

4 Allgemeiner Teil

4.1 Synthesestrategie

Eine Reaktion, die zum Aufbau einer Polymerkette geeignet sein soll, muss nahezu quantitativ verlaufen. Nur so lassen sich hohe Molekulargewichte erhalten. Sie sollte ferner hoch regioselektiv verlaufen, um eine möglichst regelmäßige Struktur zu erhalten. Im Falle von PPP's gilt es z. B., Knickstellen zu vermeiden. Um Aryl-C(sp²)-Aryl-C(sp²)-Bindungen zu knüpfen, stehen in der niedermolekularen Chemie eine Reihe von Übergangsmetall-katalysierten Verfahren, wie z. B. die Stille-, Suzuki-, Yamamoto- und Ullmann-Reaktion, zur Verfügung.

Obwohl in den letzten Jahren eine ständige Weiterentwicklung der einzelnen Kupplungsreaktionen stattgefunden hat, ist die Suzuki-Kreuzkupplung immer noch die einzige für einen Polymeraufbau geeignete Reaktion. Die Stille-Reaktion zeigt nach wie vor mäßige Ausbeuten und massiv auftretende Homokupplungen.⁵³ Die Ullmann-Reaktion verläuft auch in neuesten Versionen mit Kupfer(I)triflats in schlechten Ausbeuten und erfordert meist drastische Reaktionstemperaturen.⁵⁴ Die Yamamoto-Reaktion wiederum ist nur für Monomere geeignet, die keine ortho-Substituenten aufweisen. Sie wurde anfangs auf PPP's angewandt, führte allerdings, wie oben beschrieben, nur zu oligomerem Material. In neueren Arbeiten wurden aber immerhin höhere Molmassen erreicht.⁵⁵ Die bisher am häufigsten benutzte Reaktion zur Synthese von Oligo- und Poly(phenylen)en ist also nach wie vor die Suzuki-Polykondensation.⁵⁶ Sie besticht durch ihre meistens sehr guten Ausbeuten, milden Reaktionsbedingungen und ihrem regiospezifischen Verlauf.⁵⁷ Sie hat deshalb einen Siegeszug in der Polymersynthese angetreten und wird im Folgenden etwas näher erläutert.

⁵³ V. Farina, B. Krishnan, D. R. Marshall, G. P. J. Roth *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5434-5444.

⁵⁴ G. Bringmann, R. Walter, R. Weinrich *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1006.

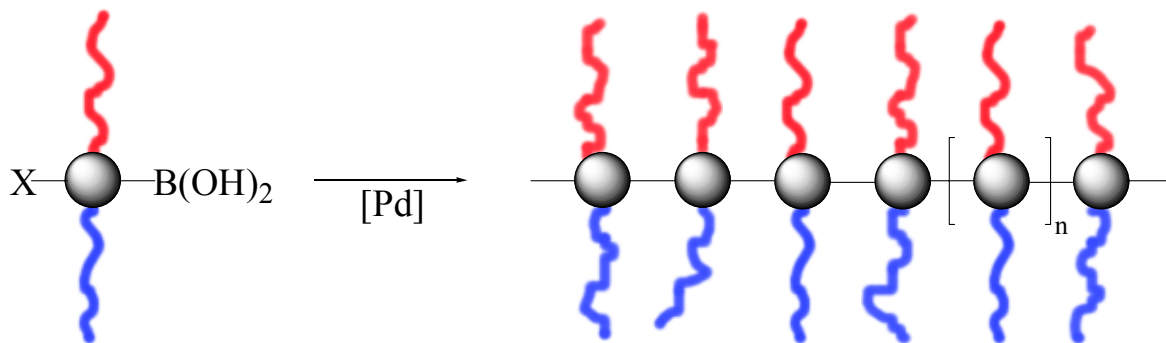
⁵⁵ C. Ego, A. C. Grimsdale, F. Uckert, G. Yu, G. Srdanov, K. Müllen *Adv. Mater.* **2002**, 14, 809-811.

⁵⁶ s. Ref. 17 u. 18.

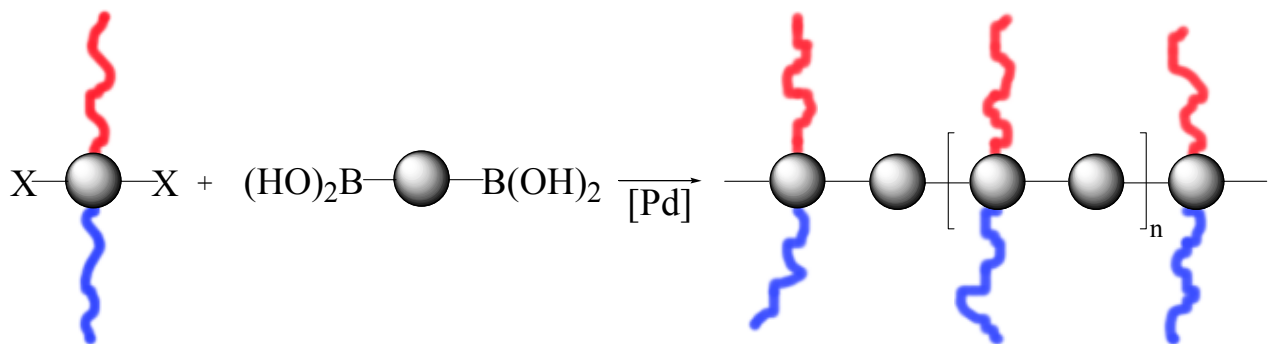
⁵⁷ (a) N. Miyaura, A. Suzuki *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483; (b) A. Suzuki *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147-168.

4.1.1 Allgemeines zur Suzuki-Polykondensation

Die Monomere müssen die geeigneten Halogen bzw. Bor-Substituenten tragen. Zwei verschiedene Polykondensationsarten können dabei grundsätzlich in Betracht gezogen werden. Man kann entweder von einem AB-Typ Monomer oder von einem A₂B₂-Typ Monomeren-Paar ausgehen. Dies ist in Schemata 17 und 18 bereits für amphiphil ausgerüstete Vertreter gezeigt.



Schema 17: AB-Typ Suzuki-Polykondensation mit schematisch angedeuteten amphiphilen Substituenten (rot: hydrophob; blau: hydrophil).



Schema 18: A₂B₂-Typ Suzuki-Polykondensation mit schematisch angedeuteten amphiphilen Substituenten (rot: hydrophob; blau: hydrophil).

Beide Wege haben Vor- und Nachteile. Die A₂B₂-Typ Polykondensation geht von Monomeren aus, die verhältnismäßig leicht zu synthetisieren sind, während die AB-Typ Monomere aufwendiger in der Herstellung sind. Der Vorteil letzterer besteht darin, dass man nur ein einziges Monomer hat und deshalb nicht auf die Stöchiometrie zu achten braucht.

Hingegen ist bei der A₂B₂-Typ Polykondensation das Erreichen und Einhalten einer genauen Äquimolarität beider Monomere ein striktes Muss.

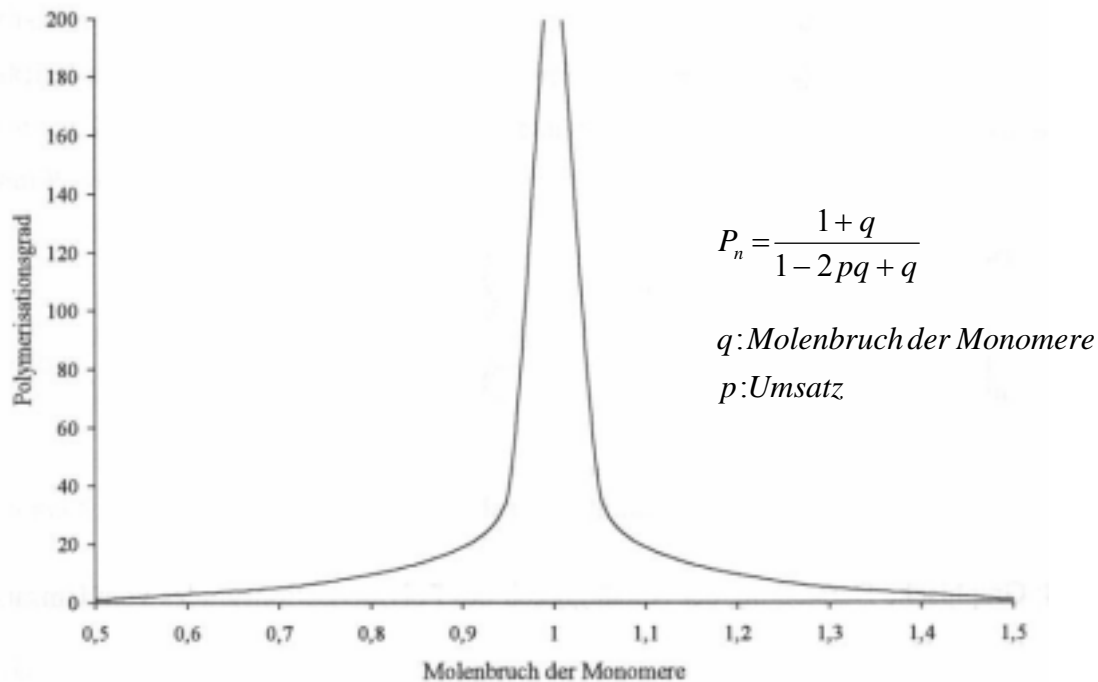


Abb. 11: Diagramm der Carother-Gleichung für eine A₂B₂-Typ Polykondensation.

Bei der AB-Typ Polykondensation ist eine regioselektive Polykondensation zu erwarten. Die Monomere können nur in einer durch die funktionellen Gruppen bestimmten Orientierung miteinander reagieren. Im Unterschied dazu kann es bei der A₂B₂-Typ Polykondensation zu einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung kommen. Für beide Wege gilt natürlich eine große Anforderung an die Reinheit der Monomere, da fehlende Kupplungsfunktionalitäten automatisch zum Kettenabbruch führen würden. Die Anforderungen der exakten Äquimolarität werden aus der Carother-Gleichung ersichtlich (Abb. 11).

Die Carother-Gleichung⁵⁸ wurde für einphasige Polykondensationen entwickelt. Also gilt sie auch näherungsweise für die Suzuki-Polykondensation, wenn man annimmt, dass sich das Monomerenpaar in einer Phase aufhält. Bei einer A₂B₂-Typ Polykondensation gelangt man nur zu hochmolekularem Material, wenn neben einem sehr gutem Umsatz der Molenbruch der Monomere $q = 1$ ist. Gemäß der vereinfachten Gleichung für AB-Typ Polykondensationen (Abb. 12) ist ein hohes Molekulargewicht nur von einem möglichst

⁵⁸ H. G. Elias *Makromoleküle* Bd.I, 5. Aufl., Hütig & Wepf Verlag, Basel, 1990, S. 224.

hohen Umsatz p abhängig. Also ist es wichtig, die Suzuki-Reaktion zu benutzen, da es mit ihr möglich ist, Ausbeuten pro Kupplungsschritt von über 95 % zu erhalten.

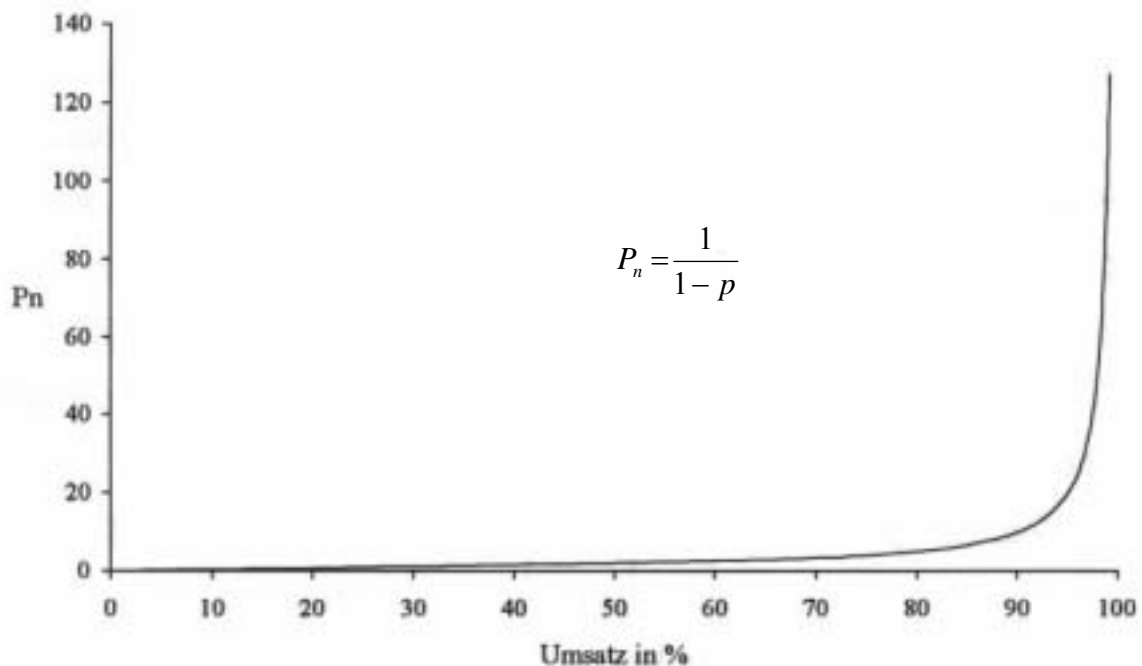


Abb. 12: Diagramm der Carother-Gleichung für eine AB-Typ Polykondensation.

4.1.2 Überlegungen zum Substitutionsmuster

Bei der Syntheseplanung ist es nötig, geeignete Substitutionsmuster der Monomere zu diskutieren. Die hier angestellte Planung untergliedert sich in strukturelle und synthetische Überlegungen. So könnten sich die hydrophilen und hydrophoben Substituenten an nur einem Monomer befinden oder alternativ auf beide Monomere aufgeteilt sein. Verschiedene Möglichkeiten sind in Abb. 13 zusammengestellt. Bei den Beispielen **C** und **F** fungiert das Polymerrückgrat als hydrophober Teil. In dieser Arbeit wurden die Strukturtypen **A**, **D** und **F** favorisiert. Die Substitutionsmuster **B** und **E** erschienen ungünstig, weil eine starke sterische Hinderung für eine Funktionalität auftreten würde. Sie wurden deshalb nicht weiter berücksichtigt. Ein mögliches Polymer des Typus **C** wäre zwar denkbar, wurde aber im Rahmen der zur Verfügung stehenden Zeit nicht realisiert. Ein weiterer Aspekt ist die Löslichkeit der Monomere in einem zweiphasigen Solvensgemisch, das hauptsächlich für die A_2B_2 -Typ Polykondensation wichtig ist. Insbesondere ist der Fall zu vermeiden, dass sich das A_2 - und das B_2 -Typ Monomer jeweils in einer anderen Phase befinden. Wenn z. B. die

Substitution so erfolgt, dass das A₂-Typ Monomer einen hydrophilen und das B₂-Typ Monomer einen hydrophoben Substituenten trägt (nicht abgebildet), so ist es höchstwahrscheinlich, dass sich ihre Verteilungskoeffizienten stark unterscheiden und eine Reaktion nur schlecht abläuft. Aus diesem Grund wurde hier auf ein solches Substitutionsmuster verzichtet.

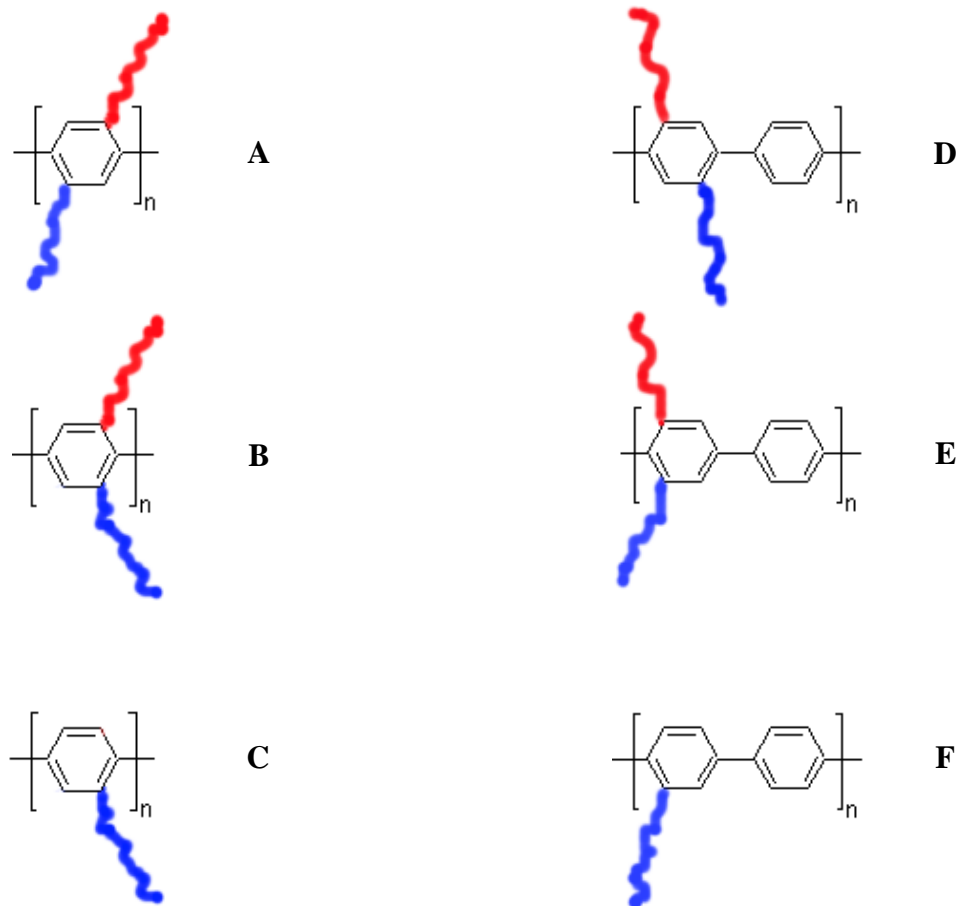


Abb. 13: Mögliche Anordnung der amphiphilen Substituenten am Polymerrückgrat.

4.1.3 Amphiphile Substituenten

Hydrophobe Substituenten

Als einfachste hydrophobe Substituenten sollten Alkylketten eingesetzt werden. Diese zeichnen sich durch ihre chemische Inertheit aus und sind leicht einzuführen. Als mögliche

Reaktionen für den Einbau kamen die Kumada-⁵⁹ oder die Suzuki-Miyaura-Reaktion⁶⁰ (s. Abschnitt 4.3.1.1) in Betracht. Alternativ könnten auch die ebenfalls unpolaren Alkyloxysubstituenten über eine Williamson'sche Ethersynthese angeheftet werden. Ein zusätzlicher Vorteil der terminal monofunktionalisierten Alkylketten ist, dass sie in diversen Längen kommerziell erhältlich sind. Die Variation der Alkylkettenlänge beeinflusst das spätere Aggregationsverhalten und sollte deshalb möglichst leicht zu bewerkstelligen sein.

Hydrophile Substituenten

Als anionische Substituenten würden hauptsächlich Sulfonate, Sulfate, Phosphate oder Carboxylate in Frage kommen, als kationische besonders quarternäre Ammoniumverbindungen. In der vorliegenden Arbeit wurde auf den Gebrauch solcher ionischer Gruppen bis auf einen Fall verzichtet, da sie eine Reihe von Problemen mit sich bringen, von denen hier nur die strukturelle Charakterisierung von Polyelektrolyten genannt sein soll. Es sind einige Arbeiten in der Literatur bekannt, die solche ionischen Gruppen an PPP's benutzen, wie Sulfonate,⁶¹ Ammoniumverbindungen⁶² und Carboxylate.⁶³ Diese Arbeiten wurden bereits einleitend beschrieben.

Oligoethylenglykolketten (OEG-Ketten) werden von zahlreichen Arbeitsgruppen benutzt, um die Wasserlöslichkeit unpolarer Verbindungen zu erzielen. So haben zum Beispiel Wegner *et al.* PPP's mit unterschiedlich langen OEG-Ketten synthetisiert, um sie als Matrix für Li-Ionen Batterien zu nutzen.

Vorteile der OEG-Ketten sind ihre gute Löslichkeit in diversen Solventien, sowie der synthetische Aspekt, dass sie nicht zunächst geschützt und später polymeranalog entschützt werden müssen. Nicht zu unterschätzende Nachteile sind allerdings ihre Hygroskopie, sowie die Einlagerung von Kationen mit Gegenionen, wobei die Ether-Sauerstoffatome als Podanten⁶⁴ fungieren. Dies kann sich bei der Polykondensation bemerkbar machen, wo es ja auf ein strenges Einhalten der 1:1 Stöchiometrie ankommt. Auch müssen eventuell eingelagerte Wasserspuren zur Vermeidung von Fehleinwaagen berücksichtigt werden. Ein

⁵⁹ M. Kumada *Pure & Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669-679.

⁶⁰ N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuki *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314-321.

⁶¹ (a) R. Rulkens, M. Schulze, G. Wegner *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 669-676; (b) S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner *Macromol.* **1996**, *29*, 5136-5142; (c) R. Rulkens, G. Wegner, V. Enkelmann, M. Schulze *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 707-714.

⁶² s. Ref. 20.

⁶³ P. N. Taylor, M. J. O'Connell, L. A. McNeill, M. J. Hall, R. T. Aplin, H. L. Anderson *Angew. Chem.* **2001**, *112*, 3598-3602.

⁶⁴ H.-G. Löhr, F. Vögtle *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 914-921.

wichtiger Punkt ist natürlich auch immer die Aufreinigung des späteren Polymers. Die oben erwähnte gute Löslichkeit kann hier von Nachteil sein, wenn sich das gebildete Polymer in allen Lösungsmitteln löst und sich nicht von Nebenprodukten und Salzen abtrennen lässt. Das Eintreten dieses Falles lässt sich nicht vorhersagen, aber als Alternative zu einer Fällung sei hier auf die Möglichkeit der Dialyse verwiesen.

4.2 Auswahl der Oligoethylenglykol-Ketten

4.2.1 Monodisperse Oligoethylenglykol-Ketten

4.2.1.1 Lineare Ketten

Oligoethylenglykole sind bis zum Hexaethylenglykol als monodisperse Verbindungen käuflich zu erwerben. Da sie terminale Diole sind, muss zunächst vor der Anknüpfung ans spätere Monomer eine der Hydroxyfunktionalitäten geschützt werden. Vorteilhaft sind Schutzgruppen, die polymeranalog abspaltbar sind, da durch das Freisetzen der Hydroxyfunktion die Hydrophilie der Kette weiter gesteigert werden kann. Diese Schutzgruppen sind, anders als bei ionischen PPP's, nicht zwingend notwendig, eröffnen aber die Möglichkeit, über diese Hydroxygruppen weiter zu funktionalisieren, eventuell sogar ionische Gruppen einzufügen. Generell erfolgt die Schützung am Diol statistisch, so dass man die Wahl zwischen einem großen Überschuss⁶⁵ des Diols hat und dieses wiederum vom Produkt abtrennen muss oder man wählt die Methode mit leichtem Überschuss, wobei man nun zweifach geschütztes Nebenprodukt, Produkt und Edukt trennen muss.

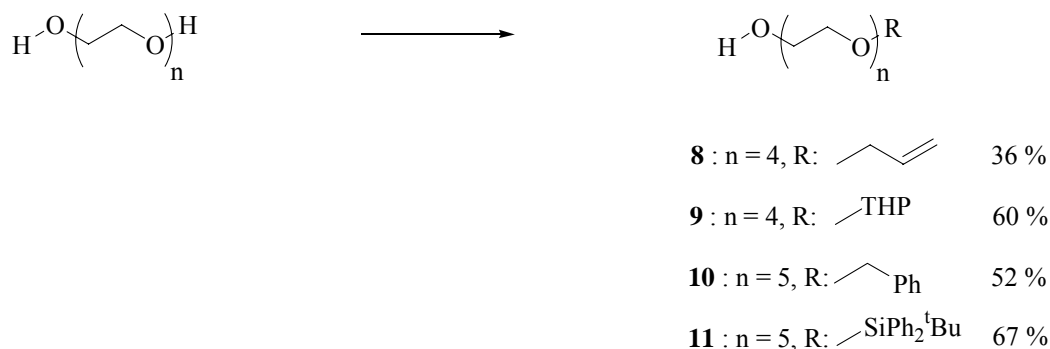
Es wurden Tetraethylenglykol und Pentaethylenglykol eingesetzt, da diese die längsten OEG's sind, die in größeren Mengen zu erschwinglichen Preisen monodispers zugänglich waren. Die OEG's wurden in Analogie zu bereits bestehenden Methoden einfach geschützt (Schema 19). Die Entscheidung, unterschiedliche Schutzgruppen zu verwenden, wurde gefällt, da es nicht sicher war, ob die verschiedenen Schutzgruppen am späteren Polymer vollständig entschützt werden könnten und ob die abgespaltenen Reste gut vom verbleibenden Polymer abzutrennen sein würden. Es wurden die Allyl- und THP-geschützten Tetraethylenglykole **8**⁶⁶ und **9**⁶⁷ im 25 g Maßstab synthetisiert. Vom Pentaethylenglykol

⁶⁵ T. Gibson *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1095-1098.

⁶⁶ T. N. Mitchell, K. Heesche-Wagner *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 43-53.

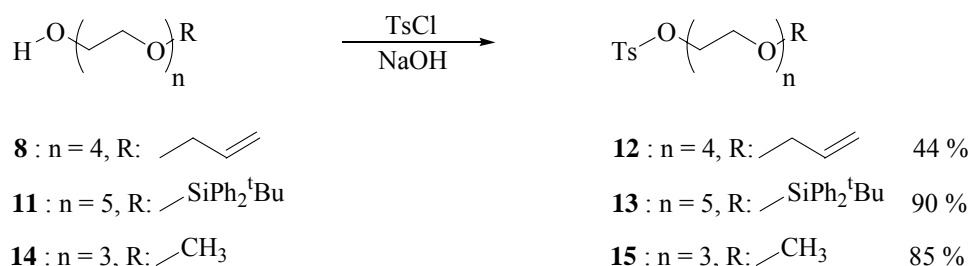
⁶⁷ A. Philippon, J. Tao, D. Tetard, M. Degueil-Castaing, B. Maillard *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2651-2682.

wurde der Benzyl- sowie der ^tButyldiphenylsilyl-Ether **10**⁶⁸ und **11**⁶⁹ im 10 und 20 g Maßstab erhalten.



Schema 19: Synthetisierte monogeschützte OEG-Ketten **8**, **9**, **10** und **11**.

Die Hydroxyfunktionen der monogeschützten OEG's **8**, **11** und **14** wurden, bevor sie der Williamson'schen Ethersynthese unterworfen wurden, in gute Fluchtgruppen umgewandelt (Schemata 20, 21).



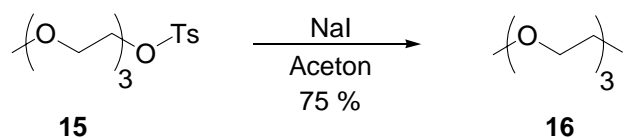
Schema 20: Tosylierte monogeschützte OEG-Ketten **1**, **2**, **3** und **4**.

Dabei wurden hauptsächlich die analogen Tosylate⁷⁰ **12**, **13** und **15** gebildet. Im Falle von **14** wurde das Tosylat **15** in einer Finkelstein-Reaktion in das entsprechende Iodid **16** überführt und direkt eingesetzt (Schema 21).

⁶⁸ S. Mahboobi, K. Bernauer *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 2034-2041.

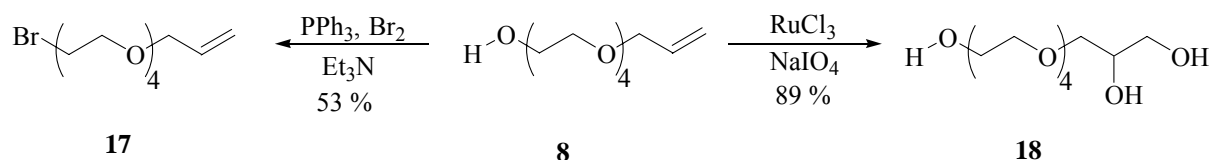
⁶⁹ A. P. Breen, J. A. Murphy *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1993**, 2979-2990.

⁷⁰ M. Ouchi, Y. Inoue, Y. Liu, S. Nagamune, S. Nakamura, K. Wada, T. Hakushi *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1260-1262.



Schema 21: Finkelstein-Reaktion zum Iodid **16**.

Aus dem Allyl-geschützten Tetraethylglykol **8** wurde das entsprechende Bromid **17** synthetisiert. Eine Testreaktion sollte zeigen, ob man nach dem Anknüpfen der Allyl-terminierten OEG-Kette an das spätere Monomer die Hydrophilie des Kettenendes durch Dihydroxylierung weiter steigern kann. Es wurde eine Ruthenium-katalysierte Shing-Dihydroxylierung⁷¹ vorgenommen, die in sehr guten Ausbeuten verlief (Schema 22). Das Triol **18** war so gut in Wasser löslich, dass es sich mit Ether oder Essigester nicht mehr extrahieren ließ.



Schema 22: Synthese der Tetraethylglykolderivate **17** und **18** aus **8**.

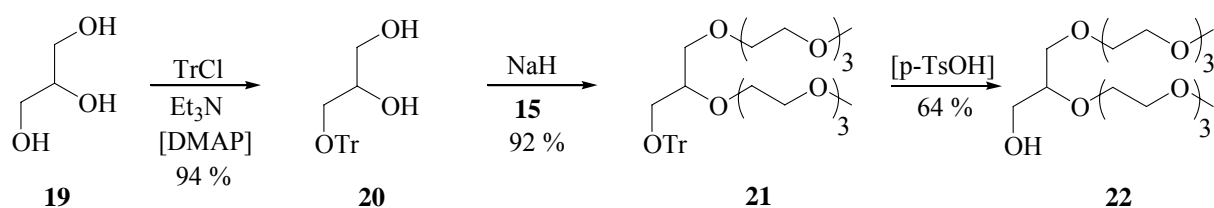
Es stellte sich im Laufe der Arbeit heraus, dass selbst Pentaethylglykol mit freier Hydroxyfunktion am späteren Polymer nicht ausreichend polar war, Wasserlöslichkeit zu vermitteln. Aufgrund dieser Tatsache wurden die hier beschriebenen Verbindungen zum Teil genutzt, um verzweigte EO-Ketten aufzubauen (s. nächster Abschnitt).

4.2.1.2 Verzweigte Ketten

Ein Mittelweg zwischen kurzen monodispersen OEG's und polydispersen Polyethylglykolen (PEG's) wurde durch die Synthese von verzweigten monodispersen OEG-Ketten beschränkt. Ausgehend von Glycerin **19**, welches zu **20** Trityl-geschützt⁷² wurde, wurde eine zweifache Williamson'sche Ethersynthese mit dem Tosylat **15** durchgeführt und das Produkt **21** in 92 % Ausbeute erhalten (Schema 23).

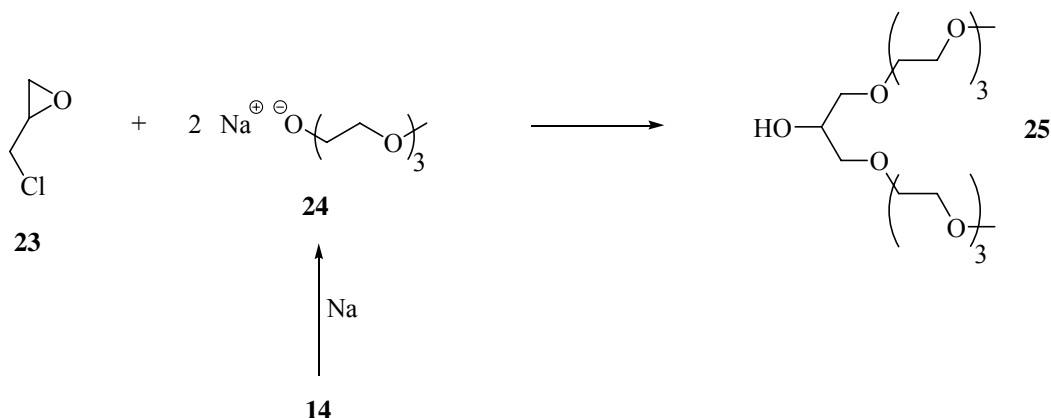
⁷¹ P. H. J. Carlson, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3936-3938.

⁷² D. W. Pack, G. Chen, K. M. Maloney, C.-T. Chen, F. H. Arnold *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2479-2487.



Schema 23: Synthese der verzweigten OEG-Kette **22** auf Glycerin-Basis.

