

1 und **4** weichen zwischen -2 und $+10^\circ$ von der besten Ebene des Fünfrings ab. Eindeutig bindend ist der Ru-Ge-Abstand mit $2.493(1)$ Å (Ru-Ge-Einfachbindungen haben einen Mittelwert von 2.46 Å^[19]).

Interessant ist weiterhin, daß der $\eta^5\text{-C}_4\text{Ge}$ - und der Cp*-Ligand ähnlich an das Ru-Zentrum koordiniert sind. Das Cyclovoltammogramm von Komplex **4** zeigt eine irreversible Oxidationswelle bei $E_{1/2} = 0.25$ V (in Dichlormethan, 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ als Leitsalz, gegen die gesättigte Kalomel-elektrode), das von Cp_2^*Ru unter vergleichbaren Bedingungen eine reversible Oxidationswelle bei 0.42 V^[10]. Somit deuten die elektrochemischen Daten darauf hin, daß der $\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ -Ligand ein stärkerer Elektronendonator als der Cp*-Ligand ist. Weitere chemische und elektronische Eigenschaften des $\eta^5\text{-Germacyclopentadienyl}$ -Liganden in **4** werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Die Durchführung der Experimente erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluß. Die NMR-Spektren wurden in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (sofern nicht anders angegeben) auf einem GE-QE-300-Spektrometer bei 300 (^1H) oder 75.5 MHz (^{13}C) gemessen.

1: Die Lösungen von Germol $\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeCl}_2$ [1] (0.708 g, 2.81 mmol) und von $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4]$ (0.765 g, 2.81 mmol) in $je 20$ mL Benzol wurden bei 5°C vereinigt. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Anteile entfernt. Extraktion des Rückstands mit Diethylether (8×50 mL) ergab eine orangefarbene Lösung, die nach Aufkonzentrieren und Kühlen (-40°C) **1** in Form orangefarbener Kristalle in 70% Ausbeute lieferte. Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{Ge}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.10$ (s, 15 H, Cp*), 1.51 , 1.59 (s, 6 H, CMe); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 8.92$ (C_5Me_5), 11.26 , 13.62 (CMe), 80.50 , 95.77 (CMe), 96.78 (C_5Me_5).

2: Zu $\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeCl}_2$ (0.998 g, 3.97 mmol) in 75 mL Benzol wurde bei 5°C ($\text{thf}_3\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$) [12] (1.68 g, 3.97 mmol) in 10 mL Benzol gegeben. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Komponenten entfernt, das Produkt mit Pentan (3×50 mL) extrahiert und aus der konzentrierten Lösung bei -78°C kristallisiert. Ausbeute 70% . Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{ClGeSi}_4$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.32$ (s, 27 H, SiMe₃), 1.59 , 2.07 (s, 6 H, CMe); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.42$ (SiMe₃), 14.53 , 15.47 (CMe), 133.63 , 146.02 (CMe).

3: Eine Lösung von **2** (0.30 g, 0.63 mmol) in 20 mL THF wurde bei 0°C zu LiAlH_4 (0.024 g, 0.63 mmol) in 50 mL THF gegeben. Die resultierende Lösung wurde 5 min bei 0°C und danach 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit Pentan (2×20 mL) extrahiert und bei -78°C aus der konzentrierten Lösung kristallisiert. Ausbeute 80% . Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{GeSi}_4$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.29$ (s, 27 H, SiMe₃), 1.77 , 2.13 (s, 6 H, CMe), 4.96 (s, 1 H, GeH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.46$ (SiMe₃), 14.80 , 17.36 (CMe), 132.89 , 146.45 (CMe).

4: Zu einer Lösung von **3** (0.980 g, 2.28 mmol) in 25 mL THF wurde bei -78°C $n\text{BuLi}$ (1.43 mL, 1.6 M in Hexan) gegeben. Anschließend wurde zur resultierenden gelben Lösung bei -78°C $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4]$ (0.62 g, 2.28 mmol) in 25 mL THF (auch auf -78°C gekühlt) gegeben. Es wurde weitere 15 min bei -78°C gerührt, danach 90 min bei Raumtemperatur. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der ölige Rückstand mit Pentan (2×50 mL) extrahiert. Einengen und Abkühlen der Lösung auf -78°C ergab bernsteinfarbene Kristalle in 50% Ausbeute. Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{GeRuSi}_4$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.36$ (s, 27 H, SiMe₃), 1.78 (s, 6 H, CMe), 1.80 (s, 21 H, Cp* + CMe); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 2.54$ (SiMe₃), 11.61 (C_5Me_5), 13.05 , 17.87 (CMe), 80.23 , 87.82 (CMe), 85.38 (C_5Me_5).

