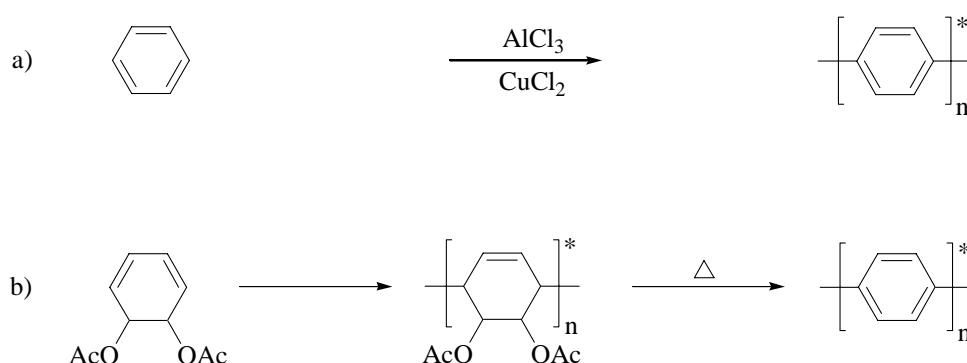


1 Einleitung

Vor zwei Jahrzehnten war die Herstellung strukturperfekter Poly(*para*-phenylene) (PPP's) synthetisch nicht möglich. Die Syntheseveruche endeten mit oligomeren oder polymeren Materialien, die jedoch in ihrem Aufbau nicht perfekt waren.¹ Die Schwierigkeit, PPP's herzustellen, hängt mit ihrer ungewöhnlichen Struktur zusammen. Rigide aromatische Wiederholungseinheiten sind so miteinander verbunden, dass sie ein lineares Rückgrat bilden. Diese Anknüpfungsschemie gelang über keine konventionelle Polykondensation, da die Verknüpfung der Untereinheiten über C(sp²)-C(sp²)-Bindungen erfolgen muss. Das Interesse an den vermuteten Eigenschaften dieses Typs von Polymer war die Triebkraft für die Entwicklung modernerer Syntheseverfahren. Allgemein können Syntheseveruche von PPP's in die so genannten direkten und indirekten Methoden untergliedert werden. Die Direkten gehen von Monomeren aus, die bereits die aromatischen Wiederholungseinheiten beinhalten und diese auf das spätere Polymer übertragen. In den indirekten Synthesen werden Vorläufer-Polymere generiert, die - zum Beispiel durch thermische Behandlung - in PPP's umgewandelt werden können. Ein bekanntes Beispiel hierfür geht auf Kovacic et al.² zurück, der Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupfer(II)chlorid zu Polymeren kuppelte. Der Polymerisationsgrad P_n der Kovacic'schen Polyphenylene lag nur bei 5 bis 15, zudem waren ihre Strukturen nicht ideal (Schema 1a). Wissenschaftler der ICI³ beschritten den indirekten Weg (Schema 1b).



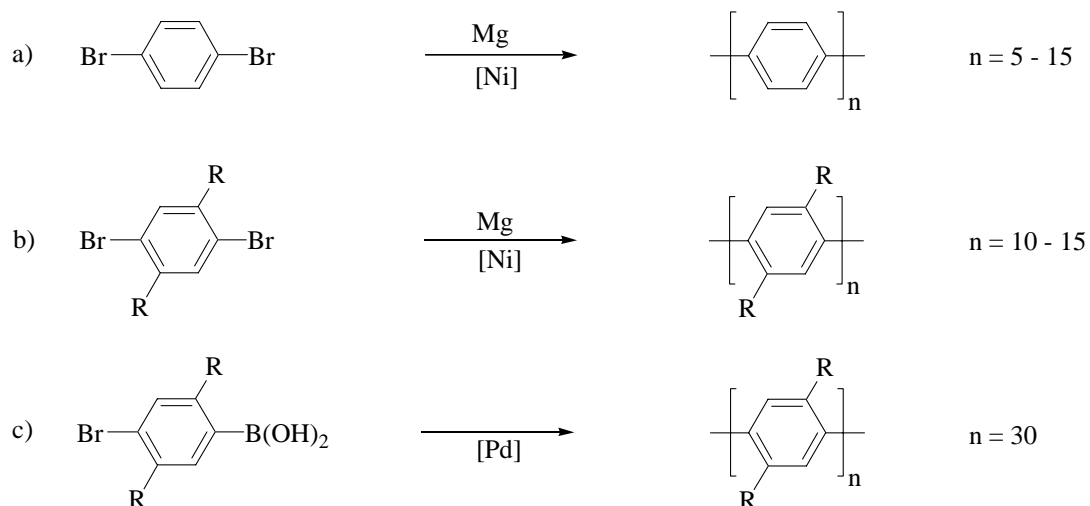
Schema 1: Beispiele für die direkte und indirekte Synthese von Poly(*para*-phenylene)n. Die mit einem Stern markierten Strukturen sind idealisiert.

