

Viele faszinierende anorganische Polymere
auch dendritische können mit neuen Methoden
synthetisiert werden.

Polymere und das Periodensystem: neue Entwicklungen bei anorganischen Polymeren

Ian Manners*

In memoriam Daisy Maud Manners

Das Einbringen anorganischer Elemente in Polymerhauptketten kann zu nützlichen Eigenschaften führen, wie man an Polysiloxanen $[R_2Si-O]_n$, Polyphosphazenen $[R_2P=N]_n$ und Polysilanen $[R_2Si]_n$ sehen kann. Dazu zählen Flexibilität bei niedrigen Temperaturen, hohe thermische Stabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Oxidation, Schwerbrennbarkeit, neue Reaktivitäten und interessante elektrische und optische Eigenschaften, die von ungewöhnlichen elektronischen Effekten wie der Delokalisierung von σ -Elektronen herrühren. Bis vor kurzem wurde die Entwicklung

der anorganischen Polymerwissenschaft dadurch behindert, daß es keine Synthesen gab, die zur Herstellung anorganischer Polymere geeignet waren. In diesem Übersichtsartikel werden viele der aufregenden Fortschritte der anorganischen Polymerchemie des letzten Jahrzehnts geschildert, wobei der Schwerpunkt auf den in dieser Zeit hergestellten neuen anorganischen Polymersystemen liegt. Dazu zählen unregelmäßig vernetzte Polysilane, Polycarbophosphazene, Schwefel-Stickstoff-Phosphor-Polymeren, Poly(organooxothiazene) und die erst kürzlich synthetisierten Polystanna-

ne, die eine aus Zinnatomen bestehende Hauptkette aufweisen. Bei übergangsmetallhaltigen Polymeren konnten ebenfalls Synthesedurchbrüche verzeichnet werden, und zu den neuen Materialien zählen hochmolekulare Polymere auf Metallocenbasis, Poly(metallaine), die Elemente wie Eisen, Nickel und Rhodium enthalten, flüssigkristalline Organocobalt- und -chromopolymere sowie auf Lanthanoiden basierende Polymere.

Stichworte: anorganische Polymere · Flüssigkristalle · Halbleiter · Hauptgruppenelemente · Übergangsmetalle

1. Einleitung

Trotz der Tatsache, daß Kohlenstoff auf der Erde nicht zu den besonders häufigen Elementen gehört, bilden Makromoleküle auf Kohlenstoffbasis („organische“ Makromoleküle) die Grundlage des Lebens auf unserem Planeten. Täglich sind wir von natürlichen oder synthetischen Makromolekülen aus Kohlenstoffketten umgeben^[1, 2]. Organische Polymere werden als Kunststoffe und Elastomere, Folien und Fasern zur Herstellung unterschiedlichster Produkte wie Kleidung, Autoreifen, Compact Discs, Verpackungsmaterialien und Prothesen eingesetzt^[2]. Vielversprechende, neue Anwendungen für elektrolumineszente und integrierte optische Schaltvorrichtungen und Sensoren werden zur Zeit entwickelt^[3]. Den rasch wachsenden Einsatz von Materialien aus organischen Polymeren in den letzten 50 Jahren kann man hauptsächlich auf die einfache Herstellung, die geringe Dichte und die leichte Verarbeitbarkeit zurückführen. Die einfache Herstellung beruht zum einen auf dem hohen Wissensstand bei der organischen Synthese, der eine Folge des Einfallsreichtums der auf diesem Gebiet tätigen Wissen-

schaftler ist; sie beruht aber auch auf der Verfügbarkeit billiger Monomere auf Erdölbasis^[2].

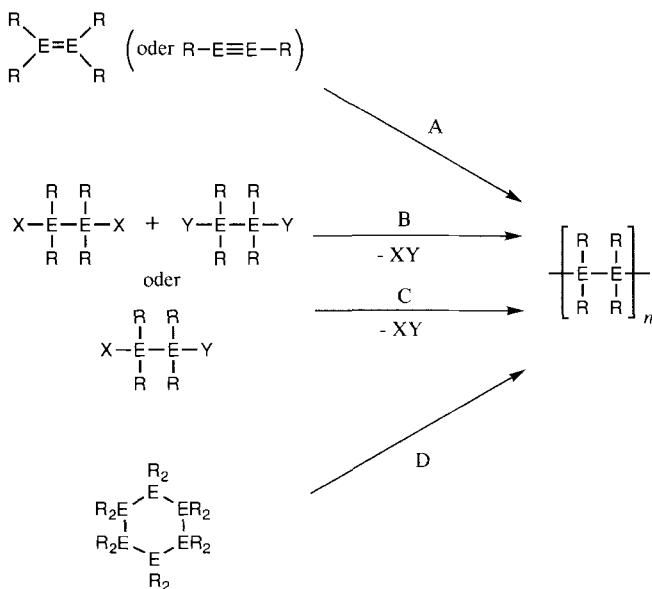
Im Gegensatz zur Organischen ist die Anorganische Chemie im allgemeinen nicht so weit entwickelt. Sogar scheinbar einfache, kleine Moleküle können überraschend schwierig zu synthetisieren sein^[4]. Die Entwicklung von Synthesen für lange Polymerketten, die hauptsächlich oder ausschließlich aus „anorganischen“ Elementen bestehen, ist daher eine besondere Herausforderung.

2. Der Aufbau langer, anorganischer Ketten: ein Syntheseproblem

Man könnte annehmen, daß die Anwendung der Techniken, die so gut für die Herstellung organischer Polymere funktionieren, einen ebenso leichten Zugang zu anorganischen Makromolekülen erlaubt. Die genauere Betrachtung der Hauptsynthesewege für organische Polymere (Schema 1) verdeutlicht, warum das nicht so einfach möglich ist. Klassische Synthesen, die wie die Polymerisation (Schema 1, Weg A) auf einem Kettenwachstumsmechanismus beruhen, sind nur mit Mühe auf anorganische Polymere übertragbar, da Monomere mit ausreichend reaktiven, aber stabilen Mehrfachbindungen zwischen anorganischen Elementen im allgemeinen schwierig zu erhalten

* Prof. I. Manners

Department of Chemistry, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, ON (Canada)
Telefax: Int. +416/978-8775
E-mail: imanners@alchemy.chem.utoronto.ca

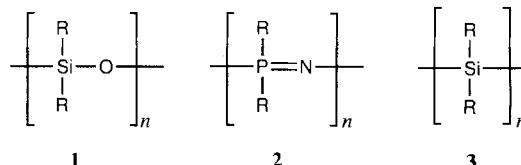


Schema 1. Synthesen anorganischer Polymere nach organisch-chemischen Verfahren (E = „anorganisches“ Element).

sind. Im Gegensatz zur Situation bei ungesättigten, organischen Molekülen (α -Olefine, Acetylene, Nitrile etc.) benötigt man zur Isolierung stabiler Spezies mit Mehrfachbindungen zwischen „anorganischen“ Elementen normalerweise sterisch anspruchsvolle, die Oligomerisierung inhibierende Hilfsgruppen^[5]. Die meisten frühen Versuche, anorganische Polymere zu erhalten, konzentrieren sich daher auf Polykondensationen (Schema 1, Weg B). Dieses stufenweise Wachstum funktioniert bei der Synthese von Polymeren auf Kohlenstoffbasis gut, wenn man difunktionelle organische Monomere einsetzt, da diese normalerweise einfach und in hohen Reinheitsgraden zugänglich sind^[6]. So können die Voraussetzungen für die Bildung hochmolekularer Kondensationspolymere wie die Einhaltung der exakten Stöchiometrie und hohe Umsätze erfüllt werden^[7]. Im Gegensatz dazu ist die Chemie der funktionellen Gruppen bei anorganischen Molekülen unterentwickelt; difunktionelle anorganische Monomere wie dilithierte Verbindungen sind häufig so reaktiv, daß sie schwierig zu erhalten und zu reinigen sind. Daher kann die Einhaltung exakter Stöchiometrien bei Polykondensationsreaktionen nicht garantiert werden^[7]. Man erhält normalerweise nur niedermolekulare, oligomere Produkte. Diese weisen

bei weitem nicht die benötigte kritische Molmasse ($M_n = \text{ca. } 10000$) auf, um eine für die Verarbeitung zu freistehenden Filmen und Fasern benötigte Verhakung zwischen einzelnen Ketten und eine so erreichbare mechanische Festigkeit zu ermöglichen. Eigenschaften wie die günstige Verarbeitbarkeit, die man im allgemeinen mit Makromolekülen verbindet und die meist der Hauptgrund zur Polymerherstellung überhaupt sind, können daher nicht verwirklicht werden^[8]. Eine vielversprechende Variante der Kondensationspolymerisation nutzt Monomere, in denen die Gruppen X und Y aus demselben Molekül eliminiert werden können (Schema 1, Weg C). Man erhält so automatisch die richtige Stöchiometrie. In einigen Fällen können Monomere dieses Typs nach einem Kettenwachstumsmechanismus polymerisiert werden, der von sich aus zu höheren Molekulargewichten führt^[6]. Vielversprechend ist auch die nach einem Kettenwachstumsmechanismus ablaufende ringöffnende Polymerisation (ROP) (Schema 1, Weg D). Die Chemie anorganischer Ringsysteme ist sehr gut entwickelt, so daß viele potentielle ROP-Monomere erhältlich sind^[9].

Wegen der genannten Syntheseschwierigkeiten gab es bis vor kurzem nur drei gut charakterisierte anorganische Polymersysteme: die Polysiloxane oder Silicone **1**, die Polyphosphazene **2** und die Polysilane **3**^[10]. Diese Materialien weisen alle bemer-



kenswerte Eigenschaften auf, die sich erheblich von denen konventioneller organischer Makromoleküle unterscheiden.

Dieser Artikel gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der anorganischen Polymerwissenschaften^[10–14]. Dabei sollen die in den letzten zehn Jahren entwickelten, gut charakterisierten Polymersysteme besonders im Vordergrund stehen. Über die Synthese, Eigenschaften, Anwendungen und Technologie der Polysiloxane, Polyphosphazene und Polysilane existieren ausgezeichnete und ausführliche Übersichtsartikel und Bücher. Daher werden die Hauptmerkmale dieser drei beinahe schon klassischen Polymersysteme zuerst kurz zusammengefaßt. Ihre einzigartigen Eigenschaften sind der Anreiz, warum man sich anorganischen Polymeren mit anderen Elementen des



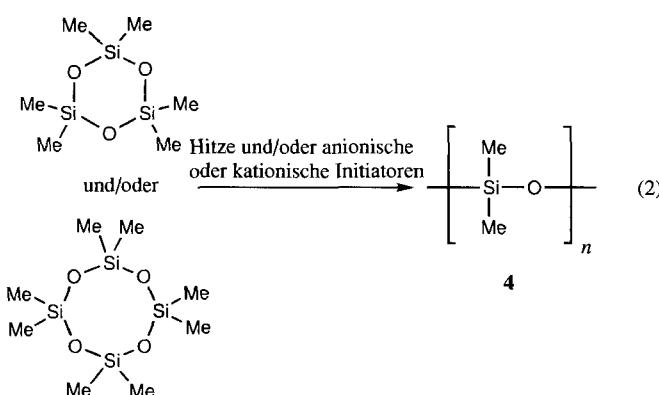
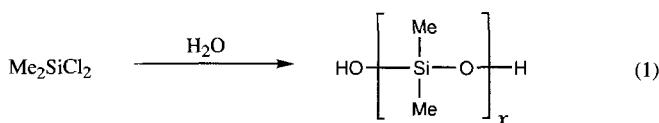
Ian Manners wurde 1961 in London geboren. Den BSc in Chemie erhielt er 1982 an der University of Bristol, wo er 1985 bei Professor Neil Connelly über Organoübergangsmetallradikale promovierte. Von 1986 bis 1987 war er als Royal Society European Postdoctoral Fellow an der Technischen Hochschule Aachen und arbeitete bei Professor Peter Paetzold an Iminoboranen. Nach Forschungsarbeiten über Polyphosphazene und Poly(heterophosphazene) als Research Associate bei Professor Harry R. Allcock an der Pennsylvania State University wurde er 1990 Fakultätsmitglied am Department of Chemistry der University of Toronto. 1994 wurde er Associate Professor, 1995 Full Professor, und derzeit ist er Alfred P. Sloan Stipendiat (1994–1996). Vor kurzem erhielt er die Rutherford Memorial Medal (1996). Seine Forschungsinteressen konzentrieren sich auf die Synthese sowie die Eigenschaften und Anwendungen neuer anorganischer Moleküle, Polymere und Festkörpermaterialien. Er ist Autor und Coautor von über 120 Publikationen und fünf Patenten.

Periodensystems als Si, P, O und N zugewandt hat. Im Anschluß daran werden die Fortschritte auf dem Gebiet neuer Klassen anorganischer Polymere mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallelementen beschrieben.

3. Klassische anorganische Polymersysteme

3.1. Polysiloxane oder Silicones

Polysiloxane wurden in den 30er und 40er Jahren entwickelt und sind heute in der Industrie mit Umsätzen in Milliardenhöhe weltweit die wirtschaftlich bedeutendsten anorganischen Polymere^[15, 16]. Sie gelten mittlerweile eher als Standardkunststoffe denn als Spezialprodukte. Man erhält sie hauptsächlich durch Kondensation sowie durch anionisch oder kationisch initiierte ROP-Synthesen wie das Beispiel der gängigsten Verbindung dieser Substanzklasse, des Poly(dimethylsiloxans) **4**, zeigt [Gl. (1)]



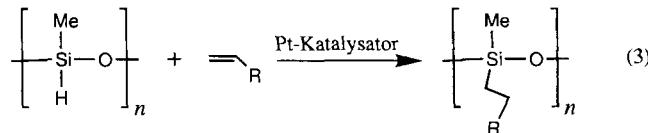
und (2)]. Als Ausgangsstoffe verwendet man hierbei Organodichlorsilane, wobei das am häufigsten eingesetzte Me_2SiCl_2 nach dem Rochow-Müller-Prozeß leicht erhältlich ist. Die cyclischen Edukte für die ROP-Synthese gewinnt man durch kontrollierte Hydrolyse der entsprechenden Organodichlorsilane. Die herausragenden Eigenschaften der Polysiloxane röhren vom anorganischen Grundgerüst aus Silicium- und Sauerstoffatomen her und haben zu einer ausgedehnten Anwendung als Hochleistungselastomere und -fluide, Oberflächenmodifizierer, Klebstoffe und biomedizinische Materialien geführt^[10, 15–18]. Das Siloxangrundgerüst mit seinen langen Si-O-Bindungen (1.64 Å gegenüber 1.54 Å bei einer C-C-Bindung), den fehlenden Substituenten an jedem zweiten Gerüstatom (den Sauerstoffatomen) und einem großen Bindungswinkel am Sauerstoffatom ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si} = 143^\circ$ gegenüber $\text{C}-\text{C}-\text{C} = 109^\circ$) zeichnet sich durch eine einzigartige dynamische Flexibilität aus. Selbst bei sehr tiefen Temperaturen behalten diese Materialien ihre Elastizität und werden nicht brüchig. So hat Poly(dimethylsiloxan) als wichtigstes Polymer eine Glasübergangstemperatur T_g von -123°C , für Poly(methylhydrosilo-

xan) findet man einen noch niedrigeren T_g -Wert von -137°C . Silicium-Sauerstoff-Bindungen sind stärker als C-C-Bindungen (Bindungsenergien: Si-O ca. 450 kJ mol⁻¹, C-C ca. 348 kJ mol⁻¹) und beständiger gegenüber Oxidation und UV-Strahlung. Die dadurch erhöhte thermische Stabilität und Oxidationsunempfindlichkeit macht man sich z.B. beim Einsatz von Polysiloxanölbädern in Chemielabotorien zunutze. Poly(dimethylsiloxan) kristallisiert bei $T_m = -40^\circ\text{C}$, so daß man für den Einsatz als Elastomer häufig einen kleinen Prozentsatz an Phenylsubstituenten durch statistische Copolymerisation einführt, um ein amorphes Produkt zu erhalten. Zur Vernetzung bieten sich u.a. das Erhitzen mit Peroxiden oder die Vulkanisierung bei Raumtemperatur an; hierbei initiiert man die Vernetzung durch übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung zwischen Vinylsubstituenten und Si-H-Gruppen entlang der Polymerkette. Normalerweise wird auch die Zugabe von Verstärkungs- und Füllstoffen wie Siliciumdioxid mit großer Oberfläche nötig sein, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern^[10].

