

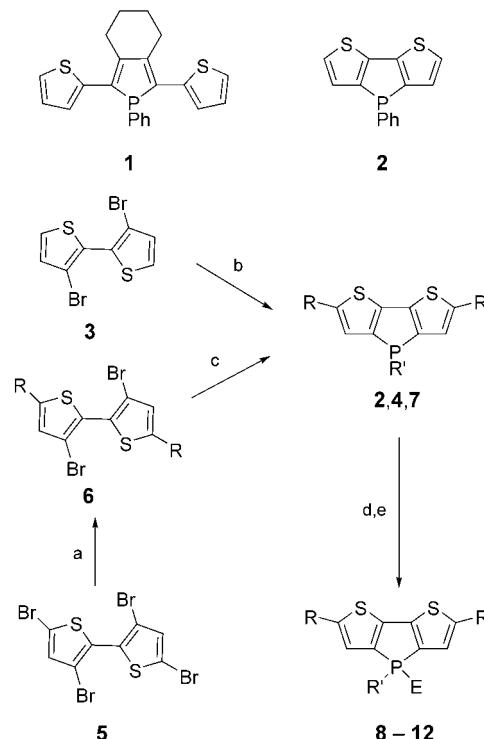
Phosphole

Das Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]phosphol-System:
ein neuartiger Baustein für stark lumineszierende
π-konjugierte Materialien**Thomas Baumgartner,* Toni Neumann und
Bastian Wirges

Der Einbau von Phosphorzentren in Polymermaterialien^[1] ermöglicht wegen der vielseitigen Reaktivität und der elektronischen Eigenschaften von Phosphor die Entwicklung neuartiger Materialien mit vielversprechenden, ungewöhnlichen Eigenschaften. Besonders interessant ist hier die Untersuchung von Phosphol, denn Materialien mit den strukturverwandten Thiophen- und Pyrrolbausteinen sind bereits sehr gut in der molekularen Elektronik etabliert.^[2] So zeigen thiophenhaltige Materialien ein signifikantes Potenzial für Anwendungen in elektronischen Bauteilen, z. B. in Photovoltaikzellen, organischen oder polymerbasierten Licht emittierenden Diode (OLEDs bzw. PLEDs), polymeren Sensoren oder Flachbildschirmen auf TFT-Basis.^[3]

Essenziell im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der molekularen Elektronik ist der HOMO-LUMO-Abstand, da dieser im Allgemeinen die optischen Eigenschaften der Materialien stark beeinflusst.^[4] Die Möglichkeit zur Feinabstimmung der elektronischen Struktur des π-konjugierten Systems ist daher für das Erreichen der benötigten Materialeigenschaften sehr wünschenswert. Réau und Mitarbeitern gelang es kürzlich, auf Basis von **1** (siehe Schema 1) die vorteilhaften elektronischen Eigenschaften von Phospholbausteinen in ausgedehnten thiophenhaltigen π-konjugierten Systemen eindrucksvoll zu demonstrieren.^[1e,5] Wegen der Pyramidalisierung des Phosphoratoms wechseltwirkt sein freies Elektronenpaar schwächer mit dem konjugierten π-System und kann daher lediglich n-dotierend auf das π-System wirken. Interessanterweise kann die Art der Dotierung durch einfache Modifikationen am Phosphorzentrum, z. B. Oxidation oder Komplexierung, sehr bequem vom n-Typ (Elektronendonator) zum p-Typ (Elektronenacceptor) invertiert werden.^[1e,5] Zwar legen es diese vielversprechenden Eigenschaften und jüngere Rechnungen auf theoretischer Basis^[6] nahe, Phospholbausteine in Polymere einzubauen, bis heute gibt es jedoch lediglich drei Beispiele für phospholhaltige Makromoleküle.^[1e,7]

Wir berichten nun über die Synthese und die optoelektronischen Eigenschaften eines neuartigen Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]phosphol-Systems^[8] und die Synthese eines wohldefinierten Polymers auf Dithienophospholbasis mit Polystyrolrückenrat. Das Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]phosphol **2** (Schema 1)



Schema 1. Synthese von Dithienophosphol- und -vorstufen:

- a) 2 *n*BuLi, 2*t*BuMe₂SiCl, THF, -78°C (**6**: R = *t*BuMe₂); b) 2 *n*BuLi, R'PCl₂, Et₂O, -78° → RT (**2**: R = H, R' = Ph, **4**: R = H, R' = 4-*t*BuC₆H₄);
c) 2 *n*BuLi, (4-Vinylphenyl)PCl₂, *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA), Et₂O, -78° → RT (**7**: R = *t*BuMe₂, R' = 4-Vinylphenyl);
d) BH₃·SMe₂ (1 M in CH₂Cl₂), CH₂Cl₂, RT (E = BH₃; **8**: R = H, R' = Ph, **9**: R = H, R' = 4-*t*BuC₆H₄); e) H₂O₂ (30% in H₂O), Pentan, RT (E = O; **10**: R = H, R' = Ph, **11**: R = H, R' = 4-*t*BuC₆H₄, **12**: R = *t*BuMe₂, R' = 4-Vinylphenyl).

wurde als Syntheseziel gewählt, da durch die Anellierung aromatischer Ringe die Bandlücke in konjugierten Materialien effizient beeinflusst werden kann.^[4,9] Dies wurde kürzlich auch durch eine theoretische Untersuchung belegt, die zeigte, dass thiophenbasierte, tricyclische, anellierte Polymere eine viel vorteilhaftere Bandlücke aufweisen als vergleichbare Polythiophene ohne Ringanellierung.^[10] Ein fixiertes, tricyclisches Dithienosystem mit eingebauten Phospholbausteinen sollte daher ebenfalls zu einer deutlich stärkeren π-Konjugation als bei bekannten Systemen führen.^[11]