Nach der Entschützung der Tritylgruppe mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure erhielt man den Alkohol **22** in 64 % Ausbeute. Die Verbindungen **21** und **22** wurden säulenchromatographisch im 20 g Maßstab gereinigt. Aufgrund der sehr hohen Polarität von **21** und **22** waren die Aufreinigungen trotz Flashchromatographie sehr zeitaufwendig. Da die Verzweigung asymmetrisch aufgebaut wurde, erhielt man schon bei der Schützung ein Racemat. Symmetrisch verzweigte OEG-Ketten wurden durch die Reaktion von **24** mit Epichlorhydrin **23** erhalten (Schema 24).⁷³



Schema 24: Synthese der symmetrisch verzweigten OEG-Kette **25**.

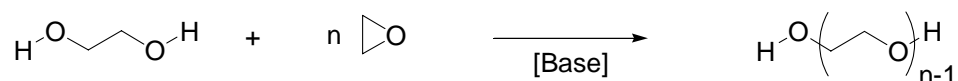
Leider gelang es nicht, Verbindung **25** sauber zu isolieren. Das zur Verfügung stehende Vakuum reichte nicht zu einer zersetzungsfreien Destillation aus. Aufgrund dieses Aufreinigungsproblems konnte **25** nicht als hydrophile Seitenkette eingesetzt werden.

⁷³ U. Lauter, W. H. Meyer, V. Enkelmann, G. Wegner *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2129-2140.

4.2.2 Polydisperse PEG-Ketten

Ab dem Hexaethylenglykol sind höhere Homologe schwer monodispers zu erhalten. Der Grund dafür liegt in der Aufreinigung. Während Hexaethylenglykol bereits einen Siedepunkt von 201-205 °C bei 0.93 mbar⁷⁴ hat, stößt man bei längeren Ketten an die Grenzen dessen, was mit Destillation zu erreichen ist. Andere Reinigungsmethoden, wie z. B. Säulenchromatographie, stellten sich als viel zu aufwendig heraus, da sie im präparativen Maßstab keine exakte Trennung garantieren und sehr zeitintensiv sind.

Industriell werden Oligo- und Polyethylenglykole durch anionische Polymerisation von Oxiran hergestellt (Schema 25).



Schema 25: Industrielle Synthese von Oligo- und Polyethylenglykolen.

Diese anionische Polymerisation liefert keine molekular einheitlichen Produkte, vielmehr besitzen diese Polydispersitäten (DP) im Bereich von DP = 1.1. Die Molekulargewichtsverteilung ist im Vergleich zu anderen Polymerisationsarten recht niedrig, bringt aber neue Probleme mit sich. So überträgt man natürlich die Polydispersität der Ketten bei deren Anknüpfung auf das nachfolgende Monomer. Der große Vorteil langer PEG-Ketten besteht darin, dass sie im späteren Monomer auf jeden Fall für eine Wasserlöslichkeit sorgen, während bei kürzeren Ketten das Verhältnis von hydrophobem zu hydrophilem Anteil ausschlaggebend ist. Darüber hinaus sind sie sehr viel preiswerter als ihre monodispersen Homologe. In dieser Arbeit fiel die Entscheidung für Polyethylenglykolmonomethylether 750 **26**, der eine mittlere Molmasse von 750 g/mol hat und damit durchschnittlich über 17-18 Wiederholungseinheiten verfügt (Abb. 14). Die einseitige Methyl-Schätzung erlaubt eine einheitliche Anknüpfungsschemie über nur eine Hydroxyfunktion.

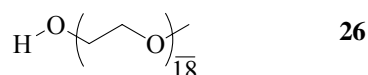


Abb. 14: Strukturformel des Polyethylenglykolmonomethylethers 750 **26**.

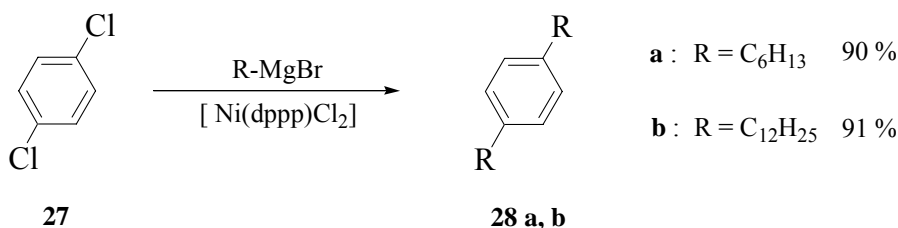
⁷⁴ G. R. Newkome et al. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1500-1508.

4.3 Monomersynthese

4.3.1 Synthese von Modellmonomeren

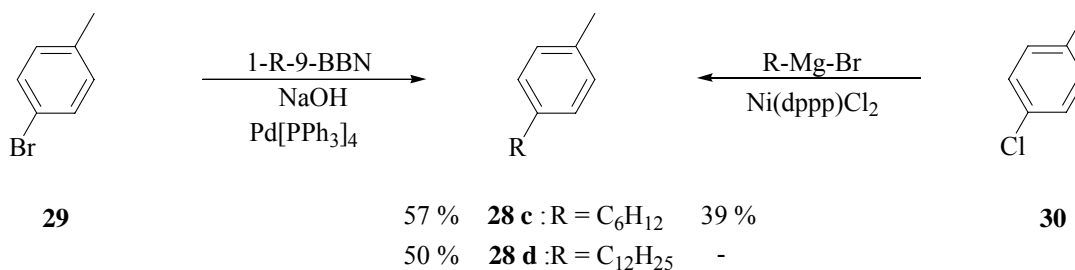
4.3.1.1 Dihalogendialkylbenzole

Dihalogendialkylbenzole dienen zum einen als leicht zugängliche Monomere und zum anderen als Bausteine für kompliziertere AB-Typ Monomere (s. Abschnitt 4.3.1.3). Die literaturbekannte Synthese geht von 1,4-Dichlorbenzol **27** aus, das in einer Ni-katalysierten Kumada-Reaktion⁷⁵ mit den jeweiligen Alkylmagnesiumbromiden in die entsprechenden 1,4-Di-*n*-alkylbenzole **28 a** und **b** umgesetzt wurde (Schema 26).



Schema 26: Synthese der 1,4-Di-*n*-alkylbenzole **28 a** und **b**.

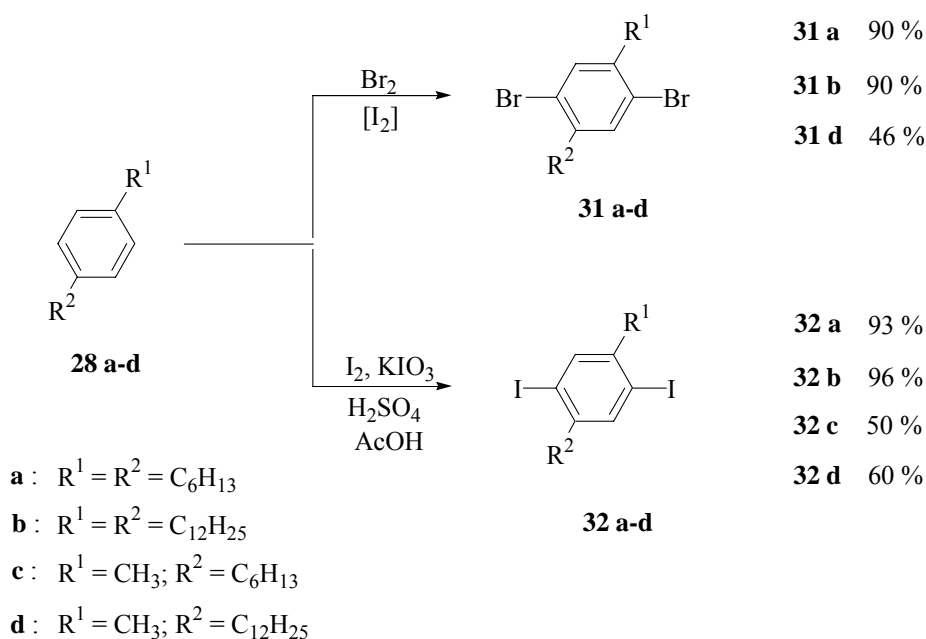
Die Synthese der asymmetrisch alkylierten Benzole **28 c** und **28 d** wurde auf zwei Wegen durchgeführt. Zum einen lieferte 4-Bromtoluol **29** in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung die gewünschten Produkte. Zum anderen konnte man diese auch von **30**, ausgehend über eine Kumada-Kupplung, erhalten (Schema 27). Der Vergleich zwischen beiden Kupplungen für das Hexylderivat **28 c** ergab eine Ausbeute von 57 % für die Suzuki- und 39 % für die Kumada-Reaktion.



Schema 27: Suzuki-Miyaura- und Kumada-Kupplung zu den 4-Alkyltoluolen **28 c** und **d**.

⁷⁵ Y. Kiso, K. Yamamoto, K. Tamao, M. Kumada *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374-4376.

Die Bromierung von **28 a-d** wurde klassisch mittels elementarem Brom und katalytischen Mengen Iod durchgeführt (Schema 28).⁷⁶ Die Iodierung wurde zunächst nach einer Vorschrift von Godt *et al.*⁷⁷ durchgeführt. Bei der Aufarbeitung stellte sich heraus, dass neben dem zweifach iodierten auch einfach iodiertes Produkt vorlag. Dieses Nebenprodukt konnte selbst durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ethanol nicht abgetrennt, sondern lediglich im Anteil verringert werden. Da dieses Nebenprodukt in einer Suzuki-Polykondensation als Terminator wirken würde, musste eine effizientere Synthese benutzt werden. Die Vorschrift von Goto *et al.*⁷⁸ führte in guten Ausbeuten ausschließlich zum gewünschten Produkt (Schema 28).



Schema 28: Halogenierungen der Alkylbenzole **28 a-d** zu den entsprechenden 1,4-Dibrom- **31 a, b, d** bzw. 1,4-Diiodderivaten **32 a-d**.

⁷⁶ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, W. J. Feast *Synthesis*, **1988**, 386-388.

⁷⁷ H. Kukula, S. Veit, A. Godt *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 277-286.

⁷⁸ H. Suzuki, K. Nakamura, R. Goto *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 128-131.

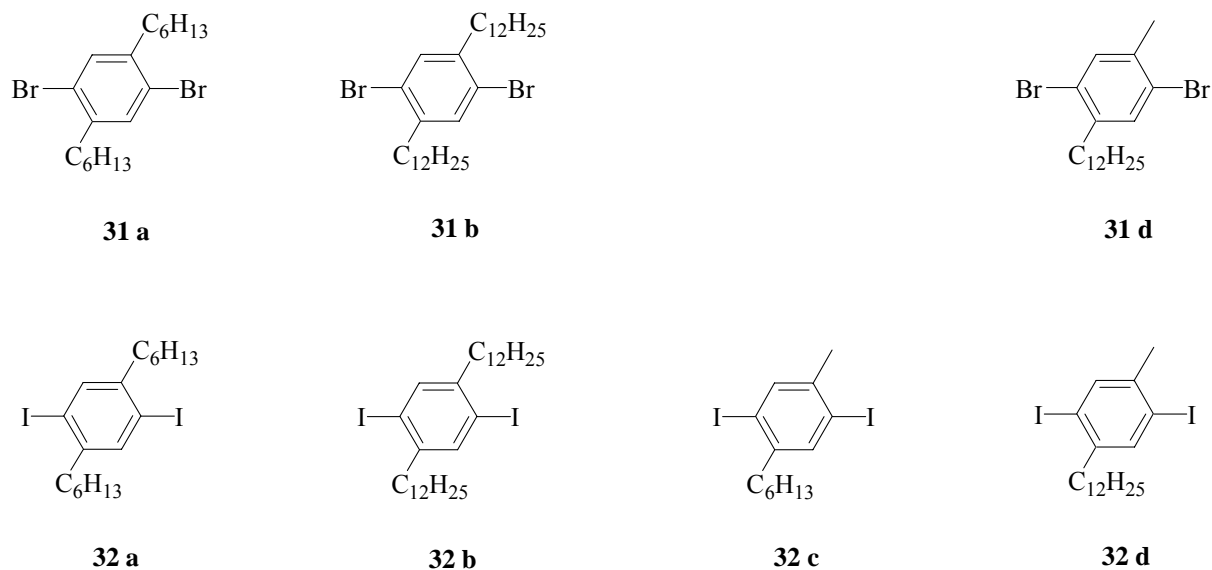


Abb. 15: Modellmonomerbausteine der Dihalogenaromaten **31 a, b, d** und **32 a-d**.

Abb. 15 zeigt in einer Übersicht die erhaltenen Monomere. Allgemein lässt sich feststellen, dass die Iodderivate eine wesentlich höhere Kristallisationstendenz aufweisen, als die entsprechenden Bromderivate. Je länger die Alkylketten sind, desto schlechter wiederum kristallisieren alle diese Verbindungen. Hohe Kristallinität von Monomeren ist natürlich ein großer Vorteil bei deren Reingewinnung. Ein Nachteil der Iodaromaten ist, dass sie in Lösung relativ leicht, photochemisch induziert, Iod abspalten. Deshalb wurden Iodaromaten und vor allem deren Lösungen unter Lichtausschluss im Kühlschrank gelagert.

Abb. 16 a zeigt das ¹H-NMR Spektrum von Verbindung **32 c**, um den erreichten Reinheitsgrad zu demonstrieren. Zum Vergleich zeigt Abb. 16 b das ¹H-NMR Spektrum derselben Probe, die 7 Tage lang Tageslicht und direkter Sonnenstrahlung ausgesetzt war. Das Auftreten von zusätzlichen Signalen und eine kräftige Violettfärbung der Probe zeigt, dass es bereits in recht kurzer Zeit zur Deiodierung kommt.

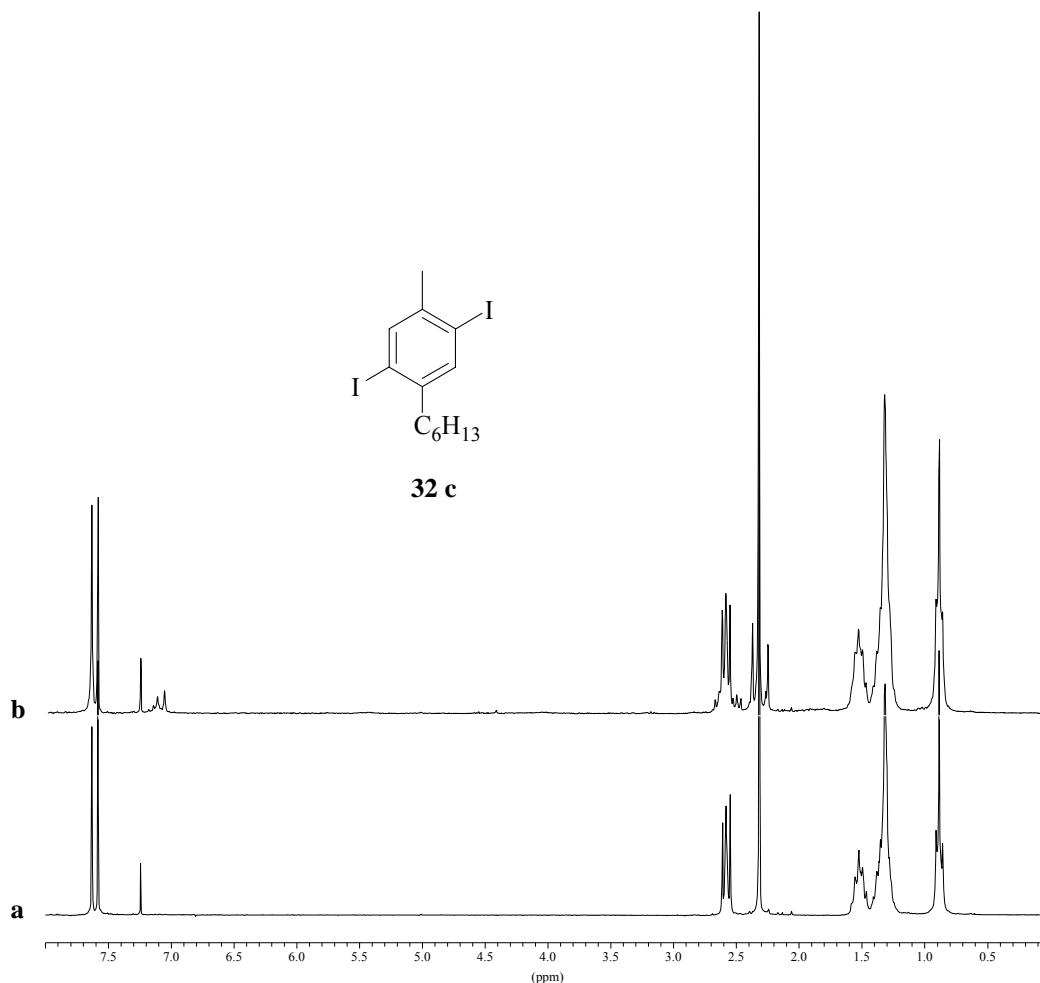


Abb. 16: ¹H-NMR Spektren von **32 c** vor (a) und (b) nach Bestrahlung durch Sonnenlicht (7 d).

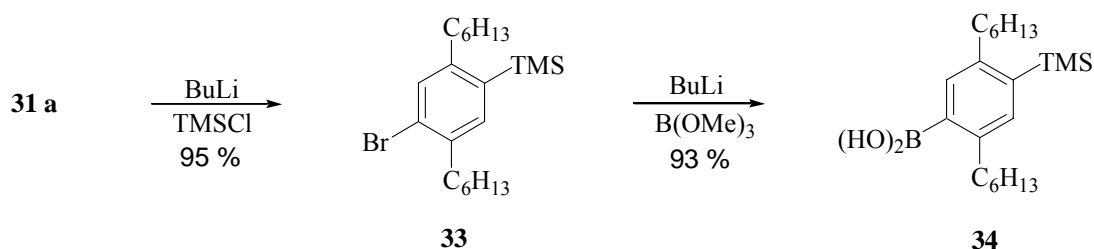
4.3.1.2 Synthese von 4,4''-Diiod-2,2'',5,5''-tetra-*n*-hexyl-*p*-terphenyl

Die Suzuki-Polykondensation von Brommonomeren zu alkylsubstituierten PPP's führte in den von Rehahn beschriebenen Arbeiten⁷⁹ zu Polymeren mit mittleren Molekulargewichten von $M_n = 15000$ ($P_n = 62$). In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen berichtete auch Hensel von relativ niedermolekularem Material bei ähnlichen Umsetzungen. Es stellt sich die Frage, wodurch diese Polykondensation terminiert wird. Die Löslichkeit der gebildeten Polymere sollte nach Rehahn ausreichend sein. Wie oben erwähnt, gelang es Schlüter, PPP's zu synthetisieren, die wesentlich länger waren.

⁷⁹ M. Rehahn *Dissertation*, Uni Mainz, 1990.

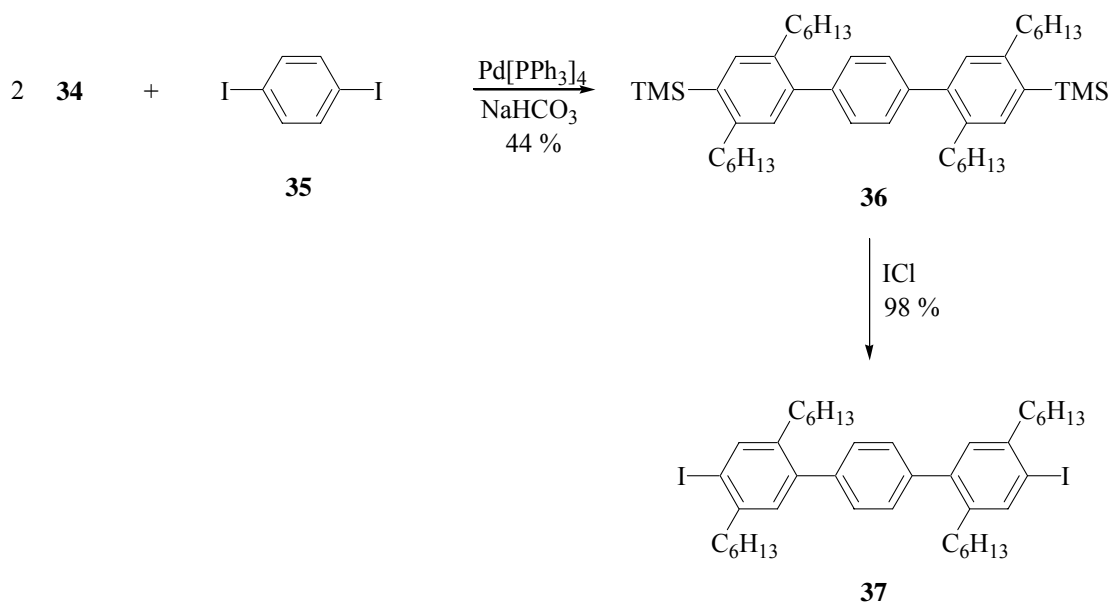
Die Synthese eines *p*-Terphenylmonomers bietet zwei Vorteile: a) Die Polykondensation braucht, im Vergleich mit kleineren Monomeren, weniger Kupplungsschritte, um längere Polymerketten aufzubauen. b) Falls es aufgrund der Konjugation eines Benzolmonomers zu einer Desaktivierung der zweiten Iodfunktionalisierung nach der ersten Kupplung kommen sollte, so ist dies durch eine Entkopplung im Terphenylmonomer durch die Verdrillung der Phyleneinheiten nicht mehr möglich.

Die Synthese des *p*-Terphenylmonomers **37** startete zunächst mit der einfachen Lithiierung des zuvor beschriebenen Dibromderivates **31 a** mit BuLi (Schema 29). Durch Abfangen der lithiierten Spezies mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) erhielt man Verbindung **33** in 95 % Ausbeute. Durch erneute Lithiierung und Addition von Trimethylborat wurde nach saurer Hydrolyse die Boronsäure **34** in 93 % Ausbeute isoliert.



Schema 29: Synthese des Monomervorläufers **34**.

Im nächsten Schritt wurden zwei Äquivalente **34** mit **35** zum *p*-Terphenyl **36** gekuppelt (Schema 30). Die schlechten Ausbeuten konnten damit begründet werden, dass **36** und die anfallenden Nebenprodukte ähnlich polar waren. Trotz zweifacher Säulenchromatographie war es nicht möglich, das gesamte Produkt rein zu isolieren. Verbindung **36** wurde durch zweifache Iododesilylierung zum Monomer **37** umgesetzt.



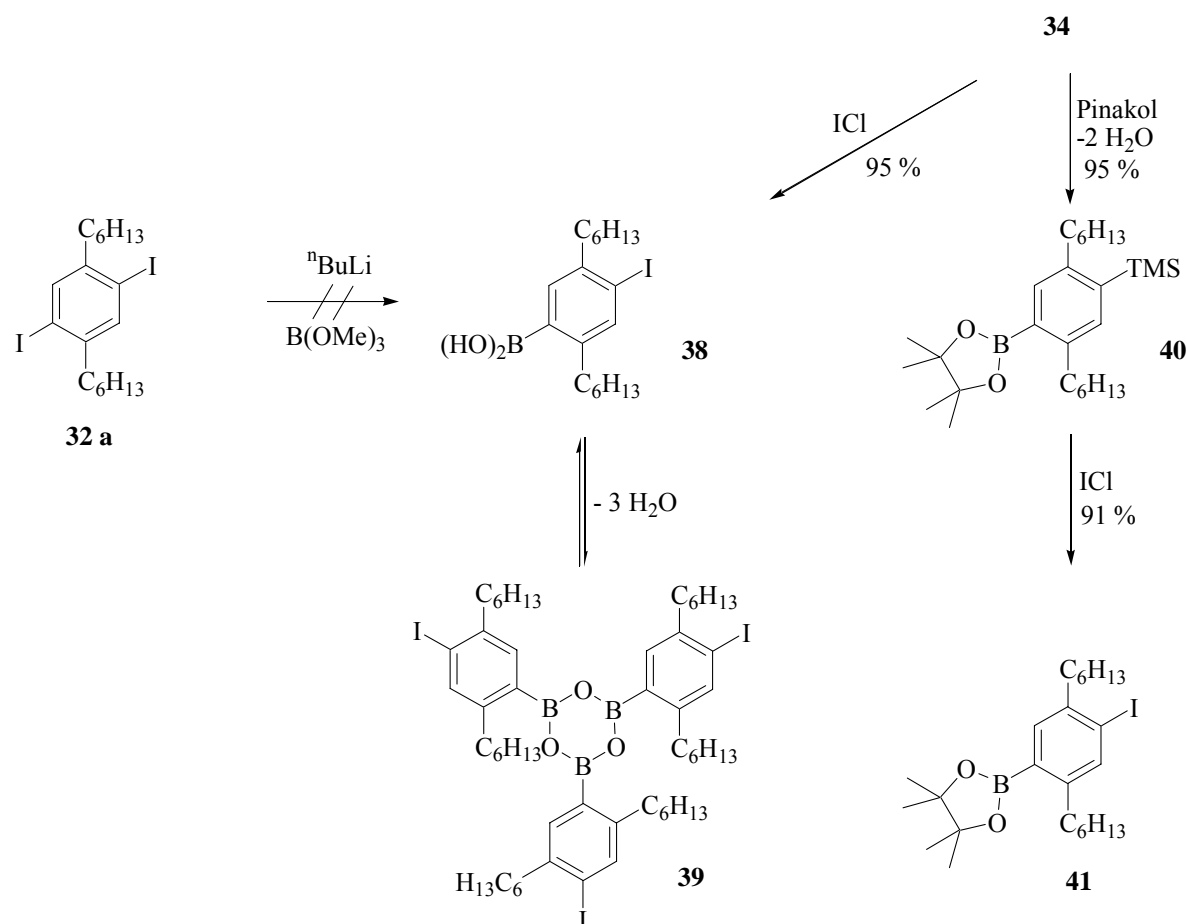
Schema 30: Synthese des *p*-Terphenylmonomers 37.

4.3.1.3 Synthese der AB-Typ Modellmonomeren 39 und 41

Neben den A_2B_2 -Typ Monomeren, wurden auch AB-Typ Modellmonomere synthetisiert, die zum gleichen Polymertyp führen sollten. Dies würde die Möglichkeit eröffnen, beide Polykondensationsarten direkt miteinander zu vergleichen.

Um die AB-Typ Monomeren eingehender zu untersuchen, wurde beschlossen, sowohl den Pinakolester **41**, als auch die freie Boronsäure **38** bzw. deren Anhydrid **39** zu synthetisieren (Schema 31). Das AB-Monomer **38** mit der freien Boronsäure wurde durch Iododesilylierung mit ICl in 95 % Ausbeute erhalten. Die anschließende Trocknung ergab das Boroxin **39**, das wesentlich besser charakterisiert werden konnte (vgl. Abschnitt 4.3.2.2). Der Versuch, Monomer **38** direkt aus dem Diiodmonomer **32 a** herzustellen, misslang. Die Lithiierung mit Butyllithium verlief nicht einheitlich. Es wurde ein Anteil butyliertes Produkt isoliert. Die Aufreinigung erschien zu aufwendig, weshalb ausschließlich die bereits beschriebene Route genutzt wurde.

Um den gewünschten Boronsäureester **40** zu synthetisieren, wurde **34** mit 1 Äquivalent Pinakol versetzt und das gebildete Reaktionswasser in einer Dean-Stark-Apparatur azeotrop mit Dichlormethan abdestilliert. Der Ester **40** wurde mit Iodmonochlorid iododesilyliert und lieferte das AB-Typ Monomer **41** in 91 % Ausbeute.



Schema 31: Synthese der AB-Typ Modellmonomere **39** und **41**.

4.3.2 Synthese von Bisboronsäuren und deren Ester

4.3.2.1 Bisboronsäuren *versus* Bisboronsäureester

Die voranbeschriebenen Erkenntnisse ließen vermuten, dass es einen Unterschied machen könnte, ob freie Boronsäuren oder Boronsäureester in einer Suzuki-Polykondensation eingesetzt werden. Während es bei der Suzuki-Kupplung von Bromarylen keinen signifikanten Unterschied zu geben scheint, ergibt sich bei Iodarylen ein anderes Bild. Eine Beilstein-Literaturrecherche am 5. Juli 2002 ergab 4 Publikationen von Kupplungen zwischen Iodarylen und Propandiolestern, 48 Publikationen mit Pinakolestern und 520 Veröffentlichungen mit der freien Boronsäure. Die einzelnen Ausbeuten lassen sich natürlich aufgrund der unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen nicht vergleichen. Es lässt sich jedoch eine Tendenz erkennen. Schon aufgrund der Häufigkeit des Einsatzes der freien

Boronsäure muss man schließen, dass diese besser reagiert. Aber auch die angegebenen Ausbeuten sind im Mittel deutlich höher, als die mit Boronsäureestern.

Wenn man die Reaktivitäten der Boronsäuren mit denen der entsprechenden Ester vergleicht, so beobachtet man eine schlechtere Reaktivität, die auf eine stärkere sterische Abschirmung zurückzuführen ist. Nun könnte man argumentieren, dass Pinakolester öfter eingesetzt wurden, als der sterisch weniger anspruchsvolle Propandiolester. Der entscheidende Grund hierfür dürfte aber die hydrolytische Stabilität der Ester sein und damit ihre leichtere „Handhabbarkeit“. Pinakolester können im Gegensatz zu Propandioleestern problemlos säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Propandiolester können dagegen meist nur durch Umkristallisation sauber isoliert werden und neigen beim Chromatographieren zur Hydrolyse.

In der Literatur wurden zwar bereits ähnliche Untersuchungen durchgeführt. Die dort gewählten Reaktionsbedingungen führten aber zu so mäßigen Ausbeuten, dass man die Suzuki-Reaktion niemals als Stufenwachstumsreaktion zum Aufbau von polymerem Material einsetzen könnte. Abell *et al.*⁸⁰ untersuchten 1997 die Suzuki-Reaktion von 1,4-Benzolbisboronsäuren und deren Estern mit diversen Iodarylen. Abgesehen von den verhältnismäßig geringen Ausbeuten, war die Kernaussage, dass die Ester schlechter reagierten und vielfach zur Homokupplung neigen. Wegen dieser unübersichtlichen Literaturlage erschien es sinnvoll, eigene Untersuchungen anzustellen. Zu diesem Zweck wurde das im nachfolgenden Kapitel beschriebene Terphenyl-Modell herangezogen.

4.3.2.2 Terphenyl Modell

Die Reaktionen von 1,4-Diiodbenzol **35** mit unterschiedlichen Boronsäurederivaten wurden als Modellreaktionen durchgeführt, um die Grenzen der Suzuki-Polykondensation für Diodaromaten aufzuzeigen. Dabei wurden die freie Benzolboronsäure **42 a**, sowie die Propandiol- **42 b** und Pinakolester **42 c** in jeweils zwei Äquivalenten eingesetzt (Schema 32).

⁸⁰ M. H. Todd, S. Balasubramanian, C. Abell *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6781-6784.

tolyl]phosphan]palladium eingesetzt. Der *p*-Terphenylanteil der Rohproduktmischungen konnte nicht präzise quantifiziert sondern nur abgeschätzt werden, da einige weniger intensive Verbindungen nicht zugeordnet werden konnten. Wegen dieser Sachlage wurden auch die Extinktionskoeffizienten nicht ermittelt, deren Kenntnis natürlich zur Ermittlung genauer Stoffmengen nötig wäre. Durch diese Näherungen spiegeln die Daten in Tab. 2 nur eine Tendenz wider. Die besten Ergebnisse in der Suzuki-Reaktion zum *p*-Terphenyl erzielte der Propandiolester **42 b** mit einer Ausbeute von 70 %, gefolgt von der Boronsäure **42 a** mit 65 %. Der Pinakolester **42 c** reagierte mit einer Ausbeute von 46 % deutlich schlechter und wies den stärksten Anteil an Nebenprodukten auf.

Tab. 2: Ergebnisse der Suzuki-Reaktion von **42 a-c** mit **35** zum *p*-Terphenyl **43**.

n(42) [mmol]	n(35) [mmol]	Rohausbeute [mg]	HPLC-Fläche [%] ^a	Ausbeute [%]
2.69 (42 a)	1.35	251	81	65
2.97 (42 b)	1.48	288	83	70
2.06 (42 c)	1.03	206	52	46

^a UV-Detektion bei 215 nm

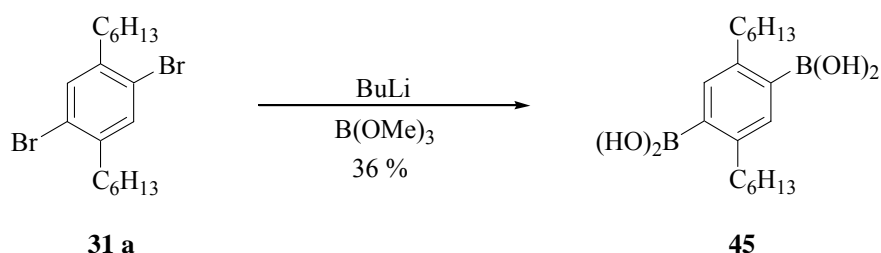
Die Ergebnisse dieser Modellreaktion stimmten tendenziell mit den Beobachtungen von Abell *et al.* überein. Auch er beschrieb eine geringere Ausbeute beim Einsatz von Boronsäurepinakolestern und einen höheren Anteil an Nebenprodukten.