Polysiloxane zeichnen sich außerdem durch eine Reihe weiterer nützlicher Eigenschaften wie Hydrophobie und außerordentlich hohe Gaspermeabilität aus. Schnecken überlebten bis zu 72 h unter flüssigem, niedermolekularem Poly(dimethylsiloxan), indem sie den Sauerstoff atmeten, der durch das Material diffundierte^[17]. Auf dem biomedizinischen Sektor profitiert man bei weichen Kontaktlinsen und künstlicher Haut von der hohen Durchlässigkeit der Polysiloxane. Das Austreten von sili-
conhaltigen Stoffen durch Polysiloxanmembranen in Brustimplantaten hat jedoch zu einer beachtlichen Verunsicherung der Öffentlichkeit geführt. Die Behauptung, Gesundheitsprobleme seien auf die Gegenwart von Siliconen im Körper zurückzuführen, ist jedoch bislang unbewiesen^[18].

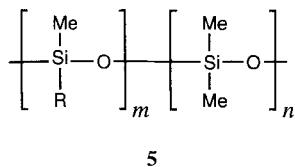
Poly(dimethylsiloxan) ist das am besten untersuchte Polysiloxan; man kennt auch weitere Polysiloxane mit aliphatischen oder aromatischen Seitengruppen, die entweder durch Kondensation oder anionisch oder kationisch initiierte ROP-Synthesen zugänglich sind. Aufgrund ihrer ebenfalls sehr interessanten Eigenschaften sind sie ein aktuelles Forschungsgebiet. Man hat z.B. die Morphologie einfacher *n*-alkylsubstituierter, hochmolekularer Polysiloxane (M_w ca. 10^5 bis 10^6), die über die ROP-Synthese zugänglich sind, genau untersucht^[19]. Viele dieser Polysiloxane, wie das Poly(*n*-pentylsiloxan), Poly(*n*-hexylsiloxan) oder Poly(*n*-decylsiloxan), sind flüssigkristallin und bilden ungeordnete Mesophasen. Polysiloxane mit Fluoralkylsubstituenten (z.B. Trifluorpropyl-), auch Fluorsilicone genannt, weisen neuartige Oberflächeneigenschaften mit einem technologisch bedeutenden Anwendungsbereich auf^[18]. Die „lebende“, anionische ROP-Synthese gespannter cyclischer Siloxane wie $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ ist wichtig, weil sie den Zugang zu Blockcopolymeren mit organischen Monomeren ermöglicht^[20, 21].

Eine vielseitige Methode, um die Eigenschaften der Polysiloxane zu verändern, ist die Hydrosilyierung [Gl. (3)]. Die Reak-

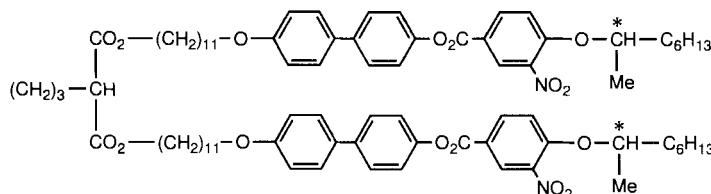


tion von Poly(methylhydrosiloxan) oder Poly(methylhydro-siloxan)-poly(dimethylsiloxan)-Copolymeren mit Vinylverbin-dungen erlaubt die Einführung von Seitenketten, die zu interes-santen Produkteigenschaften führen^[22].

Als Beispiel sei hier das kürzlich beschriebene, ferroelektrische, in den Seitenketten flüssigkristalline Polysiloxan **5** mit



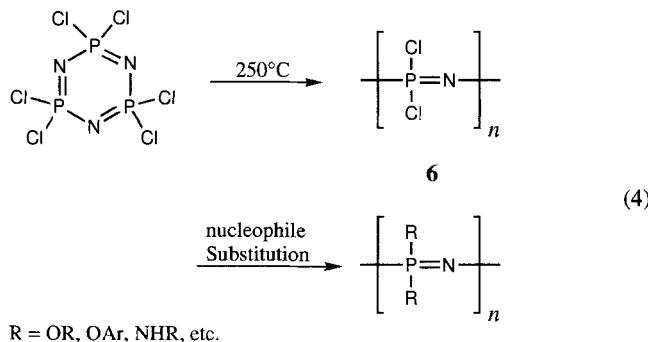
R =



kurzen Schaltzeiten genannt^[23]. Eine weitere neue und spannende Entwicklung gibt es bei Polysiloxanen mit polaren Cyan-propyl- und vernetzbaren Methacryloxypropylgruppen, die als Matrizen für Na^+ -empfindliche Membranen in chemisch modifizierten Feldeffekttransistoren (CHEMFETs) eingesetzt werden^[24]. Die Vorteile der Polysiloxane sind hierbei in ihren hohen Diffusions- und Permeabilitätskoeffizienten begründet.

3.2. Polyphosphazene

Das Grundgerüst der Polyphosphazene **2** besteht aus Phosphor- und Stickstoffatomen. Die erste Verbindung dieser Substanzklasse, das Poly(dichlorphosphazin) **6** [Gl. (4)], wurde von Stokes Ende des vergangenen Jahrhunderts in vernetzter Form durch thermische ROP-Synthese des cyclischen Trimmers $(Cl_2PN)_3$ hergestellt^[10]. Die als anorganischer Kautschuk be-

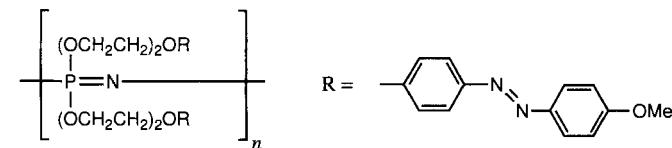


kanntgewordene Verbindung blieb jedoch wegen ihrer Unbearbeitbarkeit und Unbeständigkeit gegenüber Wasser eine chemische Kuriosität. Mitte der 60er Jahre verhalf die Entdeckung von Allcock und Kugel, daß man bei sorgfältig durchgeführter ROP-Synthese von reinem $(Cl_2PN)_3$ unvernetztes und in organischen Lösungsmitteln lösliches **6** erhält, diesem Polymer-

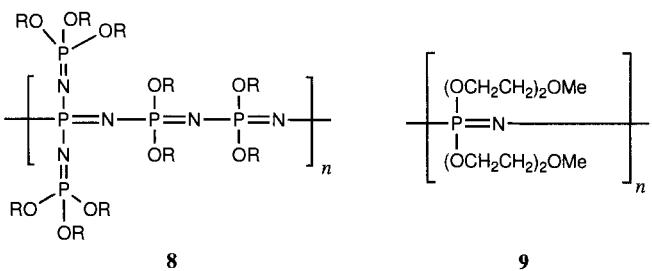
system zum Durchbruch^[25]. Durch nucleophilen Austausch der Halogensubstituenten entstanden hydrolysebeständige Poly-(organophosphazene) [Gl. (4)]^[10, 26 – 28].

Die ungewöhnliche Reaktionsfolge aus ROP-Synthese und nachfolgender Substitution mit Sauerstoff- oder Stickstoff-nucleophilen wie Alkoxiden, Aryloxiden oder primären Aminen wurde von Allcock et al. erarbeitet. Sie ermöglicht die große Strukturvielfalt der Poly(organophosphazene) sowie das Maß-schneidern und die Einführung spezieller Materialeigenschaf-ten^[10]. Neuere Veröffentlichungen zur Substitution an **6** und ähn-lichen Verbindungen beschäftigen sich mit der Einführung solcher Seitengruppen, die zu Flüssigkristallinität (s. Polymer **7**)^[29], Photochromismus^[30], Photovernetzbarkeit^[31–33] und neuarti-gen Polymeren wie **8** mit Kurzkettenverzweigung^[34] führen.

Das Grundgerüst der Polyphosphazene zeichnet sich durch eine Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften wie hohe Flexibilität aus, die sich z.B. in einer Glasübergangstemperatur von unter -100°C für Poly(*n*-butoxyphosphazenen) manifestiert^[10]. Weiterhin ist es thermisch stabil und oxidationsbeständig, und es zeichnet sich durch optische Transparenz, die von 220 nm bis ins nahe IR reicht, sowie durch Schwerentzündlichkeit aus. Man setzt besonders gerne Fluoralkoxyderivate ein. Amorphe Copolymeren haben sich als schwerentzündliche und gegenüber kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmitteln und Öl resistente Elastomere erwiesen, die in der Raumfahrt und im Fahrzeugbau Verwendung finden. Polymere wie das amorphe Kammpolymer Poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen]**9** sind als Be-



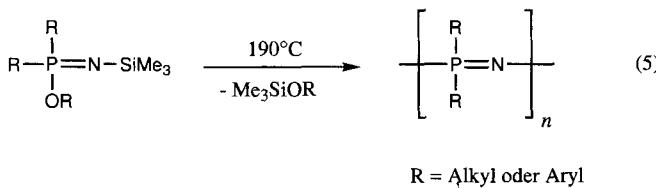
7



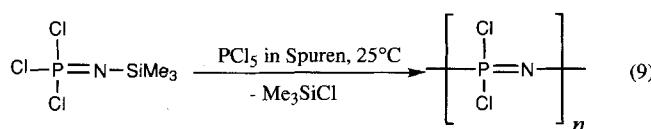
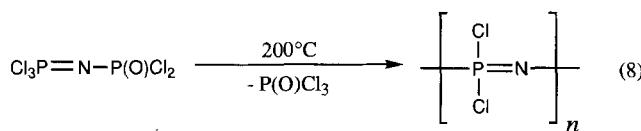
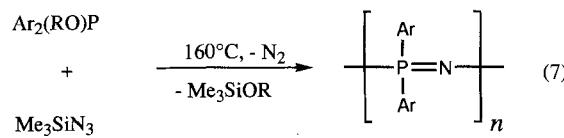
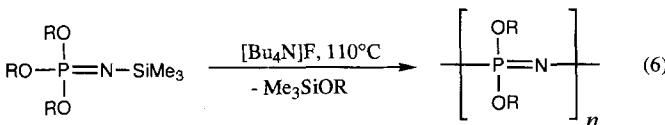
standteile polymerer Elektrolyte in der Akkumulatortechnik^[10] von Bedeutung. Auf dem biomedizinischen Sektor kommen Polyphosphazene als bioinerte, bioaktive, membranbildende und bioabbaubare Materialien und Hydrogele zum Einsatz^[10].

Bei den Reaktionen von Poly(dichlorphosphazenen) mit metallorganischen Reagentien wie Grignard- oder lithiumorganischen Verbindungen kommt es neben der erwünschten Substitution meist zu Spaltungsreaktionen an der Polymerkette. Dies ist daher kein geeigneter Zugang zu Polymeren, in denen Alkyl- oder Arylseitenketten direkt durch P-C-Bindungen gebunden sind^[10]. Anfang der 80er Jahre entdeckten Neilson und Wisian-Neilson ausgehend von Phosphoraniminen eine Kondensation für Poly(alkyl/arylphosphazene) und konnten so dieses Problem

lösen [Gl. (5)]^[35]. Bei einer Polymerisation handelt es sich eigentlich um eine Kettenwachstumsreaktion, mit der hochmolekularen Polyphosphazene wie Poly(dimethylphosphazenen) und Poly(methylphenylphosphazenen) zugänglich sind.



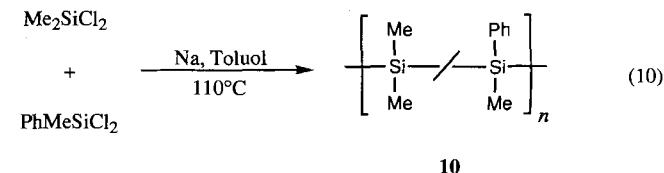
Obwohl mehrere Polyphosphazene vermarktet werden, ist man doch auf der Suche nach preiswerteren und bequemeren Synthesen. Für die thermische ROP-Synthese muß das cyclische Trimer (Cl_2PN)₃ synthetisiert und sorgfältig gereinigt werden. Bei den nötigen erhöhten Temperaturen ist es schwierig, das Molekulargewicht zu kontrollieren. Eine Vernetzung bei bereits hohem Umsatz kann die Ausbeute negativ beeinflussen. In neueren Arbeiten stellen Matyjaszewski et al. Kondensationsreaktionen vor, die einen alternativen, direkten Zugang zu Poly(fluoralkoxyphosphazenen) und Arylderivaten bieten und die Bildung von Blockcopolymeren gestatten [Gl. (6) und (7)]^[36, 37]. Die Kondensationsmethode konnte ebenfalls erfolgreich auf Poly(dichlorphosphazene) übertragen werden. De Jager et al. berichten über eine vielversprechende Synthese bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C [Gl. (8)]^[38]. Neueste Arbeiten von Manners und Allcock et al. beschreiben eine Synthese von Poly(dichlorphosphazenen) bei Raumtemperatur unter Molekulargewichtskontrolle [Gl. (9)]^[39]. Die vorgenannten Entwicklungen lassen auf verbesserte Synthesen zu Phosphazenpolymeren hoffen, die eine schnellere und umfassendere Vermarktung erleichtern könnten^[40].



3.3. Polysilane

Erste Berichte über lösliche und verarbeitbare Polysilane **3** erschienen in den späten 70er Jahren. Seitdem erfuhren sowohl die Grundlagenforschung als auch die Anwendung dieser Makromoleküle einen regen Aufschwung^[10, 41–43]. Das Grundgerüst aus Siliciumatomen verleiht den Polysilanen wegen der Delokalisierung der σ -Elektronen einzigartige elektronische und optische Eigenschaften. Einige Polysilane erwiesen sich als brauchbare Vorstufen zur thermischen Gewinnung von Siliciumcarbidfasern. Auch für Anwendungen in der Mikrolithographie und als Polymerisationsinitiatoren haben sie Beachtung erfahren^[10, 41, 42].

Erstmals berichteten West et al. 1978 über ein lösliches Polysilan, das sie durch Umsetzung eines Gemisches aus Organodichlorsilanen mit metallischem Natrium erhielten^[44]. Statt der erwarteten cyclischen Oligomere bildete sich ein Polymer, das den Namen Polysilastyrol **10** erhielt [Gl. (10)]. Poly(dimethylsi-



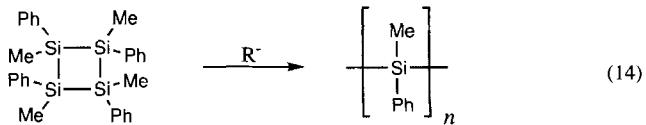
lan) war bereits als hochkristallines, unlösliches Material bekannt^[10, 41, 42]. Die Einführung von Phenylgruppen in das statistische Copolymer vermindert die Kristallinität, so daß man ein lösliches und verarbeitbares Material erhält.

Durch diese Wurtz-Kupplung konnten eine Reihe von Polymeren mit Alkyl- oder Arylsubstituenten am Siliciumatom und $M_n > 10^5$ hergestellt werden. Seit 1980 besteht großes Interesse an diesen Polymeren, die viele faszinierende Eigenschaften aufweisen.

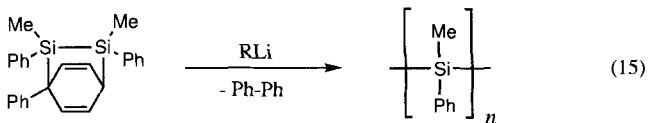
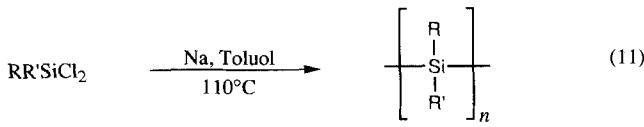
Das Grundgerüst der Polysilane besteht ausschließlich aus Siliciumatomen. Eines seiner auffälligsten Merkmale ist die Delokalisierung der σ -Elektronen, zu der es in der Kohlenstoffchemie kaum eine Analogie gibt^[45]. Ein Blick auf die an der Si-Si- σ -Bindung beteiligten Molekülorbitale macht dies verständlich. Da sie aus energetisch höherliegenden 3s- und 3p-Atomorbitalen gebildet werden, sind sie diffuser als die Molekülorbitale der C-C- σ -Bindung. Dadurch kommt es zu erheblichen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Si-Si- σ -Bindungen entlang der Polysilankette, so wie man es für die π -Bindungen in π -delokalisierten Polymeren wie dem Polyacetylen findet. Für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Polysilanen scheint daher ein Bändermodell eher angebracht zu sein als ein Modell mit lokalisierten Bindungen^[10, 42]. Aufgrund der Delokalisierung der σ -Elektronen kommt es mit wachsender Kettenlänge zu einer Rotverschiebung des σ - σ^* -Übergangs, der bei 220 nm in $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ liegt. In hochpolymeren Polysilanen liegt die Anregungsenergie für den Übergang vom σ - ins σ^* -Band im nahen UV bei ca. 300 bis 400 nm^[46]. Eine weitere Folge der Elektronendelokalisierung ist – nach Dotierung des Polymers – eine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit. Durch Dotierung von **10** mit AsF_5 wurden beispielsweise Leitfähigkeiten bis zu 0.5 S cm^{-1} gemessen^[10]. Viele Polymere sind außerdem ther-

mochrom, da sich die Konformation des Polymers und damit auch das Ausmaß der σ -Delokalisierung entlang der Hauptkette mit der Temperatur ändert. Die niedrige Energie des σ - σ^* -Übergangs macht die Polysilane lichtempfindlich und damit interessant als Photowiderstand in der Mikrolitografie^[10, 41, 42].