Eingegangen am 13. Juli 1993 [Z 6209]

[1] a) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419; J. Barrau, J. Escudé, J. Satgé, *ibid.* **1990**, *90*, 283; A. H. Cowley, N. C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 1; A. G. Brook, K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 1; A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1011; R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 141.

[2] a) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 52; P. Jutzi, M. Meyer, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1227; G. Märkl, W. Schlosser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 963; J. D. Rich, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6884; H. B. Schlegel, B. Coleman, M. Jones, Jr., *ibid.* **1978**, *100*, 6499.

[3] E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 265.

[4] P. Jutzi, A. Karl, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 484.

[5] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698.

- [6] a) Röntgenstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{GeRu}$, $M_r = 523.4$, monoklin, C_c , $a = 8.345(2)$, $b = 17.831(4)$, $c = 14.612(4)$ Å, $\beta = 103.90(2)^\circ$, $V = 2110.5(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.647$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 25.17$ cm⁻¹, $T = 296$ K; 2518 unabhängige Reflexe mit $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, davon 2219 mit $F_o > 5\sigma(F_o)$ für die Verfeinerung verwendet. $R(F) = 0.0277$, $R_w(F) = 0.0353$, GOF = 0.89. Die azentrische Raumgruppe wurde aufgrund der Verteilung der E -Werte gewählt und anschließend auf Grundlage der Verfeinerungsstatistiken und der Symmetrie des Moleküls beibehalten. Ein Rogers-Test bestätigte die korrekte Wahl der absoluten Konfiguration, $\eta = 1.05(6)$. Eine semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf 216 Daten (6 Reflexe, 106 Inkrementen) wurde angewandt, $T(\text{max})/T(\text{min}) = 1.30$. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden als idealisierte isotrope Streuzentren behandelt. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] P. Dufour, J. Dubac, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *Organometallics* **1990**, *9*, 3001.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{GeRu}$, $M_r = 664.7$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.848(6)$, $b = 12.192(7)$, $c = 15.854(9)$ Å, $\alpha = 93.83(5)$, $\beta = 90.54(5)$, $\gamma = 107.89(4)^\circ$, $V = 1806.5(18)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.222$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 13.95$ cm⁻¹, $T = 295$ K; 6370 unabhängige Reflexe mit $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ wurden aufgenommen (Siemens P4), davon wurden 3684 mit $F_o > 5\sigma(F_o)$ für die Verfeinerung verwendet. $R(F) = 0.0443$, $R_w(F) = 0.0539$, GOF = 1.13. Die zentrosymmetrische Raumgruppe wurde aufgrund der Verteilung der E -Werte gewählt und anschließend auf Grundlage der Verfeinerungsstatistiken und der Symmetrie des Moleküls beibehalten. Da der Absorptionskoeffizient klein und der Kristall gut ausgebildet war, wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden als idealisierte isotrope Streuzentren behandelt. Siehe auch [6b].
- [9] a) R. Ball, M. J. Bennett, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1806; J. Howard, P. Woodward, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3648; J. A. K. Howard, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 412; L. Y. Y. Chan, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1773.
- [10] P. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6130.
- [11] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
- [12] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 1.

Metallorganische Ferrocenyl-Polymeren mit gezielt veränderbarer, kooperativer Wechselwirkung zwischen den Fe-Zentren **

Von Daniel A. Foucher, Charles H. Honeyman, James M. Nelson, Ben Zhong Tang und Ian Manners*