Diese Erkenntnisse sollten bei den Polykondensationen und bei der Synthese der Monomere berücksichtigt werden. Sämtliche Polykondensationen mit Iodmonomeren sollten also ausschließlich mit freien Boronsäuren oder deren 1,3-Propandiolestern erfolgen.

4.3.2.3 Synthese der Bisboronsäure **45**

In der A₂B₂-Typ Suzuki-Polykondensation dienen Bisboronsäuren als eine der beiden Monomerkomponenten. Für Modellpolykondensationen wurden zur Optimierung der Reaktionsbedingungen die Dihexylbenzobisboronsäure **45** eingesetzt. Die Synthese von **45** wurde analog den Vorschriften von Rehahn *et al.* durchgeführt (Schema 34).⁸²

⁸² a) M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1991 oder b) M. Rehahn, Dissertation, Mainz, **1990**.

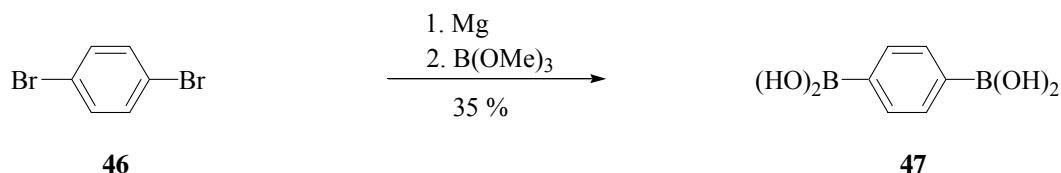


Schema 34: Synthese der 1,4-Dihexylbenzol-2,5-bisboronsäure **45**.

Die zweifache Lithiierung wurde mit 2.2 Äquivalenten BuLi in Hexan unter Rückflusskochen durchgeführt. Die Bisboronsäure **45** wurde durch Zugabe von 3 Äquivalenten Trimethylborat bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert. Wie in vorangegangenen Arbeiten beschrieben, kondensiert die Bisboronsäure bei der Trocknung zu vernetzten Boroxinen. Diese Boroxine verursachen Schwierigkeiten bei der Charakterisierung. Die Trocknung von **45** ist deshalb nicht einfach, um Anhydride zu vermeiden.⁸³

4.3.2.4 Synthese der Benzol-1,4-bisboronsäure **47**

Die unsubstituierte Bisboronsäure **47** wurde aus der entsprechenden Di-Grignard-Verbindung von **46** hergestellt (Schema 35). Dabei wurde die Grignard-Verbindung mit 3 Äquivalenten Trimethylborat umgesetzt, um eine mehrfache Substitution auszuschließen. Die beste Literaturlausbeute lag bei 61 %.⁸⁴ Diese Literaturlausbeute wurde jedoch aufgrund der aufwendigen Reinigung nicht erreicht.



Schema 35: Synthese von 1,4-Benzolbisboronsäure **47** aus **46**.

Eine Umsetzung von Lithiumblättchen mit *p*-Dibrombenzol **46** in THF führte nicht zum gewünschten Produkt. Das Lithium wurde in einer N_2 -Atmosphäre flach gehämmert, um die

⁸³ B. Karakaya, *Dissertation*, FU Berlin, **1998**.

⁸⁴ I. G. C. Coutts, H. R. Goldschmid, O. C. Musgrave *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 488-493.

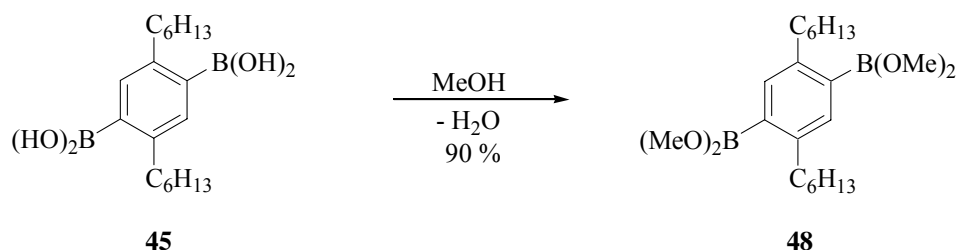
Oberfläche zu vergrößern. Beim Ausschleusen des Schlenkkolbens aus der Glovebox wurde eine stark exotherme Reaktion beobachtet. Die Oberfläche des Lithiums verfärbte sich dabei von metallisch nach braun. Vermutlich bildete sich Lithiumnitrid aus den Elementen.⁸⁵ Dieses Lithiumnitrid passiviert die Oberfläche und verhindert die Reaktion. Die Reaktion mit BuLi in THF oder THF/Ether-Gemischen führte zur einfach lithiierten Spezies.

Nachdem die Versuche der Dilithiierung gescheitert waren, wurde die Verbindung **47** ausschließlich über die Di-Grignard-Route hergestellt. Erhebliche Verluste entstanden bei der Aufarbeitung. Da ein Überschuss an Trimethylborat eingesetzt wurde, wurde bei der sauren Hydrolyse neben der gewünschten Boronsäure auch Borsäure gebildet. Als Nebenprodukte lagen noch Benzolboronsäure und 4-Brombenzolboronsäure vor. Die Trennung dieses Gemisches war nahezu aussichtslos. Im sauren Milieu waren alle Bestandteile wasserunlöslich. Im Alkalischen lösten sich alle Komponenten in Wasser. Beim Trocknen kondensierten alle Verbindungen miteinander. Auf diesem Wege konnte die Bisboronsäure **47** nicht sauber isoliert werden. Der nächste Abschnitt beschreibt, wie die Synthese der Titelverbindung **47** über einen Umweg schließlich doch gelang.

4.3.2.5 Boronsäure-*n*-alkylester

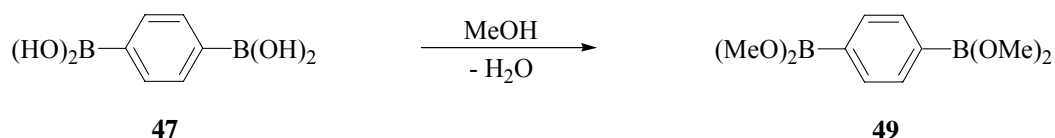
Boronsäure-*n*-alkylester sind zum Teil literaturbekannte Verbindungen, jedoch wurden sie noch nie in der Suzuki-Polykondensation eingesetzt. Der Vorteil dieser Substanzklasse besteht darin, dass sie meist leicht aus den jeweiligen Boronsäuren zu erhalten sind und genauso leicht wieder hydrolysiert werden können. Da die Ester nicht kondensieren, kann man sie sehr gut einwiegen und anschließend hydrolysieren. Die Synthese des Boronsäuremethylesters **48**, ausgehend von 1,4-Dihexylbenzolbisboronsäure **45**, lieferte durch die Anwendung azeotroper Destillation des binären Systems Chloroform/Methanol gute Ausbeuten (Schema 36).

⁸⁵ A. F. Hollemann, E. Wieberg *Lehrbuch d. Anorg. Chem.*, deGruyter, Berlin, New York, **1995**, 101. Aufl.



Schema 36: Synthese des Bisboronsäuremethylesters **48** aus **45**.

Das Produkt **48** konnte durch Destillation im Hochvakuum sauber erhalten werden. Als nächstes sollte der Tetramethylbenzolbisboronsäureester **49** nach der oben beschriebenen Art synthetisiert werden (Schema 37). Die gemessenen ^1H - sowie ^{13}C -NMR Spektren der Rohprodukte sahen sehr uneinheitlich aus. Zunächst wurde angenommen, dass Wasserspuren im CDCl_3 zum Teil zur Hydrolyse des Esters **49** führen würden.



Schema 37: Methylestersynthese der Bisboronsäure **47**.

Daraufhin wurde das CDCl_3 über P_4O_{10} getrocknet und in eine Glovebox eingeschleust. Die NMR Probe wurde in der Glovebox unter N_2 Atmosphäre präpariert und sofort vermessen. Das Ergebnis stimmte mit dem ersten überein.

Das Edukt **47** war nahezu unlöslich in Chloroform. Die gemessene Probe war jedoch gut in Chloroform löslich. Bei Zugabe von Wasser hydrolysierte sie sofort und bildete einen weißen Feststoff. Fasst man all diese Ergebnisse zusammen, so musste es sich um wenige vernetzte Bisboronsäuren handeln, die teilweise wahrscheinlich in der Peripherie Methylester besitzen. Der hydrolysierte Bisboronsäuremethylester wurde zum Beweis der Einheitlichkeit getrocknet, in D_6 -DMSO gelöst und mit einem Tropfen DCl versetzt, um eventuelle Netzwerke hydrolytisch zu öffnen. Das ^1H -NMR Spektrum des Produkts **47** zeigte, dass es sich um die saubere Bisboronsäure **47** mit einem Singulett der Aromatenprotonen bei $\delta = 7.63$ ppm und dem Signal der aziden Protonen bei $\delta = 7.01$ ppm handelt. Auch das ^{13}C -NMR Spektrum belegte die Reinheit durch die Signale bei $\delta = 133.50$ ppm und den

Kohlenstoffatomen, welche mit Bor verknüpft sind und aufgrund der Quadrupolaufspaltung ein stark verbreitertes Signal bei $\delta = 136.13$ ppm liefern (Abb. 17).

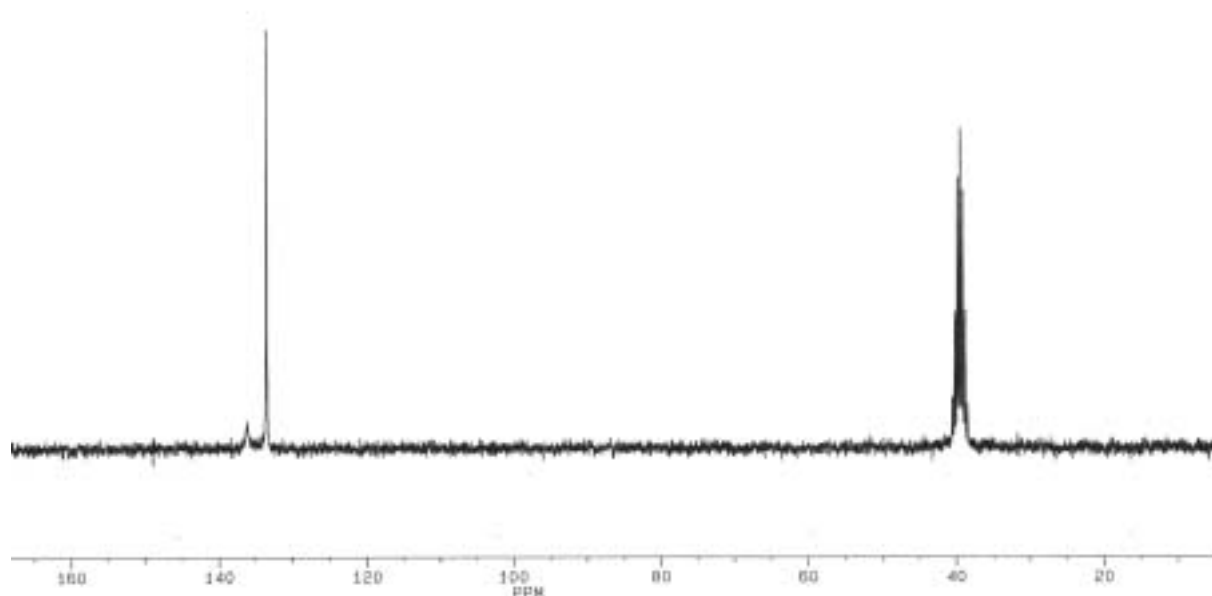
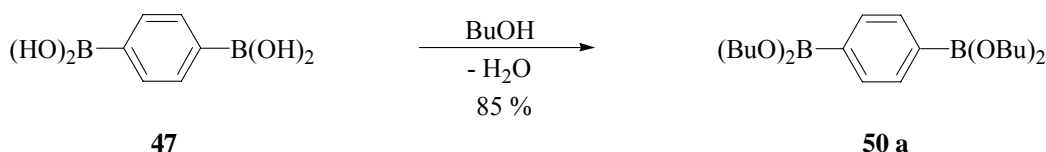


Abb. 17: 63MHz ^{13}C -NMR Spektrum des hydrolysierten Methylboronsäureesters **49** in D_6 -DMSO und wenig DCl.

Da somit die Synthese von einheitlicher 1,4-Benzolbisboronsäure **47** möglich war, stellte sich die Frage nach der Bestimmung ihres Wassergehalts. Prinzipiell sind hierzu mehrere Methoden in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt worden. Zunächst ist es möglich, durch Integration im ^1H -NMR Spektrum den Wassergehalt zu quantifizieren. Dabei steht man allerdings vor dem Problem, dass man absolutes deuteriertes DMSO einsetzen muss. Einfacher erschien der Versuch, durch mehrere Polykondensationen einer einzigen Charge Bisboronsäure das optimale Einwaageverhältnis durch Extrapolation der Polykondensationsgrade zu ermitteln. Nach der Carother Gleichung müsste bei exakter Äquimolarität das beste Ergebnis erzielt werden.

Da die Veresterung mit Methanol in diesem Fall nicht erfolgreich war, wurde der Butylester⁸⁶ **50 a** synthetisiert, der durch die flexiblen Butylketten als Öl anfiel und destilliert werden konnte (Schema 38).



Schema 38: Synthese des Bisboronsäurebutylesters **50 a**.

⁸⁶ D. R. Nielsen, W. E. McEwen *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3081-3083.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **50 a** belegt, dass es sich um die gewünschte Substanz handelt. Jedoch ist auch **50 a** leicht hydrolysierbar, so dass bereits im Spektrum das Hydrolyseprodukt zu beobachten war (s. Abb. 18).

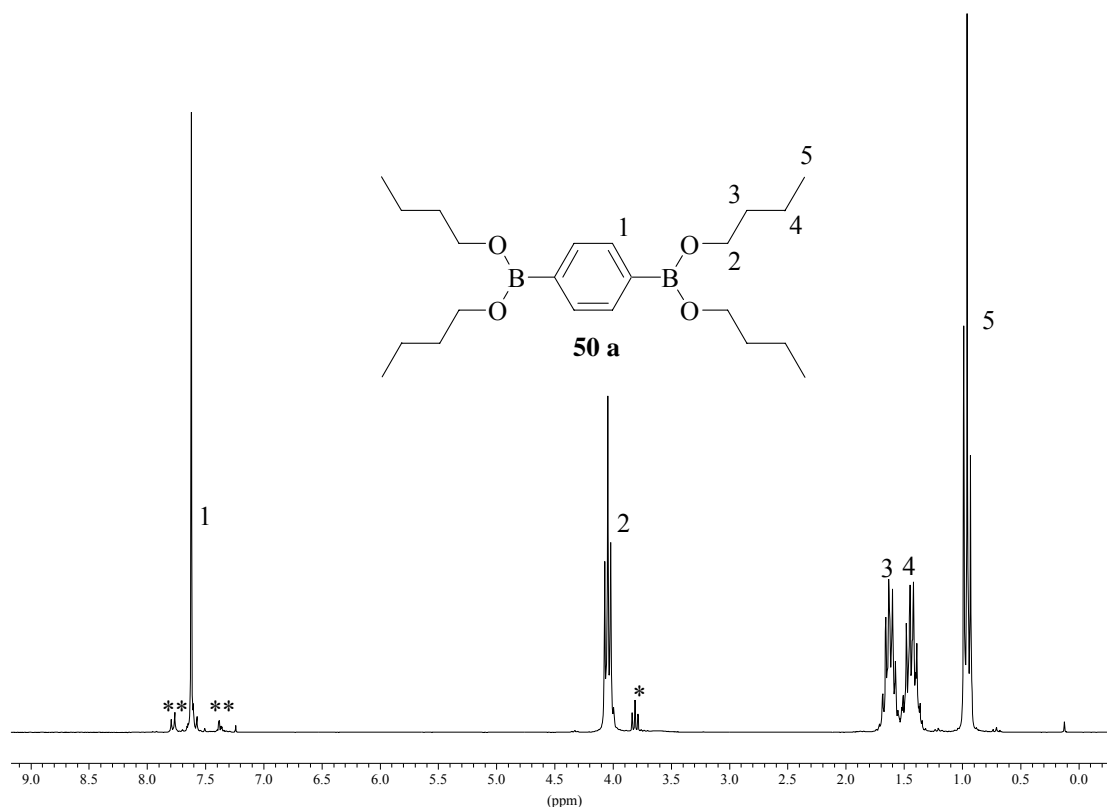
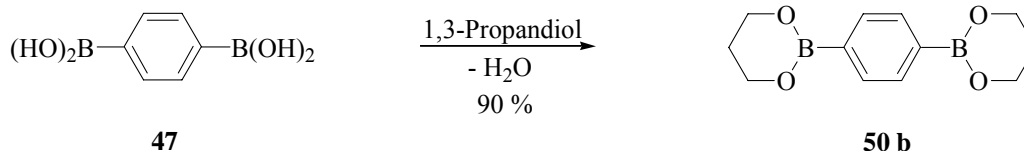


Abb. 18: 250 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektrum vom Butylboronsäureester **50 a** in CDCl_3 (**Hydrolysierter Boronsäureester; *BuOH).

Mit dem Einsatz der *n*-Alkylester der Bisboronsäuren war es nun möglich, diese exakt einzuwiegen und anschließend zu den freien Boronsäuren **45** und **47** zu hydrolysieren. Damit würde der Nachteil der Kondensation der freien Boronsäuren umgangen. Alternativ zu den leicht hydrolysierbaren Estern **48** und **50 a** wurde zusätzlich der 1,3-Propandiolester **50 b** synthetisiert (Schema 39), der bereits öfter in Suzuki-Polykondensationen eingesetzt wurde (vgl. Kap. 4.5).



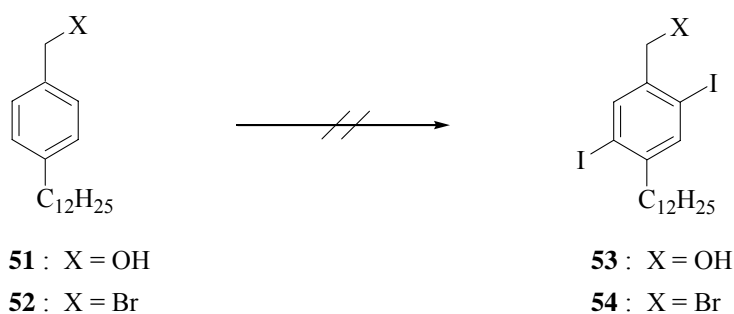
Schema 39: Synthese des Bisboronsäurepropandiolesters **50 b**.

4.4 Amphiphile Monomere

4.4.1 Entwicklung neuer amphiphiler Diiodmonomere

4.4.1.1 Versuch der Benzylroute

Die von Frahn beschriebene Synthese eines amphiphilen AB-Typ Brommonomers **4** sollte auf ein analoges Iodmonomer umgerüstet werden. Die Synthese der Benzylderivate **51** und **52** wird in Abschnitt 4.4.2.1 beschrieben. Eine zweifache Iodierung dieser Benzylderivate **51** und **52** konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden (Schema 40). Dabei wurden die Bedingungen angewandt, die auch zur Iodierung der Modellmonomere genutzt worden waren. Außerdem wurde versucht, **52** mit Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol/Iod⁸⁷ zu iodieren. Beide Methoden waren leider erfolglos. Dafür wurden hauptsächlich die sterischen Faktoren der Benzylgruppe verantwortlich gemacht.

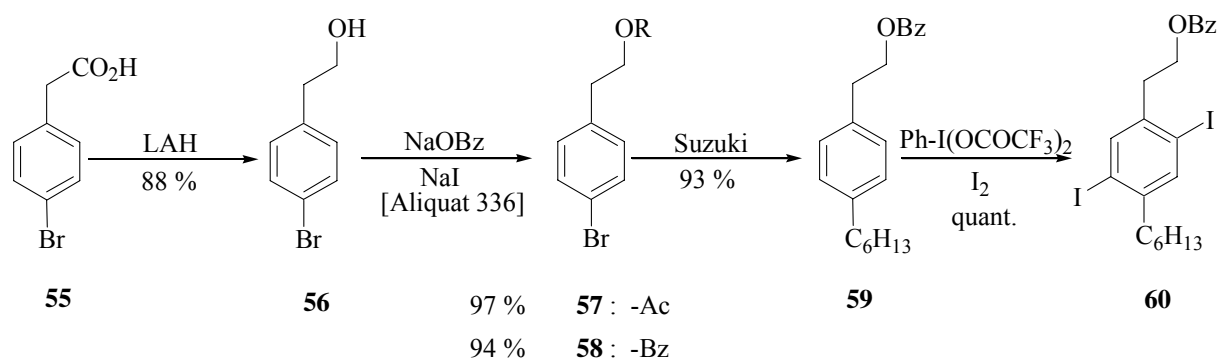


Schema 40: Versuch der Diiodierung der Benzylverbindungen **51** und **52**.

⁸⁷ E. B. Merkushev, N. D. Yudina *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl.) **1981**, 17, 2320-2322.

4.4.1.2 Phenyllessigsäure Route

Nachdem es nicht gelang, die Benzylderivate **51** und **52** zweifach zu iodieren, wurde von der 4-Bromphenyllessigsäure **55** ausgegangen, die eine zusätzliche Methylengruppe beinhaltet (Schema 41). Diese Methylengruppe sollte zum einen als ein Abstandshalter dienen und zum anderen dem Aromaten eine stärkere Elektronendichte an den gewünschten Substitutionspositionen verschaffen. Zu diesem Zweck wurde Phenyllessigsäure **55** mit LAH zum Alkohol **56** reduziert. Ein Problem war hierbei die geringe Löslichkeit der Carbonsäure in Ether, so dass man sehr viel Lösungsmittel benutzen musste. Eine Veresterung der Säure **55** hätte dieses Problem behoben, wurde aber aufgrund der guten Ausbeute von 88 % für **56** nicht durchgeführt.

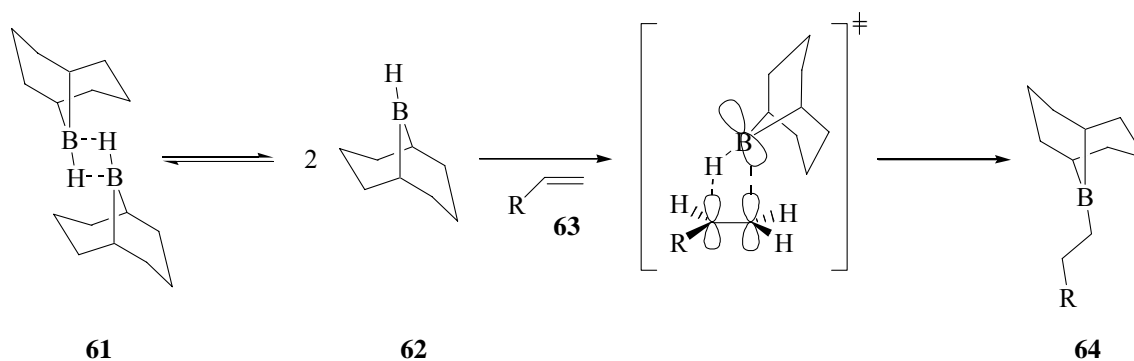


Schema 41: Synthese des Diiodmonomers **60**.

Der Alkohol **56** wurde zunächst als Acetat **57** geschützt.⁸⁸ **57** sollte in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung hexyliert werden. Diese Kupplung wurde anfänglich ausführlich beschrieben, so dass an dieser Stelle nur die Hydroborierung erläutert wird (Schema 42). Das als Dimer vorliegende 9-BBN **61** dissoziiert zum Monomer **62**. Dieses Gleichgewicht ist unter anderem lösungsmittelabhängig. Polare, aprotische Solventien verschieben es zu Gunsten von **62**. Die Dissoziation ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Hydroborierung eines terminalen Alkens verläuft zu >99.9 % regioselektiv zum sterisch weniger gehinderten anti-Markownikow Produkt **63**. Diese Addition verläuft zumeist quantitativ.⁸⁹

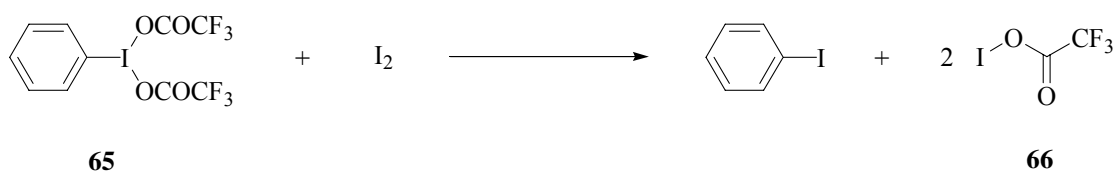
⁸⁸ *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**, S. 200.

⁸⁹ H. C. Brown *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley, New York, **1975**, S. 41.



Schema 42: Hydroborierung eines terminalen Alkens **63** mit 9-BBN-Dimer **61**.

Bei der Suzuki-Miyaura-Reaktion von **57** trat unter den basischen Reaktionsbedingungen eine partielle Verseifung des Acetats auf. Da sich dieses Produktgemisch nur schwer aufreinigen ließ und die Reaktion auch nicht vollständig verlief, wurde das Benzoat **58** eingesetzt. Das Benzoat **58** ist hydrolysestabiler als **57**. Die für das spätere amphiphile Monomer **71** wichtige hydrophobe Seitenkette konnte somit in 93 % Ausbeute eingeführt werden. Die darauf folgende Iodierung war eine besondere Herausforderung. Sie sollte einerseits nur das Diodderivat **60** liefern und dieses nur in den gewünschten ortho-Positionen. Konventionelle aromatische Iodierungen⁹⁰ erfolgen oft säurekatalysiert. Solche Bedingungen waren hier nicht anwendbar, da die Schutzgruppe nicht standhalten würde. Außerdem bestand die Gefahr, dass das Benzoat **59** selbst iodiert werden würde und man eine Mischung aus vielen Produkten erhalten würde. Das milde Iodierungsreagenz Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol⁹¹ **65** erwies sich als Mittel der Wahl. Es reagierte sowohl regioselektiv in 2,5-Position, als auch chemoselektiv, da es nur aktivierte Aromaten iodiert. Dabei wurde das angreifende Elektrophil **66** durch Reaktion von Iod mit Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol **65** in situ erzeugt (Schema 43).



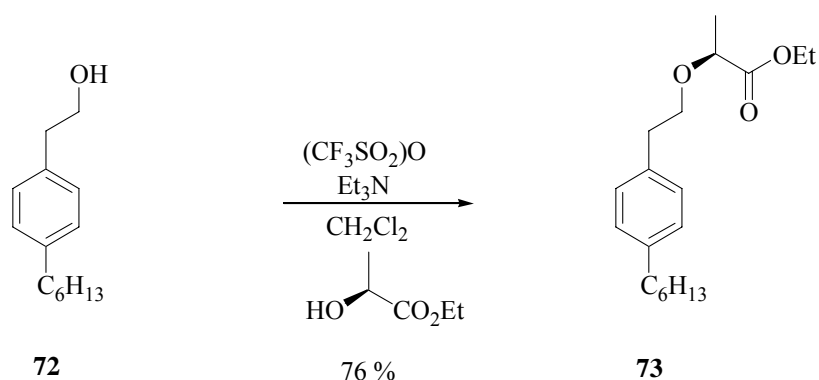
Schema 43: In situ Erzeugung des Iodelektrophils **66** aus Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol **65** und Iod.

⁹⁰ E. B. Merkushev *Synthesis*, **1988**, 923-937.

⁹¹ E. B. Merkushev, N. D. Simakhina, G. M. Koveshnikova *Synthesis*, **1980**, 486-487.

der Laborbank zum Polymer **70**. Da die Eliminierung von **68** nicht zu unterbinden war, wurde im nächsten Schritt das Tosylat **15** der Kette **14** eingesetzt. Leider trat immer noch eine Eliminierung zu **69** auf. Das Produkt **71** konnte unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht isoliert werden. Anscheinend war die konkurrierende Eliminierung schneller als eine Substitution. Es wurde versucht, die Reaktionsbedingungen so milde wie möglich zu gestalten. Zu diesem Zweck wurde das Iodid **16** der OEG-Kette **14** synthetisiert, da Iodid eine bessere Fluchtgruppe als das Tosylat ist. Die nukleophile Substitution verläuft in diesem Falle besonders gut in einem aprotischen polaren Solvens, da auftretende Ionen gut solvatisiert werden können. Als Lösungsmittel wurde somit trockenes DMF gewählt. Die Base musste die geeignete Stärke aufweisen. Versuche mit Triethylamin führten zu keinerlei Reaktionen. Die Wahl fiel auf Cäsiumcarbonat, das sich durch eine gute Löslichkeit in organischen Solventien auszeichnet. Unter diesen Bedingungen gelang die Etherknüpfung zu **71** in 50 % Ausbeute. Die mäßige Ausbeute der letzten Stufe ist damit zu erklären, dass zum einen Williamson'sche Ethersynthesen allgemein keine hohen Ausbeuten liefern und zum anderen beobachtet wurde, dass starke Basen wie KO^tBu oder KOH eine Deiodierung, sowie eine Eliminierung von **67** begünstigen. Die Beobachtung einer Deiodierung war bereits bei der Verseifung des Benzoats **60** gemacht worden und wird im abschließenden Polymerteil eingehender erläutert.

Ein anderer, milder Weg zu **71** sollte über eine *in situ* Synthese des Triflats⁹² und anschließender Zugabe des entsprechenden Alkohols **14** führen. Zu diesem Zweck wurde die Reaktion an einem Modell getestet (Schema 45). Hierzu dienten *S*-Milchsäureethylester und der Alkohol **72**, der durch eine basische Hydrolyse aus dem Benzoat **59** erhalten wurde. Die Reaktion zu **73** verlief in 76 % Ausbeute und sollte nun auf den entsprechenden Alkohol **67** angewendet werden.



Schema 45. Testreaktion zur Etherknüpfung über das *in situ* hergestellte Triflats zum Ether **73**.

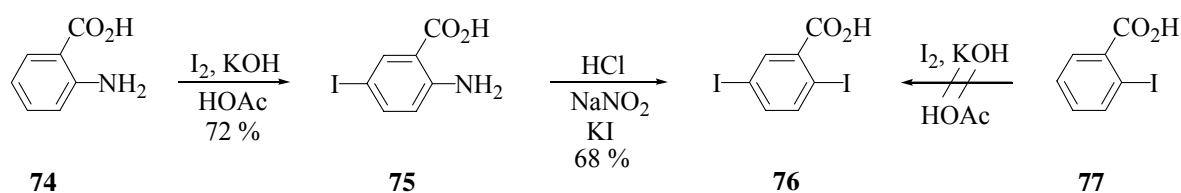
⁹²a) C. D. Beard, K. Baum, V. Grakauskas *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3673-3677; b) U. Lehmann, O. Henze, A. D. Schlüter *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 854-859.

Die Reaktion von **67** und **14** wurde unter den Bedingungen der Modellreaktion durchgeführt. Dünnschichtchromatographisch konnte **71** zumindest qualitativ nachgewiesen werden. Beim Einengen des Rohansatzes trat eine Farbänderung nach braun auf. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum dieses Rohmaterials zeigte dagegen kein **71** mehr an.

4.4.1.3 Anthranilsäure Route

Die Anthranilsäure Route wurde besprochen, um an Monomere zu gelangen, die keine hydrophoben Alkylketten tragen. Im späteren Polymer würde lediglich das polymere Rückgrat hydrophob sein. Damit könnte der hydrophile Anteil auch für kürzere Ketten groß genug sein, um eine Wasserlöslichkeit zu gewährleisten.

Anthranilsäure **74** wurde durch eine elektrophile Substitution zu **75** iodiert (Schema 46).⁹³ Es stellte sich heraus, dass die iodierter Carbonsäure **75** in einer Sandmeyer-Reaktion zum Diiodderivat **76** nur in mäßigen Ausbeuten verlief. Die in der Literatur beschriebene Ausbeute von 68 % konnte nicht reproduziert werden. Als Nebenprodukt wurde die desaminierte Carbonsäure erhalten. Die so entstandene Mischung von iodierten Carbonsäuren ließ sich darüber hinaus schlecht auftrennen. Ein Versuch, das gewünschte Diiodderivat **76** durch Iodierung von 2-Iodbenzoesäure **77** herzustellen, schlug ebenfalls fehl.