Am häufigsten werden Polysilane durch thermische Wurtz-Kupplung von Organodichlorsilanen mit Alkalimetallen synthetisiert [Gl. (11)]. Trotz fortschreitender Prozeßoptimierung,

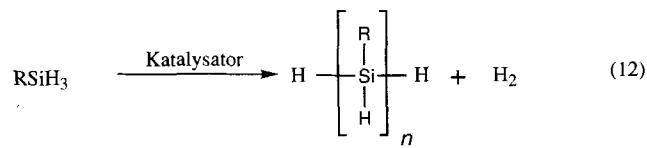


Sakurai et al. berichteten kürzlich über einen weiteren neuartigen Zugang zu Polysilanen, der über eine anionische Polymerisation von Disilabicyclooctadienen verläuft, die als Quelle für maskierte Disilene dienen^[52] [Gl. (15)].



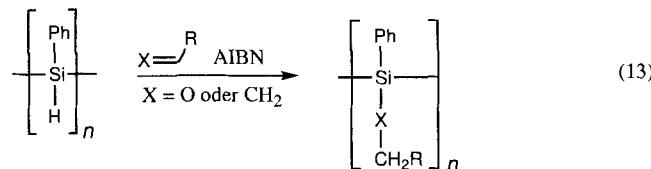
z. B. durch den Einsatz von Ultraschall, ist man wegen der rauen experimentellen Bedingungen bei der Einführung möglicher Seitengruppen auf nicht funktionalisierte Alkyl- und Aryleinheiten beschränkt, so daß die Herstellung in größerem Maßstab unattraktiv bleibt^[10].

Um diese Einschränkungen zu umgehen, wird mit Nachdruck an der Entwicklung neuer Synthesen für Polysilane gearbeitet. Der 1985 von Harrod et al. vorgestellte Prozeß [Gl. (12)] ver-



läuft über eine dehydrierende, durch frühe Übergangsmetalle katalysierte Kupplung. Trotz der überzeugenden Grundidee sind die erreichbaren Molekulargewichte mit $M_n < 8000$ bislang recht niedrig^[47]. Als Katalysatoren kommen normalerweise Titanocen- und Zirconocenderivate zum Einsatz^[47, 48].

Die Synthese über die katalytische Dehydrierung liefert neuartige Polysilane mit Si-H-Gruppen, die als Vorstufen für keramische Materialien interessant sind^[49]. Die kürzlich von Waymouth et al. vorgeschlagene Derivatisierung [Gl. (13)] erlaubt die Einführung zahlreicher neuer Seitengruppen^[50].



1991 veröffentlichten Matyjaszewski et al. eine neuartige ROP-Synthese für Polysilane^[51]. Die Idee dabei ist folgende: Im leicht zugänglichen Octaphenylcyclotetrasilan, das für eine ROP-Synthese sterisch zu gehindert ist, werden einzelne Phenylgruppen in einem zweistufigen Syntheseschritt durch kleinere Methylsubstituenten ersetzt, so daß der Ring sich polymerisieren läßt. [Gl. (14)].

Eine weitere interessante Entwicklung in der Polysilanforschung ist der Einsatz von Polysilanen als Transportschichten für Defektelektronen in elektrolumineszenten Bauteilen^[53]. Die Photoleitfähigkeit von mit C₆₀ dotiertem Poly(methylphenylsilan) ähnelt der der besten derzeit verfügbaren Materialien^[54]. Bemerkenswerte optisch aktive^[55] und dendritische Polysilane mit ausgedehnten σ -delokalisierten Strukturen^[56, 57] sind ebenfalls kürzlich hergestellt worden.

4. Neue Polymere mit Hauptgruppenelementen

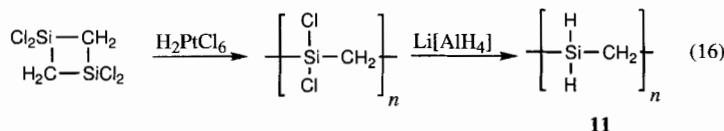
Polysiloxane, Polyphosphazene und Polysilane machen deutlich, wie man durch die Einführung von Hauptgruppenelementen in eine Polymerkette die Flexibilität der Kette, Flammeschutz-eigenschaften und die Elektronendelokalisierung beeinflussen kann. Außerdem ist der Einbau von Hauptgruppenelementen eine neue Synthesevariante, um die Mikrostruktur und damit die Eigenschaften eines Polymers zu kontrollieren. In den letzten zehn Jahren hat sich auch verstärkt der Entwicklung neuer Polymersysteme mit p-Block-Elementen gewidmet, die im folgenden vorgestellt werden.

4.1. Poly(carbosilane)

Polymere mit einem Kohlenstoff-Silicium-Grundgerüst kennt man seit den 60er Jahren^[58, 59]. Diese Materialien wurden entweder durch thermische oder übergangsmetallkatalysierte ROP-Synthesen hergestellt. Es gibt ebenfalls viele Polymere, deren Grundgerüst aus Siliciumatomen und ungesättigten Kohlenwasserstoffeinheiten besteht. Einige dieser Materialien weisen nach einer Dotierung eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit auf^[60–65]. Neu hinzugekommen sind nun auch dendritische Poly(carbosilane)^[66, 67]. Das hauptsächliche Interesse galt in den letzten zehn Jahren der Rolle der Poly(carbosilane) als Vorstufen für keramische Materialien auf Siliciumcarbidbasis^[41, 42, 68–70].

Ein Höhepunkt auf diesem Gebiet war die kürzlich von Interrante et al. vorgestellte Synthese und Charakterisierung eines neuartigen Analogons des Polyethylen, dem Poly(silaethylen) **11**^[71]. Erhalten wurde es über eine platinkatalysierte ROP-

Synthese von 1,1,3,3-Tetrachlordisilacyclobutan, die Poly(dichlorsilaethylen) lieferte, das mit LiAlH_4 reduziert wurde [Gl. (16)]^[72].

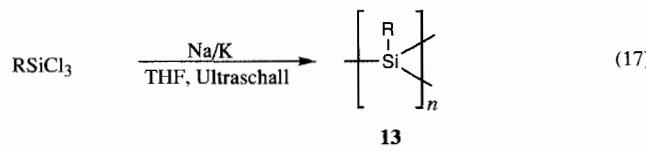


Poly(silaethylen) ist luftstabil, löslich in organischen Lösungsmitteln und gut charakterisiert. Im Gegensatz zum relativ hochschmelzenden Polyethylen ($T_m = 138^\circ\text{C}$) ist Poly(silaethylen) bei Raumtemperatur eine viskose Flüssigkeit, die sich aber beim Abkühlen wenig unter Raumtemperatur in einen durchscheinenden weißen Feststoff umwandelt. Das Pulverdiffraktogramm zeigt unterhalb des Schmelzpunktes bei ca. 25°C keine Ähnlichkeit mit irgendeiner der bekannten Formen des Polyethylen. Der T_g -Wert liegt mit ca. -135 bis -140°C extrem niedrig. Bei der Pyrolyse bei 1000°C wandelt es sich in exzellenter Ausbeute von 87% in stöchiometrisches Siliciumcarbid um.

Neueste Arbeiten von Isaka et al. deuten darauf hin, daß Poly(carbosilane) interessante elektronische Eigenschaften aufweisen^[73]. Periodische Poly(carbodisilane) wie 12, die mit Wurtz-Kupplung hergestellt wurden, scheinen trotz der Gegenwart eines gesättigten Kohlenstoffatoms in jeder Grundeinheit eine erhebliche σ -Konjugation aufzuweisen. Nach ab-initio-Rechnungen liegt die effektive Zahl an Defektelektronen an der Valenzbandkante für Poly(carbodisilane) zwischen der von Polysilanen und Polyethylen.

4.2. Statistische Netzpolymere mit Elementen der 14. Gruppe: Polysiline und Polygermine

1989 synthetisierten Bianconi und Weidman die ersten statistischen Silicon-Netzpolymere, die den Namen Poly(siline) [RSi_n] 13 erhielten^[74]. Diese gelben, filmbildenden Materialen konnten mit einer unter intensiver Ultraschallbestrahlung durchgeführten Wurtz-Kupplung von Organotrichlorsilanen synthetisiert werden [Gl. (17)]. Die Poly(siline) 13 sind in orga-



nischen Lösungsmitteln löslich, wenn der organische Rest R am Siliciumatom mindestens 4 Kohlenstoffatome enthält. Mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden Molekulargewichte M_w von ca. 10 000 bis 15 000 ermittelt. DSC-Untersuchungen und die Auswertung von Pulverdiffraktogrammen ergeben, daß die Polymere amorph sind. NMR-Untersuchungen zeigen ein statistisches, starres Netzwerk aus monosubstituierten sp^3 -hybridisierten Siliciumeinheiten (Abb. 1). Die elektroni-



Abb. 1. Struktur des statistischen Netzwerks in Polysilin 13 ($\text{R} = n\text{-Hex}$; mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [75]). An jedem Si-Atom (schwarz) befindet sich ein n -Hexylrest.

schen Eigenschaften sind besonders interessant und unterscheiden sich beträchtlich von denen linearer Polysilane^[75, 76]. Poly(n -hexylsilin) weist eine intensive Absorptionskante im nahen UV auf, die sich bis zu einer Wellenlänge von 450 nm in den Bereich des sichtbaren Lichts erstreckt, was durch die dreidimensionale σ -Konjugation bedingt wird (Abb. 2). Die dreidi-

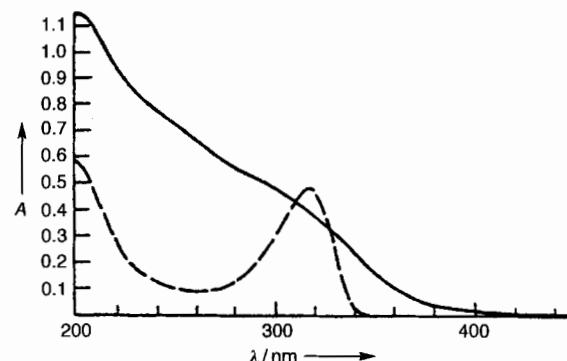
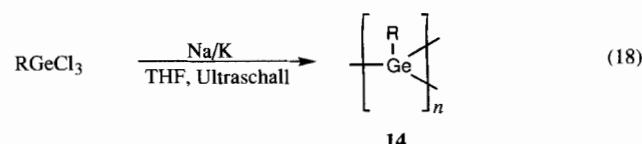


Abb. 2. UV/Vis-Spektren von 13 (durchgezogene Linie) und 3 (unterbrochene Linie). In 13 und in 3 ist $\text{R} = n\text{-Hexyl}$ (mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [75]). $A =$ Absorption (willkürliche Einheiten).

mensionale Vernetzung macht diese Materialien lichtunempfindlicher verglichen mit Polysilanen. An Luft bilden sich durch die Insertion von Sauerstoffatomen in die Si-Si-Bindung unlösliche Polysiloxane. Eine mögliche Verwendung als Photowiderstand wird derzeit untersucht, wobei durch Luft- oder Lichteinwirkung ein Muster erzeugt wird, das auch nach dem Herauslösen von nichtoxidiertem Polymer noch vorhanden ist.

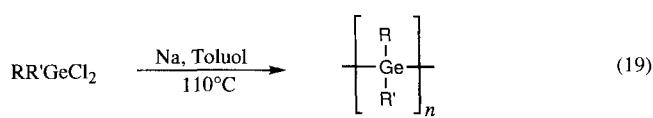
Seit neuestem kennt man auch statistische Netzpolymere von anderen Elementen der 14. Gruppe^[77]. Die Poly(germine) 14 sind kaffeebraune Materialien, die man analog aus Organotrichlorgermanen erhält [Gl. (18)]. Die UV/Vis-Absorptionen reichen mit bis zu 800 nm in den sichtbaren Bereich. Setzt man



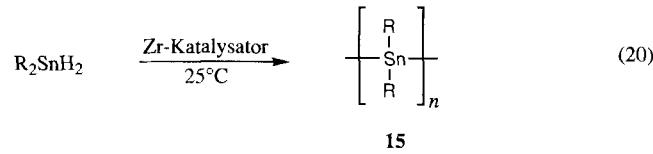
Gemische aus RSiCl_3 und RGeCl_3 ein, gelangt man zu Copolymeren mit Poly(silinen), deren Eigenschaften zwischen denen der Homopolymere liegen. Die Absorption von $[(n\text{BuSi})_{0.8}(\text{PhGe})_{0.2}]_n$ z.B. reicht bis ca. 650 nm^[77].

4.3. Lineare Polymere mit schwereren Elementen der 14. Gruppe: Polygermane und Polystannane

Nachdem die bemerkenswerten Eigenschaften der Polysilane bekannt geworden waren, hat man versucht, ebenfalls von den schwereren Elementen der 14. Gruppe wie Germanium und Zinn Polymerketten zu erhalten. Mitte der 80er Jahre gelang eine erfolgreiche Synthese für Polygermane, die auf der Wurtz-Kupplung mit einer Reaktionsführung ähnlich wie bei den Siliconen beruht [Gl. (19)]. Die σ -Delokalisierung dieser Materialien ist noch ausgeprägter als bei den Polysilanen. In hochpolymeren Polygermanen ist die Anregungsenergie für den Übergang vom σ - ins σ^* -Band um ca. 20 nm rotverschoben im Vergleich zu den analogen Siliciumverbindungen^[78, 79].



Für die Polystannane erwartet man eine weitere Ausdehnung der σ -Delokalisierung^[80–82]. In einer eleganten Arbeit gelang es Dräger et al. 1987, lineare Oligostannane mit bis zu sechs Zinnatomen herzustellen, deren σ - σ^* -Anregungsenergie sich mit wachsender Kettenlänge drastisch verringerte. Für zukünftig zu erwartende hochmolekulare Analoga wurde daher der Ausdruck „molekulare Metalle“ vorgeschlagen^[80]. Bislang war der Versuch, hochpolymere Verbindungen mit Hilfe der Wurtz-Kupplung von Organodichlorstannanen zu erhalten, zum Scheitern verurteilt: Es entstanden nur niedermolekulare Oligomere und Reduktionsprodukte. 1993 übertrugen Tilley et al. die für Polysilane häufig angewendeten Übergangsmetallkatalysierten dehydrierenden Kupplungsreaktionen (s. Abschn. 3.3) auf sekundäre Stannane R_2SnH_2 [Gl. (20)]^[83]. Mit verschiedenen



Zirconencatalysatoren wurden gelbe Polystannane **15**, wobei R z.B. für *n*-Butyl, *n*-Hexyl oder *n*-Octyl steht, mit beachtlichen Molekulargewichten bis $M_w = \text{ca. } 96\,000$ ($M_n = \text{ca. } 22\,000$) erhalten. Das Vorliegen einer ausgedehnten σ -Delokalisierung zeigt sich daran, daß zwischen 384 und 388 nm (in THF) Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband übergehen. Einwirkung des Oxidationsmittels AsF_5 auf dünne Schichten der Polymere führt zu beachtlichen elektronischen Leitfähigkeiten von ca. 0.01 bis 0.3 S cm⁻¹^[84].

Zur Zeit werden die Eigenschaften dieser beachtenswerten Materialien genauer untersucht. Sie sind extrem lichtempfind-

lich und bleichen bei Lichteinwirkung aus. UV-Strahlung depolymerisiert sie zu cyclischen Oligomeren (Abb. 3). An Luft sind sie thermisch stabil bis zu Temperaturen zwischen 200 und 270 °C, bei höheren Temperaturen sind sie interessante Vorstufen zu SnO_2 ^[84].