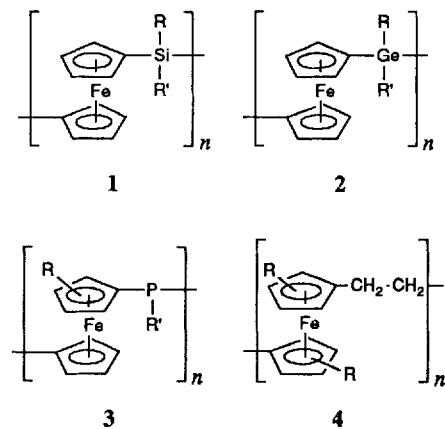
Molekulare oder makromolekulare Feststoffe mit nahe beieinanderliegenden Übergangsmetallatomen finden in zunehmendem Maße Beachtung, da sie interessante elektrische, magnetische und optische Eigenschaften sowie außergewöhnliches Redoxverhalten haben können^[1]. Zu den intensiv untersuchten metallorganischen Polymeren zählen Poly(vinylferrocene), die durch organische Spacer getrennte, elektroaktive Ferrocenylseitengruppen enthalten. In solchen Polymeren wechselwirken die Ferrocenyleinheiten im allgemeinen nicht miteinander, und es ist nur eine einzelne Oxidationswelle in den Cyclovoltammogrammen zu beobachten^[2].

Wie wir vor kurzem berichteten, können gespannte [1]Metallocenophane, deren Cp-Ringe gegeneinander geneigt sind, durch Ringöffnung polymerisiert werden, wobei

[*] Prof. I. Manners, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang
Department of Chemistry, University of Toronto
80 St. George St., Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) gefördert. Wir danken Prof. Dr. R. H. Morris und Dr. T. Burrow für die Möglichkeit zur Mitverwendung ihrer elektrochemischen Meßapparaturen sowie Prof. Dr. W. E. Geiger (University of Vermont) für wertvolle Anregungen.

Verbindungen wie **1–3** mit hohen Molekulargewichten entstehen^[3, 4]. Die Hauptkette dieser Polymere besteht aus Ferrocenbausteinen und Hauptgruppenelementen wie Silicium, Germanium oder Phosphor, die alternierend angeordnet sind^[3–5]. Eine interessante Erweiterung dieser Synthesemethode ist die von uns entwickelte Herstellung von Poly(ferrocenylethylenen) des Typs **4** durch Polymerisation von [2]Ferrocenophanen mit Kohlenwasserstoffbrücken^[6].



Wir berichten hier über eine detaillierte, vergleichende elektrochemische Untersuchung an Polymeren vom Typ **1–4**, die belegt, daß diese Verbindungen im Vergleich zu Poly(vinylferrocenen) und ähnlichen Polymeren ein völlig anderes Redoxverhalten zeigen. Wir konnten nachweisen, daß in Polymeren des Typs **1–4** die Ferrocenyleinheiten miteinander wechselwirken. Die Stärke der Wechselwirkung kann darüber hinaus über die Art der Seitengruppen und der Brückeneinheiten zwischen den Ferrocenylzentren gezielt verändert werden.

Die in Dichlormethan gelösten Poly(ferrocenylsilane) **1** ($R = R' = \text{Me}$, Et, $n\text{Bu}$, $n\text{Hexyl}$) liefern Cyclovoltammogramme mit zwei reversiblen Oxidationswellen (Tabelle 1)^[7].

Tabelle 1. Elektrochemische Daten für einige metallorganische Polymere **1–4** und **7**.

R	R'	M_w [a]	M_n [a]	${}^1E_{1/2}$ [b] [mV]	${}^2E_{1/2}$ [b] [mV]	ΔE
1	Me	5.2×10^5	3.4×10^5	–0.04	0.17	0.21
1	Et	7.4×10^5	4.8×10^5	–0.04	0.23	0.27
1	$n\text{Bu}$	8.9×10^5	3.4×10^5	0.00	0.29	0.29
1	$n\text{Hexyl}$	1.2×10^5	7.6×10^4	0.02	0.31	0.29
2	Me	2.3×10^5	5.2×10^4	–0.01	0.19	0.20
3	$n\text{Bu}$	Ph	[c]	–0.04	0.15	0.19
7	$n\text{Bu}$	1.5×10^4	3.0×10^3	–0.06	0.18	0.24
4	–	8.1×10^4	6.6×10^4	–0.27	–	ca 0.06

[a] Die Molekulargewichte wurden mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF mit 0.1 Gew.-% $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ unter Verwendung von Polystyrol-Standards bestimmt. [b] ${}^1E_{1/2}$ und ${}^2E_{1/2}$ beziehen sich auf die Halbstufenpotentiale der ersten bzw. zweiten Oxidationswelle. Sie sind auf einen internen Ferrocen/Ferrocenium-Standard (0.00 V) bezogen. Die angegebenen Potentiale wurden bei Messungen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mVs^{-1} erhalten. [c] Die Molekulargewichte dieser Polymere konnten wegen Adsorption an der GPC-Säule nicht bestimmt werden.