¹ C. B. Gorman, R. H. Grubbs *Conjugated Polymers*, Kluwer, Dordrecht, **1991**.

² P. Kovacic, M. B. Jones *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357-379.

³ D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor *Macromol.* **1988**, *21*, 294-304.

In Bezug auf die Molekulargewichte ist diese Route jedem direkten Verfahren überlegen, da die Synthese der Precursor-Polymere höhere Polymerisationsgrade ermöglicht. Die indirekte Methode der ICI ist aber dadurch beschränkt, dass strukturelle Unregelmäßigkeiten im Vorläuferpolymer in das Zielpolymer übertragen werden. Weitere Nachteile sind, dass die Konversion des Vorläuferpolymers in das entsprechende PPP nicht quantitativ verläuft und die Methode auf nur wenige Vorläuferpolymere beschränkt ist. Im Jahre 1978 berichtete Yamamoto von regiochemisch perfekten Poly(*para*-phenylen)en,⁴ die er aus 1,4-Dibrombenzol und Magnesium in Gegenwart eines niedervalenten Nickelkatalysators synthetisierte (Schema 2a). Das Polymer war ausschließlich *para*-verknüpft und hatte einen Polymerisationsgrad P_n von 5 – 15.



Schema 2: Synthese von Poly(*para*-phenylen)en durch Yamamoto- und Suzuki-Kupplung

Da sich die mittleren Kettenlängen, der über diese milde Methode hergestellten PPP's, nicht wesentlich von denen älterer Synthesen unterschieden, stellte sich die Frage nach der Ursache hierfür. Es wurden unterschiedliche Gründe für die auch hier früh auftretende Terminierung verantwortlich gemacht.⁵ Einerseits konnte es sein, dass die Ni-Katalyse intrinsisch nicht die Methode der Wahl war und man eine andere Kupplungschemie finden musste. Andererseits nimmt die Löslichkeit von Oligo(*para*-phenylen)en in herkömmlichen organischen Solventien mit steigendem Molekulargewicht rapide ab (Tab.1), so dass Yamamoto's PPP's eigentlich sogar überraschend lang sind. Man bedenke, dass *p*-Octaphenylene nur eine Löslichkeit von

⁴ a) A. D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polymer.* **1993**, *44*, 59-69; b) J. M. Tour *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 190-198.

⁵ T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2091-2097.

10^{-8} gl^{-1} in Toluol bei Raumtemperatur besitzt.⁶ Das Ausfallen der wachsenden Kette muss also kinetisch ungünstig gewesen sein.

Tab. 1: Löslichkeit einiger Oligo(*para*-phenylen)e in Toluol bei Raumtemperatur.

Oligo(<i>para</i> -phenylen)e	Löslichkeit [$\frac{\text{g}}{\text{l}}$]
<i>p</i> -Terphenylen	7.4
<i>p</i> -Sexiphenylen	10^{-2}
<i>p</i> -Octaphenylen	$10^{-8} - 10^{-9}$