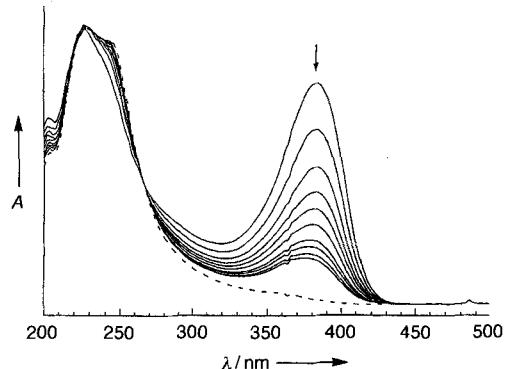
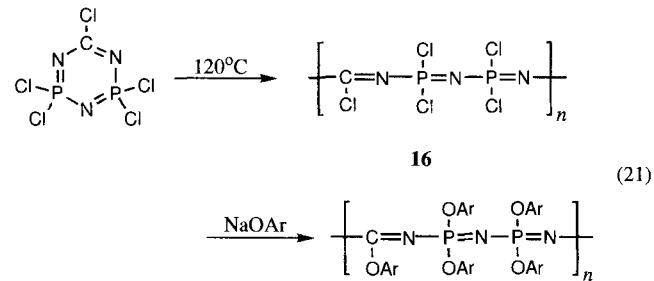


Abb. 3. UV/Vis-Spektrum von **15** ($\text{R} = \text{nBu}$) gelöst in Pentan zur Illustration des „Ausbleichens“ bei Einwirkung von Tageslicht. Der Pfeil markiert ein Peakmaximum. Alle 30 s wurde das nächste aufgenommen (gestrichelte Linie = zuletzt aufgenommenes Spektrum; mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [84]). A = Absorption (willkürliche Einheiten).

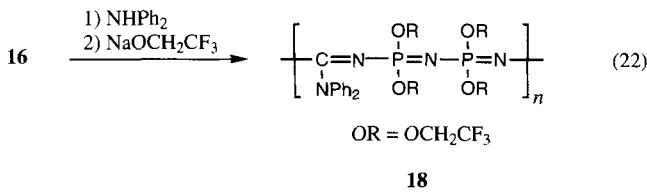
4.4. Poly(carbophosphazene)

Poly(carbophosphazene) mit ihrem Grundgerüst aus Phosphor-, Stickstoff- und Kohlenstoffatomen können als Derivate der klassischen Polyphosphazene **2** aufgefaßt werden, in denen jedes dritte Phosphoratom durch ein Kohlenstoffatom ersetzt ist. 1989 entdeckten Allcock, Nuyken et al. die ersten dieser Materialien^[85]. Die thermische ROP-Reaktion eines cyclischen Carbophosphazens liefert die chlorierte, polymere Verbindung **16**, die sich in einer Halogen austauschreaktion mit Nucleophilen wie Aryloxiden zu den hydrolysebeständigen Poly[(aryloxy)carbophosphazenen] **17** ($M_w = \text{ca. } 10^5$, $M_n = 10^4$) umsetzt [Gl. (21)]^[85–88]. Das Grundgerüst dieser Polymere ist weniger



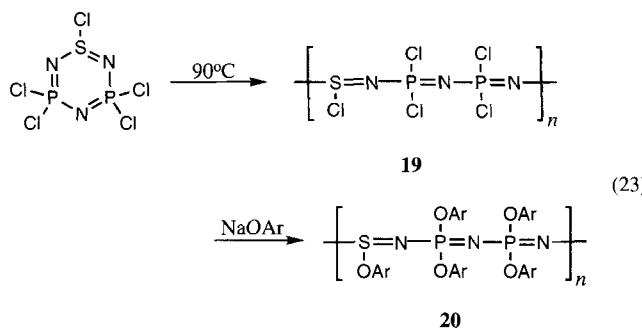
flexibel als in klassischen Polyphosphazenen. Für das halogenierte Polymer **16** findet man z.B. einen T_g -Wert von -21 °C, verglichen mit -66 °C für Poly(dichlorphosphazene) **6**.

Bei der Reaktion von **16** mit Alkylaminen^[88] erhält man hydrolyseempfindliche Poly[(alkyldiamino)carbophosphazene]. Die Arylaminoderivate sind hingegen hydrolyseunempfindlich; das regioselektiv substituierte Polymer **18** konnte durch Umsetzung mit NHPH_2 und anschließende Reaktion mit dem Trifluorethoxidionen erhalten werden [Gl. (22)].

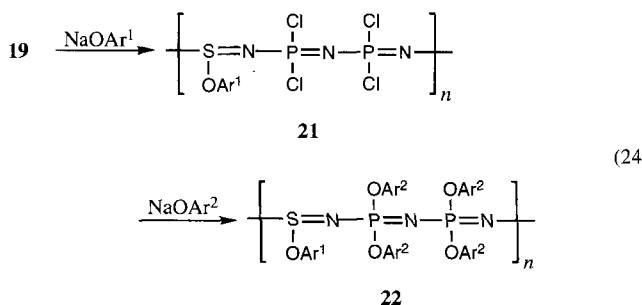


4.5. Schwefel-Stickstoff-Phosphor-Polymeren

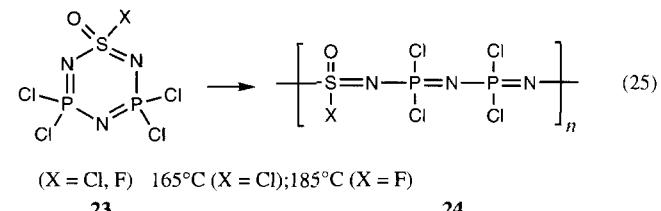
Schwefel-Stickstoff-Phosphor-Polymeren weisen ein Grundgerüst auf, das sowohl Merkmale der Schwefel-Stickstoff-Polymeren wie das im festen Zustand polymere $[\text{SN}]_x$ oder Poly(oxothiazene) $[\text{RS(O)} = \text{N}]_x$ (siehe Abschnitt 4.6) als auch der klassischen Polyphosphazene $[\text{R}_2\text{P} = \text{N}]_x$, 2 aufweist^[89, 90]. Als erste gut charakterisierte Beispiele wurden die Poly(thiophosphazene) von Allcock, Nuyken et al. über die thermische ROP-Synthese eines Cyclothiophosphazens erhalten [Gl. (23)]^[91]. Die



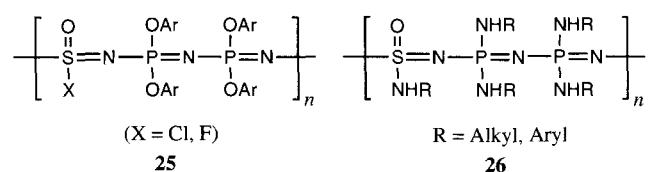
entstandenen hydrolyseempfindlichen Poly(thiophosphazene) 19 weisen ein Grundgerüst aus dreifach koordinierten Schwefel(iv)-, sowie Stickstoff- und Phosphoratomen auf. Bei der Umsetzung von 19 mit Nucleophilen wie Aryloxiden bildeten sich Polymere vom Typ 20, die weniger hydrolyseempfindlich waren; diese zersetzen sich dennoch rasch, außer wenn sie durch sehr sperrige Substituenten wie *o*-Phenylphenoxy stabilisiert waren. Obwohl das Grundgerüst der Poly(thiophosphazene) empfindlich zu sein scheint, kann man bei Substitutionsreaktionen von 19 interessanterweise eine stark erhöhte Reaktivität der S-Cl-Bindungen gegenüber den P-Cl-Bindungen beobachten. Durch regioselektive Substitution am Schwefelatom erhält man Makromoleküle wie 22 mit unterschiedlichen Aryloxysubstituenten am Schwefel- und am Phosphoratom [Gl. (24)]^[91, 92].



1991 berichteten Manners et al. über eine weitere Klasse von Schwefel-Stickstoff-Phosphor-Polymeren, die Poly(thionylphosphazene)^[93, 94]. Diese Materialien mit vierfach koordinierten Schwefel(vi)-Atomen im Grundgerüst weisen eine erheblich größere Stabilität auf. Man gewinnt sie durch thermische ROP-Synthese von cyclischen Thionylphosphazenen 23 mit einem Halogenliganden am Schwefel(vi)-Atom ($X = \text{Cl}, \text{F}$) [Gl. (25)]^[95].



Bei diesen ROP-Reaktionen bilden sich neben geringen Mengen makrocyclischer Nebenprodukte halogenierte Poly(thionylphosphazene) 24. Diese sind relativ hydrolyseempfindlich; zu feuchtigkeitsstabilen Derivaten gelangt man durch Reaktion mit Aryloxiden oder Aminen^[96–98]. Auch gemischte Aryloxy/Alkoxy-Polymeren konnten erfolgreich synthetisiert werden^[89]. Interessanterweise verläuft die Substitution mit Aryloxiden regioselektiv am Phosphoratom, so daß in den entstandenen Polymeren 25 die Bindung zwischen dem Schwefel(vi)- und dem Halogenatom erhalten bleibt. Bei den Poly(thiophosphazenen) 19 ist die Regioselektivität umgekehrt (siehe oben): Dort war die Bindung zwischen dem Schwefel(iv)- und dem Halogenatom reaktiver. Anders als bei den Reaktionen mit Aryloxiden führt die Reaktion mit Aminnucleophilen zur Substitution sowohl am Phosphor- als auch am Schwefel(vi)-Atom und es bilden sich Poly(aminothionylphosphazene) 26^[98].



Ab-initio-Rechnungen für isotaktische Poly(thionylphosphazene) 24 ($X = \text{Cl}, \text{F}$) ergeben eine lokalisierte Elektronenstruktur für das Grundgerüst und sagen eine *cis-trans*-Helix als energetisch günstigste Konformation für isolierte Makromoleküle voraus (Abb. 4)^[99]. Dies steht im Gegensatz zu den analogen

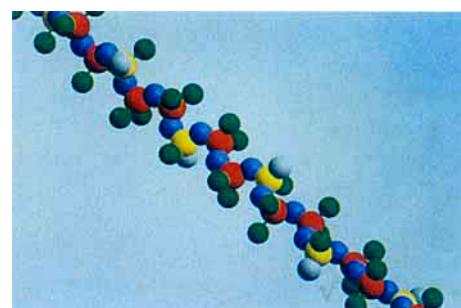
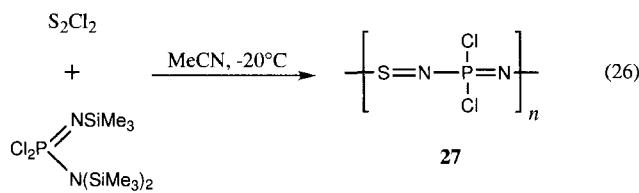


Abb. 4. Nach ab-initio-Rechnungen vorliegende helicale Konformation im Poly(thionylphosphazenen) 24 (S: gelb, N: blau, P: rot, O: weiß, Cl: grün; mit freundlicher Genehmigung von R. Jaeger und G. J. Vansco).

klassischen Polyphosphazenen **6** mit einer bevorzugten *cis-trans*-planaren Konformation; erhebliche Unterschiede findet man ebenfalls im thermischen Verhalten und in der Polymermorphologie.

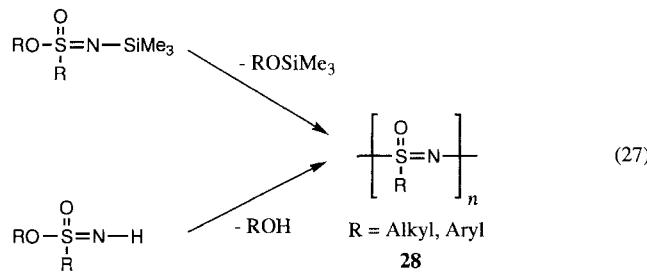
[NSOF{NP(OPh)₂}₂]_n beispielsweise ist ein amorphes Elastomer ($T_g = -15^\circ\text{C}$), das analoge klassische Polyphosphazen [NP(OPh)₂]_n hingegen ein mikrokristalliner Thermoplast ($T_m = 390^\circ\text{C}$, $T_g = -6^\circ\text{C}$). Die T_g -Werte der am Schwefel fluorescierten Poly(thionylphosphazene) sind niedriger als die der analogen Chlorverbindungen: Fluorsubstituiertes **24** weist einen T_g -Wert von -56°C , chlorsubstituiertes einen von -46°C auf^[97].

Mittlerweile existieren auch erste Berichte über Poly(thiazylphosphazene) **27** mit dreifach koordinierten Schwefel(IV)-Atomen [Gl. (26)]^[100]. Sie sind ein Hybrid aus Poly(schwefelnitrid) und Polyphosphazenen, so daß man auf weitere Ergebnisse auf diesem Gebiet gespannt sein darf.



4.6. Poly(oxothiazene)

Bereits in den frühen 60er Jahren gab es erste Berichte über teilweise charakterisierte Poly(oxothiazene)^[101]. Roy beschrieb 1992 die ersten gut untersuchten Verbindungen wie **28** mit Alkyl- oder Arylsubstituenten am Schwefelatom^[102]. Er erhielt diese Polymere, die geschätzte Molekulargewichte von $M_w = \text{ca. } 10^5$ und $M_n = \text{ca. } 10^4$ über eine Kondensationspolymerisation von *N*-Silylsulfonimidaten bei 120 bis 170°C und einer Reaktionsdauer von zwei bis acht Tagen [Gl. (27)]. Kata-



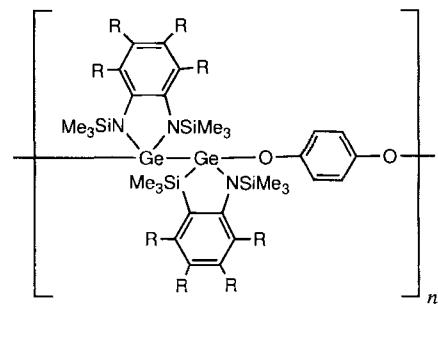
lysiert wurden diese Reaktionen durch Lewis-Säuren wie $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ oder -basen wie Fluorid. Der Einsatz eines Gemisches verschiedener Sulfonimidate ermöglichte die erfolgreiche Synthese von Copolymeren wie $[\text{MeS(O)} = \text{N}]_n[\text{PhS(O)} = \text{N}]_m$. Freie Sulfonimidate lassen sich bei niedrigeren Temperaturen in Form ihrer *N*-Silylanaloga ebenfalls thermisch zu Poly(organooxothiazenen) kondensieren [Gl. (27)]^[102, 103].

Poly(oxothiazene) sind sehr polar, denn $[\text{MeS(O)} = \text{N}]_n$ löst sich in DMF, DMSO, heißem Wasser und konzentrierter Schwefelsäure. Das thermische Verhalten dieser Materialien deutet auf das Vorliegen einer amorphen, ataktischen Struktur hin. Interessanterweise beträgt der T_g -Wert von $[\text{MeS(O)} = \text{N}]_n$ ca. 60°C

und liegt damit bedeutend höher als für $[\text{Me}_2\text{P} = \text{N}]_n$ ($T_g = -46^\circ\text{C}$). Das läßt auf ein sehr viel weniger flexibles Grundgerüst in den Poly(oxothiazenen) als in den Polyphosphazenen schließen, wie man es auch nach den Untersuchungen an Poly(thionylphosphazenen) (siehe Abschnitt 4.5) hätte erwarten können. Nach den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse (TGA) sind die Polymere gewichtsstabil bis ca. 270°C (Heizrate $10^\circ\text{C min}^{-1}$). Rechnungen an $[\text{MeS(O)} = \text{N}]_n$ ergaben als stabilste Konformation eine *cis-trans*-Helix^[103].

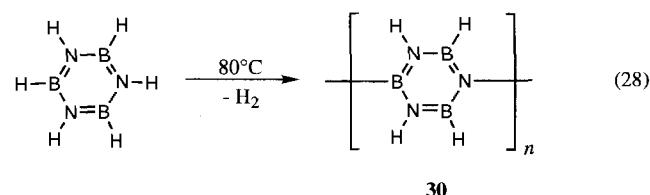
4.7. Weitere Polymere mit Hauptgruppenelementen

Neue Synthesemethoden haben die Herstellung weiterer Polymere mit Hauptgruppenelementen in der Hauptkette ermöglicht. Ein interessantes Beispiel sind die 2:1-periodischen Copolymeren **29**, die Kobayashi et al. aus cyclischen Germylenen und



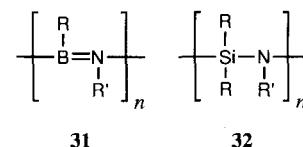
29

p-Benzochinonen erhielten^[104]. Borhaltige Polymere sind interessante reaktive Zwischenstufen sowie Vorstufen für keramische Materialien auf Borbasis^[105-110]. Sneddon et al. erhielten Polyborazine **30** als weiße Feststoffe mit vermutlich stark verzweigter Struktur (M_w bis ca. 7600, M_n bis ca. 3400) über eine thermisch induzierte Dehydropolymerisation von Borazinen [Gl. (28)]^[109]. Die Pyrolyse bei 1200°C lieferte weißes, kubisches Bornitrid mit 85 bis 93% Ausbeute.