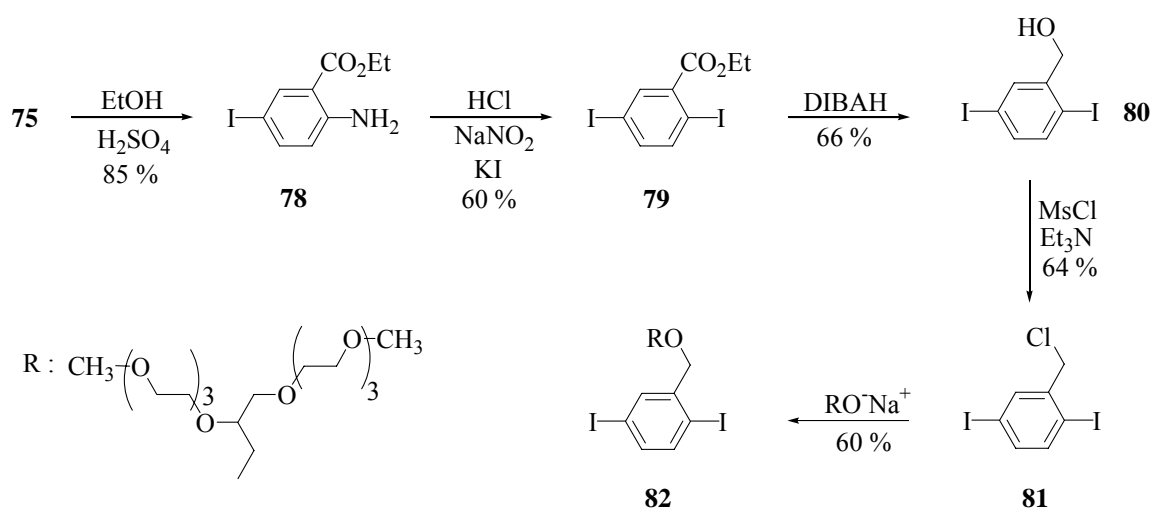
Schema 46: Syntheseteilschema der Anthranilsäure Route.

Eine Veresterung⁹⁴ der Carbonsäure **75** zu **78** gelang in 85 % Ausbeute. Mit diesem Ester war es schließlich möglich, die Sandmeyer-Reaktion zu **79** in 60 % Ausbeute durchzuführen (Schema 47). Die Reduktion zum Alkohol **80** wurde mit dem relativ milden Reduktionsmittel DIBAH durchgeführt, da stärkere Reduktionsmittel, wie z. B. LAH, auch Iodaryle

⁹³ H. L. Wheeler, C. O. Johns *Am. Chem. J.* **1910**, 43, 398-411.

⁹⁴ J. Reisch, G. M. K. B. Gunaherath *Monatshefte Chemie* **1988**, 119, 1169-1178.

reduzieren.⁹⁵ Der Benzylalkohol **80** wurde in 66 % Ausbeute erhalten. Ausbeuteverluste ergaben sich durch die Umkristallisation. Im nächsten Schritt sollte die Hydroxyfunktion in eine gute Fluchtgruppe überführt werden. Zu diesem Zweck sollte aus **80** das entsprechende Mesylat synthetisiert werden. Trotz einer nicht allzu langen Reaktionszeit von 2 h bei Raumtemperatur wurde allerdings fast ausschließlich das Benzylchlorid **81** isoliert. Um diese unerwünschte, literaturbekannte Substitution zu unterbinden, wurde bei der Aufarbeitung auf Ausschütteln mit gesättigter Natriumchloridlösung verzichtet.



Schema 47: Syntheschema der Anthranilsäure Route zum amphiphilen Diiodmonomer **82**.

Vermutlich fungiert das zugesetzte Triethylamin nach Quarternisierung durch HCl als Phasentransferkatalysator und führt so leicht zum Benzylchlorid **81**. Das Benzylchlorid **81** war ein geeignetes Ausgangsmaterial für eine Williamson'sche Ethersynthese mit dem entsprechenden Alkoholat. Als hydrophiler Rest wurde in diesem Fall die verzweigte racemische OEG-Kette **22** verwendet. Das 250 MHz ¹H-NMR Spektrum von **82** zeigte, dass es sich eindeutig um die gewünschte Verbindung handelt (Abb. 19). Mit der Synthese von **82** stand ein wasserlösliches Diiodmonomer zur Verfügung.

⁹⁵ G. J. Karabatsos, R. L. Shone *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 619-621.

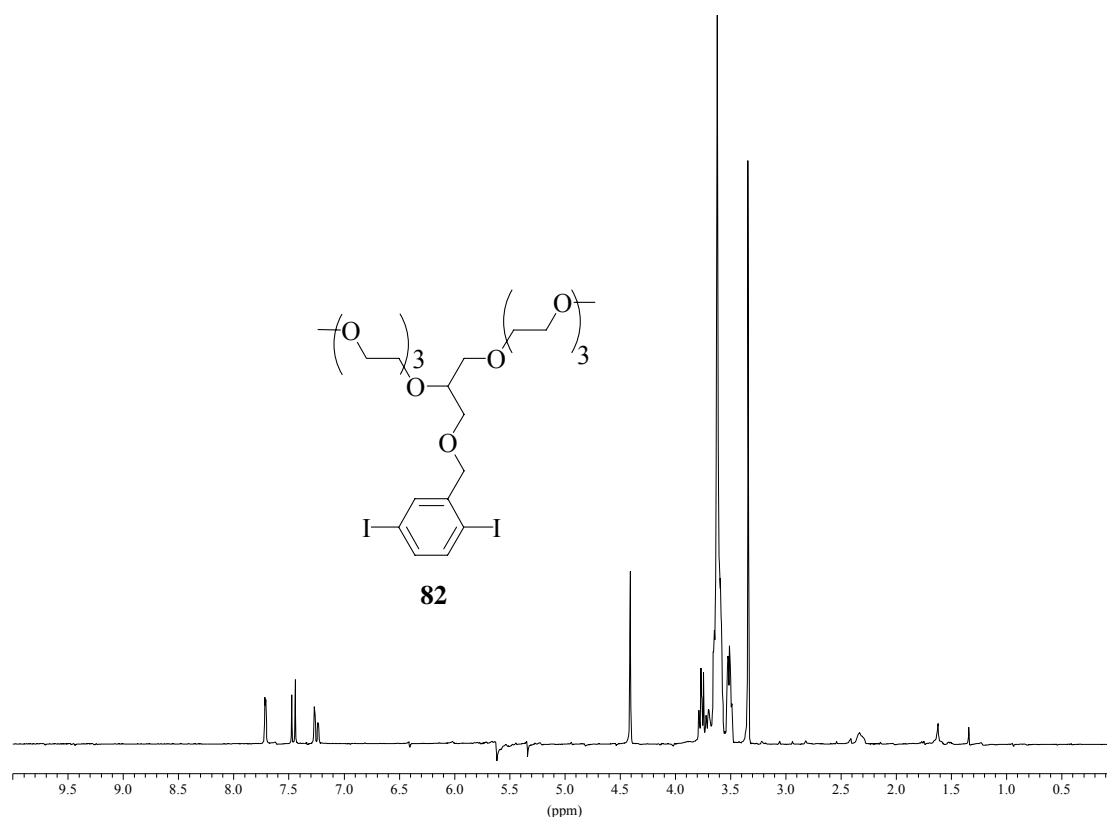


Abb. 19: 250 MHz ^1H -NMR Spektrum des amphiphilen Monomers **82** in CDCl_3 .

4.4.1.4 Hydrochinon Route

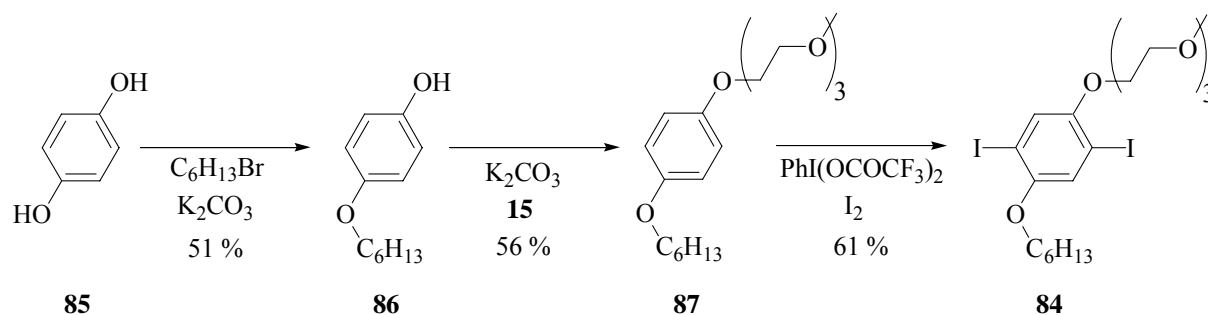
Die Synthese von Diiodmonomeren auf Hydrochinonbasis wurde durchgeführt, um einen direkten Vergleich zwischen den amphiphilen Brom- und Iodmonomeren **83**, **84** anzustellen (Abb. 20). Das entsprechende Polymer aus dem Brommonomer **83** wurde in unserer Arbeitsgruppe von C. Zhang⁹⁶ synthetisiert.



Abb. 20: Amphiphiles Dibrommonomer **83** und Diiodanalogon **84**.

⁹⁶ s. Ref. 14.

Die Synthese des Diiodmonomers **84** mit methylterminierten kurzen OEG-Ketten wurde in drei Stufen durchgeführt (Schema 48). Zu diesem Zweck wurde 1,4-Hydrochinon **85** an einer Hydroxyfunktion mit 1-Bromhexan in Dioxan zu **86** verethert.⁹⁷ Im nächsten Schritt wurde die verbleibende Hydroxyfunktion auf die gleiche Weise mit dem Tosylat **15** zu **87** verethert. Die zweifache Iodierung zu **84** konnte nicht, wie zuvor beschrieben, unter stark sauren Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, da OEG-Ketten säurelabil sind. Um eine Etherspaltung zu verhindern, wurde erneut das milde Iodierungsreagenz Bis(trifluoracetat)iodbenzol in Kombination mit Iod eingesetzt. Das amphiphile Diiodmonomer **84** wurde in einer Gesamtausbeute von 17 % über drei Stufen erhalten.



Schema 48: Synthese des Diiodmonomers **84**.

Da es sich bei **87** um einen stark aktivierten, elektronenreichen Aromaten handelt, wurde zusätzlich versucht, die zweifache Iodierung zu **84** mit Iodchlorid in Essigsäure durchzuführen. Diese Versuchsbedingungen erwiesen sich aber als nicht geeignet, da kaum iodiertes Produkt auftrat. Abb. 21 zeigt das ^1H -NMR Spektrum des gereinigten Monomers **84**.

⁹⁷ P. Berdagué, F. Perez, J. Courtieu, J. P. Bayle *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 475-480.

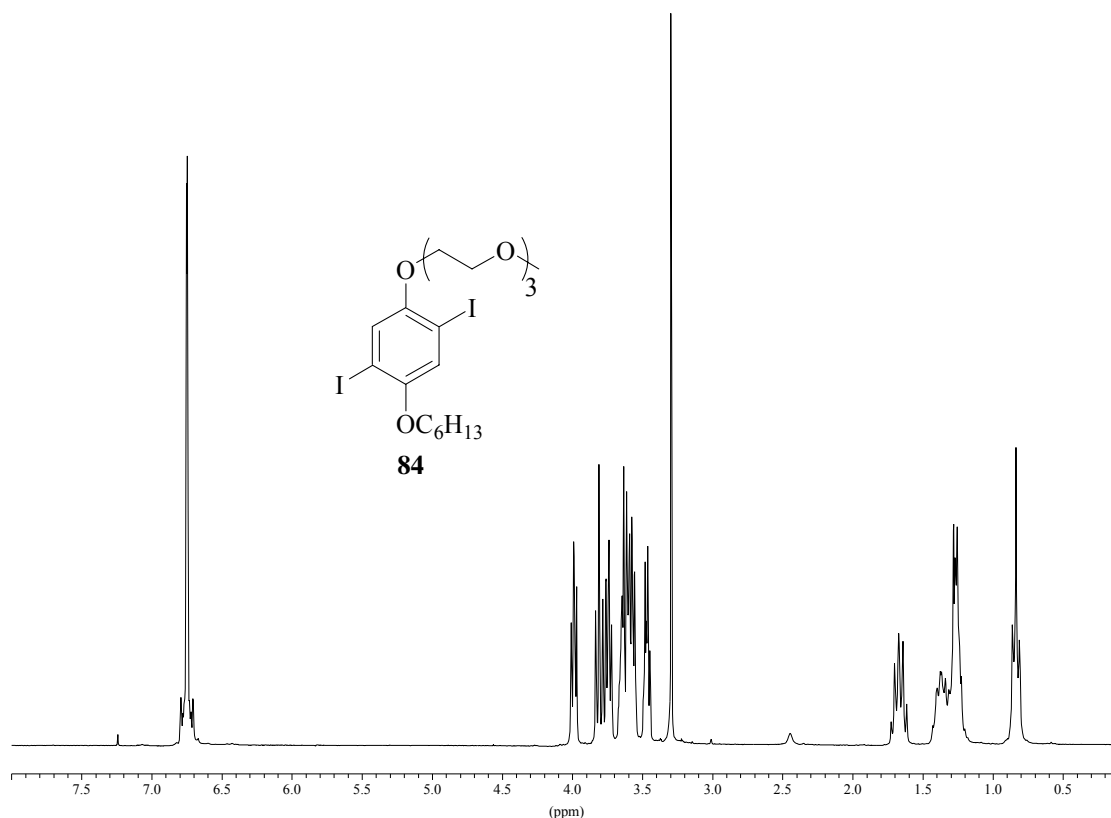
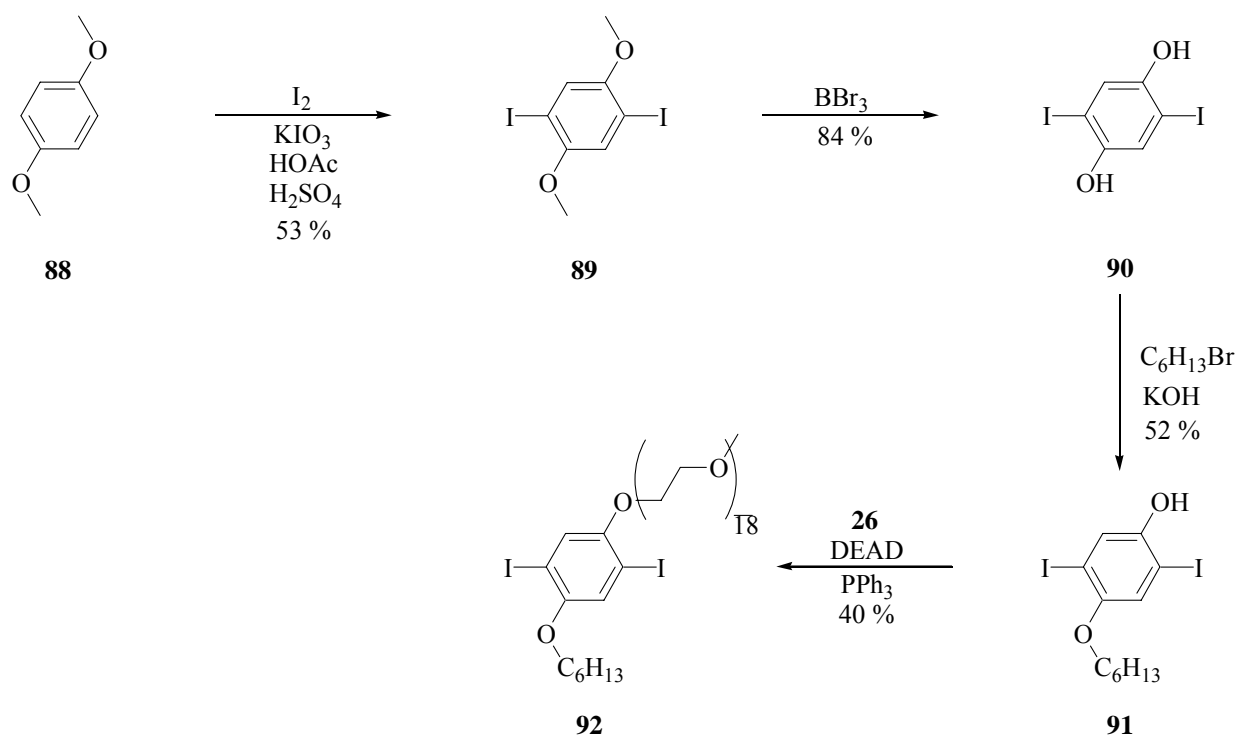


Abb. 21: 250 MHz ^1H -NMR Spektrum des amphiphilen Diiodmonomers **84** in CDCl_3 .

Um längerkettige OEG-Ketten oder andere Schutzgruppen als die Methylgruppe verwenden zu können, wurde ein zweiter Syntheseweg beschrrieben. Dieser Weg war aus zwei synthetischen Gründen notwendig. Ein nicht vollständig iodiertes Rohmonomer mit langen OEG-Ketten wäre nicht mehr rein zu erhalten. Die Polaritätsdifferenz der mono- sowie der diiodierten Verbindung wäre so gering, dass sie säulenchromatographisch nicht mehr aufgetrennt werden könnten. Ein weiterer Punkt war, dass die Synthese so ausgelegt werden sollte, dass auch terminal geschützte OEG-Ketten eingeführt werden konnten. Die Schutzgruppen der oben beschriebenen OEG-Ketten (vgl. Abschnitt 4.2.1) waren in der Regel säurelabil und würden unter den gegebenen Iodierungsbedingungen teilweise abgespalten werden. Ein Wechsel auf basenlabile Schutzgruppen kam aufgrund der späteren Inkompatibilität mit der basenkatalysierten Suzuki-Polykondensation nicht in Frage.

Bei der Synthese des Monomers **92** (Schema 49) wurde der Umweg über den Hydrochinondimethylether **88** gegangen, da die Iodierung des Hydrochinons **85** mit elementarem Iod aufgrund des Redoxpotentials I_2/I^- hauptsächlich die Oxidation zum Chinon zur Folge gehabt hätte. Das Diiodderivat **89** wurde durch Iodierung unter sauren Reaktionsbedingungen erhalten. Das 1,4-Diiodhydrochinon **89** wurde durch Lewis-saure

Etherspaltung mit BBr_3 in 84 % Ausbeute erhalten.⁹⁸ Die statistisch durchgeführte Williamson'sche Ethersynthese lieferte neben dem zweifach hexylierten Produkt und dem Edukt das gewünschte monohexylierte Produkt **91** in 52 % Ausbeute. Das wasserlösliche Diiodmonomer **92** wurde in einer Mitsunobu-Reaktion mit DEAD und Triphenylphosphan synthetisiert.⁹⁹ Eine genaue Erläuterung der Etherknüpfung durch die Mitsunobu-Reaktion folgt im Abschnitt 4.4.3.1.



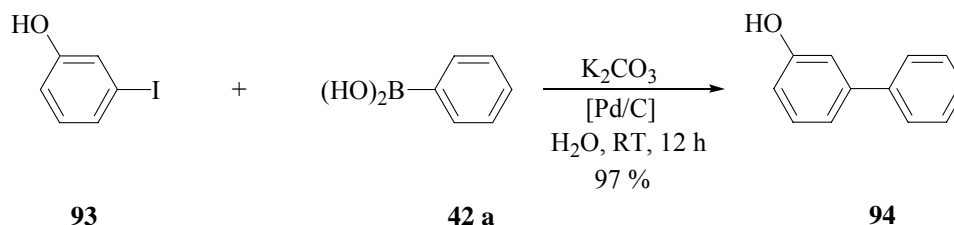
Schema 49: Synthese des amphiphilen Diiodmonomers **92**.

Es erwies sich als äußerst schwierig, die Nebenprodukte Triphenylphosphanoxid und das Hydrazinderivat, das sich aus DEAD bildete, säulenchromatographisch zu entfernen. Das Produkt **92** sowie die Nebenprodukte wiesen fast die gleichen R_f -Werte auf. Das vorgereinigte Monomer **92** wurde anschließend durch Dialyse in Wasser weiter gereinigt. Sowohl Monomer **92** als auch Bisboronsäure **47** waren in Wasser löslich. Mit einem amphiphilen A_2B_2 -Monomerenpaar, das wasserlöslich war, eröffneten sich damit neue Möglichkeiten. Aktuelle Publikationen, die über Suzuki-Reaktionen in Wasser berichten, könnten eventuell auch auf Polykondensationen übertragen werden. Stellvertretend sei hier

⁹⁸ Q. Zhou, T. M. Swager *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593-12602.

⁹⁹ Z. Peng, A. R. Gharavi, and L. Yu *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4622-4632.

die Arbeit von Hirao¹⁰⁰ erwähnt, der von einer nahezu quantitativ verlaufenden Suzuki-Reaktion des Iodphenols **93** mit der Boronsäure **42 a** in wässriger K_2CO_3 Lösung mit Pd auf Aktivkohle als Katalysator berichtete (Schema 50).



Schema 50: Suzuki-Reaktion von **93** mit **42 a** in Wasser zum Biphenyl **94**.

Sollte diese Reaktion auf eine Polykondensation übertragbar sein, so würde sie einige Vorteile bringen: a) Die Reaktion würde bei Raumtemperatur durchgeführt, wodurch Nebenreaktionen wie z. B. Deboronifizierung möglicherweise zurückgedrängt würden. b) Aufgrund der Verwendung von Pd/C wäre kein Ligandenscrambling zu erwarten. c) Die Reaktion fände nur in der wässrigen Phase statt, so dass keine Grenzflächenprobleme und unterschiedliche Verteilungskoeffizienten aufträten, wie sie gewöhnlich für zweiphasige Solvensgemische beobachtet werden. d) Der heterogene Katalysator wäre wiedergewinnbar.

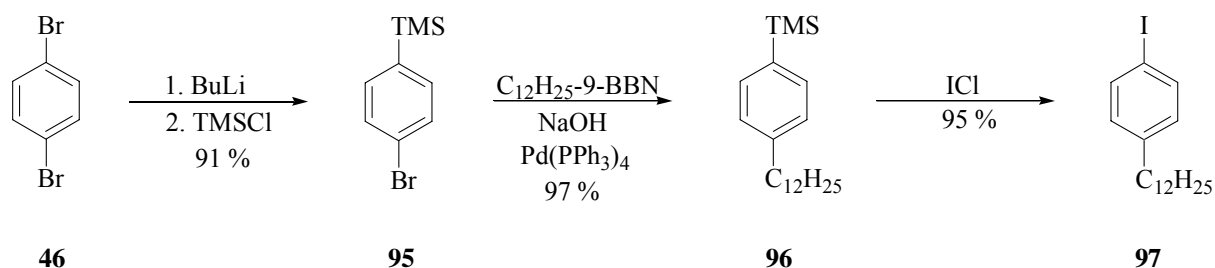
Um die Arbeiten von Hirao auf Suzuki-Polykondensationen zu übertragen, müssten die mesomeren und induktiven, sowie die sterischen Gegebenheiten an den Monomeren vergleichbar mit denen seiner Edukte sein. Bisboronsäure **47** sollte sich in diesen Eigenschaften nicht wesentlich von der Benzolbisboronsäure **42 a** unterscheiden. Das Diiodmonomer **92** weist zwar ähnliche elektronenschiebende Substituenten auf, könnte aber aufgrund der ortho-Substitution, verglichen mit **93**, eventuell sterisch gehindert sein. Nur wenn die Ausbeuten auch in der Suzuki-Polykondensation sehr hoch wären, würden diese Reaktionsbedingungen Anwendung finden. Ein weiterer Punkt ist die Wasserlöslichkeit. Sowohl die infrage kommende Benzolbisboronsäure **47** als auch das Diiodmonomer **92** sind im alkalischen, wässrigen Milieu löslich.

¹⁰⁰ H. Sakurai, T. Tsukuda, T. Hirao, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2721-2722.

4.4.1.5 Dibrombenzol Route

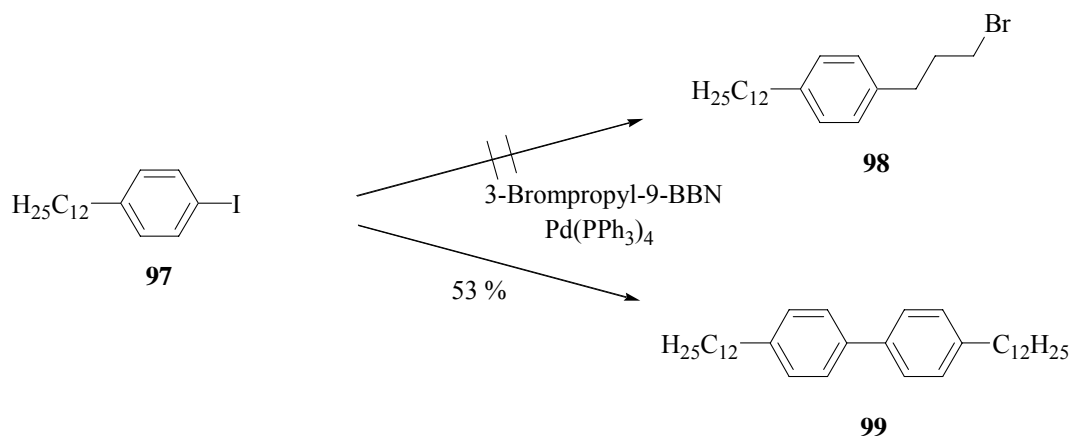
Die Dibrombenzol Route wurde so konzipiert, entweder amphiphile Diiodmonomere direkt zu erhalten, oder Diiodmonomere zu synthetisieren, die den späteren Aufbau der amphiphilen Struktur am Polymer ermöglichen. Dies sollte dann in Analogie zu den einleitend beschriebenen Arbeiten von Rehahn über Quarternisierung von Aminen erfolgen. Im Unterschied zur Phenyllessigsäure Route wurde noch eine weitere Methylengruppe eingeplant, um die Eliminierungsprobleme, die dort beschrieben wurden, zu vermeiden.

Die Synthese ging zunächst von 1,4-Dibrombenzol **46** aus (Schema 51), welches einfach lithiiert und anschließend mit TMSCl in 91 % Ausbeute zu **95** umgesetzt wurde. Eine fast quantitative Suzuki-Miyaura-Kupplung führte zum Dodecylderivat **96**. Das TMS-Derivat **96** wurde durch Reaktion mit Iodmonochlorid in einer Iododesilylierung zum Monomervorläufer **97** umgesetzt.



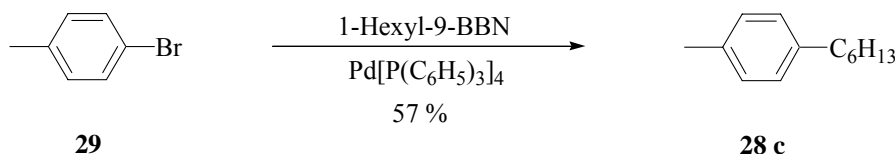
Schema 51: Synthese des Monomervorläufers **97**.

Der unsymmetrisch substituierte Monomervorläufer **98** sollte ebenfalls durch die Suzuki-Miyaura-Kupplung aufgebaut werden (Schema 52). Statt des erwarteten Produktes **98** wurde aber das Homokupplungsprodukt **99** in 53 % Ausbeute erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Rohmaterials zeigte, dass sich das gewünschte Produkt nicht einmal in Spuren gebildet hatte.



Schema 52: Homokupplung unter „Suzuki-Bedingungen“ von 4-Dodecyl-1-iodbenzol **97** zu **99**.

Die erste Vermutung war, dass sich das Hydroborierungsaddukt aus 9-BBN und Allylbromid nicht gebildet hatte, da das Addukt wie üblich in absolutem Toluol einfach über Nacht bei RT gerührt und ohne Kontrolle direkt eingesetzt wurde. Diese Vermutung wurde dadurch bestärkt, dass eine ähnliche Suzuki-Miyaura-Kupplung, die bereits oben beschrieben wurde, auch nur in mäßigen Ausbeuten verlaufen war (Schema 53).



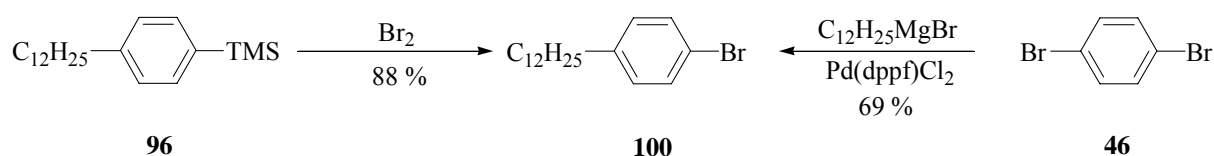
Schema 53: Durchgeführte Suzuki-Miyaura-Kupplung von 4-Bromtoluol **29** mit 9-BBN Addukt des 1-Hexens zu **28c**.

Die Reaktion wurde wiederholt durchgeführt, um das Ergebnis zu reproduzieren. Die Addition des Allylbromids an 9-BBN wurde NMR-spektroskopisch belegt. Die Doppelbindungsprotonenmultipletts bei $\delta = 5.95$ ppm und bei $\delta = 5.15$ ppm waren nicht mehr zu detektieren. Nach der Aufarbeitung des neuen Reaktionsansatzes wurde das gleiche Rohproduktgemisch erhalten. Die Ausbeute an Homokupplungsprodukt **99** war mit 56 % ebenfalls vergleichbar.

Die Homokupplung konnte also mit der Borankomponente nichts zu tun haben. Um dies zu bestätigen, wurde ein Blindexperiment durchgeführt. 4-Dodecyl-1-iodbenzol **97** wurde unter

Suzuki-Miyaura-Bedingungen wie zuvor, aber ohne 9-BBN-Addukt unter Rückfluss gekocht. Das Ergebnis stimmte mit dem ersten und zweiten Experiment überein.

Wenn man nun aber die Reaktion in Schema 53 betrachtet, so stellt sich die Frage, warum dabei keine signifikante Homokupplung auftrat. Dabei sind zwei Gründe denkbar: Der unterschiedliche positive induktive Effekt der Methyl- und der Hexyl-Gruppe oder die unterschiedliche Reaktivität der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Der erste Fall erschien zunächst marginal, so dass die unterschiedliche Reaktivität der Iod- und Brom-Derivate untersucht werden sollte. Zu diesem Zweck wurde das zu **97** analoge Bromderivat **100** auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt (Schema 54).

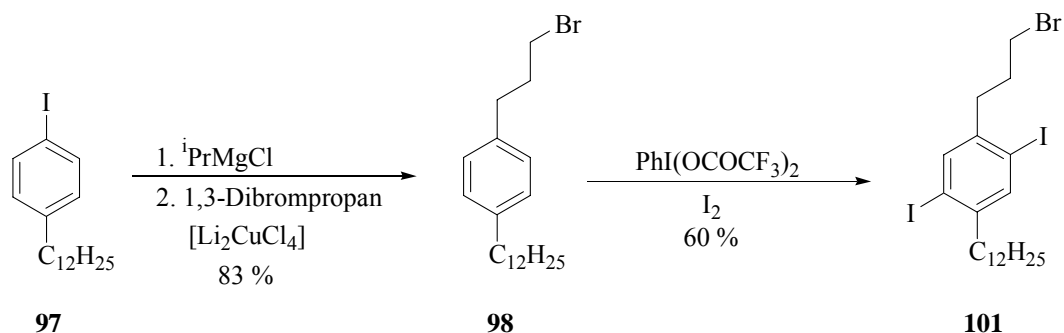


Schema 54: Synthese des Monomerbausteines **100**.

Über die dreistufige Synthese, ausgehend von **46** über **95** und **96**, wurde **100** in 78 % Ausbeute erhalten. Der direkte Weg von **46** zu **100** erfolgte in nur 69 % Ausbeute, war aber in nur einer Stufe bequemer. 1-Brom-4-dodecylbenzol **100** wurde unter den identischen Bedingungen wie das Iodanalogon umgesetzt. Auch hier stellte sich heraus, dass als Hauptreaktion die Homokupplung im gleichen Maße auftrat. Als Fazit dieser Untersuchungen musste der Schluss gezogen werden, dass der unterschiedliche induktive Effekt der Alkylgruppen ausschlaggebend für die Bevorzugung der Homokupplung ist.

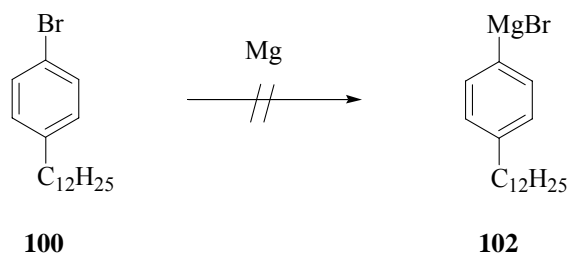
Verbindung **98** musste also auf einem anderen Weg hergestellt werden. Dazu wurde zunächst versucht, Verbindung **97** in die entsprechende Grignard-Verbindung zu überführen. Mit elementarem Magnesium war keine Reaktion möglich, trotz diverser Versuche, die Reaktion mit Iod oder Dibrommethan zu starten. Durch Umgrignardisierung nach Knochel *et al.*¹⁰¹ mit ⁱPrMgCl erhielt man die gewollte Grignard-Verbindung, die nun mit 1,3-Dibrompropan und katalytischen Mengen Lithiumtetrachlorocuprat umgesetzt wurde (Schema 53). Verbindung **98** konnte in 83 % Ausbeute als farbloses Öl gewonnen werden. Anschließend erfolgte die Iodierung des Aromaten in Position 2 und 5 in 60 % Ausbeute zu **101**.