Um das Ausfallen der wachsenden Kette und damit den Reaktionsabbruch zu verhindern, kamen Rehahn, Feast, Wegner und Schlüter auf die Idee, das Monomer mit flexiblen Alkylketten auszustatten (Schema 2b). Das Anheften solcher Ketten bewirkt eine Erhöhung der Löslichkeit, sowohl bei Polymeren,⁷ als auch bei Molekülen mit geringerem Molekulargewicht.⁸ Ein so ausgestattetes Monomer sollte dafür sorgen, dass sich das Polymer länger in Lösung befindet und damit überhaupt erst die Möglichkeit geschaffen wird, höhere Polymerisationsgrade zu erreichen. Die Gründe der verbesserten Löslichkeit liegen zum einen in einer Störung der Molekülpackung durch die Seitenketten, wodurch die Kristallisationsenergie abnimmt (enthalpisches Argument), zum anderen trägt hierzu unter anderem auch der Gewinn an Rotationsfreiheitsgraden bei (entropisches Argument). Aufgrund der guten Löslichkeit konnten diese PPP's erstmals mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden. Trotz der guten Löslichkeit ergab sich aber nur ein mittlerer Polymerisationsgrad von $P_n = 13$.⁹ Die Ni-katalysierte Yamamoto-Polykondensation führte also auch in diesem Fall nicht zu hochpolymerem Material. Erneut waren es Wegner et al., die die 1981 entdeckte Suzuki-Kupplung auf das Problem der PPP's anwendeten und damit den Durchbruch erzielten.

Im Fall der Suzuki-Kupplung¹⁰ reagieren ein Arylbromderivat mit einer Alkyl- oder Aryl-Boronsäure unter Bildung einer C-C-Bindung. Wegner et al.¹¹ rüsteten ein Benzolderivat mit den zwei benötigten Funktionalitäten *para*-ständig aus und erhielten bei der Suzuki-Polykondensation farblose, lösliche Polymere, die zudem strukturperfekt waren (Schema 2c).

⁶ H. O. Wirth *Physik und Chemie der Scintillatoren*, Thiemig Verlag, München, **1966**.

⁷ M. Ballauf *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 261-276.

⁸ H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733-748.

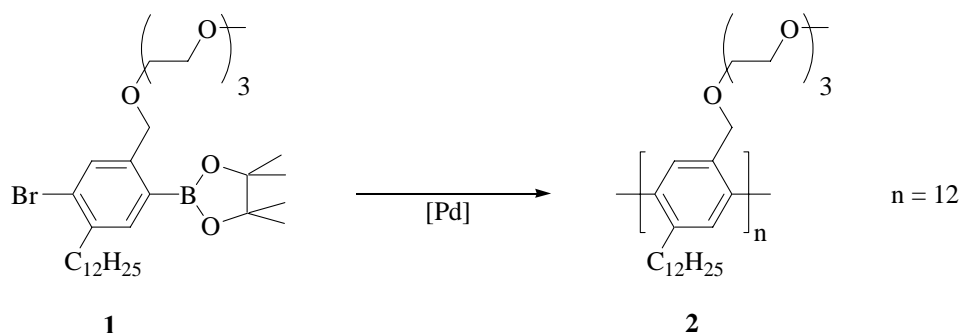
⁹ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast *Polymer*, **1989**, *30*, 1054-1059.

¹⁰ N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-515.

¹¹ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast *Polymer* **1989**, *30*, 1060-1062.

Das PPP besaß einen mittleren Polymerisationsgrad von $P_n = 30$. Durch die erreichte gute Löslichkeit konnte das Polymer charakterisiert werden. Die verwendete Synthesesequenz hat den weiteren Vorteil, dass man die löslichkeitsfördernden Seitenketten variieren und somit chemisch modifizierte PPP's herstellen konnte. So synthetisierte Rehahn et al.¹² ein lösliches PPP mit polaren Butoxymethyl-Seitenketten. Man war also keineswegs nur auf hydrophobe Ketten beschränkt, sondern konnte polare, oder auch hydrophile Ketten benutzen.

Frahn¹³ synthetisierte jüngst PPP's, in denen die Wiederholungseinheit eine hydrophile und eine hydrophobe Seitenkette enthielt. Bei der Verwendung einer hydrophilen und einer hydrophoben Seitenkette am selben Monomer, die in entgegengesetzte Raumhälften zeigen, erhielt er amphiphile PPP's (Schema 3).



Schema 3: Synthese eines amphiphilen PPP's durch Suzuki-Polykondensation eines amphiphilen AB-Typ Monomers.