Unser erster Schritt bei der Suche nach einem präparativen Zugang zum Dithienophosphol-System war die Synthese von Modellverbindungen und funktionalisierten Monomeren. Die Dithienophosphole **2** und **4** sind durch Reaktion von 3,3'-Dibrom-2,2'-dithiophen (**3**) mit *n*BuLi, anschließende Zugabe des entsprechenden Dichlorphosphans bei tiefen Temperaturen und Reinigung mittels Filtration über neutrales Aluminiumoxid zugänglich (**2**: 70%, **4**: 72% Ausbeute).

[*] Dr. T. Baumgartner, T. Neumann, B. Wirges

Institut für Anorganische Chemie

RWTH Aachen

Professor-Pirlet-Straße 1, 52074 Aachen (Deutschland)

Fax: (+49) 241-8096244

E-mail: thomas.baumgartner@ac.rwth-aachen.de

[**] Wir danken Prof. Dr. J. Okuda für seine großzügige Unterstützung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem BMBF für finanzielle Unterstützung sowie Prof. Dr. U. Englert für die Kollektion der Röntgenstrukturdaten und Dr. K. Beckerle für die Hilfe bei der Polymeranalytik. Letzteren danken wir auch für hilfreiche Diskussionen.

Beide Verbindungen weisen Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum auf (**2**: $\delta = -21.5$ ppm; **4**: $\delta = -22.5$ ppm), die deutlich hochfeldverschoben gegenüber denen vergleichbarer Phosphole wie den von Réau et al. untersuchten Systemen ($\delta^{31}\text{P} = 11\text{--}45$ ppm) sind.^[1e] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten unterscheiden sich jedoch nicht signifikant von denen ähnlicher, literaturbekannter Dithienosysteme.^[12] **2** und **4** zeigen beide eine starke blaue Photolumineszenz und sollten damit die gewünschten optoelektronischen Eigenschaften aufweisen. Hellgelbe, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete^[13] Einkristalle von **2** konnten aus einer konzentrierten Pentan/Toluol-Lösung (1:1) bei -30°C erhalten werden; das ringfixierte tricyclische Dithienophosphol hat erwartungsgemäß eine planare Struktur mit einer *anti*-Konfiguration der beiden Thiopheneinheiten und des Phospholrings (Abbildung 1). Der hohe Grad an π -Konjugation zeigt sich an den

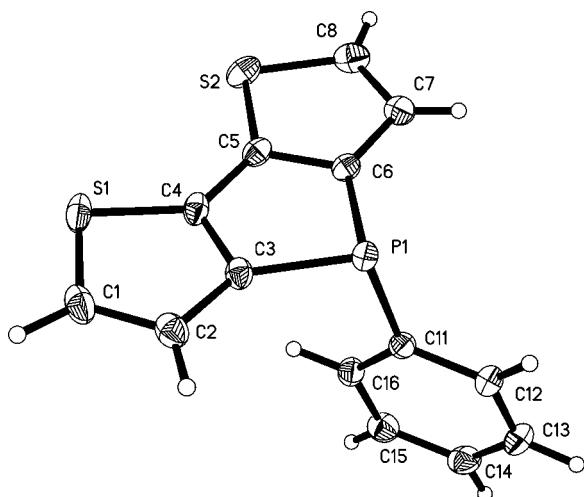


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Festkörper (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1-C3 1.8193(14), P1-C6 1.8218(14), P1-C11 1.8367(13), C3-C4 1.3842(19), C5-C6 1.3817(18), C4-C5 1.4397(19), C6-C7 1.4228(18), C7-C8 1.364(2); C3-P1-C6 89.25(6), C3-P1-C11 103.82(6), C6-P1-C11 99.92(6).

verkürzten Einfachbindungen (C2-C3 1.427(2), C4-C5 1.440(2), C6-C7 1.423(2) \AA) und den gedehnten Doppelbindungen (C1-C2 1.365(2), C3-C4 1.384(2), C5-C6 1.382(2), C7-C8 1.364(2) \AA) des anellierten Ringsystems. Interessanterweise ist diese Verkürzung/Dehnung in **2** viel stärker ausgeprägt als im thiénylsubstituierten Phosphol **1**;^[5a] dies unterstreicht den positiven Effekt der Ringanellierung auf das konjugierte π -System. Die endocyclischen P-C-Bindungen P1-C3 (1.8193(14) \AA) und P1-C6 (1.8218(14) \AA) sind wegen der minimalen Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom mit dem π -System nur unwesentlich kürzer als die exocyclische P1-C11-Bindung mit 1.8367(13) \AA und deuten damit einen verminderten aromatischen Charakter der Phospholeinheit an. Dieser Befund unterstreicht, dass das Phosphorzentrum in erster Linie *n*-dotierend auf das konjugierte π -System wirken sollte; dies wäre interessant für die optoelektronischen Eigenschaften des Materials.