¹⁰¹ L. Boymond, M. Rottländer, G. Cahiez, P. Knochel *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1801-1803.



Schema 55: Synthese des Monomers **101**.

Nachdem 1-Brom-4-dodecylbenzol **100** in nur einer Stufe aus **46** im 20 g Maßstab vorlag, sollte die Möglichkeit genutzt werden, die Synthese erheblich zu vereinfachen. Es sollte nun versucht werden, eine $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3)$ Bindung zu knüpfen, indem zunächst ein Halogen-Metall-Austausch gemacht werden sollte. Im ersten Experiment wurde versucht, **100** mit elementarem Magnesium zur Grignard-Verbindung umzusetzen (Schema 56). Trotzdem der Reaktionsansatz 15 h unter Rückfluss gekocht wurde, sprang die Reaktion nicht an. Das Edukt wurde reisoliert.

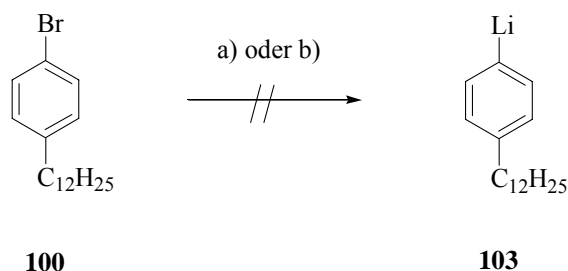


Schema 56: Versuch der Synthese der Grignard-Verbindung **102**.

Nachdem die Grignard-Reaktion fehlschlug, sollte $^n\text{Butyllithium}$ als stärkeres Reduktionsmittel eingesetzt werden. $^n\text{Butyllithium}$ ist in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel unterschiedlich reaktiv.¹⁰² Je tiefer die Temperatur, desto kleiner sind die Aggregate und desto reaktiver ist $^n\text{BuLi}$. In polareren, selbstverständlich aprotischen Lösungsmitteln werden ebenso kleinere, reaktivere Aggregate gebildet.

Um eine leichte Steigerung zum Magnesium zu schaffen, wurde $^n\text{BuLi}$ in Hexan bei Raumtemperatur gewählt (Schema 57).

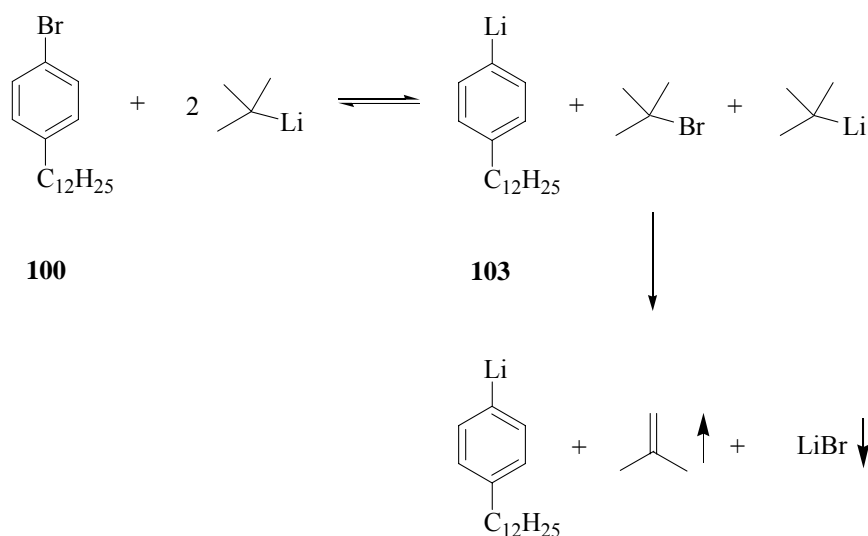
¹⁰² E. Weiss *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565-1740.



Schema 57: Versuch der Lithiierung von **100**: a) ${}^n\text{BuLi}$, Hexan, RT; b) ${}^n\text{BuLi}$, THF, $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

Jedoch wurde auch hier lediglich das Edukt isoliert. Durch polareres trockenes Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und eine Temperatur von $-100\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Reaktivität des ${}^n\text{BuLi}$'s weiter gesteigert.

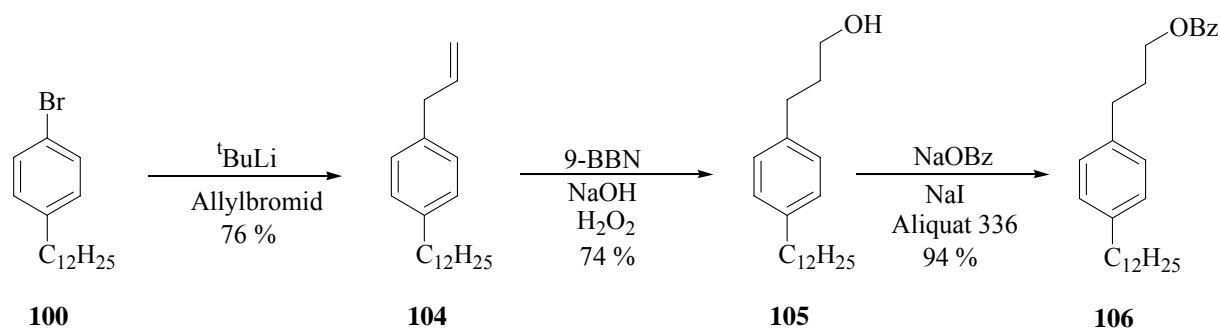
Einen Erfolg brachte erst der Einsatz von ${}^t\text{BuLi}$. Der Einsatz von ${}^t\text{BuLi}$ erfordert 2 Äquivalente je Arylbromid (Schema 58). Während der Brom-Lithium-Austausch noch reversibel verläuft, ist der nachfolgende Schritt der Synproportionierung irreversibel, da 2-Methylpropen beim vorsichtigen Erwärmen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ als Gas austritt.



Schema 58: Lithiierung von **100** mit ${}^t\text{BuLi}$.

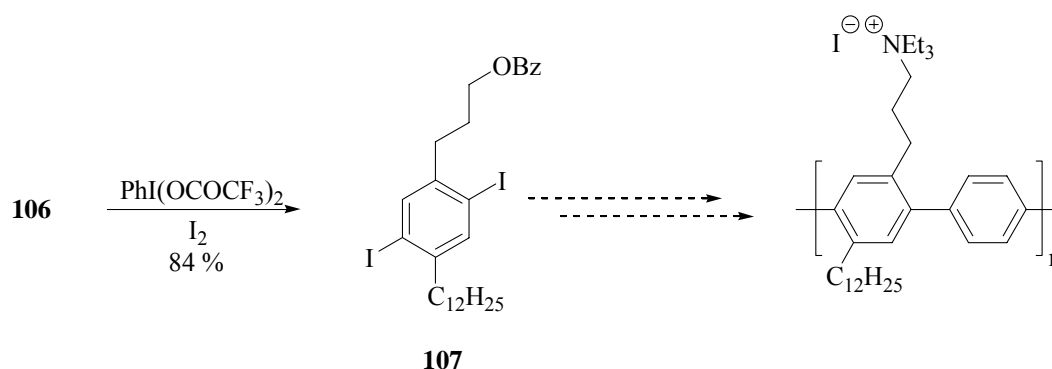
Die gebildete Aryllithiumspezies **103** wurde mit Allylbromid zur entsprechenden Allylbenzolverbindung **104** umgesetzt (Schema 59). Es folgte die Hydroborierung mit 9-BBN und die anschließende Oxidation im Alkalischen mit Wasserstoffperoxid zum Alkohol **105**.¹⁰³

¹⁰³ J. A. Soderquist, H. C. Brown *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3571-3578.



Schema 59: Teilsynthese eines amphiphilen Diiodmonomers.

Aufgrund der regioselektiven Addition des 9-BBN an **105** ist die Hydroxyfunktion ausschließlich endständig. Alkohol **105** wurde als Benzoat **106** geschützt. Die Iodierung erfolgte, wie bereits in der Phenylelessigsäure Route beschrieben, mit Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol/Iod und lieferte in 84 % Ausbeute das Diiodderivat **107** (Schema 60). Verbindung **107** könnte jetzt direkt zum PPP polykondensiert werden und polymeranalog mit Trimethylsilyliodid entschützt werden. Durch Quarternisierung der Iodsubstituenten, z. B. mit Et_3N , würde ein amphiphiles kationisches PPP entstehen. Alternativ könnte **107** auch hydrolysiert werden. Der Alkohol würde in einer Williamson'schen Ethersynthese mit einer entsprechenden OEG-Kette zum amphiphilen Monomer umgesetzt und polykondensiert werden. An dieser Stelle wurden zunächst die Reaktionsbedingungen der Suzuki-Modellpolykondensation optimiert, um festzustellen, welche Vorgehensweise angebracht war.



Schema 60: Synthese des Diiodmonomers **107** und geplantes kationisches PPP.

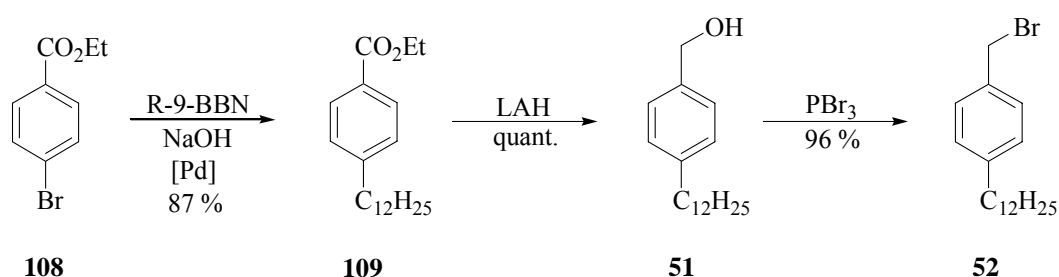
4.4.2 Amphiphile AB-Typ Monomere

4.4.2.1 Synthese der amphiphilen Monomere **1** und **117**.

Die bereits von Frahn¹⁰⁴ beschriebene Synthese zum amphiphilen AB-Typ Monomer **1** erschien mit 14 Stufen und einer Gesamtausbeute von 2 % zu aufwändig für eine Monomersynthese. Außerdem stellte eine zweifache Kernbromierung die ganze Route in Frage, da diese nicht reproduzierbar durchzuführen war. Die von Frahn beschriebene Bromierungsausbeute von 52 % wurde nur in wenigen Fällen erreicht. Ein weiteres, daraus resultierendes Problem war die Abtrennung der Nebenprodukte. So besitzt das Monobromderivat eine sehr ähnliche Polarität und ließ sich folglich säulenchromatographisch in großen Mengen schlecht aufreinigen.

Aufgrund der oben beschriebenen Problematik wurden neben einer Optimierung der Synthese nach Frahn andere Synthesestrategien ausprobiert (s. Abschnitt 4.4.2.2), um die Sequenz wesentlich zu verkürzen.

Die ursprüngliche Synthese ging von 1,4-Dibrombenzol **46** aus, das in 5 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 34 % zum Benzylalkohol **51** umgesetzt wurde. Die neue Route startete mit einer Suzuki-Miyaura-Reaktion an **108** (Schema 61). Dabei wurde zunächst das entsprechende 1-Dodecen mit 9-BBN zum Hydroborierungsprodukt umgesetzt. Die Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion wurde in einem Toluol/Wasser Gemisch durchgeführt.



Schema 61: Synthese des 4-Dodecylbenzylbromids **52** als Vorstufe zu amphiphilen AB-Typ Monomeren (R: -Dodecyl).

¹⁰⁴ s. Ref. 13.

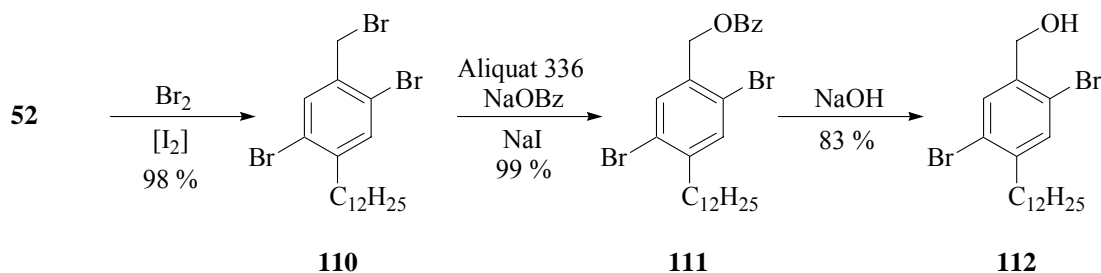
Suzuki *et al.*¹⁰⁵ berichteten, dass die Hydroborierung und anschließende Kreuzkupplung in THF effizienter erfolgt. Die Hydroborierung wurde deshalb zunächst in THF durchgeführt, dieses später abdestilliert und die nachfolgende Kupplung mit Toluol gemacht. Ein Versuch, bei dem THF bei der Kupplung benutzt wurde, ergab neben einer schlechteren Ausbeute an **109** auch die hydrolysierte Benzoesäure, die die Aufarbeitung merklich erschwerte. Später wurde sogar die Hydroborierung in Toluol ohne Ausbeuteverluste problemlos durchgeführt. Bei der Aufarbeitung wurde zum Extrahieren lediglich Toluol benutzt und zügig gearbeitet. Bei Extraktionen mit Ether bildete sich nach und nach ein Feststoff, der eine Trennung der Phasen verhinderte und so gelartig war, dass nicht filtriert werden konnte. Bei genauer Einhaltung der Versuchsvorschrift verläuft die Kupplung in über 95 % Ausbeute, unabhängig von der Länge des Alkens. Die Route wurde mit Hexyl-, Decyl- und Dodecylketten durchgeführt. Aufgrund der Ähnlichkeit in der Synthese und der Charakterisierung wird hier exemplarisch nur die Dodecylroute beschrieben.

Der dodecylierte Ester **109** wurde mit LAH quantitativ zum Benzylalkohol **51** reduziert. Die Hydroxygruppe von **51** wurde mit Phosphortribromid bromiert. Dieser Schritt war nicht unbedingt notwendig, da bei der Kernbromierung genug HBr gebildet wurde, um den Alkohol zu bromieren. Da Brom auch ein starkes Oxidationsmittel ist, würde der Alkohol teilweise oxidiert werden. Um ein einheitlicheres Produkt zu erhalten, ist deshalb die nukleophile Bromierung sinnvoll. Die Kernbromierung des Benzylbromides **52** wurde zunächst nach der Vorschrift von Frahn durchgeführt (Schema 62). Die Reaktion wurde in möglichst wenig Dichlormethan bei 0 °C und anschließend bei 40 °C durchgeführt. Unter diesen Versuchsbedingungen erhielt man für **110** immer die gleichen schlechten Ausbeuten von 25-50 %. Es wurde versucht, das Lösungsmittel zu variieren, um die Polarisierbarkeit des Broms zu beeinflussen. Die Reaktionen wurden in Essigsäure, Hexan und Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Die Variation des Lösungsmittels ergab keinen signifikanten Erfolg. Es wurde lediglich bestätigt, dass bei höheren Temperaturen zusätzliche radikalische Bromierungsprodukte auftraten. Eine Bromierungsvorschrift des Biphenyls¹⁰⁶ führte schließlich auf den richtigen Weg. Die Vorschrift beschrieb die nahezu quantitative Bromierung von Biphenyl zu 4,4'-Dibrombiphenyl und ging von festem Biphenyl aus, das einer Bromatmosphäre ausgesetzt wurde. Erste Experimente in DC-Kammern muteten etwas alchemistisch an, führten aber fast ausschließlich zum gewünschten Produkt sowie dem monobromierten Produkt. Die iodkatalysierte Methode wurde mit einem 6-fachen Überschuss

¹⁰⁵ N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuki *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314-321.

¹⁰⁶ R. E. Buckles, E. A. Hausman, N. G. Wheeler *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2494-2496.

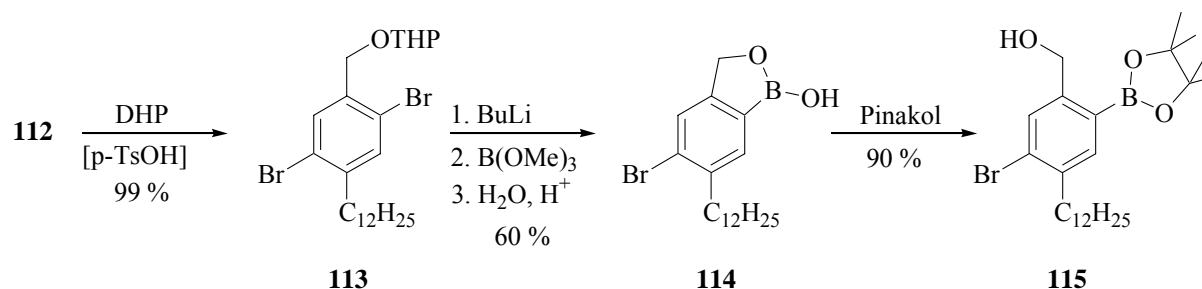
an Brom durchgeführt und dieses bei 0 °C direkt auf den zermörserten Feststoff getropft. Bei einer Reaktionszeit von 5 d wurden unabhängig von der Alkylkettenlänge nahezu quantitative Ausbeuten erreicht.



Schema 62: Synthese des Benzylalkohols **112**.

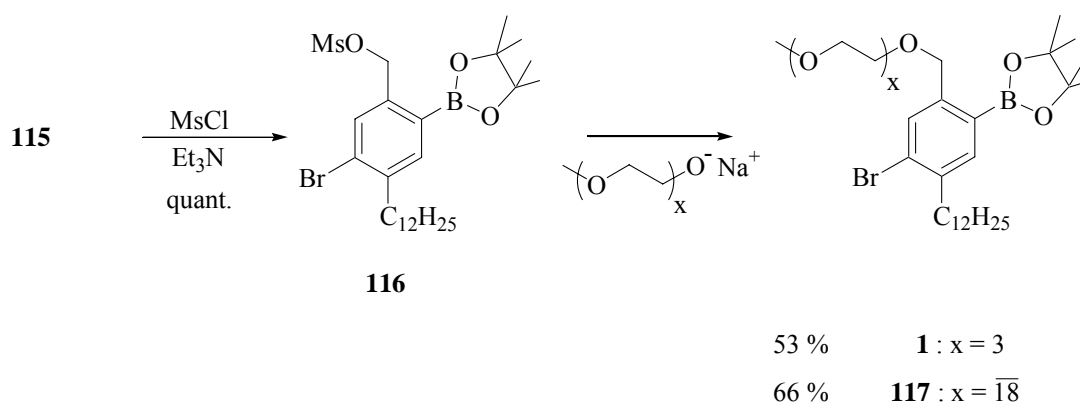
Es wurde versucht, Benzylbromid **110** direkt zu **112** zu hydrolysieren. Dabei wurde nach einer Analogvorschrift von Butin *et al.*¹⁰⁷ vorgegangen, die ein Benzylbromid mit Wasser und DMF für 2 h unter Rückfluss kochten. Nachdem im ¹H-NMR Spektrum des Rohmaterials kein Produkt zu detektieren war und eine Vielzahl von Nebenprodukten auftrat, wurde auf die Aufarbeitung verzichtet. Die Synthese zum Alkohol **112** wurde über den Umweg des Benzoats **111** gemacht, das durch Phasen-Transfer-Katalyse in guten Ausbeuten zugänglich war. Analog wurde auch der Essigsäureester (nicht abgebildet) erhalten. Der Nachteil lag in der schlechteren Kristallinität des Acetats, da größere Mengen leichter durch Umkristallisation gereinigt werden konnten und damit das Benzoat **111** bevorzugt wurde. Die Hydrolyse des Esters **111** wurde basenkatalysiert durchgeführt. Der Benzylalkohol **112** wurde mit der basenstabilen THP-Schutzgruppe zu **113** geschützt (Schema 63). Die THP-Gruppe sorgte in der nachfolgenden Lithiierung für eine Regioselektivität. Die freien Elektronenpaare der zwei Sauerstoffatome des Ketals **113** komplexieren dabei das Li-Kation. Die lithiierte Spezies wurde durch Trimethylborat abgefangen. Triisopropylborat wurde analog eingesetzt, führte aber zu vergleichbaren Ergebnissen. Die saure Aufarbeitung hydrolysiert zunächst den Methylester der Boronsäure und anschließend die THP-Schutzgruppe. Es bildet sich der innere Ester **114** der Boronsäure, der im nächsten Schritt erneut aufgebrochen wird, um mit Pinakol verestert zu werden. Der Boronsäurepinakolester **115** konnte säulenchromatographisch gereinigt werden.

¹⁰⁷ B. S. Tanaseichuk, K. S. Rumyantseva, V. A. Vasin, V. N. Shishkin, N. P. Rumyantseva, S. N. Shishkin, K. P. Butin *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1981**, *17*, 1124-1128.



Schema 63: Synthese des Benzylalkohols **115** als Vorstufe zum amphiphilen AB-Typ Monomer.

Der Benzylalkohol **115** wurde in das entsprechende Mesylat **116** überführt (Schema 64). Das Mesylat **116** wurde dann mit dem deprotonierten **14** in einer Williamson'schen Ethersynthese zum amphiphilen AB-Typ Monomer **1** umgesetzt. Bei der säulenchromatographischen Reinigung fiel auf, dass es mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Gemischen zu einer Umesterung des Pinakolesters kam. Daher sollten in Zukunft eher aprotische Solvensgemische genutzt werden. Neben dem Triethylenglykolmonomethylether **14** wurde auch PEG 750-Monomethylether **26** als hydrophile Kette eingesetzt. Der längere der beiden weist zwar eine Polydispersität auf (vgl. Abschnitt 4.4.3.1), gewährleistet aber auf jeden Fall eine Wasserlöslichkeit des Monomers **117** und vermutlich auch des späteren Polymers (s. Abschnitt 4.5.6 und 4.5.7).



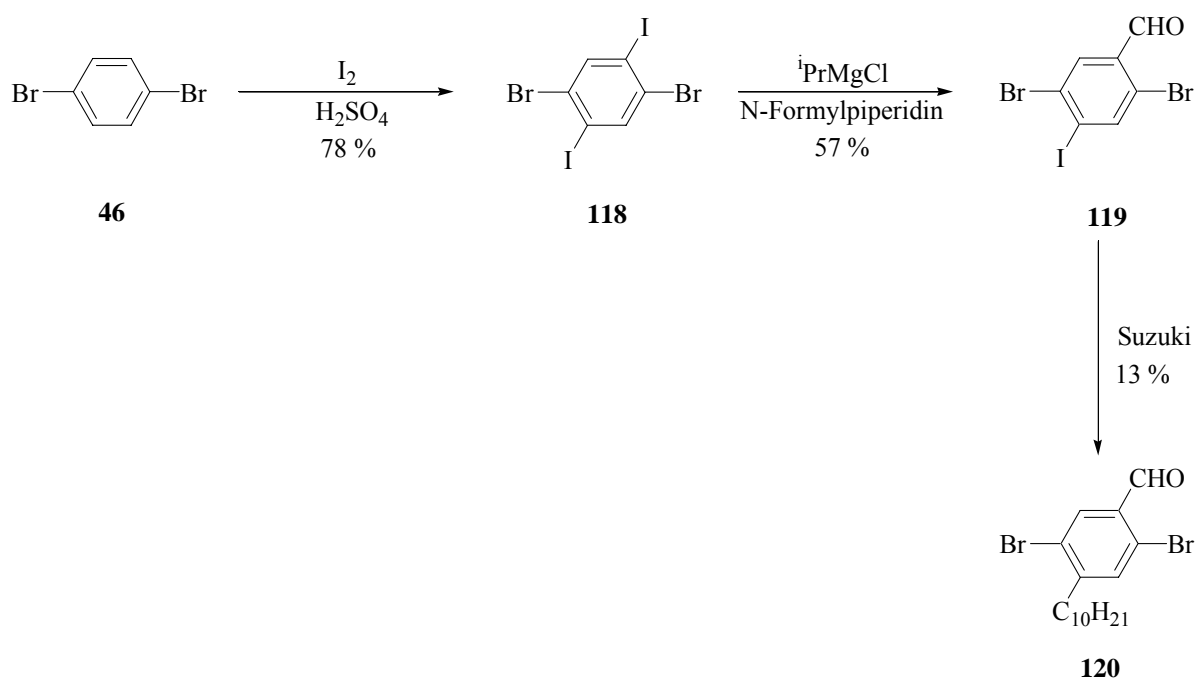
Schema 64: Synthese der amphiphilen AB-Typ Monomere **1** und **117**.

Das amphiphile Monomer **117** wurde im 6 g Maßstab hergestellt. Da der Monomervorläufer **115** im 30 g Maßstab synthetisiert wurde, sollten zunächst die Eigenschaften des Polymers untersucht werden, bevor entweder Substanz nachgezogen oder eine andere EO-Kette benutzt

werden sollte. Die synthetisierten Hexyl- und Decylderivate sind aufgrund ihrer Ähnlichkeit in der Charakterisierung im experimentellen Teil nicht beschrieben.

4.4.2.2 Alternativer Versuch zu amphiphilen AB-Typ Monomeren

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, verlief die Synthese eines AB-Typ Monomers zunächst über eine sehr lange Synthesesequenz mit anfangs schlechten Ausbeuten. Da die Optimierung der oben beschriebenen Route erfolgte, sollte parallel eine Alternativroute entwickelt werden, die eventuell effizienter verlaufen könnte. Zunächst wurde 1,4-Dibrombenzol **46** durch zweifache Iodierung zu **118** in 78 % Ausbeute umgesetzt (Schema 65).¹⁰⁸ Umkristallisation von **118** aus Chloroform/THF war die beste Methode zur Aufreinigung. In der anschließenden Reaktion sollte zunächst versucht werden, die Iod-Brom-Selektivität auszunutzen und einen einfachen Iod-Lithium-Austausch durchzuführen. Die lithiierte Spezies sollte dann *in situ* durch N-Formylpiperidin¹⁰⁹ oder DMF abgefangen werden. Wie sich aber zeigte, erfolgte nach der Lithiierung von **118** sofort eine Eliminierung mit dem benachbarten Bromid zum entsprechenden Arin¹¹⁰ und LiBr. Das Arin ist so reaktiv, dass nun eine Vielzahl von Nebenreaktionen auftreten kann.



Schema 65: Alternative Route zu amphiphilen AB-Typ Monomeren.

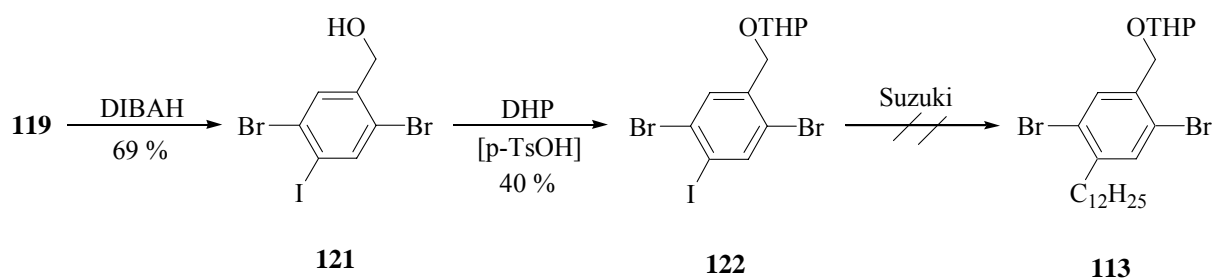
¹⁰⁸ H. Hart, K. Harada, C.-J. F. Du *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3104-3110.

¹⁰⁹ G. A. Olah, M. Arvanaghi *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 925-926.

¹¹⁰ F. Leroux und M. Schlosser *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4447-4450.

Alternativ zur Lithiumchemie wurde als nächstes eine Umgrignardisierung nach Knoche¹¹¹ erfolgreich ausprobiert. Dabei wurde **118** mit einem Äquivalent ⁱPrMgCl versetzt und anschließend mit N-Formylpiperidin abgefangen. Das gewünschte Produkt **119** wurde in 57 % Ausbeute erhalten. Als nächstes sollte das verbleibende Iod selektiv in Gegenwart der zwei Bromsubstituenten in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung substituiert werden. Die Ausbeute der Reaktion lag mit nur 13 % für Verbindung **120** leider so niedrig, dass diese Route trotz dreier Stufen im Vergleich zu 5 Stufen nicht ergiebig genug war, die alte Route zu ersetzen.

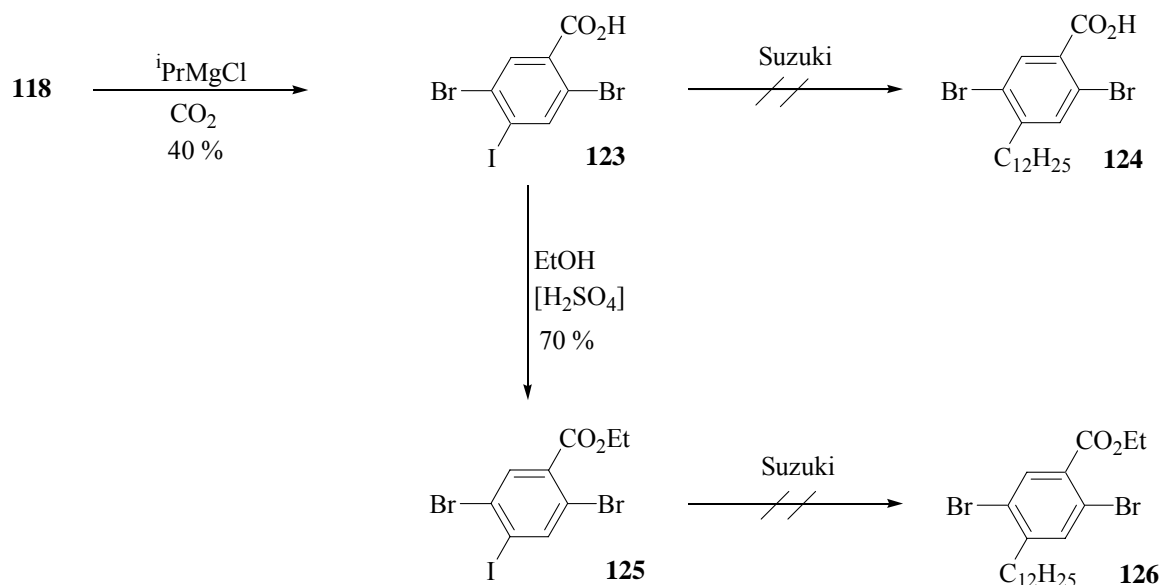
Um auszuschließen, dass die zum Iodsubstituenten *para*-ständige Formylgruppe eine Suzuki-Miyaura-Reaktion durch elektronische Einflüsse hindert, wurde **119** zum Benzylalkohol **121** reduziert (Schema 66). Die anschließende THP-Schützung zu **122** verlief mit nur 40 %, jedoch wurde das nicht umgesetzte Edukt reisoliert. Der Versuch, **122** in einer Suzuki-Miyaura-Reaktion zu alkylieren, blieb leider erfolglos.



Schema 66: Alternative Route zu amphiphilen AB-Typ Monomeren.

Ein weiterer Versuch wurde unternommen, indem **118** zunächst nach Knoche¹¹¹ in die Grignard-Verbindung überführt und mit CO₂-Gas zu **123** abgefangen wurde (Schema 67). Die Benzoesäure **123** wurde zum Ethylester **125** umgesetzt. Leider ergab die Suzuki-Miyaura-Reaktion sowohl mit **123** als auch mit **125** nicht das gewünschte Produkt. Lediglich die freie Carbonsäure **123** lieferte Spuren von **124**. Nachdem diese Versuche fehlschlagen, wurde die Route an dieser Stelle beendet.