Diese Amphiphile mit kettensteifem Rückgrat könnten zum Aufbau supramolekularer Aggregate, wie Mizellen, Vesikel und Membranen dienen, indem sich Ketten gleichen Typs zueinander ausrichten. Während bei konventionellen Amphiphilen bzw. Tensiden eine Quersegregation zu beobachten ist, tritt bei amphiphil substituierten PPP's eine Längssegregation auf. Dabei ordnen sich einzelne Polymerstränge parallel an, wobei die hydrophilen Ketten oder Gruppen in einem polaren Lösungsmittel in die Peripherie und die hydrophoben Alkylketten in das Innere der Mizelle zeigen. Das so entstandene Aggregat wird als zylindrische Mizelle bezeichnet (s. Abb. 1).

¹² M. Rehahn, I. U. Rau *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 2225-2238.

¹³ J. Frahn *Dissertation*, FU Berlin, **1999**.

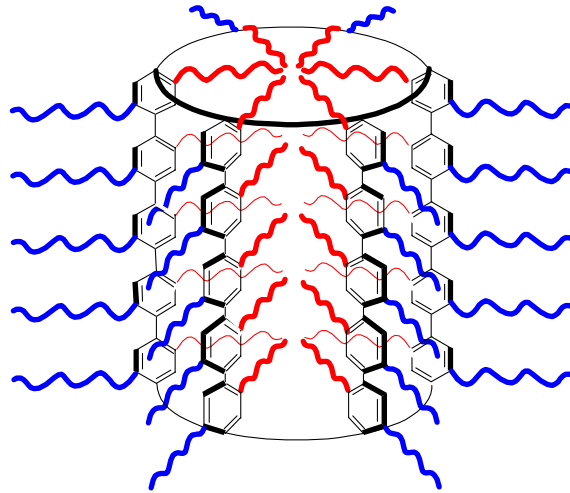


Abb. 1: Modell der Aggregation amphiphiler PPP's zu zylindrischen Mizellen (blaue Substituenten: hydrophil; rote Substituenten: hydrophob).

Die einzelnen PPP-Ketten besitzen eine Polydispersität zwischen $PD = 2-3$, was einer deutlich breiteren Verteilung entspricht, als man sie bei andere Polymerisationsarten beobachtet. Diese unterschiedlich langen Polymerketten stehen zunächst am Ende der Mizelle heraus. Energetisch gesehen, sind solche Enden sehr ungünstig. Bei gewöhnlichen Mizellen aus Tensiden wird an dieser Stelle immer eine minimale Oberfläche ausgebildet. Im Fall der zylindrischen Mizellen ist das jedoch nicht möglich, so dass es zu einem Längenwachstum kommt (Schema 4).



Schema 4: Modell des Längenwachstums der zylindrischen Mizellen.

Analytisch ist es ausgesprochen schwer, diese Aggregate nachzuweisen. Neben abbildenden Methoden, wie TEM, *kryo*-TEM, AFM oder STM kommen noch polymeranalytische Methoden, wie Lichtstreuung oder Viskosimetrie in Frage.

Neben der primären Aggregation zu zylindrischen Mizellen kann bei höheren Konzentrationen bzw. bei Trocknung noch die Aggregation der Zylinder untereinander auftreten. So wurden PPP-Aggregate durch TEM nachgewiesen, die bandartig

zusammenlagern. Die Breite dieser Bänder beträgt jeweils ein Vielfaches der einzelnen zylindrischen Mizelle (Abb. 2).¹⁴