30

In der Literatur kurz erwähnt sind die weißen, unlöslichen Poly(iminoborane) **31**. Sie sind die Bor-Stickstoff-Analoga des Poly(acetylenes) und quellen in bestimmten Lösungsmitteln^[111]. Weitergehende Untersuchungen dieser Materialien lohnen sich sicherlich. Polymere auf Cyclodiborazanbasis konnten ebenfalls erhalten und gut charakterisiert werden^[112]. Neben den Systemen auf Borbasis sind Polysilazane wie **32**



31

32

mit ihrem Silicium-Stickstoff-Grundgerüst interessant, die als Vorstufen zur Synthese keramischer Materialien wie Si_3N_4 in Frage kommen^[113]. Lichtenhan et al. stellten neuartige, gut charakterisierte Polymere mit einem Grundgerüst aus Silasesquioxan-Käfigen her, von denen einige als Abstandshalter Gruppen mit Übergangsmetallen wie Zirconium enthielten. Diese Materialien erwiesen sich als sehr beständig und könnten als Keramikvorstufen dienen^[114].

5. Polymere mit Übergangsmetallen

Übergangsmetallkomplexe und metallhaltige Festkörpermaterialien weisen viele interessante und nützliche redoxchemische, magnetische, optische, elektrische und katalytische Eigenschaften auf^[115, 116]. Daher eröffnet der Einbau von Übergangsmetallzentren in Polymerketten ein beachtliches Potential für die Herstellung verarbeitbarer Materialien mit Eigenschaften, die sich erheblich von denen konventioneller organischer Polymere unterscheiden^[117–119]. Die unterschiedlichen Koordinationszahlen und -geometrien der Übergangsmetalle ermöglichen die Synthese von Polymeren mit ungewöhnlichen Konformationen sowie mechanischen und morphologischen Eigenschaften. Polymere auf Übergangsmetallbasis kommen auch als leicht erhältliche und thermisch oder photochemisch verarbeitbare Vorstufen metallhaltiger keramischer Filme, Fasern und Beschichtungen mit hoher Stabilität sowie wünschenswerten und nützlichen physikalischen Eigenschaften in Frage^[120]. Die Entwicklung dieses Gebiets der anorganischen Polymerwissenschaften wurde jedoch wiederum durch erhebliche Syntheseschwierigkeiten behindert.

In frühen Arbeiten wurden in Polykondensationen difunktionelle unreine Vorstufen genutzt, was erwartungsgemäß zu schlecht definierten Materialien mit niedrigen Molekulargewichten führte. Die entstandenen Produkte waren außerdem häufig unlöslich und schlecht charakterisiert. Am Ende eines Übersichtsartikels über Polymere auf Metallocenbasis aus dem Jahre 1970 kamen die Autoren zu dem Schluß, daß viele der für die Polymere in der Literatur vorgeschlagenen Strukturen „(were) hypothetical and need rigorous analytical verification, and the description of the experimental procedures and polymer properties more often than not has been superficial or has been lacking altogether“^[121].

In den letzten fünf Jahren wurde mit neuen Synthesen ein Durchbruch erzielt, so daß nun lösliche, hochmolekulare, gut charakterisierte Materialien erhältlich sind.

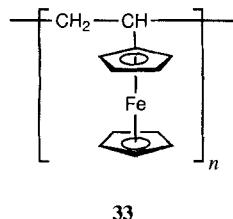
5.1. Polymere mit Metallocenen

5.1.1. Frühe Arbeiten über Polymere mit Ferroceneinheiten

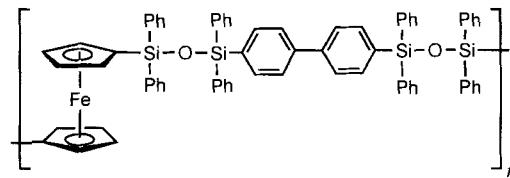
Die hervorragende thermische Beständigkeit und die interessanten physikalischen Eigenschaften (z.B. Redoxverhalten) der Ferroceneinheit sind der Grund für die Bemühungen, diese Einheit in polymere Strukturen einzubinden. Große Erfolge konnte man beim Einbau dieser Einheit in die Struktur der Seitengruppen von Polymeren verzeichnen, da man dabei im allgemeinen auf bereits vorhandene Synthesewege zurückgreifen kann und nur geringe Änderungen nötig sind. Poly(vinylferrocen) 33 bei-

spielsweise kann durch radikalische Polymerisation von Vinylferrocen erhalten werden^[122]. Der Einbau von Ferroceneinheiten in die Hauptkette von Polymeren, bei denen die Metallatome relativ weit voneinander entfernt sind, ist ebenfalls gelungen. Man macht sich dabei die reich-

haltige organische Chemie der Metalloceneinheit zunutze und synthetisiert genau definierte difunktionelle Ferrocene, die sich in kontrollierten Polykondensationen zu gut definierten Produkten mit beträchtlichen Molekulargewichten umsetzen lassen. Auf diese Weise konnten z.B. 34^[123], ferrocenhaltige Poly-



33

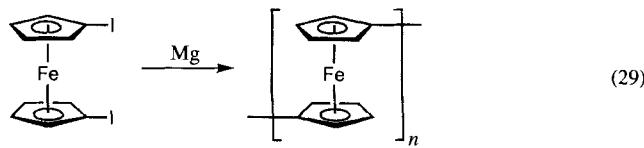


34

ester^[124] und neuartige „Akkordeon“-Polymere erhalten werden^[125, 126]. Es gibt aber nur wenige Polymere, in denen sich Ferroceneinheiten in enger Nachbarschaft befinden. Genau das wäre aber wünschenswert, wollte man Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen nutzen. Für solche Materialien können interessante physikalische, z.B. elektronische und/oder magnetische Eigenschaften erwartet werden, wenn man sich die Eigenschaften von Molekülen mit zwei verknüpften Ferroceneinheiten, die einander sehr nahe sind, anschaut. In solchen Systemen können die Eisenatome wechselwirken; die Einelektronen-Oxidation führt in einigen Fällen zu delokalisierten, gemischtvalem Spezies, selbst bei Abständen der Eisenatome bis zu 7 Å^[127, 128]. Leider endeten bislang alle Versuche, derartige Polymere herzustellen damit, daß niedermolekulare ($M_n \ll 10000$) und häufig schlecht definierte Materialien erhalten wurden^[121, 129].

5.1.2. Poly(ferrocenylen)

Typische Synthesen der frühen Jahre für Poly(ferrocenylen) 35 mit $M_n < 5000$ verliefen über Polykondensationen wie die Rekombination von Ferrocenradikalen, die man durch Thermolyse von Ferrocen in Gegenwart von Peroxiden erzeugte. Diese Materialien enthielten jedoch auch andere Einheiten wie CH_2 und O in der Hauptkette^[130]. Weitere strukturell besser definierte Poly(ferrocenylen) wie 35 ($M_n < 4000$) erhielten Neuse et al.^[131] durch Kondensation von 1,1-Dilithioferrocen × TMEDA mit 1,1-Diodferrocen. Insbesondere lieferte die Reaktion von 1,1'-dihalogenierten Ferrocenen mit Magnesium niedermolekulare Materialien ($M_n = 4600$ für die löslichen Fraktionen) von nennenswerter Kristallinität^[132] [Gl. (29)]; die



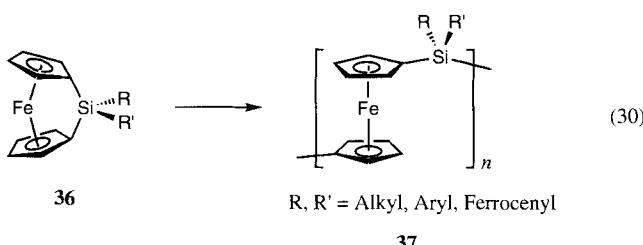
35

Oxidation dieser Materialien mit 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) lieferte dotierte Polymere, die auf der Mößbauer-Zeitskala (ca. 10^{-7} s) bei Raumtemperatur delokalisiert waren und elektrische Leitfähigkeiten von bis zu $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ besaßen.

5.1.3. Poly(ferrocenylsilane) über ROP-Synthesen

Die frühen Versuche, Makromoleküle zu synthetisieren, in denen die Ferroceneinheiten durch eine Organosilangruppe als Abstandshalter getrennt sind, konzentrierten sich ebenfalls auf Polykondensierungen^[133, 134]. Unreine, nur teilweise charakterisierte Poly(ferrocenylsilane) konnten auch durch Reaktion von Dilithioferrocen mit Organodichlorsilanen unterhalb Raumtemperatur erhalten werden^[133]. Die Molekulargewichte von 1400 bis 7000 für diese Materialien sind typisch für Polykondensierungen, in denen exakte Stöchiometrien kaum einzuhalten sind, da einer der Reaktanten, in diesem Fall das Dilithioferrocen, nicht einfach in reiner Form erhalten werden kann.

1992 entwickelten Manners et al. die erste Synthese für hochmolekulare Poly(ferrocenylsilane) **37** ($M_w = 10^5$ bis 10^6 , $M_n > 10^5$), die auf einer thermischen ROP-Reaktion beruht^[133]. Sie erhitzten siliciumverbrückte [1]Ferrocenophane **36** in der Schmelze bei 130 bis 220 °C [Gl. (30)]. Die Verbrückung



der Ferrocenringe durch eine einatomige Brücke verursacht eine Spannung im Monomer, die die Cyclopentadienylringe um ca. 21° relativ zueinander kippen lässt (im unverbrückten Ferrocen stehen die Cyclopentadienylringe parallel). Die Spannung im Ferrocenophan, die bei **36** ($R = R' = \text{Me}$) ca. 80 kJ mol^{-1} beträgt, soll dabei die Triebkraft für den ROP-Prozeß sein.

Seit dieser Entdeckung wurden mehrere siliciumverbrückte [1]Ferrocenophane sowohl mit symmetrisch als auch mit unsymmetrisch substituierten Siliciumatomen hergestellt und auf ähnliche Weise polymerisiert^[136-146]. Natürlich hat man auch die Eigenschaften der Poly(ferrocenylsilane) untersucht, von denen die meisten trotz ihrer sehr hohen Molekulargewichte in organischen Lösungsmitteln löslich sind^[141].

Elektrochemische Untersuchungen an hochpolymerem 37 ($R = R' = Me$) zeigten zwei reversible Oxidationen im Verhältnis 1:1^[135]. Dies sprach eindeutig für eine Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen, woraus geschlossen wurde, daß die Oxidation zuerst an jedem zweiten Eisenatom entlang der Hauptkette stattfand. Neuere Arbeiten an oligomeren Modellverbindungen bestätigten diese Vorstellungen^[142]. In anschließenden Arbeiten hat man ähnliche Eigenschaften bei weiteren Poly(ferrocenylsilanen) nachgewiesen^[141, 143-145]. Die Polymere zeichnen sich ebenfalls durch eine interessante Morphologie aus; einige der symmetrisch substituierten Derivate lassen sich kri-

stallisieren. Das Dimethyllderivat **37** ($R = R' = \text{Me}$) beispielsweise ist ein bernsteinfarbener, filmbildender Thermoplast mit $T_m = 122^\circ\text{C}$ und $T_g = 33^\circ\text{C}$ (s. Abb. 5), die analoge Di-*n*-hexylverbindung **37** ($R = R' = n\text{-Hexyl}$) jedoch ein bernsteinfarbenes, gummiartiges, amorphes Material mit $T_g = -26^\circ\text{C}$ ^[141, 147].

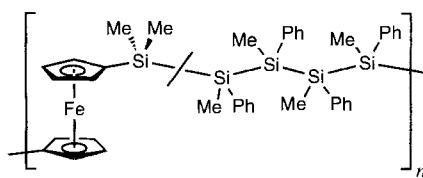
Poly(ferrocenylsilane) weisen eine ausgezeichnete thermische Stabilität auf und zeigen bis zu Temperaturen von 350 bis 400 °C keinen Gewichtsverlust. Beim Erhitzen auf 500 bis 1000 °C bilden sie interessante ferromagnetische Fe/Si/C-Keramikverbundwerkstoffe^[148-150].

Durch oxidative Dotierung von Poly(ferrocenyldimethylsilan) mit I₂ erhält man Materialien mit Halbleitereigenschaften ($\sigma = \text{ca. } 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$)^[141]. Eine neuere Arbeit von Garnier et al. deutet darauf hin, daß einige mit Tetracyanethylen (TCNE) oxidierte niedermolekulare Poly(ferrocenylsilane) ($M_w = \text{ca. } 1500$) eine Elektronendelokalisierung auf der Mößbauer-Zeitskala (ca. 10^{-7} s) sowie ferromagnetische Orientierung bei tiefen Temperaturen zeigen^[151]. Diese Entdeckung wird sicher eine Anregung für weitere Untersuchungen an diesen Materialien sein.

Siliciumverbrückte [1]Ferrocenophane eignen sich für die „lebende“ anionische ROP-Synthese bei 25 °C mit Initiatoren wie *n*-BuLi in THF^[152]. Dies ermöglichte die Synthese von Poly(ferrocenylsilanen), wobei das Molekulargewicht kontrolliert eingestellt und eine enge Molekulargewichtsverteilung erhalten wurde. Außerdem konnten so erstmals Blockcopolymere wie **38** mit Übergangsmetallen im Polymergerüst erhalten werden.

Ein ganz aktueller Erfolg ist die übergangsmetallkatalysierte ROP-Synthese siliciumverbrückter [1]Ferrocenophane in Lösung und bei Raumtemperatur^[153, 154].

Neuartige statistische Copolymeren **39** mit Oligosilanabstandshaltern wurden von Matyjaszewski, Manners et al. durch thermische Copolymerisation erhalten^[155]. Für diese Polymere mit ihrem Grundgerüst aus Übergangsmetallen und über σ -Bindungen delokalisierte Elektronen in Polysilanabschnitten erwartet man interessante photophysikalische und Ladungstransporteigenschaften. Tatsächlich können die Polysilanseg-



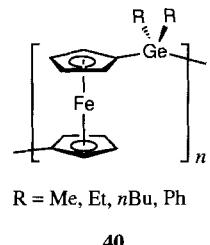
39

mente dieser lichtempfindlichen Materialien zwischen den Gerüstatomen selektiv mit UV-Licht gespalten werden.

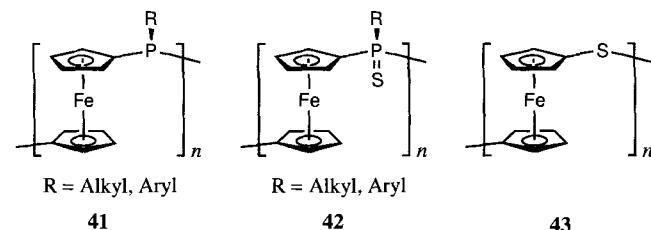
Statistische Copolymeren ließen sich ebenfalls durch Polymerisation eines Gemischs verschiedener siliciumverbrückter [1]Ferrocenophane gewinnen^[140]. Die ROP-Synthese siliciumverbrückter [1]Ferrocenophane mit siliciumverbrückten Bis(benzol)chrom-Komplexen schließlich^[156] hat in jüngster Zeit zu ungewöhnlichen dimetallischen Poly(ferrocenylsilan)-Poly(chromarensilan)-Copolymeren geführt^[157].

5.1.4. Weitere durch ROP-Synthesen hergestellte Poly(metallocene)

Ausgehend von [1]Ferrocenophan-Vorstufen hat man die ROP-Synthese auch auf die Herstellung weiterer Polymere ausgeweitet. Seit 1993 sind Poly(ferrocenylgermane) **40** als gut charakterisierte Materialien bekannt. Sie ähneln in ihrem thermischen Verhalten, ihrer Morphologie und ihrem elektrochemischen Verhalten den analogen Poly(ferrocenylsilanen)^[158–160].

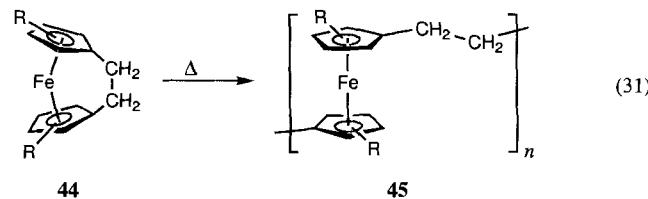


Poly(ferrocenylphosphane) **41** und -phosphansulfide **42** sind ebenfalls durch thermische ROP-Synthese von phosphorverbrückten [1]Ferrocenophanen zugänglich^[161]. Poly(ferrocenylphosphane) **41** waren schon früher über Kondensationen erhalten worden; einige ihrer Übergangsmetallderivate weisen katalytisches Potential auf^[162, 163]. Vor kurzem konnten auch die ersten schwefelverbrückten [1]Ferrocenophane erfolgreich synthetisiert und zu Poly(ferrocenylsulfiden) wie **43** polymerisiert werden^[164].