Um den Zugang zu polymeren Systemen zu eröffnen, haben wir das Phosphorzentrum des Dithienophosphols mit einer Vinylphenyleinheit funktionalisiert. Wir haben darüber hinaus eine Silylfunktionalisierung des Dithienophosphols zur Erhöhung der Löslichkeit des angestrebten Polymers in Betracht gezogen. Dies sollte auch zu einer Verbesserung der optoelektronischen Eigenschaften führen, da das Silylzentrum eine Acceptorkomponente ist, über die eine Ausweitung des delokalisierten π -Systems möglich wird. So kann die elektronische Struktur des Dithienophospholsystems optimiert werden.^[11]

Das vinylphenylfunktionalisierte Monomer **7** war in einer Zweistufenreaktion ausgehend von 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2'-bithiophen (**5**) zugänglich: Der erste Schritt war die Silylfunktionalisierung durch Umsetzen von **5** mit jeweils zwei Äquivalenten *n*BuLi und *tert*-Butyl(dimethyl)silylchlorid in THF bei -78°C . Dabei konnte **6** fast quantitativ erhalten werden. Die Reaktion von **6** mit zwei weiteren Äquivalenten *n*BuLi in Et_2O bei -78°C in Gegenwart eines Überschusses an TMEDA, gefolgt von der Zugabe von Dichlor(4-vinylphenyl)phosphan^[14] lieferte dann das vinylphenylfunktionalisierte Dithienophosphol **7** in guten Ausbeuten (ca. 80%) nach Filtration über neutrales Aluminiumoxid. Das Dithienophospholmonomer **7** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -26.4$ ppm, das gegenüber den Signalen für **2** und **4** leicht hochfeldverschoben ist. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **7** bestätigen die erwartete Struktur und liegen im selben Bereich wie die Werte für **2** und **4**.

Wie bereits erwähnt sollte es möglich sein, die elektronische Struktur des Systems durch Oxidation oder Komplexbildung des Phosphoratoms so zu verändern, dass eine Inversion der Dotierung erfolgt. Daher haben wir die Reaktionen von **2** und **4** sowohl mit Boran (eingesetzt als $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$) zu den Phosphol-Boran-Addukten **8** bzw. **9** als auch mit Wasserstoffperoxid zu den Phospholoxiden **10** bzw. **11** untersucht. Die entsprechenden Produkte wurden quantitativ erhalten.^[15] Die ^{31}P -NMR-Signale der Boranaddukte sind wegen des elektroneenziehenden Effekts der BH_3 -Gruppe tieffeldverschoben ($\delta^{31}\text{P} = 13.5$ (**8**), 14.6 ppm (**9**)). Trägt das Phosphoratom eine Oxidfunktion, so ist dieser Effekt sogar noch ausgeprägter ($\delta^{31}\text{P} = 18.8$ (**10**), 19.1 ppm (**11**)). Derselbe Effekt wird für das silylfunktionalisierte Phospholoxid **12** beobachtet, das auf analoge Weise synthetisiert werden konnte ($\delta^{31}\text{P} = 14.7$ ppm).^[15] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale zeigen für alle Verbindungen eine ähnliche Tendenz und liegen im selben Bereich wie die Werte für vergleichbare, bekannte Phosphole.^[1e,5]

Die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Photolumineszenz der Dithienophospholderivate ergab eine Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der elektronischen Struktur des Phosphorzentrums (Tabelle 1). Alle Verbindungen zeigen Intensitätsmaxima der Anregungsspektren im UV-Bereich, wohingegen die Intensitätsmaxima der Emissionsspektren im sichtbaren, blauen Bereich zu beobachten sind. Die Dithienophospholderivate zeigen Stokes-Verschiebungen von 70–80 nm und sind damit dem verwandten System von Réau et al. vergleichbar (70–90 nm).^[1e] Interessanterweise zeigt das Spektrum von **7** gegenüber den Spektren

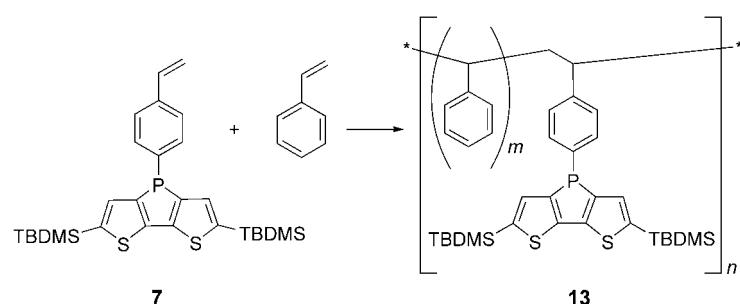
Tabelle 1: Spektroskopische Eigenschaften von **2**, **4**, **7–14**.

	λ_{an} [nm] ^[a]	λ_{em} [nm] ^[b]	$\lg \epsilon$	ϕ ^[c]
2 (4)	338 (336)	415 (408)	4.38 (4.50)	0.779 (0.881)
8 (9)	346 (346)	424 (423)	4.35 (4.47)	0.690 (0.753)
10 (11)	366 (363)	453 (450)	4.33 (4.45)	0.565 (0.590)
7	352	422	4.57	0.687
12	379	461	4.48	0.579
13 ^[d]	352 (374)	424 (452)	4.87 (–)	0.743 (–)
14 ^[d]	374 (352)	458 (456)	4.92 (–)	0.572 (–)

[a] λ_{max} bei Anregung in CH_2Cl_2 . [b] λ_{max} bei Emission in CH_2Cl_2 . [c] Relativ zu Chininsulfat (0.1 M H_2SO_4 -Lösung); Anregung bei 365 nm. [d] In Klammern Werte für dünnen Film.