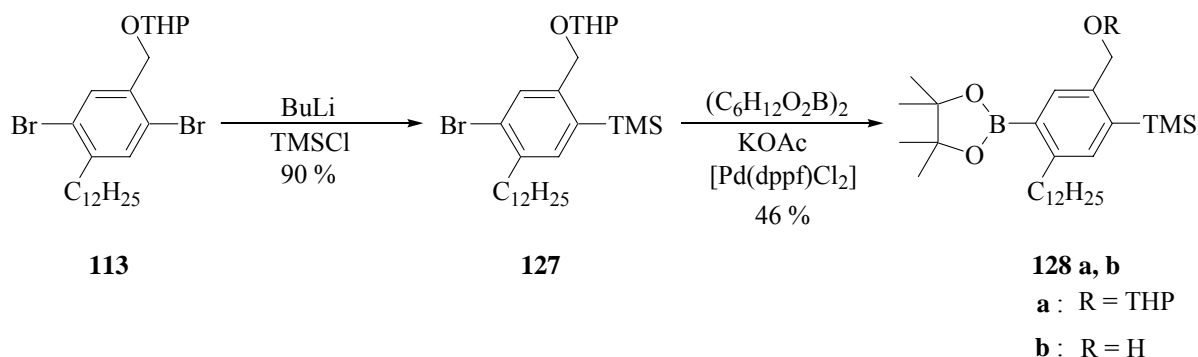
¹¹¹ L. Boymond, M. Rottländer, G. Cahiez, P. Knoche *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1801-1803.



Schema 67: Alternative Route zu amphiphilen AB-Typ Monomeren.

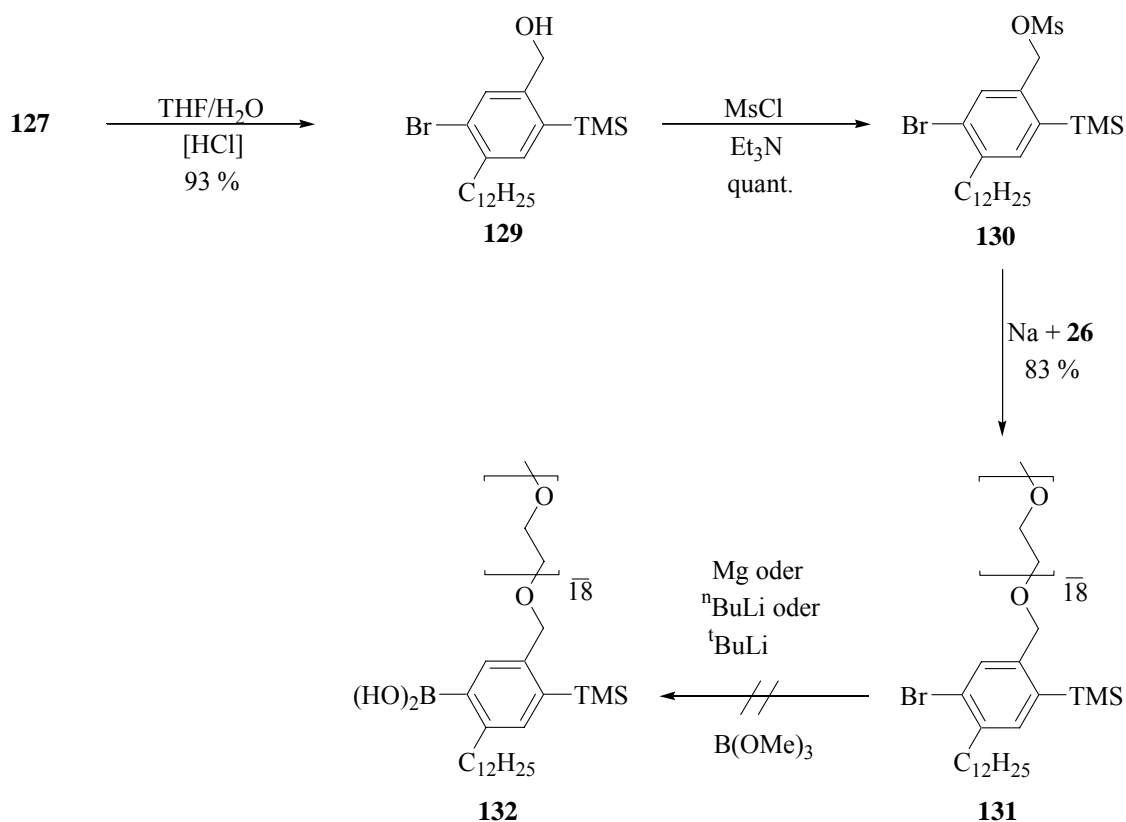
4.4.2.3 Versuch der Synthese eines Iod-AB-Monomers

Durch die bereits oben beschriebene Synthese der amphiphilen AB-Brommonomere war die Möglichkeit gegeben, durch eine leichte Abänderung der Strategie zu amphiphilen AB-Iodmonomeren zu gelangen. Dabei wurde Verbindung **113** regioselektiv lithiiert und mit TMSCl in 90 % Ausbeute zu Verbindung **127** umgesetzt (Schema 68). Eine elegante Methode, Boronsäurepinakolester direkt einzuführen, wurde im nächsten Schritt benutzt. Die Reaktion verlief nur in 46 % Ausbeute und die Aufarbeitung war schwierig, da zu etwa 50 % die THP-Schutzgruppe abgespalten wurde.



Schema 68: Teilsynthese eines Iod-AB-Typ Monomers.

Nach einer anderen Strategie sollte der Boronsäurepinakolester erst so spät, wie möglich eingeführt werden (Schema 69). Die Synthese ging erneut von Dibromderivat **113** aus.



Schema 69: Synthesversuche des Iod-AB-Typ Monomervorläufers **132**.

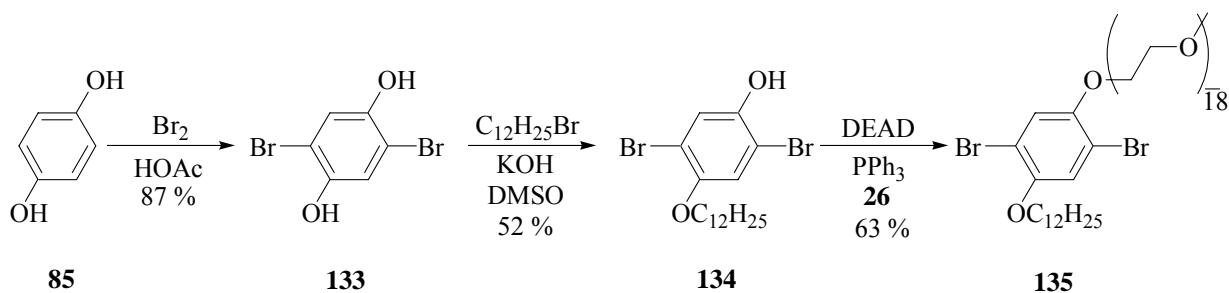
Diesmal wurde nach der Lithiierung und dem Abfangen mit TMSCl direkt der THP-Ether **127** zu **129** hydrolysiert. Der Benzylalkohol **129** wurde in 93 % Ausbeute erhalten und im nächsten Schritt quantitativ zum Mesylat **130** umgesetzt. Eine Williamson'sche Ethersynthese mit dem zuvor aus **26** hergestellten Alkoholat ergab das amphiphile Vorläufermonomer **131** in 83 % Ausbeute. Da zeitgleich durch experimentelle Befunde der Modellpolykondensation herausgefunden wurde, dass freie Boronsäuren geeigneter sind, eine Suzuki-Polykondensation mit Iodfunktionalitäten durchzuführen, wurde nun versucht, die Boronsäure direkt einzuführen. Es wurde zunächst erfolglos probiert, Verbindung **131** durch Reaktion mit elementarem Magnesium in die entsprechende Grignard-Verbindung umzusetzen. Auch der Versuch einer Umgrignardisierung mit $^i\text{PrMgCl}$ scheiterte. Selbst die Lithiierung, zunächst mit $^n\text{BuLi}$ und später mit $^t\text{BuLi}$, brachte keinen Erfolg. Zu diesem Zeitpunkt war es gelungen, über die anderen beschriebenen Routen die ersten wasserlöslichen amphiphilen PPP's zu erhalten. An dieser Stelle wurden weitere Versuche zu den AB-Iodmonomeren eingestellt, da

die Synthese insgesamt mit mindestens 14 Stufen zu aufwändig erschien, um ein Polymer zu erhalten. Außerdem stellte sich bei der Suzuki-Polykondensation von AB-Typ Iod-Modellmonomeren heraus, dass keine hohen Polymerisationsgrade zu erreichen waren.

4.4.3 Amphiphile Dibrommonomere

4.4.3.1 Synthese des wasserlöslichen, amphiphilen Dibrommonomers **135**

In Kooperation mit der BASF Schwarzheide wurde ein amphiphiles PPP gefordert, das nach Möglichkeit wasserlöslich sein sollte. Dieses PPP sollte in Kunststoffe eingebracht werden und als Formstabilisator wirken. Um größere Polymermengen zur Verfügung stellen zu können, musste die Synthese möglichst kurz und einfach sein. So wurde die dreistufige Synthese zum wasserlöslichen amphiphilen Dibrommonomer **135** entwickelt (Schema 70).



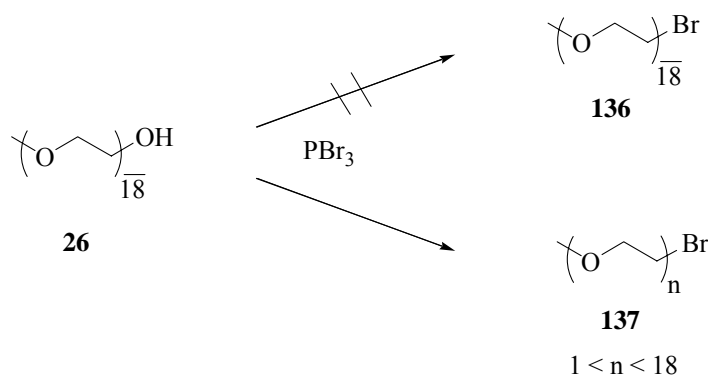
Schema 70: Synthese des wasserlöslichen, amphiphilen Monomers **135**.

Aus 1,4-Dihydrochinon **85** wurde durch Bromierung in Essigsäure in 87 % Ausbeute 2,5-Dibrom-1,4-hydrochinon **133** erhalten.¹¹² Die nachfolgende statistische Williamson'sche Ethersynthese erfolgte in Analogie zu Yu *et al.*,¹¹³ indem **133** und KOH in DMSO gelöst und 1-Bromdodecan addiert wurde. Die Ausbeute für **134** war mit 52 % mäßig, ließ aber trotzdem große Substanzmengen zu, da die Aufarbeitung durch Fällung und Umkristallisation erfolgte. Das amphiphile Monomer **135** sollte zunächst durch eine Williamson'sche Ethersynthese aus **134**, Kaliumcarbonat und der bromierten methylgeschützten Oligoethylenglykolkette **26** in trockenem Aceton erzeugt werden. Nach der Vorschrift von Lawrence *et al.*¹¹⁴ wurde versucht, Methyl-geschütztes OEG-Bromid **136** zu synthetisieren (Schema 71).

¹¹² J. F. Bagli, P. L'Écuyer *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 1037-1048.

¹¹³ Z. Peng, A. R. Gharavi, L. Yu *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4622-4632.

¹¹⁴ M. J. Lawrence, S. M. Lawrence, S. Chauhan, D. J. Barlow *J. Chem. Phys. Lipids* **1996**, 82, 89-100.

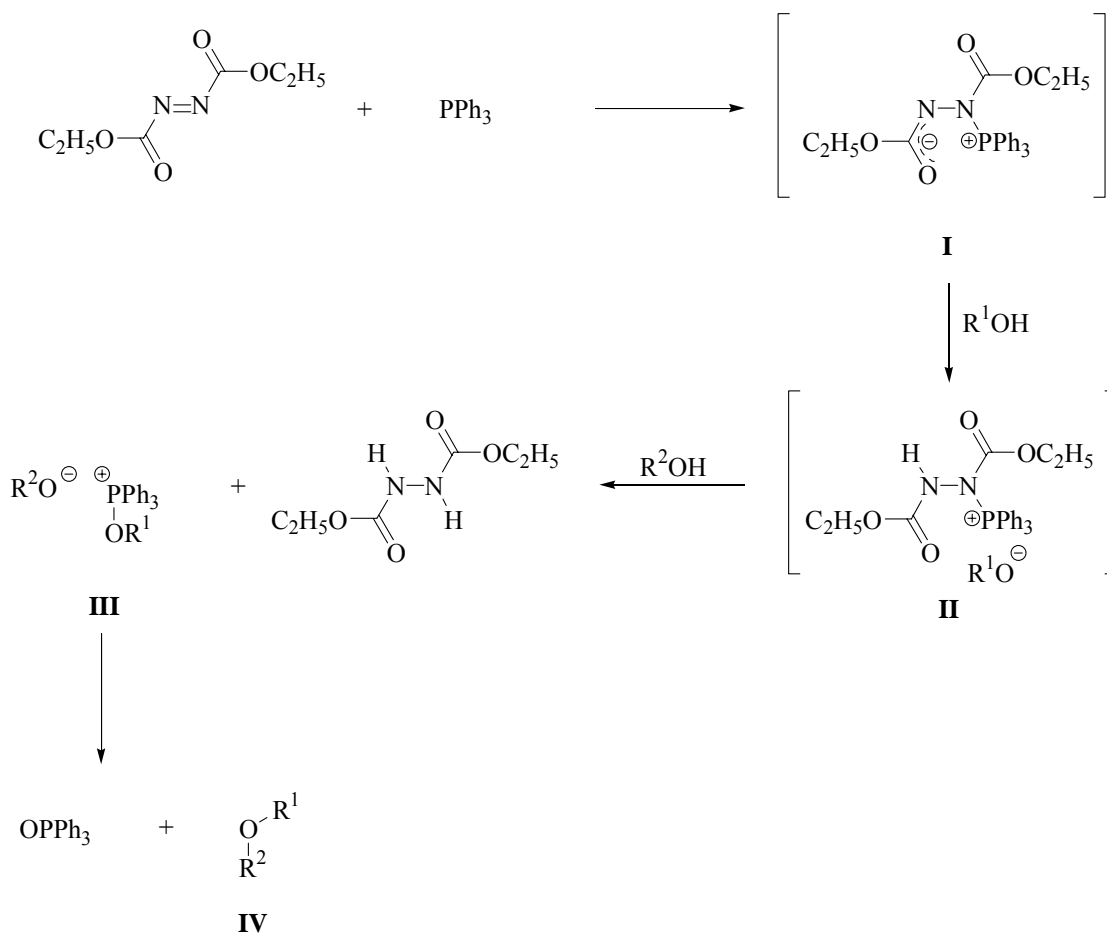


Schema 71: Der Versuch der Bromierung von **26** mit PBr_3 führte zur Fragmentierung.

136 war nicht einfach zu charakterisieren, da im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nahezu alle Protonensignale eine ähnliche chemische Verschiebung aufwiesen. Es wurde zunächst angenommen, dass es sich um **136** handelte, weil die Literaturvorschrift streng eingehalten wurde. Die eigentliche Charakterisierung sollte nach der Etherknüpfung erfolgen. Das Bromid **137** wurde also nach der beschriebenen Aufarbeitung gereinigt und direkt umgesetzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass unter diesen Bromierungsbedingungen die Oligoethylenoxykette gespalten wurde. Durch analytische HPLC-Chromatographie des vermeintlichen Monomers konnte gezeigt werden, dass es sich um Fragmente handelte, die identische UV/VIS Spektren aufwiesen. Eine anschließende präparative Trennung wurde vorgenommen, um sicherzustellen, dass es nicht zu einer Aggregation gekommen war. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Fraktionen belegten aber eindeutig, dass das gewünschte Monomer mit unterschiedlich langen OEG-Ketten vorlag. Die Polydispersität konnte nicht aus dem ursprünglichen PEG herrühren, da ihre Verteilung sehr viel breiter war und auch kurze Ketten aufwies. Nachdem diese Methode fehlschlug, wurde versucht, die beiden Alkohole direkt miteinander in einer Mitsunobu-Reaktion zu verknüpfen. Die Mitsunobu-Reaktion¹¹⁵ ist für gewöhnlich eine Methode, um Ester zu erzeugen. In diesem Fall war jedoch auch eine Ether-Synthese möglich, da die phenolische Hydroxyfunktion azide genug war. Der angenommene Mechanismus der Mitsunobu-Reaktion wird in den nächsten Zeilen eingehender beschrieben. Zunächst wurde Triphenylphosphan an Diethylazodicarboxylat (DEAD) unter Ausbildung des quaternären Phosphoniumzwitterions **I** addiert (Schema 72). Das azide Phenol protoniert nun Verbindung **I** und bildet intermediär **II**. Mit der Hydroxyfunktion der PEG-Kette reagiert das Salz **II** und bildet das Phosphoniumalkoxysalz **III**. Durch eine intramolekulare $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion

¹¹⁵ O. Mitsunobu *Synthesis* **1981**, 1-28.

von Verbindung **III** entsteht der gewünschte Ether **IV** und Triphenylphosphanoxid (TPPO). Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung des thermodynamisch stabilen TPPO's.



Schema 72: Mechanismus der Mitsunobu-Reaktion (R^1 : Azides Phenol; R^2 : PEG).

Die Reinigung wurde zunächst durch Fällung in Ether versucht,¹¹⁶ was allerdings misslang. Dünnschichtchromatographisch wurden neben Resten der Seitenkette **26**, die in 1.2 Äquivalenten eingesetzt wurde, dem Produkt und noch zwei weitere unpolarere Substanzen detektiert. Es sollte nun zunächst eine kurze Filtriersäule gemacht werden, die unpolarere Anteile entfernt hätte. Der Rest sollte dann von der Säule gewaschen und mittels Dialyse getrennt werden. Das Ergebnis der Säule war allerdings beeindruckend, da sich das Monomer im 10 g Maßstab sehr sauber aufreinigen ließ (Abb. 22).

¹¹⁶ Standardmethode zur Aufreinigung von langen EO-Ketten.

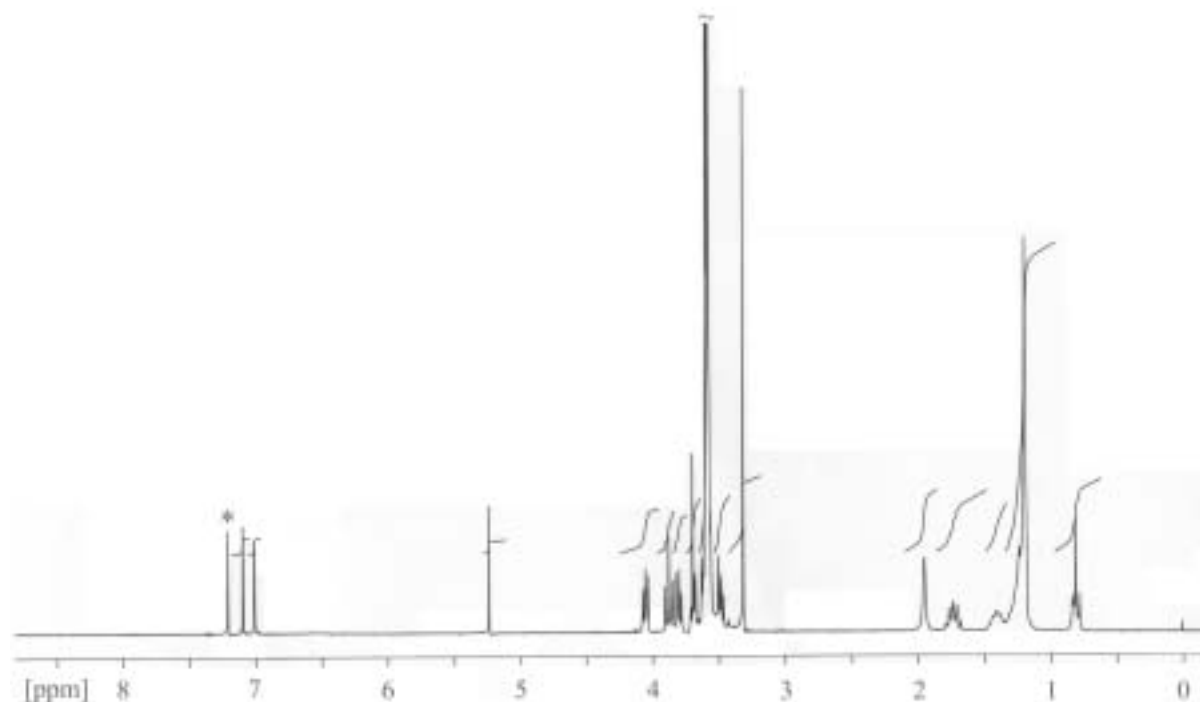


Abb. 22: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Monomer **135** in CDCl_3 (*).

Da die PEG-Kette **26** durch anionische Polymerisation hergestellt wurde, unterlag sie einer Polydispersität von $\text{PD} = 1.1$. Diese Molekulargewichtsverteilung wurde auf das amphiphile Monomer **135** übertragen und so musste dieser Fakt bei der Polykondensation, wo ja nach der Carother-Gleichung exakte Äquimolarität gefordert wurde, einbezogen werden. Durch MALDI-TOF Spektrometrie¹¹⁷ wurde das absolute mittlere Molekulargewicht des Monomers näherungsweise zu 1218.485 g/mol bestimmt. Dies entspricht einer PEG-Kette mit 17.4 Wiederholungseinheiten. Das Spektrum zeigt die Addukte mit Natrium- und Kaliumionen und die Verteilung der unterschiedlich langen PEG-Ketten (Abb. 23). Als Mittelwert wurde dabei näherungsweise der Durchschnitt der beiden höchsten Peaks genommen.

¹¹⁷ Mit freundlicher Unterstützung von Dr. P. Franke, AG Hucho, FU Berlin.

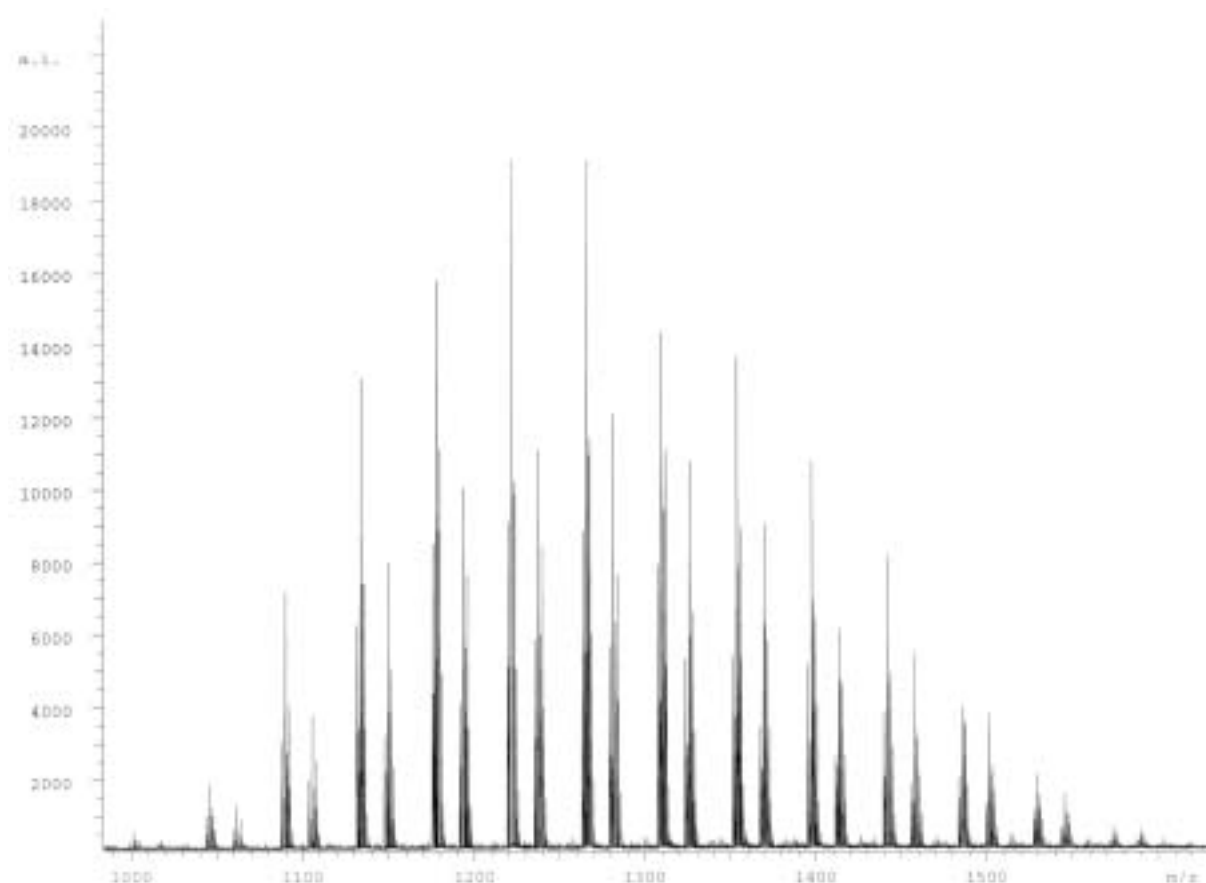


Abb. 23: MALDI-TOF Spektrum von Monomer **135**.

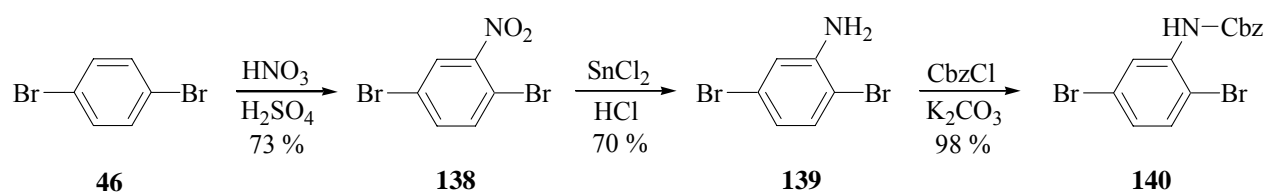
Da PEG-Ketten hygroskopisch sind, wurde das Monomer **135**, bevor es polykondensiert wurde, mit Chloroform in einen tarierten Schlenkkolben überführt und das Lösungsmittel abdestilliert, um eventuelle Wasserreste azeotrop zu entfernen. Anschließend wurde es im Hochvakuum getrocknet, um danach die Einwaage zu bestimmen. Das wasserlösliche Monomer **135** wurde insgesamt im 20 g Maßstab hergestellt.

4.4.3.2 Cbz-geschütztes Anilinmonomer

Die Synthese des Monomers **143** eröffnet einen Zugang zu kationischen PPP's (Schema 73). Ausgehend von 1,4-Dibrombenzol, welches mit Nitriersäure das Nitroderivat **141** liefert, wurde dieses anschließend mit Zinn-II-chlorid zum Amin **142** reduziert.¹¹⁸ Durch Cbz-Schutzung¹¹⁹ des Amins **142** erhält man das Monomer **143** in einer Gesamtausbeute von 50 % über 3 Stufen.

¹¹⁸ J. J. S. Lamba, J. M. Tour *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723 -11736.

¹¹⁹ J. A. Nieman, M. D. Ennis *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2175 - 2177.



Schema 73: Synthese des Cbz-geschützten 1,4-Dibromanilin **140**.

Die Cbz-Schutzgruppe wurde gewählt, da sie zum einen in der Suzuki-Reaktion basenstabil ist und zum anderen polymeranalog durch Hydrierung¹²⁰ leicht abgespalten werden kann. Das resultierende Polyamin könnte dann durch Quaternisierung, z. B. mit Iodmethan, in Analogie zu Arbeiten von Rehahn *et al.*¹²¹ zum polykationischen PPP umgesetzt werden. Abb. 24 zeigt das ¹H-NMR Spektrum des umkristallisierten Monomers **140**.

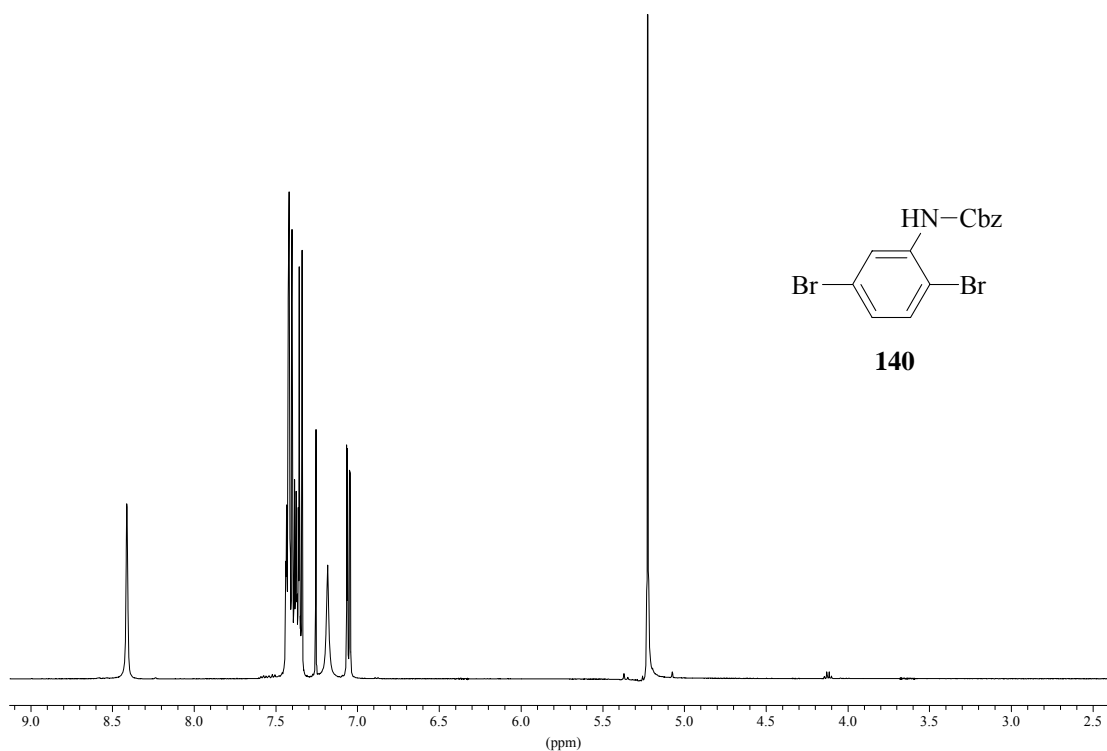


Abb. 24: 500 MHz ¹H-NMR Spektrum von Monomer **140** in CDCl₃.

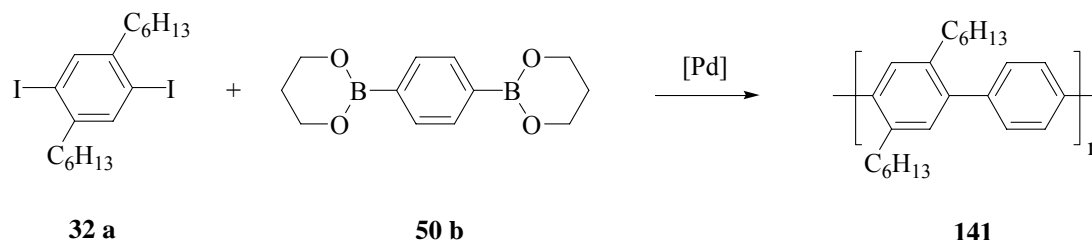
¹²⁰ M. Bergmann, L. Zervas *Ber.* **1932**, 65, 1192-1201.

¹²¹ G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauff, M. Rehahn *Macromol.* **1996**, 29, 6962-6965.

4.5 Polykondensationen

4.5.1 Suzuki-Polykondensationen der Modellmonomere

Die Suzuki-Polykondensation sollte zuerst an einem Modell optimiert werden. Dieses wurde so einfach wie möglich gestaltet, damit die Monomere in wenigen Stufen und großen Mengen zugänglich waren. In Anbetracht der Tatsache, dass die besten Ergebnisse bisher mit A_2B_2 -Typ Monomeren durch S. Schlüter erreicht wurden¹²² (vgl. Einleitung), wurde das Modell ähnlich gestaltet. Die Synthese des 1,4-Diod-2-methoxymethyl-5-methylbenzols **4** war mit vier Stufen für eine Modellstudie recht aufwändig. Stattdessen wurde 1,4-Diod-2,5-di-n-hexylbenzol **32 a** gewählt, das in zwei Stufen und guten Ausbeuten aus *p*-Dibrombenzol **46** zugänglich war (vgl. Abschnitt 4.3.1.1). Als Gegenmonomer wurde der in zwei Stufen herstellbare Benzolbisboronsäurepropandiolester **50 b** genutzt (Schema 74). Der Vorteil dieses Monomers gegenüber der freien Dihexylbenzolbisboronsäure **45**, die S. Schlüter benutzt hatte, bestand in der einfachen Trocknung (vgl. Kap. 4.3.2). Weitere Vorteile waren die leichte Aufreinigung durch Umkristallisation aus Diethylether und der erfolgreiche Einsatz bei der Suzuki-Polykondensation mit Dibrommonomeren jeder Art.¹²³



Schema 74: Suzuki-Polykondensation von **32 a** und **50 b** zu PPP **141**.