Abbildung 1 zeigt Cyclovoltammogramme von Polymer **1** ($R = R' = \text{Me}$), die mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen wurden. Die Form der Cyclovoltammogramme von **1** können verstanden werden, wenn man diese mit denen der entsprechenden gut unter-

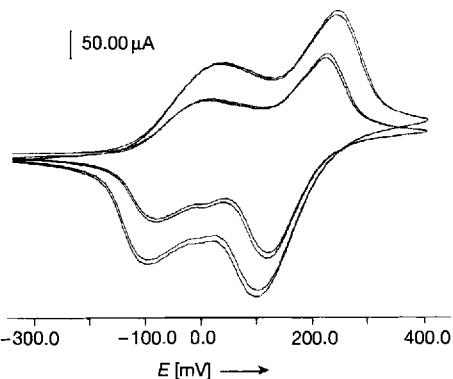
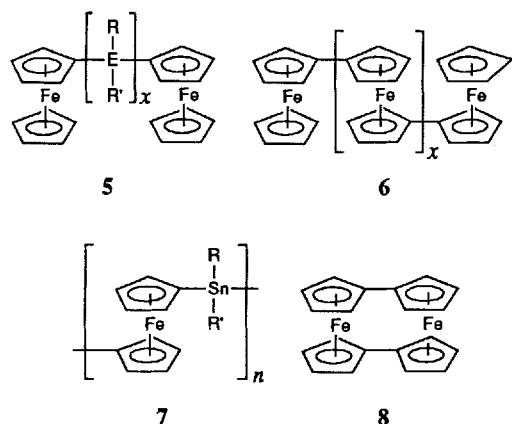


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **1** ($R = R' = \text{Me}$) in CH_2Cl_2 mit 500 und 1000 mVs^{-1} Vorschubgeschwindigkeit.

suchten niedermolekularen Verbindungen, die zwei oder mehr über Spacer verbundene Ferrocenylgruppen enthalten, vergleicht^[8]. Zum Beispiel weist das Cyclovoltammogramm von Biferrocen **5** ($x = 0$) mit zwei direkt verknüpften Ferroceneinheiten zwei reversible Oxidationswellen bei $E_{1/2} = 0.31 \text{ V}$ und 0.64 V auf; dies zeigt, daß eine bereits oxidierte Ferroceneinheit das Entfernen eines weiteren Elektrons aus einer zweiten Ferroceneinheit erschwert. Der Differenzbetrag ΔE zwischen den Redoxpotentialen ($\Delta E = 0.33 \text{ V}$ für **5**, $x = 0$) ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Ferroceneinheiten. Wie erwartet, verkleinert sich der Betrag von ΔE , wenn ein CH_2 -Spacer zwischen die Ferrocenylgruppen eingeführt wird; in Diferrocenylmethan **5** ($E = \text{C}$, $R = R' = \text{H}$, $x = 1$) beispielsweise hat ΔE einen Wert von 0.1 V . Bei Verbindungen des Typs **5** mit einer längeren $(\text{CH}_2)_n$ -Brücke ($E = \text{C}$, $R = R' = \text{H}$, $x > 1$) ist schließlich nur noch eine Oxidationswelle zu beobachten (d.h. $\Delta E \approx 0 \text{ V}$). Oligomere, die Ferrocenyleinheiten ohne Spacergruppen verknüpfen wie Terferrocen **6** ($x = 1$) oder Quaterferrocen **6** ($x = 2$) liefern Cyclovoltammogramme, die pro Ferrocenylgruppe eine Ein-Elektronen-Oxidationswelle aufweisen ($\Delta E \approx 0.2 \text{ V}$)^[9]. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß der erste Oxidationsschritt bei Poly(ferrocenylsilanen) an beliebigen, aber nicht benachbarten Ferrocenylgruppen der Polymerkette erfolgt. Erst bei nachfolgenden Oxidationsschritten werden unmittelbar benachbarte Ferrocenylgruppen von bereits oxidierten Gruppen oxidiert^[10]; die Welle dieses Schritts erwartet man folglich bei positiveren Potentialwerten.



