

Synthese und Charakterisierung von Monomeren und deren  
Suzuki-Polykondensationen  
zu amphiphilen, wasserlöslichen Poly(*para*-phenylen)en

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

des Fachbereiches  
Biologie, Chemie und Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

von  
**Fabian Kutzner**  
aus Berlin

im Januar 2003

Die präparativen Arbeiten wurden in der Zeit von April 1999 bis August 2002 am Institut für Chemie / Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Dieter Schlüter durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. A. D. Schlüter
  2. Gutachter: Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop
- Tag der Disputation: 07.02.2003





# Danksagung

Herrn Prof. Dr. A. D. Schlüter danke ich für das herausfordernde Thema, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die Anleitung zu selbstständiger wissenschaftlicher Arbeit, und die zahlreichen Möglichkeiten der Präsentation meiner Arbeit auf nationalen und internationalen Tagungen.

Frau Dr. P. Winchester und Frau J. Hass danke ich für organisatorische Hilfen und für ihre ständige Ansprechbarkeit bei Problemen jeder Art.

Ich möchte mich ganz besonders bei meinen Laborkollegen Sabine Koch, Andrea Ingerl, Govindaswamy Manickam, Sabine Fuchs, Long Ling und Dorina Opris für ein angenehmes Arbeitsklima und eine gute Zusammenarbeit bedanken. Gleichzeitig gilt dieser Dank natürlich auch allen aktuellen und ehemaligen Arbeitsgruppenmitgliedern.

Ein besonderer Dank gilt auch der gesamten Service-Abteilung unseres Instituts: Frau C. Zimmermann und Herr T. Kolrep führten zahlreiche analytische und präparative GPC-Trennungen erfolgreich durch. Herr Dr. A. Schäfer hatte immer ein offenes Ohr und auch die entsprechenden Lösungen parat, wenn es um Problematiken der NMR-Spektroskopie ging. Frau A. Peuker, Frau B. Merten und Frau G. Kahn danke ich für unzählige NMR-Messungen. Herrn Dr. G. Holzmann, Frau E. Franzus sowie Frau U. Ostwald danke ich für ihr großes Engagement bei der Aufnahme von FAB- und EI-MS Spektren. Wenn es um Elementaranalysen ging, versuchte Frau B. Vasak immer das Beste aus ihrer „Kiste“ herauszuholen.

Den nachfolgend aufgeführten Personen möchte ich für die Hilfe bei der Polymeranalytik und sonstigen technischen Unterstützungen danken. Herr T. Emmeler (AG Buntkowsky) vermaß <sup>13</sup>C-CPMAS-NMR Spektren. Herr Dr. P. Franke (AG Hucho) nahm die MALDI-TOF-MS Spektren auf. Frau Dr. S. Wiegand vom MPI für Polymerforschung in Mainz führte diverse analytische Hochtemperatur-GPC's durch. Herr Dr. H. Börner vom MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm versuchte, Aggregate der amphiphilen PPP's mittels TEM darzustellen. Herr F. Jaiser (AG Neher, Uni Potsdam) und Herr Dr. N. Schulte (AG Holmes, Cambridge/UK) präparierten oLED's und untersuchten diese bezüglich ihrer Eigenschaften. Herr Dr. S. Hecht und Herr P. Milosevic machten UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektren der amphiphilen Polymere. Herrn Prof. Dr. H.-U. Reißig danke ich und entschuldige mich nochmals für das einmalige Mikrowellenexperiment.

Frau Gabriele Hertel und meinen Forschungspraktikanten Herrn H.-P. Nabein, Herrn S. Ibolt, Frau K. Lienkamp und Herrn S. Braun danke ich für präparative Arbeiten. Ebenso bedanke ich mich bei meinen Lektoren Herrn S. Müller, Herrn C. Azap und meiner Frau Annette.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der DFG (Sfb 448-A 1) und dem Graduiertenkolleg „Polymerwerkstoffe“.

Meinen Segelpartnern Niels, Matthias und Oliver sowie dem gesamten „All Star Soccer Team“ der FU danke ich für viele lustige und schöne Stunden.