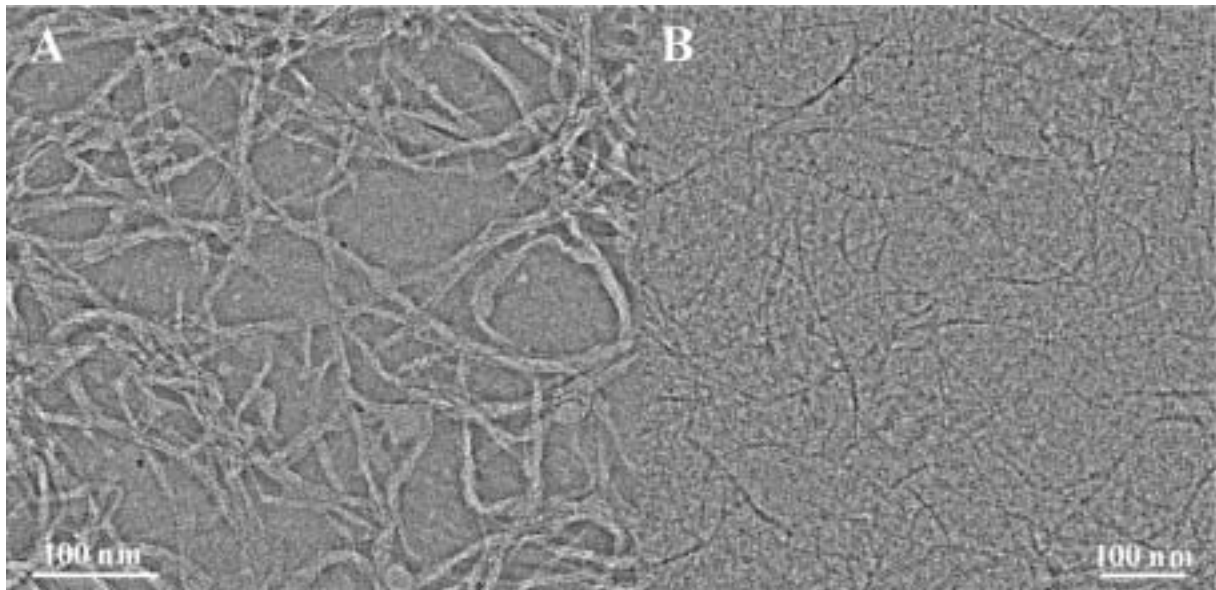


Abb. 2: TEM- (links) und kryo-TEM Aufnahme (rechts) von PPP-Aggregaten.