Die beobachteten ΔE -Werte für die Polymere **1** liegen zwischen 0.21 ($R = R' = \text{Me}$) und 0.29 V ($R = R' = n\text{Bu}$, $n\text{Hexyl}$), der Wert für Bis(ferrocenyl)-dimethylsilan **5**

(E = Si, R = R' = Me, x = 1) bei $\Delta E = 0.145$ V^[11]. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Stärke der Ferrocen-Ferrocen-Wechselwirkung in Poly(ferrocenylsilanen) von den Substituenten an den Siliciumatomen der Spacer abhängt. Dies kann sowohl auf elektronische als auch auf sterische Effekte zurückzuführen sein: der I-Effekt nimmt mit der Länge der Alkylkette von Me zu nBu zu, und die Metall-Metall-Abstände werden durch sterisch anspruchsvolle Substituenten kürzer.

Um zu überprüfen, ob Polymere mit anderen Hauptgruppenelementen als Silicium in der Brücke ähnliche Wechselwirkungen aufweisen, untersuchten wir die elektrochemischen Eigenschaften eines Poly(ferrocenylgermans) und eines Poly(ferrocenylphosphans). Beide Polymere haben tatsächlich ein dem Silan 1 ähnliches elektrochemisches Verhalten. Die Cyclovoltammogramme der Germanium- und Phosphorverbindung 2 (R = R' = Me) bzw. 3 (R = nBu, R' = Ph) enthalten jeweils zwei reversible Oxidationswellen mit Potentialdifferenzen ΔE von 0.20 bzw. 0.19 V. Der Vergleich der ΔE -Werte von Silan 1 (R = R' = Me) und dem analogen German 2 (R = R' = Me) deutet darauf hin, daß die Ferrocenyleinheiten ähnlich stark miteinander wechselwirken. Um Daten von Polymeren mit einem Zinnatom in der Brückenposition und mit geringem Molekulargewicht zu erhalten, wurde das Poly(ferrocenylstannan) 7 (R = R' = nBu) synthetisiert^[12], dessen Cyclovoltammogramm ebenfalls zwei reversible Oxidationswellen mit $\Delta E = 0.24$ V aufweist. Den im Vergleich zum analog substituierten Silan 1 etwas kleineren ΔE -Wert führen wir auf den größeren Atomradius des Zinnatoms zurück, der erwartungsgemäß zu einem größeren Abstand zwischen den Eisenzentren führen sollte.

Im Gegensatz zu den metallorganischen Polymeren, die unter Ringöffnung aus [1]Ferrocenophanen entstehen, zeigen Poly(ferrocenylethylen) des Typs 4, die aus [2]Ferrocenophanen mit Kohlenwasserstoffbrücken synthetisiert werden, ein elektrochemisches Verhalten, das auf geringe Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren hinweist. Cyclovoltammogramme von 4 (R = Me) zeigen eine Oxidationswelle mit einer nur zum Teil aufgelösten Schulter ($\Delta E \approx 0.06$ V; Abb. 2); dieser Befund deutet auf eine nur sehr schwache Wechselwirkung zwischen den Ferrocengruppen hin. Dieses Ergebnis stimmt in keiner Weise mit dem des

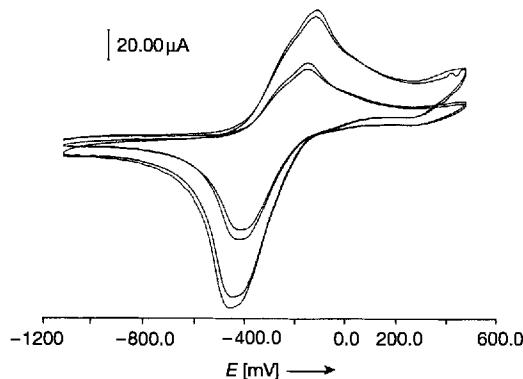


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von 4 (R = Me) in CH_2Cl_2 mit 500 und 1000 mV s^{-1} Vorschubgeschwindigkeit.

vor kurzem beschriebenen Poly(ferrocenylpersulfid) über ein^[10]. Der für diese Verbindung ermittelte ΔE -Wert von 0.32 V deutet darauf hin, daß die Disulfidbrücke eine viel stärkere Wechselwirkung zwischen den Ferroceneinheiten fördert.