tren der Modellverbindungen **2** ($\lambda_{\text{an}}=338$, $\lambda_{\text{em}}=415$ nm) und **4** ($\lambda_{\text{an}}=336$, $\lambda_{\text{em}}=408$ nm) eine Rotverschiebung von ca. 10–15 nm der Intensitätsmaxima ($\lambda_{\text{an}}=352$, $\lambda_{\text{em}}=422$ nm), die auf den Elektronenacceptorcharakter des Silylzentrums zurückgeführt werden kann. Die gleiche Tendenz wird beobachtet, wenn der Dotierungsmodus des Phosphorzentrums bei den Boranaddukten **8** und **9** oder den Phospholoxiden **10–12** zum p-Typ invertiert wird. Einhergehend mit der Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale erfahren die Intensitätsmaxima der Anregungs- und Emissionsspektren der Boranaddukte eine Rotverschiebung von ca. 10 nm. Bei den Phospholoxiden ist die Rotverschiebung von ca. 30 nm bei der Anregung bzw. 40 nm bei der Emission sogar noch deutlicher. Bei dem silylfunktionalisierten Phospholoxid **12** wird ein kumulativer Effekt beider Elektronenacceptorzentren (Si und P) beobachtet (siehe Tabelle 1). Erwähnenswert ist die hohe Intensität der Photolumineszenz, speziell bei den Boranaddukten und den Phospholoxiden. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die gegenüber den Quantenausbeuten bekannter Phosphol-^[1e] oder Dithienosystems^[12a,16] beispiellos hohen Quantenausbeuten aller hier vorgestellten Verbindungen, die zwischen 55 und fast 90 % liegen. Die spektroskopischen Daten belegen daher sehr deutlich das Potenzial des Dithienophospholsystems für Anwendungen in der Optoelektronik als Blaulichtemitter oder als Sensormaterial.

Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit der Materialien für entsprechende Anwendungen (z. B. als dünne Filme) wäre es wünschenswert, die physikalischen Eigenschaften von Makromolekülen zu nutzen. Daher war es unser Ziel, ein Polymer auf Dithienophospholbasis herzustellen, das die Modellverbindungen mit ihrer außergewöhnlichen blauen Photolumineszenz in Form von Seitenkettenfunktionen enthält. Wir haben uns für eine radikalische Polymerisation der funktionalisierten Styrolmonomere entschieden, da diese im Allgemeinen nicht durch die Gegenwart von Phosphanzentren gestört wird.^[14b] Der sterische Anspruch, hervorgerufen durch das Ringsystem des Dithienophosphols im polymeren Material, könnte die Polymerisation zu einen frühen Zeitpunkt terminieren. Zur Verringerung dieses sterischen Anspruchs haben wir uns für die Synthese des Copolymers **13** entschieden und Styrol als Lösungsmittel für die Reaktion verwendet (Verhältnis **7**/Styrol ca. 1:30; Schema 2). Die daraus resultierende „Verdünnung“ der Dithienophosphol-



Schema 2. Synthese des Dithienophospholpolymers **13**: **7**/Styrol ca. 1:30, Katalysator TEMPO, 110°C, 16 h. TBDMS = *tert*-Butyl(dimethyl)silyl.

einheiten sollte wegen der großen Distanz zwischen den emittierenden Zentren die optoelektronischen Eigenschaften des Materials zusätzlich verbessern, da so bei höheren Emitterdichten auftretende Auslöschungsprozesse reduziert werden.^[17] Die Polymerisation wurde in einer verschlossenen, evakuierten Ampulle bei unter Verwendung einer katalytischen Menge an 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO)^[18] als Initiator durchgeführt. Das nach Fällung in entgastem Pentan erhaltenes Material war ein weißer, amorpher Feststoff. Die Analyse mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ergab eine hohe relative Molekulmasse von $M_n=147\,650\text{ g mol}^{-1}$ mit einer relativ schmalen Molekulgewichtsverteilung von $\text{PDI}=2.46$. Die Differentialthermalyse (DSC) des dithienophospholderivatisierten Polystyrols **13** ergab eine Glasübergangstemperatur von $T_g=114.2^\circ\text{C}$ (vergleiche klassisches Polystyrol: $<100^\circ\text{C}$ ^[19]) und eine thermische Zersetzungstemperatur von 428.2°C . Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **13** zeigt ein breites Signal bei $\delta(^{31}\text{P})=-25.0\text{ ppm}$ (vergleiche: $\delta=-26.4\text{ ppm}$ für **7**), das den Einbau von Dithienophospholeinheiten in das polymere Material bestätigt. Wie aufgrund der Reaktionsbedingungen erwartet, ergibt sich aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ein Dithienophosphol/Styrol-Verhältnis von ca. 1:30.

Auch das Polymer **13** weist eine starke blaue Photolumineszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht auf. Die Intensitätsmaxima liegen bei $\lambda_{\text{an}}=352$ nm und $\lambda_{\text{em}}=424$ nm (gelöst in CH_2Cl_2) und stimmen sehr gut mit den Werten für das vinylphenylfunktionalierte Monomer **7** (Abbildung 2) überein; dies bestätigt den Einbau der funktionalisierten Seitenkette. Das Dithienophospholpolymer **13** kann analog zu den Modellverbindungen sehr einfach mit Wasserstoffperoxid oxidiert werden (Phospholoxidpolymer **14**). Der gleiche Oxidationsprozess wird beobachtet, wenn eine Lösung von **13** 24 h der Luft ausgesetzt wird, wohingegen der reine Feststoff kaum Zeichen von Oxidation aufweist – sogar über Wochen. Im Hinblick auf eine Anwendung als PLED-Material haben uns auch die optoelektronischen Eigenschaften eines dünnen Films von **13** interessiert, den wir aus einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten haben. Die intensive Photolumineszenz des Films zeigt relativ zu der einer Lösung von **13** in CH_2Cl_2 eine Rotverschiebung von ungefähr 20 nm im Anregungs- und ca. 30 nm im Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{an}}=374$ nm, $\lambda_{\text{em}}=452$ nm). Überraschenderweise stimmt die Emissions-