Disilanverbrückte [2]Ferrocenophane sind mit relativ kleinen Kippwinkeln von ca. 4 bis 5° nicht gespannt genug für die thermische ROP-Synthese^[136].

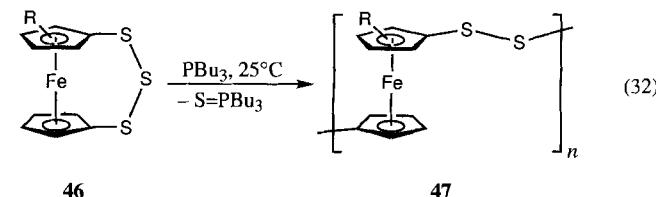
Kohlenwasserstoffverbrückte [2]Ferrocenophane hingegen weisen wegen des kleineren Atomradius von Kohlenstoff gegenüber Silicium gespannte Strukturen mit Kippwinkeln von ca. 21°^[141] auf. Eine ROP-Synthese mit **44** bei 250 bis 300 °C führt zu Poly(ferrocenylethylenen) **45** [Gl. (31)]^[165]. Da die Ferro-



cenyleinheiten in diesen Verbindungen wegen der längeren Brücken weiter voneinander entfernt sind als in Poly(ferrocenylsilanen), sind die Wechselwirkungen zwischen den Eisenatomen deutlich geringer^[143]. Der Kippwinkel und die Spannung lassen sich weiter steigern, indem man das größere Rutheniumatom in das Metallocenophan einbaut. Kohlenwasserstoffverbrückte [2]Ruthenocenophane mit Kippwinkeln von ca. 29 bis 30° lassen sich mit der thermischen ROP-Synthese zu Poly(ruthenocenylethylenen) polymerisieren^[166]. Die Elektrochemie dieser Materialien unterscheidet sich beträchtlich von der der analogen Ei- senverbindungen.

5.1.5. Poly(ferrocenylpersulfide) über Atomabstraktionspolymerisation

Anfang 1992 zeigten Rauchfuss et al., daß die nahezu ungespannten [3]Trithiaferrocenophane beim Einsatz der neu entwickelten Atomabstraktionspolymerisation als Vorstufen für neutrale Poly(ferrocenylpersulfide) eingesetzt werden können [Gl. (32)]^[167]. Die Umsetzung des [3]Trithiaferrocenophans **46** mit PBu_3 führt so unter Bildung des Phosphansulfids $\text{S}=\text{PBu}_3$ zum Polymer **47**.



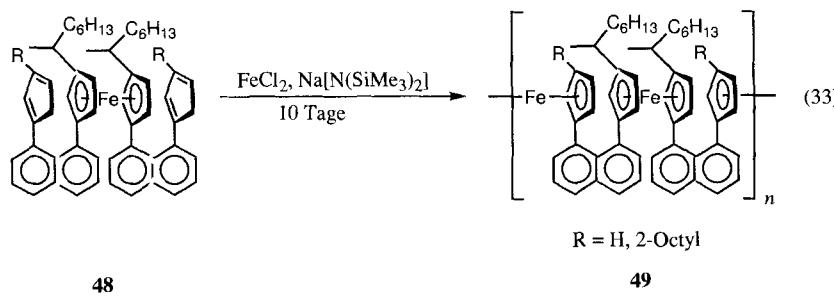
Der Butylsubstituent am Cyclopentadienylring ist für die Löslichkeit des Polymers notwendig. Die mit der GPC ermittelten Molekulargewichte M_w für **47** ($R = n\text{Bu}$) waren von dem für die Desulfurierung benutzten Lösungsmittel abhängig und betrugen 12 000 bis 359 000. Die [3]Ferrocenophane **46** ($R = \text{H, } n\text{Bu}$) lassen sich auch zu einem löslichen Copolymer mit $M_w = 25\,000$ copolymerisieren.

Poly(ferrocenylpersulfide) zeichnen sich durch viele interessante Eigenschaften aus^[167–170]. Sie sind an Luft lichtempfindlich; die S-S-Bindungen lassen sich mit $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ reduktiv und reversibel spalten und durch Oxidation mit I_2 wiederherstellen. Das elektrochemische Verhalten ähnelt dem der Poly(ferrocenylsilane), jedoch scheinen die Wechselwirkungen zwischen den Eisenzentren noch ausgeprägter zu sein. Die Atomabstraktionspolymerisation mit PBu_3 als Desulfurierungsagens wurde in jüngster Zeit auf die Herstellung weiterer Poly(ferrocenylpersulfide) mit *tert*-Butylsubstituenten und ebenfalls auf vernetzte Polymere mit hohen Molekulargewichten ($M_w = 50\,000$ bis $1\,000\,000$) ausgedehnt, indem man [3]Ferrocenophane mit zwei Trisulfidbrücken als Monomere einsetzte^[168]. Lineare Poly(ferrocenylperselenide) mit geringen Molekulargewichten konnten ebenfalls erhalten werden^[169].

5.1.6. Metallocenpolymere mit Stapelstruktur

Rosenblum et al. berichten über kettensteife Metallocenpolymere mit einer Stapelstruktur, die sie über Kondensationen erhielten^[171–175]. Die palladiumkatalysierte Kupplung von

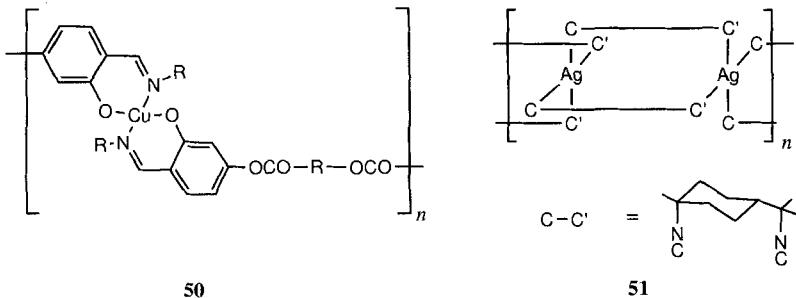
Chlorzinkferrocenen mit 1,8-Diodnaphthalin führte zu Materialien mit niedrigem Molekulargewicht ($M_n < 4000$), da die Einhaltung exakter Stöchiometrien wegen der Empfindlichkeit des Ferrocenreagens schwierig einzuhalten war. Diese Erfahrungen führten zu einer verbesserten Kupplungstechnik [Gl. (33)]. Hierbei wird das Ferrocenmonomer **48** mit FeCl_2 und $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ zu purpurfarbenem **49** mit Molekulargewicht-



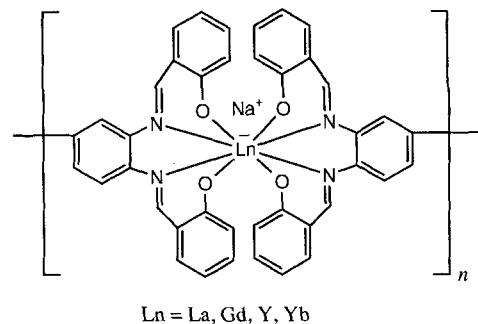
ten bis zu $M_n = 18\,000$ umgesetzt; es entstanden jedoch auch höhermolekulare Komponenten. Setzt man $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ anstelle von FeCl_2 ein, erhält man neuartige Copolymeren mit Eisen und Nickel, deren lösliche Fraktionen geringe Molekulargewichte ($M_n < 3000$) aufweisen^[171]. Die Untersuchung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieser neuartigen Polymere und Copolymeren ergab Leitfähigkeiten bis $6.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ für I_2 -dotierte Materialien^[173]. Aus strukturellen Arbeiten an gut definierten Oligomeren schloß man, daß die Stapeleinheiten in diesen Polymeren eine helicale Struktur einnehmen^[175].

5.2. Koordinationspolymere

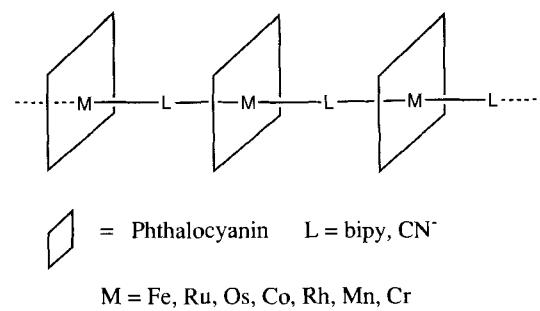
In der Vergangenheit wurde die Herstellung von Koordinationspolymeren durch die Unlöslichkeit und die damit zusammenhängende Unverarbeitbarkeit der Produkte erschwert. Diese Probleme werden durch die Kettensteifigkeit dieser Materialien verursacht, so daß man für brauchbare Produkte entweder in das Polymergrundgerüst oder in die Seitengruppenstruktur löslichkeitsfördernde oder flexibilisierende Gruppen einführen muß. Auf diese Weise erhielt man in neuerer Zeit eine Reihe interessanter und gut charakterisierter Materialien mit vielversprechenden Eigenschaften. Serrano et al. entwickelten so das neuartige flüssigkristalline Polymer **50** mit paramagnetischen $\text{Cu}^{(II)}$ -Zentren, Harvey, Michel et al. das lösliche und lumineszierende, silberhaltige Polymer **51**^[176, 177].



Archer und Chen berichteten über gut charakterisierte lanthanoidhaltige Polymere wie **52**, die sich durch ihr polyelektrolytisches Verhalten auszeichnen und daher interessante photophysikalische Eigenschaften zeigen sollten^[178]. Einige dieser Polymere lösen sich in polaren organischen Lösungsmitteln wie DMSO und weisen Molekulargewichte M_n bis 18 000 auf, solche, die Cer in der Hauptkette enthalten, sogar bis 30 000^[179].



Für die ebenfalls interessanten Polymere auf Phthalocyaninbasis wie **53** hat man nach chemischer oder elektrochemischer Dotierung elektrische Leitfähigkeiten bis 0.1 Scm^{-1} festgestellt^[180, 181]. Flexible organische Substituenten an der Peripherie des Phthalocyaninrings erhöhen die Löslichkeit, zumindest in den niedermolekularen Fraktionen.



Die Erzeugung dendritischer Koordinationspolymere ist ebenfalls ein aktuelles Forschungsgebiet, wie an einfallsreichen Synthesen neuartiger Ru- oder Pt-Polypyridylsysteme erkennbar ist^[182–186] (Abb. 6). Ihre photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften sowie das möglicherweise vorhandene Katalysepotential machen diese Materialien interessant.

5.3. Kettensteife metallorganische Polymere

Zusammen mit einigen der oben beschriebenen Polymersysteme auf Ferrocenbasis gehören Makromoleküle, die Grundgerüste aus konjugierten $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten und Übergangsmetallatomen aufweisen, sogenannte Poly(mettallaine), zu den am besten charakterisierten Beispielen für Polymere auf Übergangsmetallbasis, die man heute kennt^[187]. Die

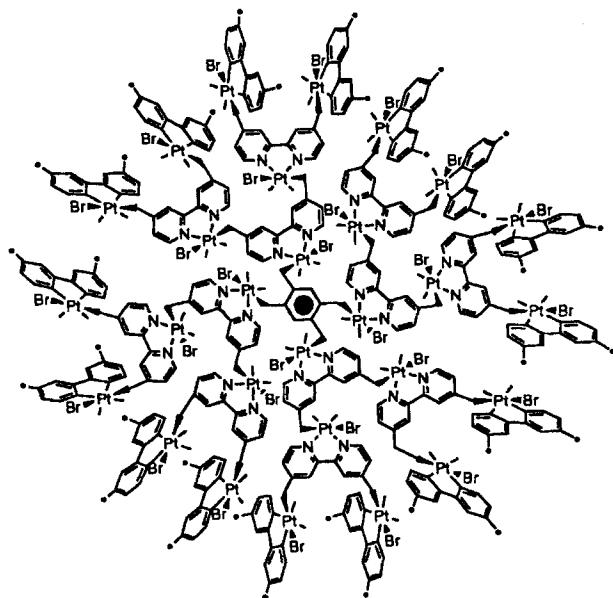
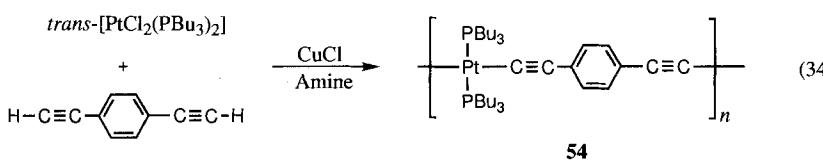


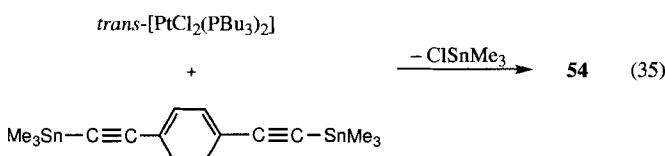
Abb. 6. Platin-Bipyridyl-Dendrimer (mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [183]).

Synthese und Untersuchung dieser Materialien ist zur Zeit ein spannendes und aktives Gebiet der Polymerwissenschaften.

Die ersten Poly(metallaine) enthielten Nickel-, Palladium- oder Platinatome in der Hauptkette und wurden 1977 von Sonogashira, Hagiwara und Takahashi als gelbe, filmbildende Materialien erhalten^[188–190]. Sie wurden mit einem leistungsfähigen kupferhalogenidkatalysierten Kupplungsprozeß [Gl. (34)] synthetisiert und wiesen geschätzte Molekulargewichte (M_w) von 13 000 bis 120 000 auf.

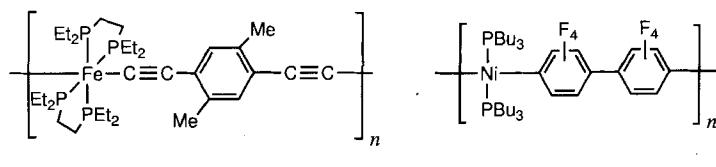


In den letzten Jahren gab es auf diesem Gebiet bedeutende Fortschritte. So kennt man heute eine Reihe neuer kettensteifer Materialien, die durch geschickten Einsatz neuer und gut definierter Polykondensationsstrategien entstanden sind. Lewis et al. berichten über einen neuen Weg zu Poly(platinainen) 54, der über die Reaktion von *trans*-PtCl₂(PR₃)₂-Komplexen mit Bis(trimethylstannyly)diinen verläuft [Gl. (35)]^[191]. Diese ket-



tensteifen Polymere besaßen GPC-Untersuchungen zufolge geschätzte gewichtsgemittelte Molekulargewichte bis ca. 100 000.

Lewis et al. haben dann diese Synthese auf den Einbau weiterer Übergangsmetalle wie Eisen in die Polymerhauptkette erweitert. Mit FeCl₂(Et₂PCH₂CH₂PEt₂)₂ als übergangsmetallhaltigem Reaktant erhielten sie so das Polymer 55^[192]. Die ungewöhnlichen Organonickel-Polymeren 56 lassen sich mit den von Hunter et al. entwickelten Kondensationssynthesen herstellen.

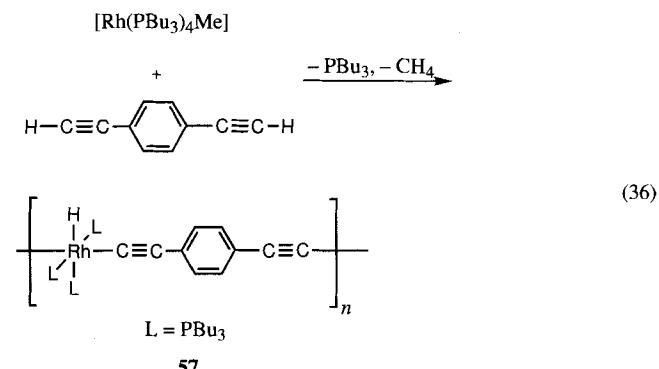


55

56

Interessante Organocobalt- und Organozirconium-Polymeren mit Metallacyclopentadieneinheiten in der Hauptkette sind das Ergebnis neuerer Arbeiten von Nishihara und Endo bzw. von Tilley et al.^[193–196].