Um die Beziehung zwischen der Struktur von Hauptkette und Seitengruppen des Polymers sowie die zwischen Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Ferrocenylgruppen besser zu verstehen, sind weiterführende Experimente notwendig. In diesem Zusammenhang ist auch Verbindung 8 (zwei reversible Oxidationswellen, $\Delta E = 0.63$ V) von Interesse, bei der die Wechselwirkung zwischen den Ferrocenylgruppen so ausgeprägt ist, daß eine Ein-Elektronen-Oxidation zu einem Radikalkation mit vollständig delokalisierte Ladung führt^[13].

Materialien mit hoher Elektronenmobilität, d. h. mit neuen elektrischen und optischen Eigenschaften, wären gezielt herstellbar, wenn man die Wechselwirkungen zwischen den Ferrocenylgruppen in Polymeren vom Typ 1–3 maximieren könnte.

Eingegangen am 28. Juni 1993 [Z 6178]

- [1] Beispiele: a) P. Bergerat, J. Blumel, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudeczek, O. Kahn, F. H. Kohler, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1258; b) M. Peuckert, T. Vaahs, M. Bruck, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 398; c) H. W. Roesky, M. Lucke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 493; d) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 187; e) H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *ibid.* **1991**, 188; f) P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926; g) H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, G. H. Riding, *ibid.* **1991**, *113*, 9596; h) M. E. Wright, M. S. Sigman, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6055; i) A. A. Dembek, P. J. Fagan, M. Marsi, *ibid.* **1993**, *26*, 2992.
- [2] a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248; b) T. W. Smith, J. E. Kuder, D. Wychick, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1976**, *14*, 2433.
- [3] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- [4] a) D. A. Foucher, R. Ziembinski, B. Z. Tang, P. M. Macdonald, J. Massey, R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2878; b) W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823; c) B. Z. Tang, R. Petersen, D. A. Foucher, A. Lough, N. Coombs, R. Sodhi, I. Manners, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 523; d) R. Ziembinski, C. Honeyman, O. Mourad, D. A. Foucher, R. Rulkens, M. Liang, Y. Ni, I. Manners, *Phosphorus Sulfur Silicon Rel. Elem.* **1993**, *76*, 219; e) C. Honeyman, D. A. Foucher, O. Mourad, R. Rulkens, I. Manners, *Polymer Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1993**, *34*(1), 330; f) D. A. Foucher, I. Manners, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 63.
- [5] Seyerth et al. haben die Synthese (Kondensation) des Polyferrocenylphosphans 3 (R = H, R' = Ph) schon früher beschrieben: H. P. Withers, D. Seyerth, J. D. Fellmann, P. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, *1*, 1283.
- [6] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035.
- [7] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden an einem PAR-Modell-273-Potentiostat mit einer Pt-Arbeitselektrode, einer W-Sekundärelektrode und einer Ag-Draht-Referenzelektrode in einer Luggin-Kapillare durchgeführt. Die Konzentration der Polymere in CH_2Cl_2 betrug 5×10^{-4} M mit 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{PF}_6]^-$ als Hilfselktrolyt. Die Peakströme erwiesen sich proportional zur Quadratwurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit im untersuchten Bereich von 25 bis 1000 mV s^{-1} . Der Ladungstransfer scheint somit einem pseudo-unendlichen linearen Diffusionsprozeß zu entsprechen. Wir führen die geringen Abweichungen in der Form der Oxidationswellen auf die Adsorption von vollständig oxidiertem Polymer an der Elektrodenoberfläche zurück.
- [8] a) U. T. Müller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702; b) T. Y. Dong, M. Y. Hwang, Y. Wen, W. S. Hwang, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 377, zit. Lit.; c) V. V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. K. Nguyen, A. F. Diaz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1983.
- [9] G. M. Brown, T. J. Meyer, D. O. Cowan, C. Levanda, F. Kaufman, P. V. Roling, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 506.
- [10] Die beiden Oxidationswellen im Cyclovoltammogramm von Poly(ferrocenylpersulfid) werden in Lit. [1f] ähnlich unserer Erklärung auf die Oxidation benachbarter Eisenzentren zurückgeführt.
- [11] A. B. Bocarsly, E. G. Walton, M. G. Bradley, M. S. Wrighton, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *100*, 283.
- [12] D. Seyerth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275.
- [13] Eine exzellente Diskussion der Eigenschaften und der Redoxchemie von Verbindungen des Typs 8 findet sich in Lit. [8a], S. 706–708.