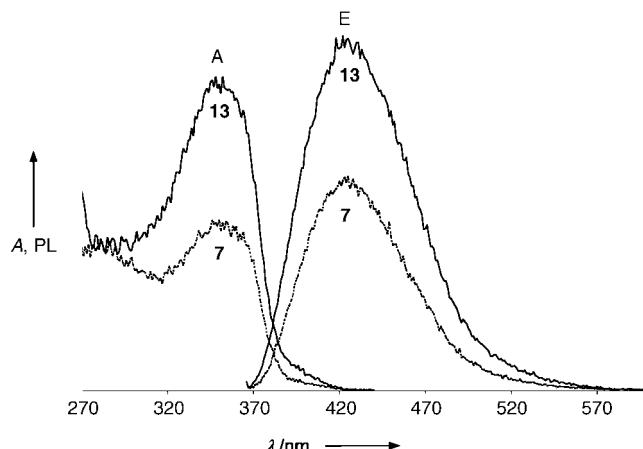


Abbildung 2. Anregungs- (A) und Emissionsspektren (E) von **7** und **13** in CH_2Cl_2 .

Wellenlänge eines dünnen Films des oxidierten Polymers (**14**, $\lambda_{\text{em}} = 456$ nm) fast genau mit der des nichtoxidierten Materials **13** überein, wohingegen die Anregungswellenlänge eine Blauverschiebung zu 352 nm erfährt (374 nm für **13**; Abbildung 3). Die Lichtbeständigkeit, eine wichtige Größe zur Bestimmung der Lebenszeit von optoelektronischen Bauteilen, ist im Falle von **13** als gut zu bezeichnen. So liefert die Bestrahlung einer Lösung von **13** in CH_2Cl_2 bei 352 nm über 2 h eine stabile Emission mit einem Verlust von maximal 3% (Intensität detektiert bei 424 nm), vielversprechend für eine Anwendung in optoelektronischen Bauteilen. Eine ähnliche Lichtstabilität mit einem Verlust von nur 5% konnte auch an einem dünnen Film des oxidierten Polymers (**14**) beobachtet werden.

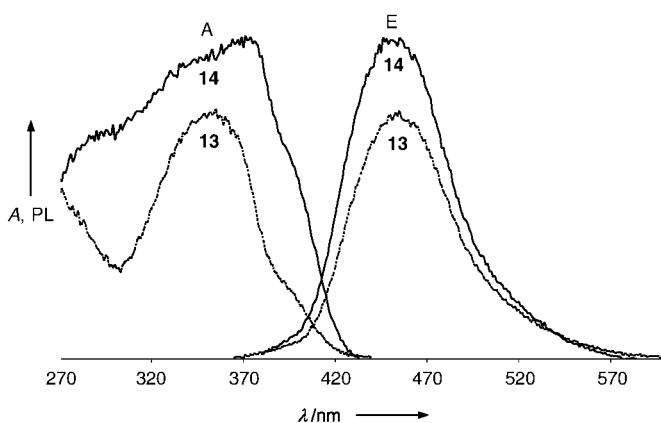


Abbildung 3. Anregungs- (A) und Emissionsspektren (E) von **13** und **14** als dünne Filme.

Wir haben neuartige Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]phosphole derivate mithilfe einer bequemen Ein-/Zweistufensynthese hergestellt und konnten damit eine breite Vielfalt unterschiedlich funktionalisierter Systeme synthetisieren. Die optoelektronischen Eigenschaften der Dithienophosphole sind außergewöhnlich in Bezug auf die emittierte Wellenlänge, die

Intensität und die Abstimmbarkeit; eine Feinabstimmung der elektronischen Struktur ist mithilfe einfacher chemischer Modifizierungen möglich. Darüber hinaus ist es uns gelungen, die Dithienophospholeinheit in polymere Systeme einzubauen und somit einen Zugang zu potenziellen Applikationen in optoelektronischen Bauteilen wie Blaulicht emittierenden PLEDs oder polymeren Sensoren zu schaffen. Zurzeit testen wir die Reichweite möglicher dithienophospholbasierter Sensorsmaterialien, indem wir die optoelektronischen Eigenschaften durch Modifizierungen des Phosphorzentrums variieren. Des Weiteren untersuchen wir, ob ein Einbau der Polymere **13** und **14** in optoelektronische Bauteile möglich ist.

Experimentelles

Dithienophosphole: Zu einer Lösung von **3** (1.62 g, 5 mmol) in Et_2O (100 mL) wurde $n\text{BuLi}$ (4 mL, 10 mmol) bei -78°C getropft. Nachfolgend wurde RPCl_2 ($\text{R} = \text{Ph}$: 0.90 g, 5 mmol, $\text{R} = 4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4$, 1.18 g, 5 mmol), gelöst in Et_2O (10 mL), langsam zur Reaktionsmischung gegeben und die resultierende Suspension schnell auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan (ca. 60 mL) aufgenommen und dieses über neutrales Aluminiumoxid filtriert, um LiCl und eine geringe Menge brauner Verunreinigungen abzutrennen. Das Filtrat wurde zur Trockne eingeengt; **2** und **4** wurden als gelbliche Feststoffe erhalten (**2**: 1.1 g, 70% Ausbeute; **4**: 1.2 g, 72% Ausbeute).