Meiner Familie möchte ich ganz herzlich für die moralische und finanzielle Unterstützung danken.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	1
<b>2 Aufgabenstellung</b>	9
<b>3 Kenntnisstand</b>	11
3.1 Synthese von Poly( <i>para</i> -phenylen)en	11
3.1.1 Bis 1998 erschienene Arbeiten	11
3.1.2 Arbeiten seit 1999	14
3.2 Die Suzuki-Reaktion	17
<b>4 Allgemeiner Teil</b>	25
4.1 Synthesestrategie	25
4.1.1 Allgemeines zur Suzuki-Polykondensation	26
4.1.2 Überlegungen zum Substitutionsmuster	28
4.1.3 Amphiphile Substituenten	29
4.2 Auswahl der Oligoethylenglykol-Ketten	31
4.2.1 Monodisperse Oligoethylenglykol-Ketten	31
4.2.1.1 Lineare Ketten	31
4.2.1.2 Verzweigte Ketten	33
4.2.2 Polydisperse PEG-Ketten	35
4.3 Monomersynthese	36
4.3.1 Synthese von Modellmonomeren	36
4.3.1.1 Dihalogendialkylbenzole	36
4.3.1.2 Synthese von 4,4''-Diod-2,2'',5,5''-tetra- <i>n</i> -hexyl- <i>p</i> -terphenyl	39
4.3.1.3 Synthese der AB-Typ Modellmonomeren <b>39</b> und <b>41</b>	41
4.3.2 Synthese von Bisboronsäuren und deren Ester	42
4.3.2.1 Bisboronsäuren <i>versus</i> Bisboronsäureester	42
4.3.2.2 Terphenyl Modell	43
4.3.2.3 Synthese der Bisboronsäure <b>45</b>	45
4.3.2.4 Synthese der Benzol-1,4-bisboronsäure <b>47</b>	46
4.3.2.5 Boronsäure- <i>n</i> -alkylester	47
4.4 Amphiphile Monomere	51
4.4.1 Entwicklung neuer amphiphiler Diiodmonomere	51
4.4.1.1 Versuch der Benzylroute	51
4.4.1.2 Phenyllessigsäure Route	52
4.4.1.3 Anthranilsäure Route	56
4.4.1.4 Hydrochinon Route	58
4.4.1.5 Dibrombenzol Route	63
4.4.2 Amphiphile AB-Typ Monomere	69
4.4.2.1 Synthese der amphiphilen Monomere <b>1</b> und <b>117</b> .	69
4.4.2.2 Alternativer Versuch zu amphiphilen AB-Typ Monomeren	73
4.4.2.3 Versuch der Synthese eines Iod-AB-Monomers	75
4.4.3 Amphiphile Dibrommonomere	77
4.4.3.1 Synthese des wasserlöslichen, amphiphilen Dibrommonomers <b>135</b>	77
4.4.3.2 Cbz-geschütztes Anilinmonomer	81
4.5 Polykondensationen	83
4.5.1 Suzuki-Polykondensationen der Modellmonomere	83
4.5.1.1 Polykondensation der AB-Typ Modellmonomere <b>39</b> und <b>41</b>	84

4.5.1.2 Polykondensation der Modellmonomere <b>32 a</b> und <b>45</b>	85
4.5.1.3 Erweitertes Modell	89
4.5.5 A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -Typ Polykondensation von amphiphilen Diiodmonomeren	92
4.5.6 A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -Typ Polykondensation von amphiphilen Dibrommonomeren	96
4.5.7 Suzuki-Polykondensation der amphiphilen Brommonomere <b>1</b> und <b>117</b>	102
<b>5 Zusammenfassung / Summary</b>	<b>107</b>
5.1 Zusammenfassung	107
5.2 Summary	109
<b>6 Ausblick</b>	<b>111</b>
<b>7 Experimental Section</b>	<b>113</b>
7.1 General	113
7.2 Chromatography	113
7.3 Analysis	114
7.4 Syntheses	116
7.4.1 Compounds of Chapter 4.2	116
7.4.2 Compounds of Chapter 4.3.1	121
7.4.3 Compounds of Chapter 4.3.2	127
7.4.4 Compounds of Chapter 4.4.1	130
7.4.5 Compounds of Chapter 4.4.2	155
7.4.6 Compounds of Chapter 4.4.3	173
7.4.7 Compounds of Chapter 4.5	175
<b>8 Anhang</b>	<b>180</b>