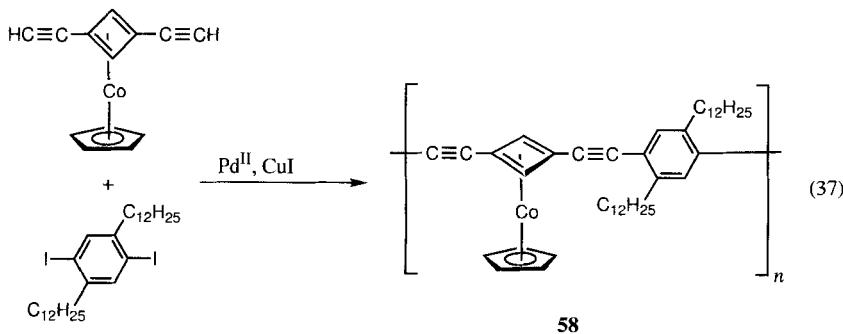
Eine weitere interessante Entwicklung stellt die von Marder et al. vorgestellte Synthese des rhodiumhaltigen Polyins 57 über die Reaktion unsubstituierter Diine mit [Rh(PR₃)₄Me] dar, die mit der reduktiven Eliminierung von Methan und dem Verlust eines Phosphanliganden einhergeht [Gl. (36)]^[197]. Das Trime-



thylphosphphanderivat ist unlöslich, während die lösliche Tri(*n*-butyl)phosphanverbindung die Bildung lösungsmittelgesponnener Folien aus THF ermöglicht. An den physikalischen Eigenschaften der Poly(metallaine) besteht in den letzten zehn Jahren wegen ihrer neuartigen kettensteifen Strukturen und ihres konjuguierten Grundgerüsts ein fortgesetztes Interesse^[198–207]. Poly(platinaine)

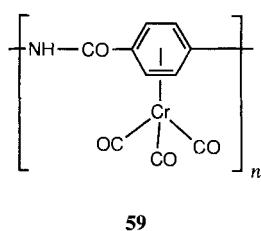
bilden in Lösungsmitteln wie Trichlorethylen, in denen sie löslich sind, geordnete, flüssigkristalline Mesophasen^[198]; außerdem weisen sie neurartige, für elektrooptische Schaltvorrichtungen einsetzbare, nichtlineare optische Eigenschaften dritter Ordnung auf^[198]. Die Ergebnisse optischer Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie sowie Extended-Hückel-Rechnungen ergeben für Poly(metallaine) ein Bild mit einem delokalisierten Grundgerüst, dessen elektronische Struktur durch die Art des Übergangsmetalls, der Coliganden und des ungesättigten Kohlenwasserstoffabstandshalters modifiziert wird^[200–202]. Für verschiedene Poly(platinaine), deren Platinzentren durch π -konjugierte Acetylid-Aren-Verknüpfungen unterschiedlicher Länge verbunden sind, hat man Bandabstände für Elektronenübergänge im sichtbaren Bereich gemessen, die zwischen 2.5 und 3.1 eV liegen. Diese Werte sind geringer als die von Modellkomplexen und stehen mit einer Konjugation über die Metallzentren in Einklang^[201].

Ein weiterer Erfolg auf dem Gebiet der kettensteifen Polymere auf Übergangsmetallbasis ist die von Bunz et al. vorgestellte Synthese einer Reihe interessanter thermotroper, flüssigkristalliner Organocobalt-Polymeren wie 58, in denen das Metall an in die Kette eingebaute Cyclobutadieneinheiten gebunden ist



[Gl. (37)]^[208]. Neuerdings kennt man auch Analoga dieser Verbindungen mit Thiopheneinheiten in der Polymerhauptkette. Diese Materialien bilden smektische, lyotrope, flüssigkristalline Phasen^[209].

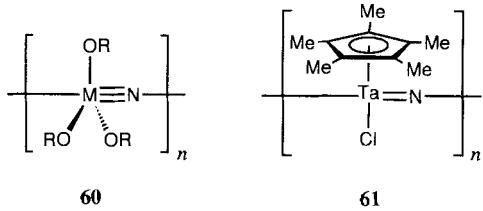
Dembek et al. berichten über die Herstellung und Charakterisierung neuartiger lyotroper, flüssigkristalliner Polyarylamide



59 mit komplexierten Chrom-(tricarbonyl)-Einheiten^[210]. Diese Materialien sind in organischen Lösungsmitteln löslich, was man sich sehr vorteilhaft bei der Verarbeitung des unkomplexierten Poly(*p*-phenylenterephthalamids), das nur in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist, zunutze machen

könnte, da die Cr(CO)₃-Gruppen leicht komplexiert und wieder entfernt werden können^[210–212].

Eine den Poly(metallainen) verwandte Polymerklasse sind die polymeren Metallnitride (z.B. **60**; M = Mo, W)^[187, 213, 214]. Während diese Materialien polymere Feststoffe bilden, dissoziieren sie normalerweise in Lösungsmitteln, in denen sie löslich sind, in Monomere mit M≡N-Bindungen. Lösliche Polymere wie **61** und ähnliche Verbindungen sind bisher eher knapp beschrieben^[214]; sie sind aber interessant und verdienen weitere Aufmerksamkeit.



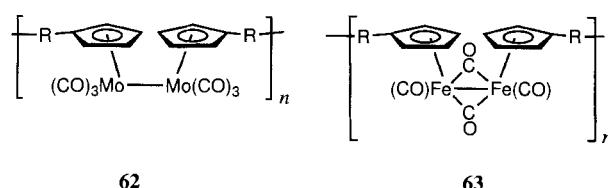
5.4. Polymere mit Metall-Metall-Bindungen in der Hauptkette

Neuartige Eigenschaften in bezug auf Leitfähigkeit und Photochemie erwartet man für Polymere mit Metall-Metall-Bindungen in der Hauptkette^[115]. Die Zahl der Arbeiten auf diesem Gebiet ist bisher recht gering. Eine Ausnahme bilden die 1989 veröffentlichten Ergebnisse von Tyler et al. über Polykondensations zur Synthese von Polyurethanen mit Mo-Mo-Bindungen **62** (R = Urethanverknüpfung) oder Fe(μ -CO)₂Fe-Einheiten **63** im Polymergrundgerüst^[215, 216]. Diese Polymere wiesen M_n -Werte zwischen 5000 und 20000 auf. Die Metall-

Bindungen lassen sich photochemisch durch sichtbares Licht spalten, was sie als photoreaktive Materialien interessant macht. Für eine Photozersetzung „normaler“ Polymere benötigt man hingegen meistens ultraviolettes Licht. Die Quantenausbeute für die Zersetzung der Polymere nahm mit zunehmendem Molekulargewicht ab.

Morán, Cuadrado, Mosada et al. berichten über eine weitere Klasse von Polymeren.

Die Polymere vom Typ **63** enthalten eine Oligosiloxanverknüpfung (R = Oligosiloxan) und zeichnen sich durch interessante elektrochemische Eigenschaften aus^[217].



6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Forschungsgebiet der anorganischen Polymere war bis vor kurzem durch Probleme beim Aufbau der makromolekularen Ketten gekennzeichnet. Noch vor zehn Jahren gab es erst relativ wenige gut charakterisierte Polymersysteme. In neuerer Zeit ermöglichten Fortschritte bei den Herstellungsmethoden die Synthese neuer Polymere mit Hauptgruppenelementen, Übergangsmetallen und sogar Lanthanoiden. Die Aufgabe der nächsten Jahre wird es sein, die physikalischen Eigenschaften dieser neuen Materialien in Lösung und im Feststoff genau zu untersuchen. Man kann mit grundlegend neuen Einsichten rechnen, wenn die Struktur-Wirkungs-Beziehungen für diese neuartigen Polymere erst einmal bekannt sind. Es wäre vorstellbar, daß einige dieser neuen Materialien mit Eigenschaften, die schwierig oder unmöglich mit vorhandenen organischen Materialien zu erzielen sind, Marktstücke schließen könnten. Eine Voraussetzung dafür ist natürlich eine einfache Synthese mit billigen Ausgangsmaterialien. Den Polysiloxanen und in geringerem Maße auch den Polypyrophazenen und Polysilanen ist dies bereits gelungen^[10]. Polymere auf Ferrocenbasis haben bereits als Elektrodenvermittler sowie als Materialien für die Konstruktion elektronischer Schaltelemente Beachtung gefunden^[217–220].

Der Synthese neuer anorganischer Polymere sind nahezu keine Grenzen gesetzt, da das gesamte Periodensystem zur Verfügung steht. Erste Arbeiten auf dem Weg zu Polymeren mit Metallclustern^[221], Metall-Metall-Vierfachbindungen^[222], Multi-decker-Sandwichverbindungen^[223] und Metall-Kohlenstoff-Mehrzahlbindungen^[224] zeigen, wie Anorganiker und Metallorganiker ihren Beitrag zur Entwicklung neuer anorganischer Makromoleküle mit unerwarteten Strukturen und interessanten Eigenschaften leisten können. Auch in Zukunft wird dieses Gebiet der Polymerwissenschaften genug Gelegenheit zur Grundlagenforschung und zu anwendungsorientierter Arbeit geben.

- [1] Kohlenstoff steht in der Häufigkeit des Vorkommens an 14. Stelle und ist mit einem Anteil von nur 0,08 Gew.-% in der Erdkruste, den Weltmeeren und der Atmosphäre vertreten; siehe: S. S. Zumdahl, *Chemical Principles*, 2. Aufl., D. C. Heath, **1995**, S. 835.
- [2] *Encycl. Polym. Sci. and Eng.*, **1988**, Vol. 8.
- [3] a) Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7017; b) W. E. Moerner, *Nature* **1994**, *371*, 475.
- [4] A. J. Downs, M. J. Goode, C. R. Pulham, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1936.
- [5] Für Einzelheiten über isolierbare, sterisch stabilisierte Spezies mit Si = Si- und B≡N-Bindungen, anorganische Analoga der C=C- und C≡C-Bindungen, siehe: a) R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; b) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123.
- [6] Die entscheidenden Unterschiede zwischen Kettenwachstum und stufenweiser Polymerisation werden z.B. ausführlich erläutert bei: R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, 2. Aufl., New York, **1992**, S. 15–108.
- [7] Um aus einem Monomer mit einem Molekulargewicht von 100 ein Polymer mit $M_n > 10000$ zu erhalten, muß nach Carothers Theorie der Polykondensationsreaktionen das Verhältnis der beiden difunktionellen Monomere größer als 0,98:1 sein, 100%iger Umsatz vorausgesetzt. Siehe: R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, 2. Aufl., New York, **1992**, S. 24.
- [8] Warum lange Ketten nötig sind, um die an Polymeren geschätzten, charakteristischen Eigenschaften zu erhalten, ist erörtert bei: I. M. Campbell, *Introduction to Synthetic Polymers*, Oxford University Press, New York, **1994**, S. 36–39.
- [9] *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 1 und 2. (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, Toronto, **1987**.
- [10] J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, **1992**.
- [11] *Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers* (Hrsg.: R. M. Laine, J. F. Harrod), Kluwer, Amsterdam, **1991**.
- [12] a) „Inorganic and Organometallic Polymers“: *ACS Symp. Ser.* **360**, **1988**; b) Inorganic and Organometallic Polymers II: *ACS Symp. Ser.* **572**, **1994**.
- [13] Für jährliche Übersichten zur Literatur ab 1990 über anorganische Polymere siehe: I. Manners, *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. A Inorg. Chem.* **1994**, *91*, 131, zit. Lit.
- [14] „Silicon-Based Polymer Science“: *Adv. Chem. Ser.* **1990**, 224.
- [15] *Siloxane Polymers* (Hrsg.: J. A. Semlyen, S. J. Clarson), Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1991**.
- [16] Für eine unterhaltsame Darstellung der Geschichte und der Anwendungen der Polysiloxane siehe: E. G. Rochow, *Silicon and Silicones*, Springer, Heidelberg, **1987**.
- [17] B. Arkles, *CHEMTECH.* **1983**, *13*, 542.
- [18] Für einen neueren Überblick über die Silicon-Brustimplantat-Diskussion siehe: *Chem. Eng. News*, **1995**, *11*. Dezember, S. 10–17. Weitere Beispiele: a) P. Macdonald, N. Plavac, W. Peters, S. Lugowski, D. Smith I, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3799; b) D. M. Gott, J. B. B. Tinkler, *Silicone Implants and Connective Tissue Disease: Evaluation of Evidence for an Association between the Implantation of Silicones and Connective Tissue Disease* Medical Devices Agency, 14 Russell Square, London, Dec. 1994.
- [19] G. J. J. Out, A. A. Teretskii, M. Möller, and D. Oelfin, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3310.
- [20] J. Chojnowski, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 299.
- [21] Stein, L. N. Lewis, K. A. Smith, K. X. Lettko, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 325.
- [22] S. Boileau, D. Teyssie, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 247.
- [23] H. Poths, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 433.
- [24] H. Gankema, R. J. W. Lugtenberg, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, M. Möller, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 944.
- [25] H. R. Allcock, R. L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4216.
- [26] H. R. Allcock, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1992**, *2*, 197.
- [27] H. R. Allcock, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1476.
- [28] H. R. Allcock, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 106.
- [29] H. R. Allcock, C. Kim, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2596.
- [30] H. R. Allcock, C. Kim, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2846.
- [31] H. R. Allcock, A. A. Dembek, E. H. Klingenberg, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5208.
- [32] H. R. Allcock, C. G. Cameron, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3131.
- [33] Weitere Arbeiten über die photophysikalischen Eigenschaften der Polyphosphazene: G. Facchini, F. Minto, M. Gleria, R. Bertani, P. Bortolus, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 389.
- [34] D. C. Ngo, J. S. Rutt, H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5075; H. R. Allcock, S. E. Kuharcik, C. T. Morrissey, D. C. Ngo, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7556.
- [35] R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 541.
- [36] R. A. Montague, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6721.
- [37] a) K. Matyjaszewski, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1992**, *2*, 5; b) K. Matyjaszewski, R. A. Montague, J. Dauth, O. Nuyken, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 813; c) K. Matyjaszewski, U. Franz, R. A. Montague, M. L. White, *Polymer* **1994**, *35*, 5005.
- [38] G. D'Halluin, R. de Jaeger, J. P. Chambrette, P. Potin, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1254.
- [39] C. H. Honeyman, I. Manners, C. Morrissey, H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7035.
- [40] Organische Polymere mit Phosphaznen-Seitengruppen weisen ebenfalls interessante Eigenschaften auf und könnten wirtschaftlich attraktiv werden: D. E. Brown, C. W. Allen, J. *Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 189.
- [41] R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327.
- [42] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359.
- [43] K. Matyjaszewski, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 463.
- [44] K. S. Mazdyasni, R. West, D. L. David, *J. Am. Ceram. Soc.* **1978**, *61*, 504.
- [45] Theoretische Analysen des Phänomens der σ -Delokalisierung in Polysilanen und ähnlichen Materialien: H. Teramae, K. Takeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1281; J. Nelson, W. J. Pietro, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1365; a. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187.
- [46] Die langwelligste Absorptionsbande der Polysilane ist kürzlich einem excitonischen Übergang statt einem Übergang zwischen einzelnen Bändern zugeordnet worden: M. Tachibana, M. Matsumoto, Y. Tokura, Y. Moritomo, A. Yamaguchi, S. Koshihara, R. D. Miller, S. Abe, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 4363.
- [47] a) C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11; b) C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059.
- [48] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22, zit. Lit.
- [49] M. Scarlette, S. Brienne, I. S. Butler, J. F. Harrod, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 977.
- [50] Y. Hsiao, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9779.
- [51] a) M. Cypryk, Y. Gupta, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1046; b) E. Fossum, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1618.
- [52] K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7641.
- [53] H. Suzuki, H. Meyer, J. Simmerer, J. Yang, D. Haarer, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 743.
- [54] Y. Wang, R. West, C. H. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3844.
- [55] H. Frey, M. Möller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1814.
- [56] J. B. Lambert, J. L. Pfleg, C. L. Stern, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 98.
- [57] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4195; H. Suzuki, Y. Kimata, S. Satoh, A. Kuriyama, *Chem. Lett.* **1995**, 293.
- [58] D. R. Weyenberg, L. E. Nelson, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2618; C. S. Cundy, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 665, zit. Lit.
- [59] Eine neuere Arbeit über die übergangsmetallkatalysierte ROP-Synthese von Silacylobutanen findet sich bei: H. Yamashita, M. Tanaka, K. Honda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8873.
- [60] R. J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. J. L. Henner, A. Jean, P. H. Mütin, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2507.
- [61] J. L. Bréford, R. J. P. Corriu, Ph. Gerbier, C. Guérin, B. J. L. Henner, A. Jean, Th. Kuhlmann, F. Garnier, A. Yassar, *Organometallics* **1992**, *11*, 2500.
- [62] M. Ishikawa, T. Hatano, Y. Hasegawa, T. Horio, A. Kunai, A. Miyai, T. Ishida, T. Tsukihara, T. Yamanaka, T. Koike, J. Shioya, *Organometallics* **1992**, *11*, 1604.
- [63] a) S. J. Sergeant, S. W. Zhou, G. Manuel, W. P. Weber, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2832; b) M. Theurig, S. J. Sergeant, G. Manuel, W. P. Weber, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2834.
- [64] R. West, S. Hayase, T. Iwahara, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, 545.
- [65] Acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) und ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) zur Herstellung von Polycarboanilinen: a) K. B. Wagener, D. W. Smith, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6073; b) J. T. Anhaus, W. Clegg, S. P. Collingwood, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1720.
- [66] A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1400.
- [67] L. L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules* **1993**, *26*, 963.
- [68] R. Laine, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 260.
- [69] a) J. Bill, F. Aldringen, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 775; b) J. P. Pillot, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1443.
- [70] L. J. Procopio, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4039.
- [71] L. V. Interrante, H. J. Wu, T. Apple, Q. Shen, B. Ziemann, D. M. Narsavage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12085.
- [72] H. J. Wu, L. V. Interrante, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1840; I. L. Rushkin, L. V. Interrante, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5160.
- [73] H. Isaka, H. Teramae, M. Fujiki, N. Matsumoto, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4733.
- [74] P. Bianconi, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2342.
- [75] P. Bianconi, F. C. Schilling, T. W. Weidman, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1697.
- [76] T. W. Weidman, P. Bianconi, E. W. Kwock, *Ultrasonics* **1990**, *28*, 310.
- [77] W. J. Szymanski, G. T. Visscher, P. A. Bianconi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 869.
- [78] P. Trefonas III, R. West, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 2099.
- [79] R. D. Miller, R. Sooriakumaran, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1987**, *25*, 111.
- [80] S. Adams, M. Dräger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1255, zit. Lit.