2: $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (162.0 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = -21.5$ ppm; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 7.31$ (br., 2H; $o\text{-H}_{\text{Ph}}$), 7.26–7.23 (m., 5H; H_{Ar}), 7.14 ppm (d, 3J (H,H) = 5.0 Hz, 2H; H_{Ar}); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (100.6 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 146.6$ (d, J (C,P) = 8.0 Hz; C_{Ar}), 141.7 (d, J (C,P) = 2.3 Hz; C_{Ar}), 133.5 (d, J (C,P) = 15.3 Hz; C_{Ar}), 132.2 (d, 2J (C,P) = 20.5 Hz; $o\text{-C}_{\text{Ar}}$), 129.1 (s; $p\text{-C}_{\text{Ph}}$), 128.5 (d, 3J (C,P) = 7.6 Hz; $m\text{-C}_{\text{Ar}}$), 126.4 (d, 2J (C,P) = 19.6 Hz; $o\text{-C}_{\text{Ar}}$), 126.0 ppm (d, 3J (C,P) = 6.2 Hz; $m\text{-C}_{\text{Ar}}$); MS (70 eV): m/z (%) = 272 (100) $[\text{M}]^+$, 239 (90) $[\text{M}-\text{S}]^+$, 195 (40) $[\text{M}-\text{Ph}]^+$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{PS}_2$: C 61.75, H 3.33, S 23.55, gef.: C 61.77, H 3.45, S 23.38.

4: $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (162.0 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = -22.5$ ppm; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 7.28$ –7.23 (m., 6H; H_{Ar}), 7.13 (d, 2J (H,H) = 4.9 Hz, 2H; H_{Ar}), 1.24 ppm (s, 9H; H_{Bu}); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (100.6 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 152.4$ (s; $p\text{-C}_{\text{Ar}}$), 147.0 (d, J (C,P) = 8.7 Hz; C_{Ar}), 141.6 (d, J (C,P) = 2.1 Hz; C_{Ar}), 132.1 (d, J (C,P) = 20.5 Hz; $o\text{-C}_{\text{Ar}}$), 129.7 (d, 1J (C,P) = 11.4 Hz; C_{Ar}), 126.5 (d, 2J (C,P) = 16.9 Hz; $o\text{-C}_{\text{Ar}}$), 125.9 (d, 3J (C,P) = 5.7 Hz; $m\text{-C}_{\text{Ar}}$), 125.7 (d, 3J (C,P) = 8.5 Hz; $m\text{-C}_{\text{Ar}}$), 34.5 (s; CMe_3), 31.0 ppm (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). MS (70 eV): m/z (%) = 328 (100) $[\text{M}]^+$, 271 (50) $[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 195 (90) $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}]^+$, 57 (25) $[\text{tBu}]^+$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{PS}_2$: C 65.83, H 5.22, S 19.53, gef.: C 65.42, H 5.39, S 19.46.

7: Zu einer Lösung von **6** (1.11 g, 2 mmol) und TMEDA (1.51 mL, 10 mmol) in Et_2O (50 mL) wurde $n\text{BuLi}$ (1.6 mL, 4 mmol) bei -78°C getropft. Nachfolgend wurde (4-Vinylphenyl)PCl₂ (0.41 g, 2 mmol), gelöst in Et_2O (10 mL), langsam zur Reaktionsmischung gegeben und die resultierende Mischung schnell auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan (ca. 60 mL) aufgenommen und dieses über neutrales Aluminiumoxid filtriert, um LiCl abzutrennen. Das Filtrat wurde konzentriert und zur Kristallisation bei -30°C aufbewahrt. **7** wurde als weißes, amorphes Pulver in 80% Ausbeute erhalten (0.84 g).

$^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (162.0 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = -26.4$ ppm; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 7.32$ (br., 2H; H_{Ar}), 7.31 (s, 2H; H_{Ar}), 7.26 (s, 2H; H_{Ar}), 6.65 (dd, 3J (H,H) = 17.7 Hz, 3J (H,H) = 11.3 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.73 (d, 3J (H,H) = 17.7 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CHH}$), 5.73 (d, 3J (H,H) = 11.3 Hz, 1H; $\text{CH}=\text{CHH}$), 0.93 (s, 18H; H_{SiBu}), 0.31 (s, 6H; H_{SiMe_2}), 0.30 ppm (s, 6H; H_{SiMe_2}); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (125.7 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 148.7$ (d, 1J (C,P) = 10.3 Hz; $ipso\text{-C}_{\text{Ar}}$), 147.0 (s; C_{Ar}), 139.8 (d, 2J (C,P) = 6.2 Hz; C_{Ar}), 139.5 (d, 1J (C,P) =

19.6 Hz; C_{Ar}), 138.4 (s; p - C_{Ar}), 136.3 (s; $CH=CH_2$), 134.3 (d, 2J (C,P) = 16.6 Hz; o - C_{Ar}), 132.8 (d, 2J (C,P) = 21.7 Hz; o - C_{Ar}), 126.4 (d, 3J (C,P) = 8.3 Hz; m - C_{Ar}), 114.7 (s; $CH=CH_2$), 26.4 (s; $SiC(CH_3)_3$), 17.0 (s; $SiC(CH_3)_3$), -4.9 ppm (s; C_{SiMe_2}); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{26}H_{37}PS_2Si_2$: C 63.83, H 7.46, S 12.17, gef: C 63.66, H 7.68, S 12.14.