Die Ergebnisse der Polykondensationsversuche waren auf den ersten Blick ernüchternd. Bei dem Versuch der Ausfällung der Rohansätze in Methanol war nur ein Ausölen zu beobachten. Diese Beobachtung konnte als ein sicheres Zeichen gewertet werden, dass nur oligomeres Material entstanden war. Es konnten keine plausiblen Erklärungen gefunden werden. Deshalb lag der Verdacht eines systematischen Fehlers nahe. Sämtliche Fehlerquellen bei der Versuchsdurchführung wurden deshalb sukzessive untersucht und bewertet. Ein entscheidender Punkt bei der Suzuki-Reaktion ist das Arbeiten unter Sauerstoffausschluss.

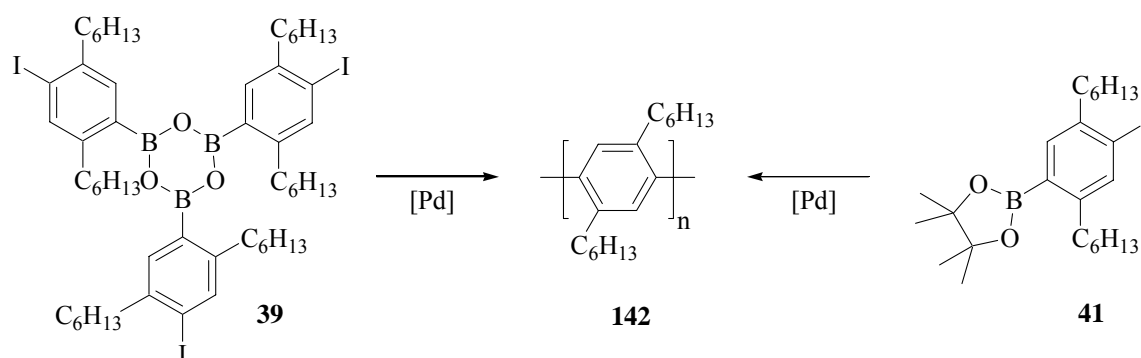
¹²² S. Schlüter, J. Frahn, B. Karakaya, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 139–142.

¹²³ Z. Bo, A. D. Schlüter *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 21–25.

Sauerstoff oxidiert die Phosphanliganden, was zum Ausfällen von metallischem Palladium führt, da keine Liganden zur Komplexierung mehr zur Verfügung stehen. Die Reaktionsapparaturen werden bei der Suzuki-Polykondensation üblicherweise mit einem Ballon als Druckausgleich unter Stickstoff gehalten. Diese sind allerdings anfällig gegenüber Lösungsmitteldämpfen und perforieren leicht. Dadurch können Sauerstoffspuren eindiffundieren und den Katalysator vernichten, der meistens nur im 10 mg Maßstab eingesetzt wird. Als Behebung dieser möglichen Fehlerquelle wurde ein Überdruckventil am Schlenk-Rechen angebracht, das einen konstanten Überdruck an gereinigtem Stickstoff von 100 mbar auf der Apparatur hielt. Alternativ zu dieser Variante wurden ebenfalls Reaktionen in vollständig verschlossenen Rotaflorohren durchgeführt, um so ein Eindringen von Sauerstoff bei einer Reaktionszeit von mehreren Tagen zu verhindern. Schlenkrohre hingegen erwiesen sich als unzuverlässig, da das Toluol kontinuierlich das Schliffett des Schlenkhahnes auslöste und somit Lecks entstanden. Da die ersten Versuche der A₂B₂-Typ Polykondensation trotz alledem nur oligomeres Material lieferten, wurde als nächstes versucht, die AB-Typ Monomere unter den verbesserten Bedingungen zu polykondensieren.

4.5.1.1 Polykondensation der AB-Typ Modellmonomere **39** und **41**

Um ein amphiphiles AB-Typ Iodmonomer zu polykondensieren, sollte zunächst mit Hilfe der AB-Typ Modellmonomere **39** und **41** geklärt werden, ob passable Molekulargewichte zu erreichen waren. Zu diesem Zweck wurden sowohl das Boroxin **39**, als auch der Pinakolester **41** polykondensiert (Schema 75).



Schema 75: Polykondensation der AB-Typ Iod-Modellmonomeren **39** und **41** zum PPP **142**.

Leider führten beide Versuche nicht zur Ausbildung höhermolekularen Materials. Die angewandten Bedingungen sind in Tab. 3 zusammengefasst. Ein Vergleich mit dem analogen AB-Typ Brommonomer **41 a** (nicht abgebildet) war möglich, da Hensel¹²⁴ dessen Polykondensation durchgeführt hatte. Hier waren höhere Molekulargewichte erreicht worden (s. Eintrag 4; Tab. 3).

Tab. 3: Ergebnisse der Suzuki-Polykondensation von AB-Typ Modellmonomeren.

Eintrag	Monomer	Base	Solventien	Pd(PPh ₃) ₄ [Mol%]	P _{n, max}
1	39	Na ₂ CO ₃	Toluol/H ₂ O	0.9	9
2	41	Na ₂ CO ₃	Toluol/H ₂ O	1.2	8
3	41	Na ₂ CO ₃	Toluol/H ₂ O	1.3	8
4	41 a	Ba(OH) ₂	Toluol/H ₂ O	1.0 Pd[P(<i>p</i> -Tol) ₃] ₃	16

Aufgrund dieser enttäuschenden Ergebnisse und der sehr viel aufwändigeren Synthese von amphiphilen AB-Typ Iodmonomeren wurde nachfolgend auf den Einsatz von solchen Monomeren ganz verzichtet und der Schwerpunkt auf A₂B₂-Typ Monomere verlagert.

4.5.1.2 Polykondensation der Modellmonomere **32 a** und **45**

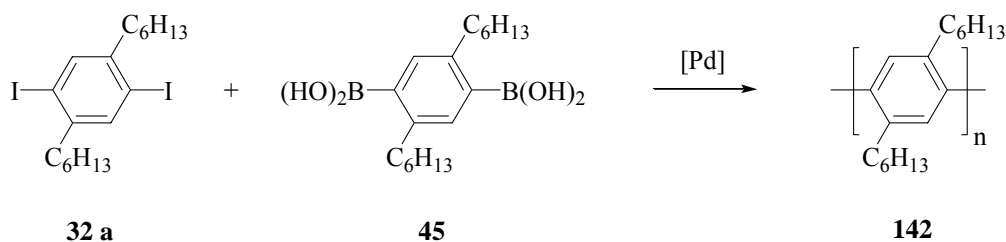
Die schlechten Polykondensationsgrade der oben beschriebenen A₂B₂-Typ Modellreaktion mussten also eine andere Ursache, als die bereits zuvor diskutierten, haben. Wenn man das von S. Schlüter benutzte Monomerenpaar¹²⁵ betrachtet, so stellt man fest, dass anstelle des Esters die freie Boronsäure benutzt wurde. In der niedermolekularen Synthesechemie wurden des öfteren Suzuki-Reaktionen zwischen Iodarylen und Boronsäureestern in guten Ausbeuten beschrieben.¹²⁶ Aufgrund dieser Tatsache war zuvor das Monomer **50 b** ausgewählt worden. Es stellte sich die Frage, ob neben den bisher beschriebenen positiven Eigenschaften der Boronsäureester auch unerkannte Nachteile eine Rolle spielen könnten. Ein entscheidender Nachteil könnte sich aus der höheren Reaktivität der freien Boronsäure im Vergleich zum Ester ergeben. Um diesen Punkt genauer zu untersuchen, wurde die Polykondensation von 1,4-Diiod-2,5-dihexylbenzol **32 a** und 1,4-Dihexylbenzol-2,5-bisboronsäure **45** durchgeführt

¹²⁴ V. Hensel, *Dissertation*, FU Berlin, 1998.

¹²⁵ s. Ref. 15.

¹²⁶ G. Manickam, A. D. Schlüter *Synthesis* 2000, 442-446.

und optimiert (Schema 76), indem das Verhältnis der Monomere leicht variiert wurde. Die Auswahl der dihexylsubstituierten Bisboronsäure **45** wurde aus synthetischen Gründen getroffen, da die Aufreinigung der unsubstituierten 1,4-Benzolbisboronsäure **47** sehr aufwändig war und erst im Laufe der Arbeit überzeugend gelang. Das analoge Dibrommonomer **31 a** wurde bereits von M. Rehahn¹²⁷ polykondensiert und konnte zu Vergleichen herangezogen werden.



Schema 76: Suzuki-Polykondensation mit freier Bisboronsäure **45** zu PPP **142**.

Der Wassergehalt von Monomer **45** wurde durch Variation des Monomerenverhältnisses ermittelt und zu 2.5 % bestimmt. Die Polykondensationsgrade erreichten bei $P_n = 62$ ihr Maximum (Tab. 4; Eintrag 3). Die Molekulargewichte in Tab. 4 wurden durch analytische Gel-Permeations-Chromatographie *versus* Polystyrolstandards in THF bestimmt.

Tab. 4: Optimierung der Suzuki-Polykondensationen zu PPP **142**.

Eintrag	n(32 a) [mmol]	n(45) [mmol]	n(32a)/n(45)	Pd(PPh ₃) ₄ [mg]	P_n
1	2.96	2.90	1:0.980	10.4 (3.0 %)	24
2	11.33	11.06	1:0.976	13.2 (1.0 %)	44
3	10.43	10.68	1:0.975	9.0 (0.7 %)	62
4	11.03	10.74	1:0.974	8.7 (0.7 %)	44
5	2.93	2.85	1:0.973	5.4 (1.6 %)	40
6	3.14	3.05	1:0.971	6.2 (1.7 %)	36
7	3.33	3.23	1:0.970	6.7 (1.7 %)	36
8	3.27	3.16	1:0.968	7.0 (1.9 %)	34

Beim Abkühlen der Reaktionsmischung und anschließender Aufarbeitung konnte ein Teil des Polymers **142** nicht isoliert werden, so dass eine Angabe von Ausbeuten nicht aussagekräftig

¹²⁷ M. Rehahn, *Dissertation*, Universität Mainz, **1990**.

wäre. Die getrockneten Rohprodukte ließen sich nur noch sehr schlecht in THF lösen, so dass man davon ausgehen muss, dass sich die GPC Molmassen nur auf den in THF löslichen Anteil beziehen. Durch Anlösen der GPC-Proben in 75 μl Toluol über Nacht unter Schütteln und anschließender analytischer GPC mit THF als Eluens waren deutlich höhermolekulare Anteile zu erkennen. Die Polymerproben waren selbst in kochendem Toluol nicht mehr vollständig zu lösen. Der in Toluol unlösliche Anteil bei dem längsten Polymer **142** ($P_n = 62$) lag bei ca. 60 %. Um den unlöslichen Anteil zu charakterisieren, wurden FT-IR-Spektren vom löslichen, sowie vom unlöslichen Anteil als KBr-Presslingen aufgenommen (Abb. 25 u. 26).

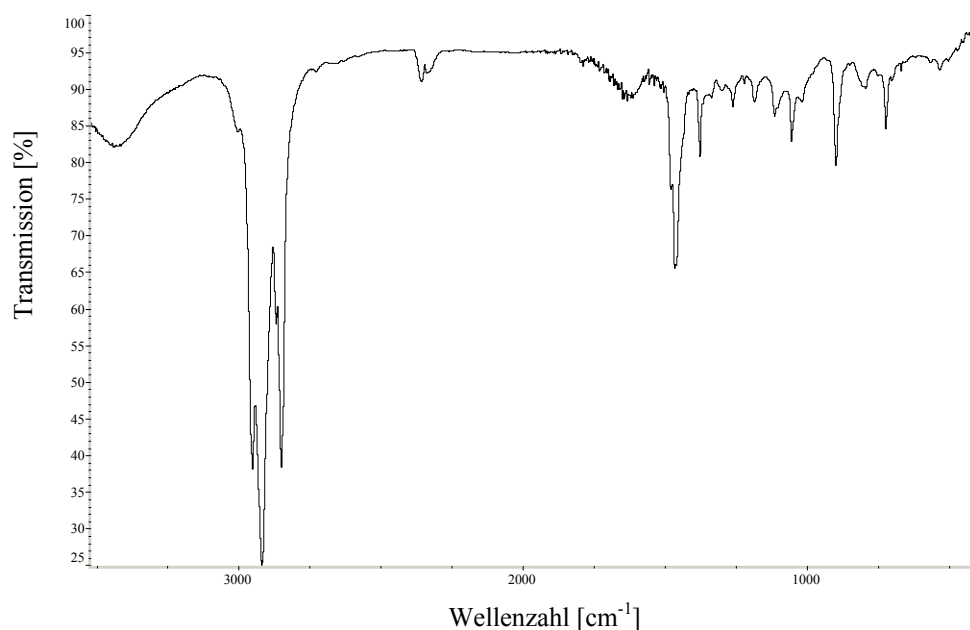


Abb. 25: IR-Spektrum des löslichen Anteils von PPP **142** als KBr-Pressling.

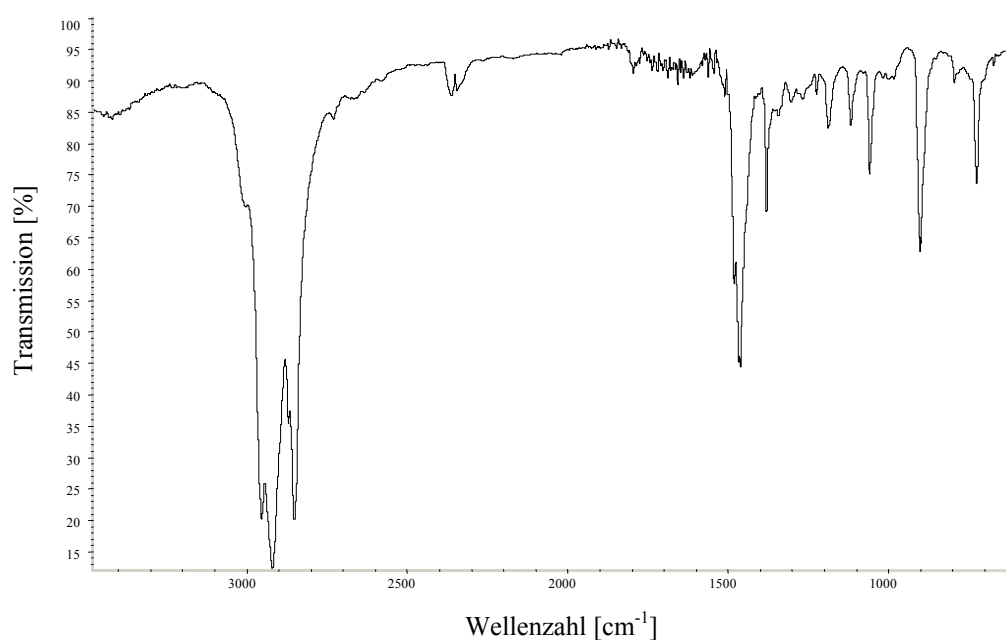


Abb. 26: IR-Spektrum des in Toluol unlöslichen Anteils von PPP **142**.

Vergleicht man die IR-Spektren, so stellt man fest, dass es sich eindeutig um die selbe Polymerstruktur handelt. So zeigen beide Spektren zwischen 3100 und 2800 cm^{-1} die Absorption der aliphatischen und aromatischen CH-Streckschwingungen. Neben den Absorptionen der C=C-Gerütschwingungen der Aromaten ($1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) und den in-plane-CH-Schwingungen ($1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) ist für beide Spektren eine intensive Absorption bei 900 cm^{-1} charakteristisch. Sie wurde der out-of-plane-Schwingung der isolierten aromatischen CH-Gruppen der Wiederholungseinheiten zugeordnet.

Ferner wurde ein ^{13}C -CPMAS-NMR Spektrum des in Toluol unlöslichen Anteils von PPP **142** aufgenommen (Abb. 27). Das Signal bei 17 ppm zeigt die Mitte des aufgenommenen Gesamtspektrums und ist als Artefakt zu betrachten. Die verbreiterte Schulter der α -C-Atome bei ca. 40 ppm rührt von den Rotations-Spinner-Seitenbanden von 15 MHz der Aromatensignale her. Das Spektrum zeigt keinerlei Anzeichen für Endgruppen. Der Peak bei 98 ppm liegt im Bereich des Grundrauschens und kann damit nicht als C-I Endgruppe gedeutet werden, obwohl das Signal für einen solchen Kohlenstoff in der Region von 100 ppm zu erwarten wäre.

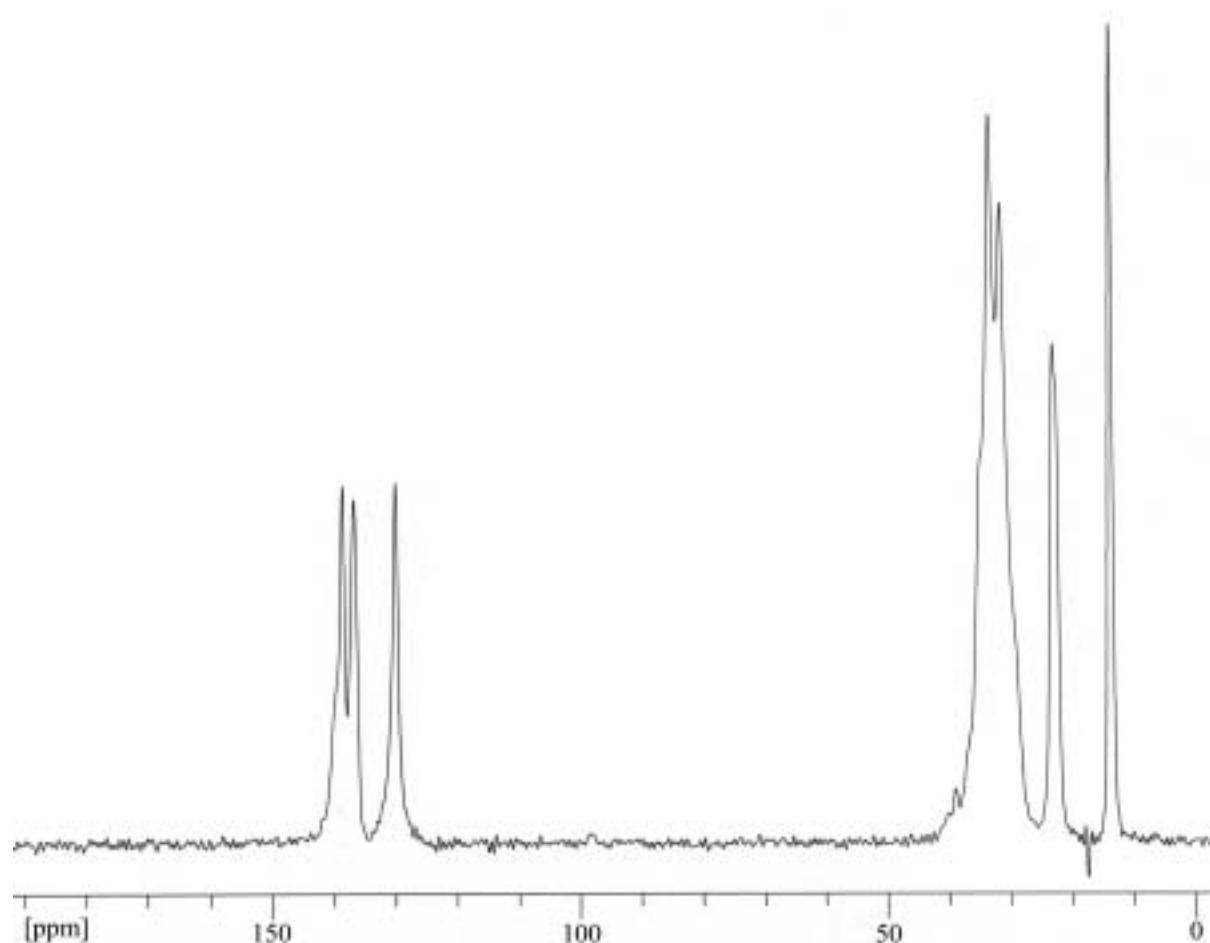


Abb. 27: ^{13}C -CPMAS-NMR Spektrum vom in Toluol unlöslichen Anteil des PPP's **142**.

Sowohl IR- als auch ^{13}C -CPMAS-NMR Spektroskopie belegen, dass es sich beim löslichen und unlöslichen Material um die selbe Struktur handelt. Die ermittelten Molekulargewichte aus den GPC-Chromatogrammen lassen sich leider nicht direkt mit den Arbeiten Rehahns vergleichen, da dort andere Lösungsmittel verwendet wurden. Rehahn benutzte sowohl Dampfdruckosmometrie (VPO), als auch GPC mit 1,2-Dichlorbenzol als Elutionsmittel und berichtete von einem mittleren Polymerisationsgrad von $P_n = 56$ (VPO) bzw. $P_n = 62$ (GPC).

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so stellt man fest, dass mit den Diiodmonomeren ganz ähnliche Ergebnisse erzielt wurden wie mit den Rehahn'schen Dibrommonomeren. Die Kettenlänge der sich bildenden Polymerkette wird durch die Löslichkeit im refluxierenden Toluol limitiert, da die Ketten ab einer bestimmten Länge aufgrund der immer schlechteren Löslichkeit in heißem Toluol ausfallen und damit einer weiteren Reaktion entzogen werden.

Spätere Untersuchungen zeigten eine Löslichkeit in warmem Xylol (*o*-, *m*-, *p*-Gemisch) und auch in 1,2,4-Trichlorbenzol. Die Löslichkeit im zuletzt genannten Solvens ist entscheidend, da dieses bei 135 °C als GPC Eluens am MPI-P in Mainz¹²⁸ eingesetzt wird und die Probe nun mittels GPC analysiert werden konnte.

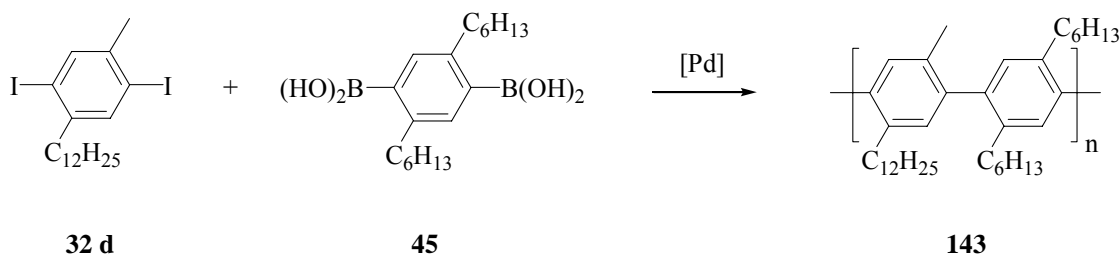
Die GPC-Messung der höchstmolekularen Probe in Trichlorbenzol bei 135 °C ergab ein Gewichtsmittel von $M_w = 14200$ g/mol ($P_w = 56$) und ein Zahlenmittel von $M_n = 1960$ g/mol ($P_n = 8$). Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, dass die Ketten bis zu einer Länge von etwa 60 Wiederholungseinheiten reagieren, dann aufgrund der schlechten Löslichkeit ausfallen und so weiterem Kettenwachstum entzogen werden.

4.5.1.3 Erweitertes Modell

Das symmetrisch mit Hexylketten substituierte PPP **142** schien also aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nicht besonders für eine Optimierung der Polykondensation zu sein. Daher wurde das Modell erweitert, indem die Symmetrie der Polymerketten erniedrigt wurde. Eine geringere Symmetriepunktgruppe sollte zu einer geringeren Aggregationsneigung der einzelnen Polymerketten führen und damit deren Löslichkeit erhöhen. Um diese geringere Symmetrie zu erzeugen, wurde 1,4-Diiod-2-*n*-dodecyl-5-methylbenzol **32 d** als Monomer gewählt. Zu der augenscheinlich geringeren Symmetrie der Alkylketten kommt zusätzlich noch die Möglichkeit zur Ausbildung regioisomerer Segmente des Kopf-Schwanz-Typs bei

¹²⁸ Mit freundlicher Unterstützung von Dr. S. Wiegand, MPI-P, Mainz.

der Polykondensation hinzu, so dass die in Schema 77 angegebene Struktur von PPP **143** nur idealisiert ist.



Schema 77: Synthese des unsymmetrisch alkylierten PPP's **143**.

Um auch bei diesem Modell sicher zu gehen, dass die gebildeten Polymerketten nicht trotzdem schon bei niedrigen Molmassen ausfallen würden, wurde das höher siedende Xylol als Lösungsmittel gewählt. Der Pd(PPh₃)₄ Katalysatorvorläufer wurde frisch hergestellt und nach Trocknung direkt und sofort eingesetzt. Das hier beschriebene erweiterte Modell wurde nicht wie die oben beschriebene Polykondensation optimiert. Als Optimum wurde ein Wassergehalt der Bisboronsäure **45** von 2.5 % zu Grunde gelegt, der für das PPP **142** ermittelt worden war. Jedoch sei hier angemerkt, dass es im Laufe der Zeit, aufgrund der Lagerung von **45** bei -20 °C, zu geringen Schwankungen des H₂O-Gehaltes kommen konnte.

Die Ergebnisse der Polykondensation von **32 d** und **45** sind in Tab. 5 zusammengefasst. Die drei unterschiedlichen GPC Methoden zeigen, dass es sich um ein höhermolekulares Polymer handelt.

Tab. 5: Molekulargewichtsbestimmung des PPP's **143** durch GPC.

GPC-Methode	M _w	M _n	P _w	P _n	PD
in THF vs. PS bei RT	14000	9600	28	19	1.50
in THF vs. PPP Kalibrierung bei RT	9900	7100	20	14	1.45
in Trichlorbenzol vs. PS bei 150 °C	34000	1600 ^a	68	3 ^a	2.10

^a Bei dieser GPC-Methode tritt eine hohe Polydispersität auf, so dass das Zahlenmittel unterschätzt und das Gewichtsmittel überschätzt wird.

Die Löslichkeit von PPP **143** ist im Vergleich zu der von PPP **142** sehr viel besser. So löst sich ersteres vollständig in Chloroform, THF und Toluol. Dieses Polymer konnte repräsentativ NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Abb. 28 zeigt das ¹H-NMR

Spektrum von PPP **143** in CDCl_3 . Die mit einem Stern markierten Peaks zeigen die Protonensignale der Iod-terminierten Endgruppe.

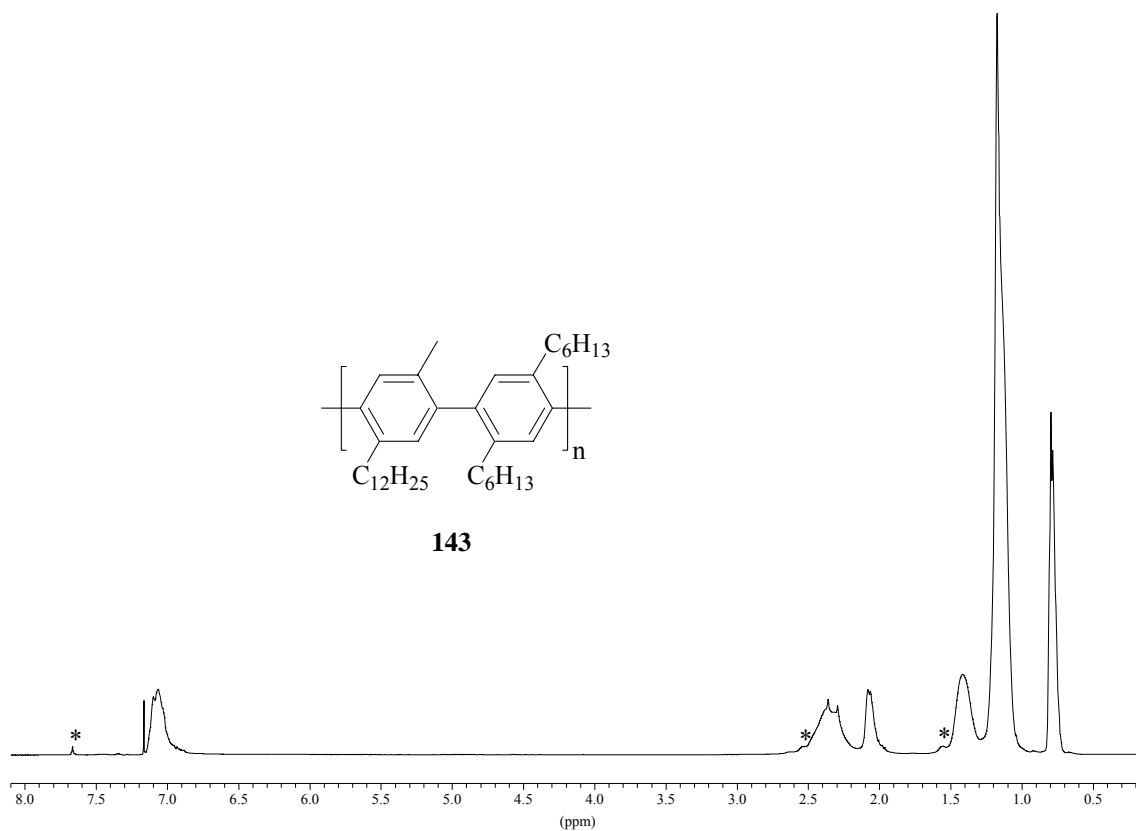


Abb. 28: 250 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von PPP **143** in CDCl_3 (* : Signale der Endgruppen).

Polymer **143** weist eine hohe thermische Stabilität auf. Ab 280 °C tritt eine Zersetzung des Polymers auf (Abb. 29).

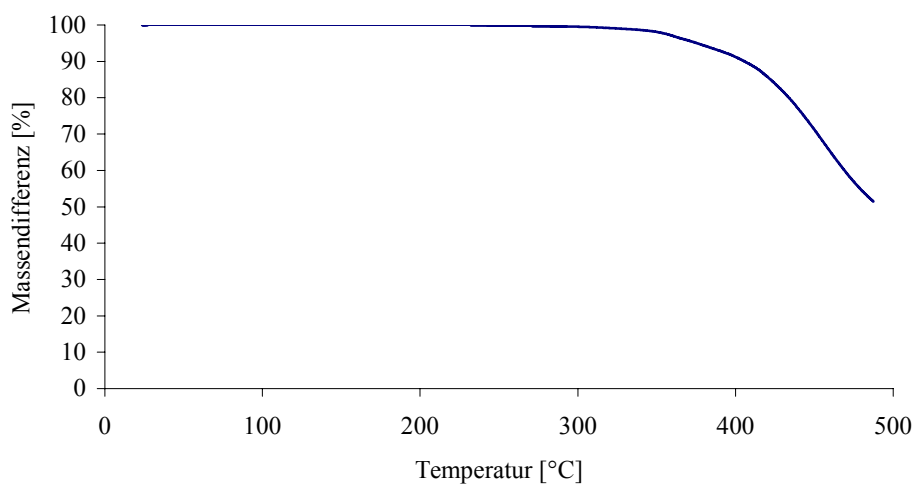
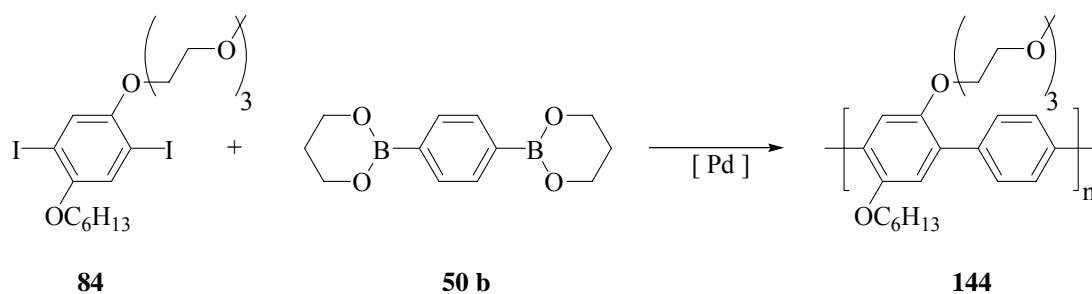


Abb. 29: TGA-Diagramm von PPP **143** (Heizrate 10 °C/Minute; unter N_2).

Die noch zur Verfügung stehenden anderen Modellmonomere **32 a, c** und **37** wurden keiner Polykondensation unterworfen, da die gewonnenen Kenntnisse nun auf amphiphile Diiodmonomere übertragen wurden.

4.5.2 A₂B₂-Typ Polykondensation von amphiphilen Diiodmonomeren

Bevor die oben beschriebenen Erkenntnisse auf amphiphile Monomere übertragen wurden, wurde zunächst eine vergleichende Suzuki-Polykondensation durchgeführt. PPP **144** wurde von Zhang¹²⁹ in unserer Arbeitsgruppe über das analoge Dibrommonomer **83** synthetisiert (s. Abschnitt 4.4.1.4). Dabei war es möglich, ein hochmolekulares PPP zu erhalten (Tab. 6). Die Polykondensation wurde nun mit dem Diiodmonomer sowohl unter makroskopisch gleichen als auch leicht abgeänderten Versuchsbedingungen durchgeführt (Schema 78).



