *J. Organometal. Chem.* **1980**, *200*, 261
- [44] K. Tanaka, H. Ago, T. Yamabe, M. Ishikawa, T. Ueda, *Organometallics* **1994**, *13*, 3496
- [45] A. Kunai, T. Ueda, K. Horata, E. Toyoda, I. Nagamoto, J. Ohshita, M. Ishikawa, *Organometallics* **1996**, *15*, 2000
- [46] J. Hockemeyer, A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, K. G. Ryder, A. Drury, W. J. Blau, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, *11*, 513
- [47] R. S. Becker, J. Seixas de Melo, A. L. Macanita, F. Elisei, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 6
- [48] D. Grebner, M. Helbig, S. Rentsch, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16991
- [49] J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *468*, 55
- [50] C. Moreau, F. Serein-Spirau, M. Bordeau, C. Biran, J. Dunogues, *J. Organometal. Chem.* **1996**, *522*, 213
- [51] C. Moreau, F. Serein-Spirau, C. Biran, M. Bordeau, P. Gerval, *Organometallics* **1998**, *17*, 2797
- [52] W. Uhlig, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 181
- [53] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, C45
- [54] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 189
- [55] G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 119
- [56] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1443
- [57] R. Boury, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **1991**, *10*, 1457
- [58] W. Uhlig, *Macromolecules* (eingereicht).
- [59] J. S. Hrkach, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 285
- [60] D. Chadwick, C. J. Wilbe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 887
- [61] A. B. Holmes, C. N. Sporikou, *Organic Syntheses* **1987**, *65*, 61
- [62] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *452*, 29
- [63] D. S. Kim, M. C. Suh, S. C. Shim, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2275

Korrespondenzanschrift:
Dr. Wolfram Uhlig
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Laboratorium für Anorganische Chemie
ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich
Fax: Internat. code (0)1-632-1149