Polymerisation: In einer Ampulle wurde eine Lösung von **7** (0.26 g, 0.5 mmol), gelöst in Styrol (2 mL, 17.5 mmol), mit einer katalytischen Menge TEMPO versetzt. Die Ampulle wurde evakuiert, verschlossen und über Nacht auf 110°C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der erhaltene gelbliche Feststoff in ca. 10 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung dann in entgastes Pentan getropft. Nach Dekantierung des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum wurde das Polymer **13** als weißer Feststoff erhalten (1.76 g, ca. 85%). GPC: M_n = 147 650 g mol⁻¹, PDI = 2.46; DSC: T_g = 114.2°C, T_{dec} = 428.2°C; $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, 25°C, CD_2Cl_2): δ = -25.0 ppm; 1H -NMR (500 MHz, 25°C, CD_2Cl_2): δ = 7.09 (m br., ca. 132H; H_{Ar}), 6.53 (m br., ca. 88H; H_{Ar}); 1.84 (m br., ca. 48H; $CHCHH$); 1.48 (m br., ca. 96H; $CHCHH$), 0.98 (br., 18H; H_{SiBu}), 0.35 ppm (br., 12H; H_{SiMe_2}); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, 25°C, CD_2Cl_2): δ = 149.3 (br.; C_{Ar}), 145.0 (br.; C_{Ar}), 140.2 (br.; C_{Ar}), 134.9 (br.; C_{Ar}), 132.2 (br.; C_{Ar}), 128.4 (br.; C_{Ar}), 128.0 (br.; C_{Ar}), 126.0 (br.; C_{Ar}), 45.0 (m br.; $CHCH_2$), 40.8 (m br.; $CHCH_2$), 26.6 (br.; $SiC(CH_3)_3$), 17.2 (br.; $SiC(CH_3)_3$), -4.7 ppm (br.; C_{SiMe_2}).

Eingegangen am 14. Juli 2004

Stichwörter: Lumineszenz · Optische Eigenschaften · Phosphorheterocyclen · Polymere · Thiophen

- [1] a) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578; b) Z. Jin, B. L. Lucht, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 167; c) C.-W. Tsang, M. Yam, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1480; d) R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2268; e) C. Hay, M. Hissler, C. Fischmeister, J. Rault-Berthelot, L. Toupet, L. Nyulászi, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4222.
- [2] Siehe z. B.: a) *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Hrsg.: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) *Conjugated Conducting Polymers, Vol. 102* (Hrsg.: H. Kiess), Springer, New York, **1992**.
- [3] G. Tourillion, *Handbook of Conducting Polymers*, (Hrsg.: T. A. Skotheim), Marcel Dekker, New York, **1986**, S. 293.
- [4] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- [5] a) C. Hay, C. Fischmeister, M. Hissler, L. Toupet, R. Réau, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1812; b) C. Hay, D. Le Vilain, V. Deborde, L. Toupet, R. Réau, *Chem. Commun.* **1999**, 345; c) C. Fave, T.-Y. Cho, M. Hissler, C.-W. Chen, T.-Y. Luh, C.-C. Wu, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9254.
- [6] a) D. Delaere, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1522; b) D. Delaere, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 838; c) J. Ma, S. Li, Y. Jiang, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1109.
- [7] a) S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5566; b) Y. Morisaki, Y. Aiki, Y. Chujo, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2594.
- [8] Über Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]-1-(phenyl)phospholoxid ist bereits berichtet worden, siehe: J.-P. Lampin, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 239.
- [9] a) M. Pomerantz, *Handbook of Conducting Polymers*, 2. Aufl. (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), Marcel Dekker, New York, **1998**, S. 277; b) X. Zhang, A. J. Matzger, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9813.
- [10] S. Y. Hong, J. M. Song, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 10607.
- [11] T. Baumgartner, *Macromol. Symp.* **2003**, *196*, 279.