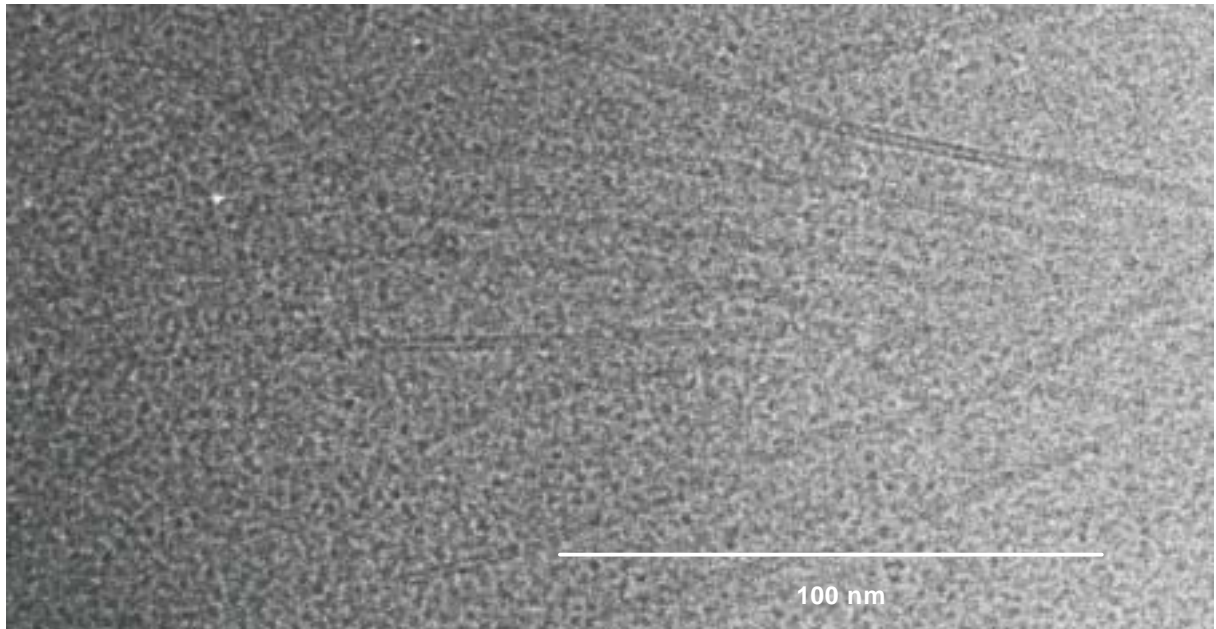


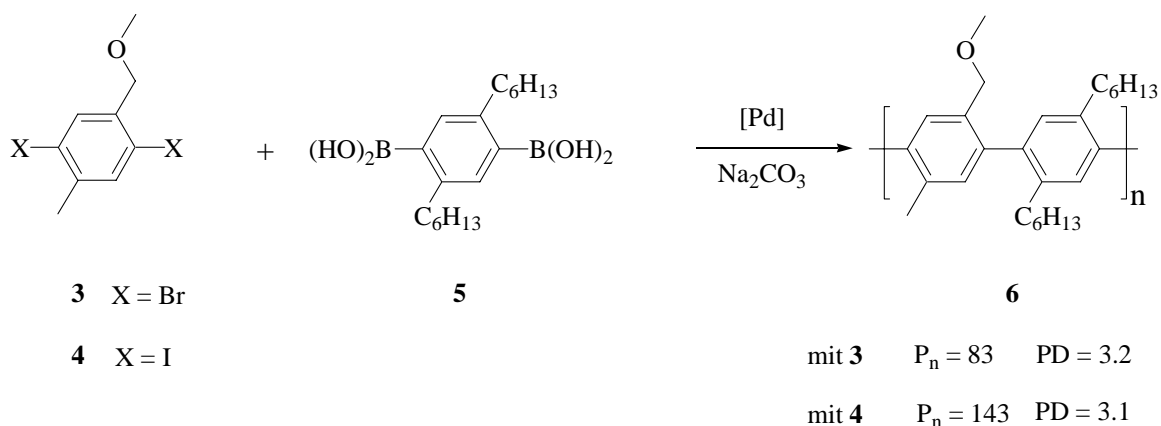
Abb. 3: Kryo-TEM Aufnahme von PPP 2 in Wasser mit Tensid.

¹⁴ C. Zhang *Dissertation*, FU Berlin, 2002.

Ein weiteres Beispiel für die Aggregation von amphiphilen PPP's zeigt die *kryo*-TEM Aufnahme in Abb. 3. Es handelt sich um das verhältnismäßig kurze Polymer **2**, mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 12$. Da das Polymer nicht wasserlöslich war, wurde der Probe C_8E_4 (Tetraethylglykolmonoöctylether) als Tensid zugesetzt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Der Einfluss des Tensids wurde bisher nicht weiter untersucht, darf aber nicht vernachlässigt werden. Man sieht lineare Strukturen mit einem Durchmesser von 6 nm und einer Länge von mehreren hundert Nanometern. Der Durchmesser entspricht damit dem berechneten Durchmesser einer zylindrischen Mizelle.

Die Beschaffenheit der Substituenten ist essentiell für die spätere Größe der Mizelle. So lassen sich durch die Länge, den sterischen Anspruch und dem Verhältnis vom hydrophoben zum hydrophilen Teil, zum Beispiel durch den Einsatz von Dendren die spätere Gestalt der Zylinder beeinflussen.

Ein weiterer entscheidender Beitrag auf dem Gebiet der Suzuki-Polykondensation wurde von S. Schlüter¹⁵ erbracht. Sie verglich die Reaktivität der Suzuki-Polykondensation des Dibrommonomers **3** mit dem analogen Diiodmonomer **4** (Schema 5) und fand dabei heraus, dass unter identischen Reaktionsbedingungen das Diiodmonomer zu einem fast doppelt so langen Polymer führt ($P_n = 143$).



Schema 5: Vergleich von Brommonomer **3** und Iodmonomer **4** in der Suzuki-Polykondensation mit Bisboronsäure **5** zu PPP **6**.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bilden die Basis für die vorliegende Arbeit, bei der es letztlich um die Frage geht, ob sich hochmolekulare amphiphil ausgerüstete PPP's darstellen lassen. In solchen Strukturen wäre ein erhebliches Entwicklungspotential, insbesondere in

¹⁵ S. Schlüter, J. Frahn, B. Karakaya, A. D. Schlüter *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 139-142.

Hinblick auf Selbstorganisation zu hierarchischen Überstrukturen, zu sehen. Hierzu galt es aber zunächst einige grundlegende Untersuchungen anzustellen, die im folgenden Kapitel dargelegt sind.