- [81] L. R. Sita, K. W. Terry, K. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8049, zit. Lit.
- [82] K. Takeda, K. Shiraishi, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 121.
- [83] T. Imori, T. D. Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1607.
- [84] T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9931.
- [85] I. Manners, G. Renner, H. R. Allcock, O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5478.
- [86] H. R. Allcock, S. M. Coley, I. Manners, O. Nuyken, G. Renner, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2024.
- [87] H. R. Allcock, S. M. Coley, I. Manners, K. B. Visscher, M. Parvez, O. Nuyken, G. Renner, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5088.
- [88] H. R. Allcock, S. M. Coley, C. T. Morrissey, *Macromolecules* **1994**, *27*, 290.
- [89] I. Manners, *Coord. Chem. Revs.* **1994**, *137*, 109.
- [90] Poly(schweifelnitrid)[SN]_x weist so bemerkenswerte Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und Supraleitfähigkeit unterhalb 0.3 K auf: M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 1. [SN]_x ist unlöslich und hat im Feststoff eine polymere Struktur mit S-S-Wechselwirkungen zwischen einzelnen Polymerketten. Diese Wechselwirkungen sind entscheidend für seine Materialeigenschaften, so daß [SN]_x besser als Festkörperpolymer denn als polymeres Material mit diskreten makromolekularen Ketten beschrieben wird, wie sie in diesem Artikel diskutiert werden.
- [91] J. A. Dodge, I. Manners, G. Renner, H. R. Allcock, O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1268.
- [92] H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1.
- [93] M. Liang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4044.
- [94] M. Liang, I. Manners, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 613.
- [95] a) J. C. van de Grampel, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, *3*, 1; b) *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *112*, 247.
- [96] Y. Ni, A. J. Lough, A. L. Rheingold, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 998.
- [97] Y. Ni, A. Stammer, M. Liang, J. Massey, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1992**, *25*, 7119.
- [98] Y. Ni, M. Liang, J. Massey, I. Manners, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3401.
- [99] R. Jaeger, J. Lagowski, I. Manners, G. J. Vancso, *Macromolecules* **1995**, *28*, 539.
- [100] T. Chivers, D. D. Doxsee, M. Edwards, R. W. Hiltz in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems Studies in Chemistry*, Vol. 14 (Hrsg.: R. Steudel) Elsevier, **1992**, S. 291.
- [101] a) F. Seel, G. Simon, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 709; b) G. W. Parshall, R. Cramer, R. E. Foster, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 677.
- [102] A. K. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1530.
- [103] A. K. Roy, G. T. Burns, G. C. Lie, S. Grigoras, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2604.
- [104] S. Kobayashi, S. Iwata, M. Hirashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6047.
- [105] Y. Chujo, N. Takizawa, T. Sakurai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 227.
- [106] Y. Chujo in *Inorganic and Organometallic Polymers II: ACS Symp. Ser.* **1994**, *572*, 398.
- [107] a) R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73; b) R. T. Paine, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1992**, *2*, 183.
- [108] Eine ausgezeichnete Übersicht über neue Entwicklungen bei Polymeren auf Barzinbasis bietet: R. T. Paine, L. G. Sneddon, in *Inorganic and Organometallic Polymers II: ACS Symp. Ser.* **1994**, *572*, 358.
- [109] P. J. Fazan, J. S. Beck, A. T. Lynch, E. E. Remsen, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1942.
- [110] P. J. Fazan, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1942.
- [111] a) siehe Lit. [5b] S. 141–143; b) P. Paetzold, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 298.
- [112] Y. Chujo, I. Tomita, T. Saegusa, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3005.
- [113] Siehe Lit. [10], S. 241–243, zit. Lit.; H. N. Han, D. A. Lindquist, J. S. Haggerly, D. Seydel, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 705.
- [114] a) T. S. Haddad, J. D. Lichtenhan, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1995**, *5*, 237; b) J. D. Lichtenhan, N. Q. Vu, J. A. Carter, J. W. Gilman, F. J. Feher, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2141; c) J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Carr, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8435; d) J. D. Lichtenhan, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 115.
- [115] a) *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare) Wiley, **1992**; b) *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1–3 (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, **1982**; c) S. L. Ingham, N. J. Long, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1752; d) J. L. Serrano, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 348.
- [116] a) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 1; b) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 1.
- [117] J. E. Sheats, C. E. Carragher, C. U. Pittman, *Metal Containing Polymer Systems*, Plenum, **1985**.
- [118] C. U. Pittman, Jr., C. E. Carragher, J. R. Reynolds, „Organometallic Polymers“ in *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, Vol. 10, Wiley **1987**, S. 541.
- [119] I. Manners, *Chem. Br.* **1996**, *28*, 46.
- [120] Siehe Lit. [69] sowie M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Adv. Mater.* **1990**, *9*, 399.
- [121] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **1970**, *C4(1)*, 1; S. 130.
- [122] C. U. Pittman, J. C. Lai, D. P. Vandepool, M. Good, R. Prado, *Macromolecules* **1970**, *3*, 746.
- [123] W. J. Patterson, S. McManus, C. H. Pittman, *J. Polym. Sci. Part A-1* **1974**, *12*, 837.
- [124] K. Gonsalves, L. Zhanru, M. V. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3862.
- [125] M. E. Wright, M. S. Sigman, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6055.
- [126] M. E. Wright, E. G. Toplikar, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3016.
- [127] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702.
- [128] a) W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2331; b) J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1980**, *19*, 3330.
- [129] Eine neuere Synthese für gut charakterisierte Polymere ($M_n < \text{ca. } 11\,000$) mit Hauptketten aus Ferrocengruppen und Vinylen-, Divinyl- oder Oligovinylen-Einheiten findet sich bei: a) R. Bayer, T. Pöhlmann, O. Nuyken, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 359; b) C. E. Stanton, T. R. Lee, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, M. S. Erickson, M. L. McLaughlin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8713.
- [130] C. U. Pittman, Jr., Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1975**, 383; N. Bilow, A. Landis, H. Rosenberg, *J. Polym. Sci., Part A-1* **1969**, *7*, 2719.
- [131] E. W. Neuse, L. Bednarik, *Macromolecules* **1979**, *12*, 187.
- [132] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, M. Katada, I. Motoyama, H. Sano, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *73*, 75, zit. Lit.
- [133] a) H. Rosenberg, U.S. Patent 3,426,053 (1969); b) E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **1970**, *C4(1)*, 110.
- [134] a) Alternative Polykondensation zur Synthese von Poly(ferrocenylsilanen) mit $M_n = 2200$ bis 4100: J. Park, Y. Seo, S. Cho, D. Whang, K. Kim, T. Chang, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 23; b) Polykondensation für Poly(ferrocenylhexasilane) mit $M_n = 3500$: M. Tanaka, T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 334.
- [135] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- [136] W. Finckh, R. Ziembinski, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823.
- [137] D. A. Foucher, R. Ziembinski, B. Z. Tang, P. M. Macdonald, J. Massey, R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2878.
- [138] D. A. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. Pudelski, M. Edwards, Y. Ni, J. Massey, D. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3992.
- [139] J. K. Pudelski, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7265.
- [140] J. K. Pudelski, R. Rulkens, D. A. Foucher, A. J. Lough, P. M. Macdonald, I. Manners, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7301.
- [141] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131.
- [142] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797.
- [143] D. A. Foucher, C. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang, I. Manners, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1709.
- [144] I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1993**, *3*, 185.
- [145] M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1389.
- [146] I. Manners, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 68.
- [147] J. Rasburn, R. Petersen, R. Rulkens, I. Manners, G. J. Vancso, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 871.
- [148] B. Z. Tang, R. Petersen, D. A. Foucher, A. Lough, N. Coombs, R. Sodhi, I. Manners, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 523.
- [149] R. Petersen, D. A. Foucher, B.-Z. Tang, A. J. Lough, N. P. Raju, J. E. Greenan, I. Manners, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2045.
- [150] Für eine neuere Arbeit über die Pyrolyse von Ferrocen-Organosilicium-Diacetylen-Oligomeren siehe: R. J. P. Corriu, N. Devylder, C. Guerin, B. Henner, A. Jean, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 249.
- [151] M. Hmyne, A. Yassar, M. Escorne, A. Percheron-Guegan, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 564.
- [152] a) R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121; b) Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *ibid.* **1996**, *118*, 4102.
- [153] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637.
- [154] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2263.
- [155] E. Fossum, K. Matyjaszewski, R. Rulkens, I. Manners, *Macromolecules* **1995**, *28*, 401.
- [156] C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, *9*, 889.
- [157] K. C. Hultsch, J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5496.
- [158] D. A. Foucher, I. Manners, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 63.
- [159] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959.
- [160] D. A. Foucher, R. Ziembinski, R. Rulkens, J. M. Nelson, I. Manners in *Inorganic and Organometallic Polymers II: ACS Symp. Ser.* **1994**, *572*, 449.
- [161] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5503.
- [162] H. P. Withers, D. Seydel, J. D. Fellmann, P. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, *1*, 1283.

- [163] J. D. Fellmann, P. E. Garrou, H. P. Withers, D. Seyferth, D. D. Traficante, *Organometallics* **1983**, *2*, 818.
- [164] J. K. Pudelski, R. Rulkens, D. Gates, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. 1995*, *107*, 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1506.
- [165] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035.
- [166] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. 1995*, *106*, 1019, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 989.
- [167] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926.
- [168] C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1319.
- [169] a) D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1994**, *13*, 4367; b) D. L. Compton, P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, D. F. Rosenbaum, C. F. Zukoski, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2342.
- [170] Ferrocenylsulfido-Polymeren über Kondensationsreaktionen: O. Nuyken, T. Pöhlmann, M. Herberhold, *Macromol. Revs.* **1992**, *A29*(3), 211.
- [171] H. M. Nugent, M. Rosenblum, P. Klemarczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3848.
- [172] M. Rosenblum, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 159.
- [173] M. Rosenblum, H. M. Nugent, K. S. Jang, M. M. Labes, W. Cahalane, P. Klemarczyk, W. M. Reiff, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6330.
- [174] a) R. Arnold, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Organometallics* **1988**, *7*, 2261; b) B. M. Foxman, M. Rosenblum, *ibid.* **1993**, *12*, 4805.
- [175] B. M. Foxman, D. A. Gronbeck, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 287.
- [176] M. Marcos, L. Oriol, J. L. Serrano, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5263.
- [177] D. Perreault, M. Drouin, A. Michel, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3688.
- [178] H. Chen, R. D. Archer, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1609.
- [179] H. Chen, J. A. Cronin, R. A. Archer, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2174.
- [180] M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 819.
- [181] T. J. Marks, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 857.
- [182] S. Achar, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 847.
- [183] S. Achar, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1895.
- [184] S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493.
- [185] G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 925.
- [186] Beispiele interessanter Ferrocen-haltiger metallorganischer Dendrimere finden sich bei: a) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2575; b) B. Alonso, M. Morán, C. Casado, F. Lobete, J. Losada, I. Cuadrado, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1440.
- [187] M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 673.
- [188] K. Sonogashira, S. Takahashi, N. Hagihara, *Macromolecules* **1977**, *10*, 879.
- [189] S. Takahashi, N. Hagihara, K. Sonogashira, *Macromolecules* **1978**, *11*, 1064.
- [190] N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *41*, 149.
- [191] S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 187.
- [192] B. F. G. Johnson, A. K. Kakkar, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, C12.
- [193] K. C. Sturge, A. D. Hunter, R. McDonald, B. D. Santarsiero, *Organometallics* **1992**, *11*, 3056.
- [194] X. A. Guo, K. C. Sturge, A. D. Hunter, M. C. Williams, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7825.
- [195] a) H. Nishihara, T. Shimura, A. Ohkubo, N. Matsuda, K. Aramaki, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 752; b) I. Tomita, A. Nishio, T. Endo, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7009.
- [196] S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5365.
- [197] H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188.
- [198] A. Abe, N. Kimura, S. Tabata, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6238.
- [199] C. C. Frazier, S. Guha, W. P. Chen, M. P. Cockerham, P. L. Porter, E. A. Chauchard, C. H. Lee, *Polymer* **1987**, *28*, 553.
- [200] J. Lewis, M. S. Khan, A. K. Kakkar, B. F. G. Johnson, T. B. Marder, H. B. Fyfe, F. Wittmann, R. H. Friend, A. E. Dray, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 165.
- [201] M. S. Khan, A. K. Kakkar, N. J. Long, J. Lewis, P. Raithby, P. Nguyen, T. B. Marder, F. Wittmann, R. H. Friend, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1227.
- [202] G. Frapper, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 732.
- [203] W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, A. P. Davey, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 245.
- [204] A. E. Dray, R. Wittmann, R. H. Friend, A. M. Donald, *Synth. Met.* **1991**, *41*–*43*, 871.
- [205] C. W. Faulkner, S. L. Ingham, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 139.
- [206] K. A. Bunten, A. K. Kakkar, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2041.
- [207] G. Jia, R. J. Puddephatt, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Organometallics* **1993**, *12*, 263.
- [208] M. Altmann, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 569.
- [209] M. Altmann, V. Enkelmann, G. Lieser, U. H. F. Bunz, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 726.
- [210] A. A. Dembek, R. R. Burch, A. E. Feiring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2087.
- [211] D. Tanner, J. A. Fitzgerald, B. R. Phillips, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, *28*, 649; *Adv. Mater.* **1989**, *28*, 649; *Adv. Mater.* **1989**, *1*, 151.
- [212] Weitere neue Arbeiten über die Koordinierung von Übergangsmetallfragmenten an π -Elektronensystemen von Kohlenwasserstoffen: a) A. A. Dembek, P. J. Fagan, M. Marsi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2992; b) A. S. Abd-El-Aziz, C. R. de Denus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 663.
- [213] Siehe z.B.: a) S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8071; b) T. P. Pollagi, T. C. Stoner, R. F. Dallinger, T. M. Gilbert, M. D. Hopkins, *ibid.* **1991**, *113*, 703.
- [214] a) H. W. Roesky, M. Lücke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 748; b) *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 493.
- [215] S. C. Tenhaeff, D. R. Tyler, *Organometallics* **1991**, *10*, 473.
- [216] S. C. Tenhaeff, D. R. Tyler, *Organometallics* **1992**, *11*, 1466.
- [217] M. Moran, M. C. Pascual, I. Cuadrado, J. Losada, *Organometallics* **1993**, *12*, 811.
- [218] S. P. Hendry, M. F. Cardosi, A. P. F. Turner, E. W. Neuse, *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 453.
- [219] P. D. Hale, L. I. Bogulavsky, T. Inagaki, H. I. Karan, H. S. Lee, T. A. Skotheim, Y. Okamoto, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 677.
- [220] G. P. Kittlesen, H. S. White, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7373.
- [221] M. R. Jordan, P. S. White, C. K. Schauer, M. A. Mosley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5403.
- [222] R. H. Cayton, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8709.
- [223] a) X. Meng, M. Sabat, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6143; b) J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Organometallics* **1993**, *12*, 4458; c) X. Wang, M. Sabat, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2687.
- [224] T. P. Pollagi, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6051.