- [12] a) K. Ogawa, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2921; b) J. Ohshita, M. Nodono, H. Kai, T. Watanabe, A. Kunai, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Adachi, K. Okita, Y. Harima, K. Yamashita, M. Ishikawa, *Organometallics* **1999**, *18*, 1453.
- [13] Röntgenstrukturdaten für **2**: ($C_{14}H_9PS_2$): M_r = 272.30, T = 153(2) K, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/c$, a = 12.740(3), b = 8.2365(16), c = 11.729(2) Å, α = 90, β = 92.62(3), γ = 90°, V = 1229.5(4) Å³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.471 Mg m⁻³, μ = 0.534 mm⁻¹, λ = 0.71073 Å, $2\theta_{max}$ = 56.62°, 12358 Reflexe, 3046 [R(int) = 0.0227] unabhängige Reflexe, GOF (F^2) = 1.080, R_1 = 0.0317, wR_2 = 0.0857 ($I > 2\sigma(I)$), R_{f} = 0.0332, wR_{f} = 0.0868 (für alle Daten), maximale/minimale Restelektronendichte 0.429 bzw. -0.248 e Å⁻³. Die Daten wurden auf einem Bruker-SMART-D8-Goniometer mit APEX-CCD-Detektor gesammelt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL) gelöst und auf F^2 anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden mit einem Reitermodell verfeinert. CCDC-244042 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] a) K. Diemert, B. Kottwitz, W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *26*, 307; b) M. K. W. Choi, H. S. He, P. H. Toy, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9831.
- [15] Ausgewählte physikalische Daten: **9**: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (80.9 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ = 14.6 ppm; 1H -NMR (500 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ = 7.54 (dd, 3J (H,P) = 11.6 Hz, 3J (H,H) = 8.4 Hz, 2H; o - H_{Ph}), 7.40 (dd, 3J (H,H) = 8.4 Hz, 3J (H,P) = 2.1 Hz, 2H; m - H_{Ph}), 7.34 (dd, 3J (H,H) = 4.9 Hz, 3J (H,P) = 3.1 Hz, 2H; H_{Ar}), 7.16 (dd, 3J (H,H) = 4.9 Hz, 4J (H,P) = 1.2 Hz, 2H; H_{Ar}), 1.29 ppm (s, 9H; H_{Bu}); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.6 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ = 150.5 (d, 2J (C,P) = 2.9 Hz; C_{Ar} - C_{Ar}), 144.9 (d, 4J (C,P) = 10.5 Hz; p - C_{Ph}), 139.3 (d, 1J (C,P) = 63.3 Hz; *ipso*- C_{Ar}), 131.8 (d, J (C,P) = 10.5 Hz; C_{Ar}), 128.1 (d, J (C,P) = 12.5 Hz; C_{Ar}), 126.1 (d, J (C,P) = 16.3 Hz; C_{Ar}), 126.1 (d, J (C,P) = 11.5 Hz; C_{Ar}), 122.3 (d, 1J (C,P) = 54.7 Hz; *ipso*- C_{Ph}), 35.0 (s; CMe_3), 31.0 ppm (s; CH_3); ^{11}B -NMR (160.3 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ = -39.2 ppm; **11**: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (126.0 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ = -19.1 ppm; 1H -NMR (400 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ = 7.62 (dd br., 3J (H,P) = 13.2 Hz, 3J (H,H) = 8.5 Hz, 2H; o - H_{Ph}), 7.40 (dd br., 3J (H,H) = 8.5 Hz, 4J (H,P) = 3.0 Hz, 2H; m - H_{Ph}), 7.26 (dd, 3J (H,H) = 5.0 Hz, 3J (H,P) = 3.4 Hz, 2H; H_{Ar}), 7.12 (dd, 2J (H,H) = 5.0 Hz, 4J (H,P) = 2.5 Hz, 2H; H_{Ar}), 1.26 ppm (s, 9H; H_{Bu}); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ = 155.9 (s; p - C_{Ar}), 145.4 (d, 2J (C,P) = 24.0 Hz; C_{Ar}), 139.0 (d, 1J (C,P) = 111.9 Hz; C_{Ar}), 130.6 (d, 2J (C,P) = 11.8 Hz; o - C_{Ar}), 128.0 (d, 2J (C,P) = 14.7 Hz; o - C_{Ar}), 126.0 (d, 1J (C,P) = 111.1 Hz; C_{Ar}), 125.9 (d, 3J (C,P) = 13.2 Hz; m - C_{Ar}), 125.8 (d, 3J (C,P) = 12.8 Hz; m - C_{Ar}), 34.9 (s; CMe_3), 30.8 ppm (s; $C(CH_3)_3$). **12**: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ = 14.7 ppm; 1H -NMR (500 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ = 7.70 (dd, 3J (H,P) = 12.8 Hz, 3J (H,H) = 8.2 Hz, 2H; H_{Ar}), 7.46 (dd, 3J (H,H) = 8.2 Hz, 4J (H,P) = 2.8 Hz, 2H; H_{Ar}), 7.19 (d, 3J (H,P) = 2.4 Hz, 2H; H_{Ar}), 6.71 (dd, 3J (H,H) = 17.4 Hz, 3J (H,H) = 10.7 Hz, 1H; $CH=CH_2$), 5.83 (d, 3J (H,H) = 17.4 Hz, 1H; $CH=CHH$), 5.35 (d, 3J (H,H) = 10.7 Hz, 1H; $CH=CHH$), 0.91 (s, 18H; H_{SiBu}), 0.28 (s, 6H; H_{SiMe_2}), 0.27 ppm (s, 6H; H_{SiMe_2}); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ = 150.8 (d, 1J (C,P) = 23.9 Hz; *ipso*- C_{Ar}), 142.8 (d, J (C,P) = 14.3 Hz; C_{Ar}), 141.4 (d, J (C,P) = 18.2 Hz; C_{Ar}), 140.4 (s; p - C_{Ar}), 135.9 (s; $CH=CH_2$), 133.3 (d, 2J (C,P) = 15.3 Hz; o - C_{Ar}), 131.3 (d, 2J (C,P) = 12.4 Hz; o - C_{Ar}), 129.0 (d, 1J (C,P) = 110.2 Hz; *ipso*- C_{Ar}), 126.6 (d, 3J (C,P) = 12.4 Hz; m - C_{Ar}), 116.5 (s; $CH=CH_2$), 26.2 (s; $SiC(CH_3)_3$), 16.8 (s; $SiC(CH_3)_3$), -5.0 (s; $SiMe$), -5.1 ppm (s; $SiMe$).

- [16] G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, L. Antolini, G. Gigli, R. Cingolani, A. Bongini, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4112.
- [17] B. Valeur, *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [18] M. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.
- [19] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Rev. Ed.*, Wiley, New York, **1998**.