Schema 78: Synthese des amphiphilen PPP's **144** mit Bisboronsäureester **50 b**.

Die Ergebnisse der Polykondensationen sind in Tab. 6 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die Molekulargewichte nicht mit der Variante über Dibrommonomere konkurrieren können. Die Wahl des Katalysators sollte hier keinen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse haben, da in früheren Arbeiten sowohl mit Pd(PPh₃)₄ als auch mit Pd[P(*p*-Tol)₃]₃ gearbeitet wurde und vergleichbar gute Polykondensationsgrade erzielt wurden.

¹²⁹ s. Ref. 14.

Tab. 6: Vergleichende Suzuki-Polykondensation von amphiphilen Diiod- und Dibrommonomeren mit Bisboronsäureester **50 b**.

Eintrag	Monomer	Base	Solventien	Pd(PPh ₃) ₄ [Mol%]	P _n
1	84	Na ₂ CO ₃	Toluol/H ₂ O	2.5	5
2	84	Na ₂ CO ₃	Toluol/H ₂ O	3.0	5
3	84	NaHCO ₃	THF/H ₂ O	1.0	8
4	83	NaHCO ₃	THF/H ₂ O	1.0 Pd[P(<i>p</i> -Tol) ₃] ₃	32

Bei drei Polykondensationen, die unter den Bedingungen des Eintrages 3 (Tab. 6) durchgeführt wurden, wurde die Reaktionstemperatur zu 60 °C gewählt. Nach der Aufarbeitung zeigte das ¹H-NMR Spektrum, dass die Monomere reisoliert wurden (Abb. 30).

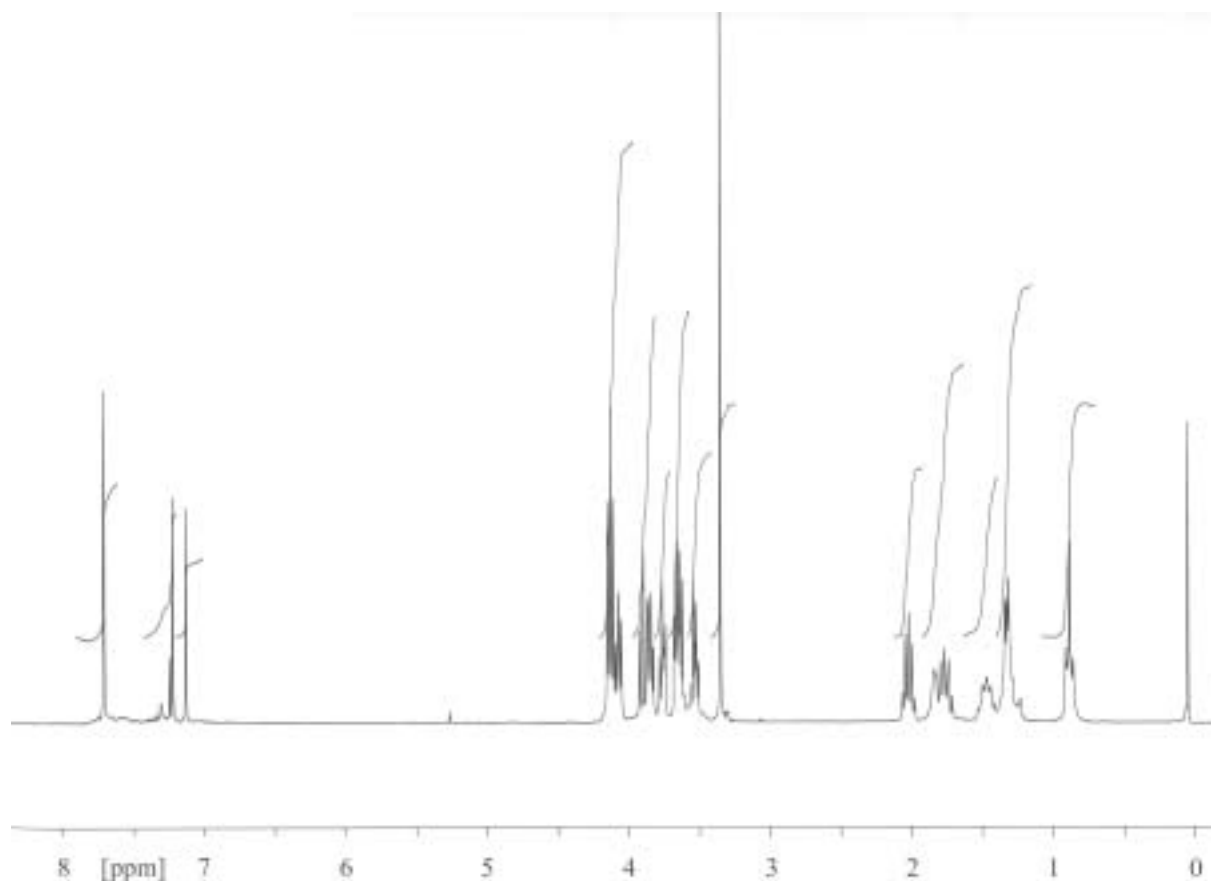
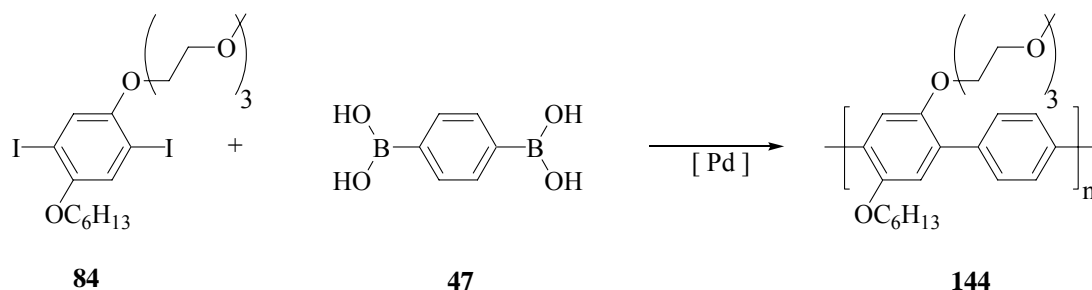


Abb. 30: 250 MHz ¹H-NMR Spektrum des Rohprodukts nach Suzuki-Polykondensation von **84** und **50 b** bei 60 °C für 3 d.

Die Erkenntnis, dass bei einer Temperatur von 60 °C kaum eine Reaktion auftrat und bei höheren Temperaturen nur Oligomere entstanden, sprach dafür, dass die

Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering war und damit Nebenreaktionen favorisiert wurden. Diese geringere Reaktivität lässt sich höchstwahrscheinlich auf den Bisboronsäureester zurückführen, der, wie in den Modellpolykondensationen gezeigt wurde, nicht reaktiv genug war, um eine Transmetallierung einzugehen.

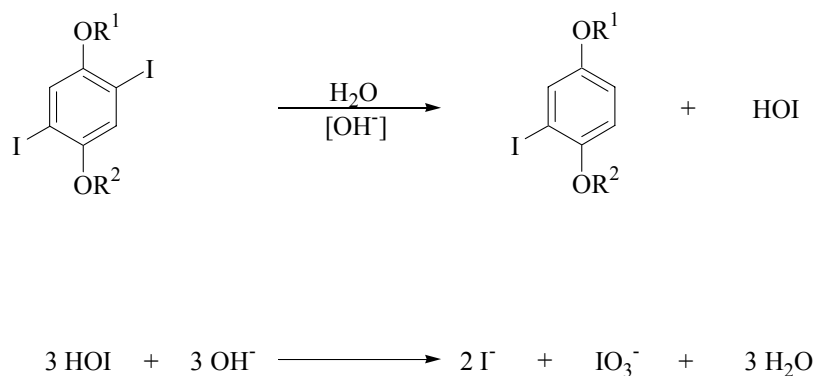
Aufgrund der schlechten Umsätze wurden jetzt die Erkenntnisse aus den Modellpolykondensationen eingebracht. Um das amphiphile Substitutionsmuster zu gewährleisten, konnte nicht die in den Modellreaktionen benutzte Dihexylbisboronsäure **45** verwendet werden (Schema 79). Es war vielmehr notwendig, die unsubstituierte Benzolbisboronsäure **47** einzusetzen. Durch den Einsatz des Benzolbisboronsäuretetrabutylesters **50 a** (vgl. Abschnitt 4.3.2.5) war es möglich, die exakte 1:1 Stöchiometrie zu gewährleisten. Dabei wurde dieser Ester in Wasser hydrolysiert und das Butanol als Azeotrop mit Wasser abdestilliert. Durch die vorgegebene Stoffmenge an Bisboronsäure **47** wurde das amphiphile Diiodmonomer **84** entsprechend eingewogen und zu **144** polykondensiert.



Schema 79: Suzuki-Polykondensation von **84** mit der freien Bisboronsäure **47** zu PPP **144**.

Die Ergebnisse dieser Polykondensation waren allerdings mit denen des entsprechenden Esters **50 b** vergleichbar unbefriedigend. Auf den gezeigten Wegen war eine Suzuki-Polykondensation von amphiphilen Diiodaromaten und Bisboronsäurederivaten offenbar nicht möglich. Im nachfolgenden Teil werden die Ergebnisse dieses Abschnittes diskutiert und der Einfluss der Nebenreaktionen beschrieben. Wie bereits oben erwähnt (vgl. Kap. 3), ist eine der Nebenreaktionen in der Suzuki-Reaktion die basenkatalysierte Deboronifizierung. Diese Nebenreaktion scheint bei den Modellreaktionen und bei den Ergebnissen von Schlüter nicht sehr ausgeprägt gewesen zu sein, da sich die Monomere hauptsächlich in der organischen Phase aufhalten. Die Konzentration von Hydroxidionen ist in Toluol äußerst gering, führt zur Aktivierung der Boronsäure und nicht zur Deboronifizierung. Die freie

Bisboronsäure **47** ist im Alkalischen gut löslich und wird sich deshalb hauptsächlich in der wässrigen Phase aufhalten. Dies hat zur Folge, dass die Hydroxidionen-Konzentration im Umfeld von **47** sehr viel höher ist und damit die Deboronifizierung begünstigt wird. Die beschriebenen Diiodaromaten sind alle entweder mit induktiv elektronenschiebenden (+*I*) Alkylketten oder mit mesomer elektronenschiebenden (+*M*) Substituenten ausgestattet. Damit weist der aromatische Kern an den iodierten Positionen eine erhöhte Elektronendichte auf. Ähnlich wie bei der Deboronifizierung wäre deshalb eine *ipso*-Substitution des Iodsubstituenten durch ein Proton denkbar. Die entstehende hypoiodige Säure bzw. deren Hypoiodit sind nicht stabil und disproportionieren zu Iodid und Iodat, so wie es für Iodverbindungen mit der Oxidationsstufe +I bekannt ist (Schema 80).



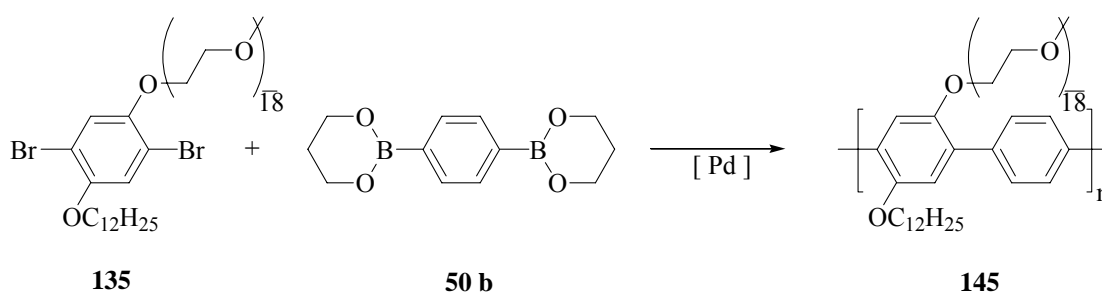
Schema 80: Basenkatalysierte Deiodierung im wässrigen Milieu (oben) und Disproportionierung der hypoiodigen Säure (unten).

Einen wichtigen Einfluss scheint die Temperatur zu haben. Bei der Synthese von Monomer **71** wurde eine basenkatalysierte Esterhydrolyse durchgeführt. Bei RT und unter Zuhilfenahme eines Kronenethers war die Hydrolyse nahezu quantitativ. Ohne Kronenether und bei 100 °C wurde schon nach kurzer Zeit das deiodierte Produkt dünnschichtchromatographisch detektiert. Eine nähere Untersuchung scheint hier dringend notwendig, konnte aber aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt werden. An dieser Stelle erschien es nicht ratsam, die übrigen amphiphilen Diiodmonomere zu polykondensieren. Deshalb wurden nun die ebenfalls synthetisierten amphiphilen Brommonomere polykondensiert.

4.5.3 A₂B₂-Typ Polykondensation von amphiphilen Dibrommonomeren

Da amphiphile Dibrommonomere bereits mehrfach in unserer Arbeitsgruppe erfolgreich polykondensiert wurden, sollte nun das wasserlösliche Monomer **135** umgesetzt werden. Die Polykondensation von Monomer **135** mit dem Bisboronsäureester **50 b** erforderte eine Reihe von Testreaktionen, um die geeignete Stöchiometrie zu gewährleisten (Schema 81). Dieser Schritt war notwendig, da die Molmassenberechnung von Monomer **135** über MALDI-TOF nur näherungsweise erfolgen konnte und die 1:1 Stöchiometrie ansonsten nicht einstellbar gewesen wäre.

Außerdem wurden unterschiedliche Basen, wie K₂CO₃, KHCO₃ und Cs₂CO₃ getestet, die jedoch in den Polykondensationen keine signifikanten Unterschiede zeigten.



Schema 81: Suzuki-Polykondensation zum amphiphilen PPP **145**.

Die Versuchsbedingungen für das erfolgreichste Experiment zu PPP **145** sind exemplarisch im experimentellen Teil beschrieben. PPP **145** wurde im 10 g Maßstab erhalten und konnte komplett charakterisiert werden. Dieses amphiphile Polymer ist mit einem Gewichtsmittel von $M_w = 66600$ ($P_w = 56$) sehr lang. Abb. 31 zeigt sein 500 MHz ¹H-NMR Spektrum mit der Zuordnung der entsprechenden Protonen. Eine Untersuchung in Bezug auf die regiochemische Sequenz des Monomereinbaus in der Polymerkette wurde nicht durchgeführt. Die Strukturformel für PPP **145** ist daher als idealisiert anzusehen.

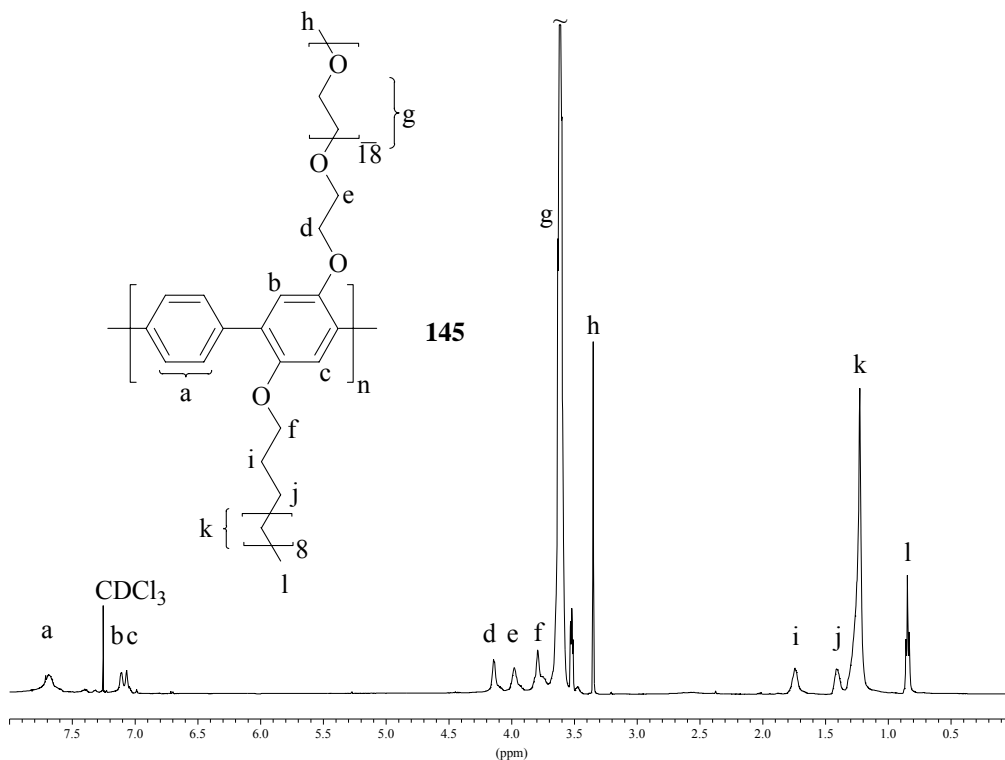


Abb. 31: 500 MHz ¹H-NMR Spektrum des amphiphilen PPP's **145** in CDCl₃.

Das aufgereinigte und getrocknete Polymer **145** ist nur schwer in Wasser zu lösen. Durch ein Anlösen von PPP **145** ($P_n = 20$) in wenig Ethanol und anschließender Verdünnung der entstandenen Mischung mit Wasser war es möglich, eine homogene Lösung zu erhalten. Durch azeotropes Abdestillieren des Ethanols war es nun möglich, die wässrige Lösung zu erhalten. Eine kürzere Polymerprobe mit $P_n = 20$ konnte auf diesem Weg gelöst werden. Ein längeres PPP **145** mit $P_n = 55$ ist so nicht mehr in Wasser zu lösen, sondern lediglich in 10 %-igem wässrigen Ethanol.

Abb. 32 zeigt die TGA Kurve von PPP **145**. Das Polymer verliert zunächst eingelagertes Lösungsmittel. Ab einer Temperatur von 250 °C tritt langsam Zersetzung ein. Dieser Aspekt ist wichtig bei der später beschriebenen Herstellung von organischen LED's, da das Aufdampfen der Metallanode mit einer hohen thermischen Belastung einhergeht.

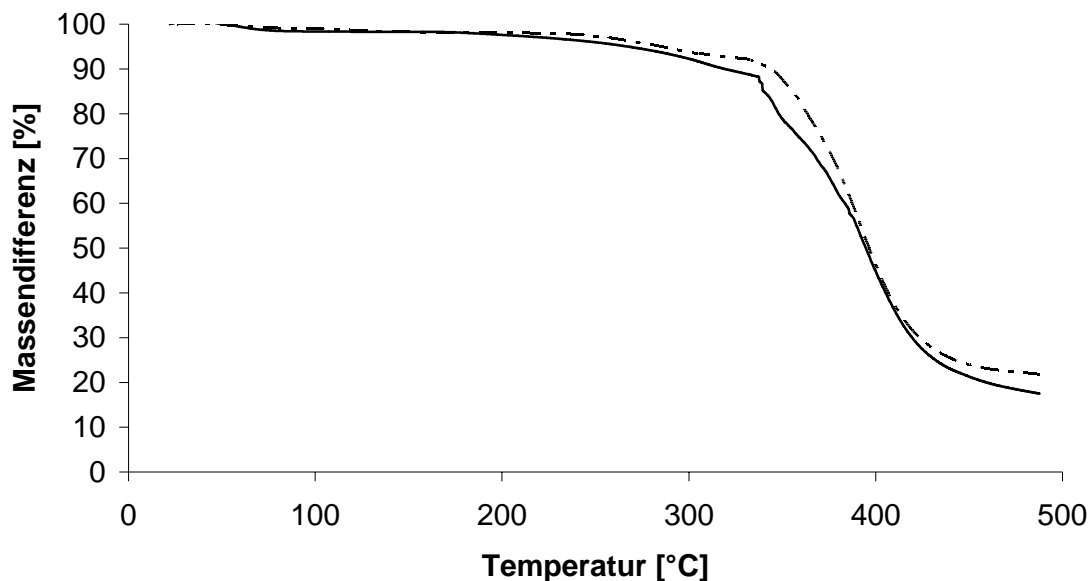


Abb. 32: TGA von PPP 145 und PPP 147 (gestrichelt) (Heizrate 10 °C/Minute; unter N₂).

Neben der Möglichkeit zur Aggregation zeichnet sich PPP 145 durch seine optoelektronischen Eigenschaften aus. Das UV/VIS Spektrum eines dünnen Filmes zeigt eine maximale Absorption bei 366 nm (Abb. 33).

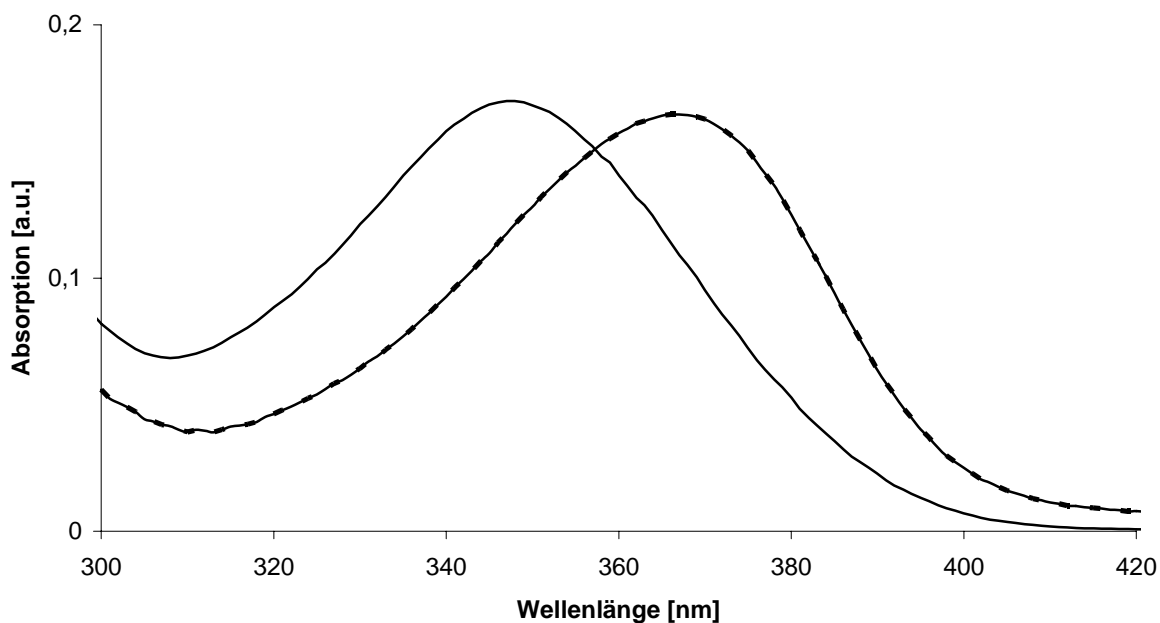


Abb. 33: UV/VIS Spektrum von PPP 145 als Film auf Glas (gestrichelt) und in Wasser gelöst.

In Lösung tritt eine starke Photolumineszenz ($\lambda_{\text{max}} = 347 \text{ nm}$) auf. Die Fluoreszenzspektren zeigen ein Maximum bei 366 nm bei einer eingestrahelten Wellenlänge von 347 nm. Polymere, die eine Photolumineszenz aufweisen, müssen nicht zwangsläufig auch eine Elektrolumineszenz zeigen. Untersuchungen, die in Kooperation mit den Universitäten Cambridge und Potsdam durchgeführt wurden, zeigten, dass sich organische LED's herstellen lassen, die blau leuchten. Dabei wurde ein mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtetes Glas als Anode benutzt. Auf diese leitfähige ITO-Schicht wurde Poly(3,4-ethylendioxythiophen)/Polystyrolsulfonsäure (PEDOT/PSS) durch Spincoaten aufgetragen. Der Polymerfilm wurde ebenfalls durch Spincoaten aufgetragen und schließlich erst mit Ca dann mit Al als Kathode bedampft (Abb. 34). Die oLED's wurden in einer Glovebox unter Stickstoff (2 ppm H₂O, 1 ppm O₂) präpariert und optoelektronisch untersucht. Zur Zeit ist das industrielle Interesse an solchen organischen LED's¹³⁰ sehr hoch, da sie leicht in großen Flächen herzustellen sind. Bisher gibt es nur wenige Beispiele für blaue organische LED's und diese weisen keine langen Lebensdauern auf.

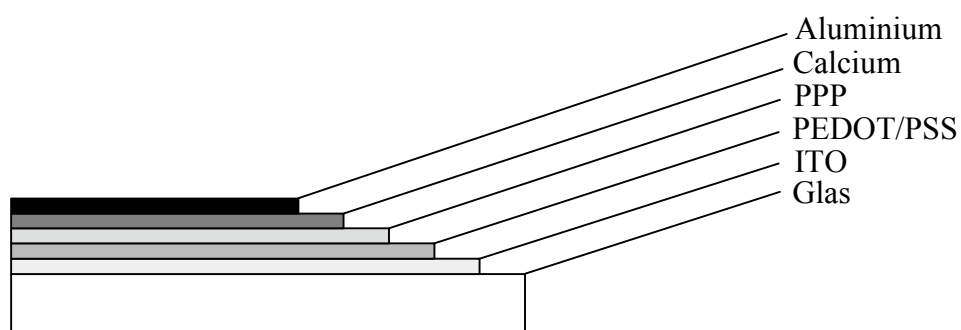


Abb. 34: Schematischer Aufbau der organischen LED.

Die Anschaltspannung ist mit 3.0 V relativ gering. Zur Messung der Photolumineszenz wurden Zellen 7 und 8 durch Spincoaten auf Glas mit unterschiedlichen Filmdicken hergestellt. Dabei wurde wie für alle Zellen eine Lösung von 7 mg Polymer **145** in 7 ml Chloroform angesetzt. Durch Variation der Umdrehungszahlen des Spincoaters (16 rps bei Zelle 7 und 30 rps bei Zelle 8) wurden Schichtdicken von ca. 75 und 50 nm erzeugt. Die Schichtdicken wurden nach dem Ankratzen des Filmes bestimmt. Das beste Ergebnis lieferte

¹³⁰ A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416-443.

Zelle 3 mit einer Leuchtdichte von 191 cd/m^2 bei 4.0 V und 3 mA . Die oLED's leuchten in einem kräftigen Blau mit den Farbkoordinaten $x = 0.153/y = 0.081$ (s. Abb. 36). Nach mehreren Minuten nimmt der Blauanteil ab, und die Diode leuchtet hellblau (Abb. 37). Die abgebildeten Elektrolumineszenzspektren, die im zeitlichen Abstand von ca. 2 Minuten aufgenommen wurden, verdeutlichen die auch optisch wahrgenommene Farbveränderung. So wird der blaue Anteil geringer zugunsten einer bathochromen neuen Emission, die durch ihre Wellenlängenverteilung für weißes Licht sorgt. Ein Erklärungsversuch für die Instabilität dieser oLED's könnte sein, dass zum einen die Polymerfilme sehr weich sind. Dabei können Inhomogenitäten beim Aufdampfen des Metalls verursacht werden, so dass der Film an einigen Stellen zu dünn wird. Ein weiterer Aspekt ist die Tatsache, dass Oligoethylenoxyketten meist Metallionen wie Na^+ und K^+ gut komplexieren. Ein Vorkommen solcher Ionen würde einen Ladungstransport ermöglichen und damit zum einen die angelegte Potentialdifferenz abbauen und zum anderen Nebenreaktionen, wie z. B. eine Oxidation des Polymers, stark beschleunigen. Die Instabilität der blauen oLED's ist ein Phänomen, das auch bei den Polyfluorenen zu beobachten ist.

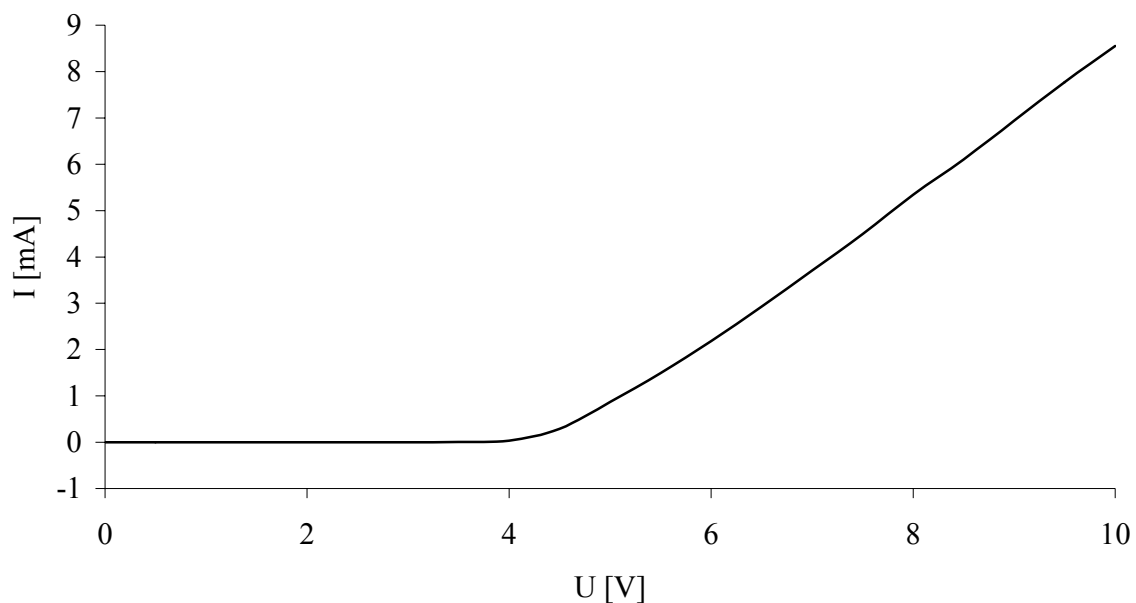


Abb. 35: U-I-Kurve der oLED mit PPP 145.

In der Strom-Spannungs-Kurve, die gewöhnlich exponentiell ansteigt, beobachtet man einen linearen Anstieg (Abb. 35). Der Grund dafür liegt in der Instabilität der oLED.

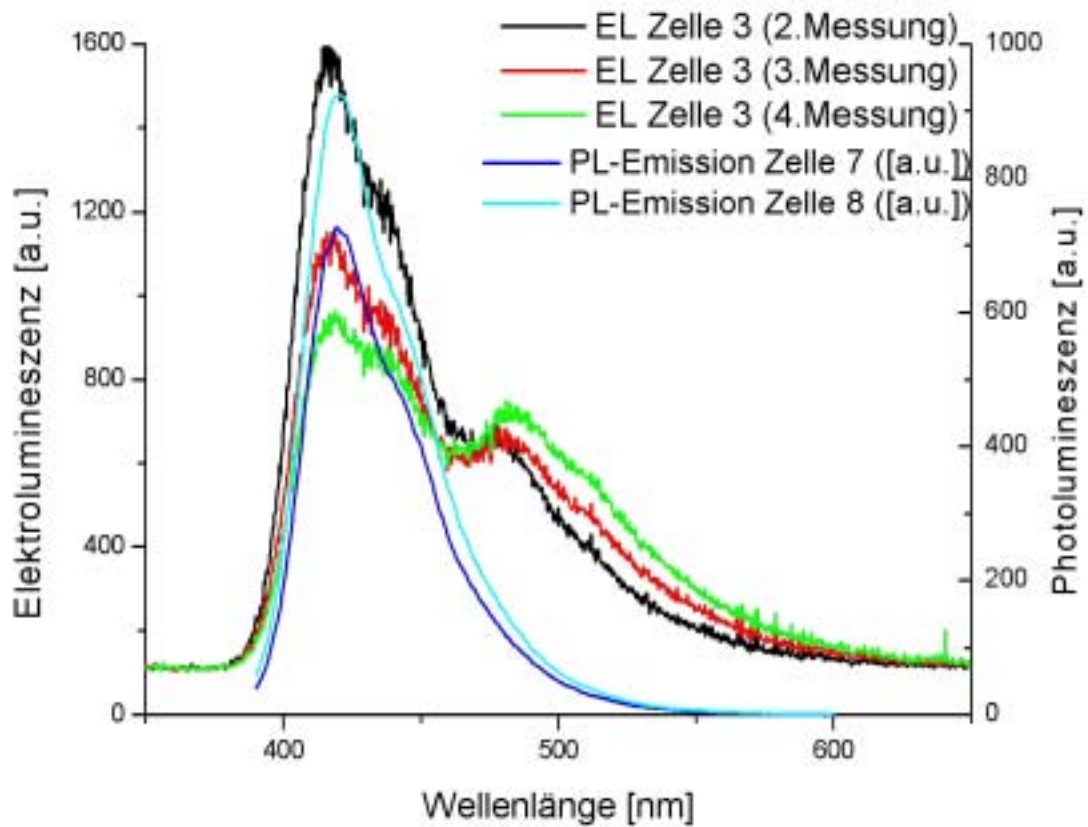


Abb. 36: EL- und PL-Spektren von PPP 145.

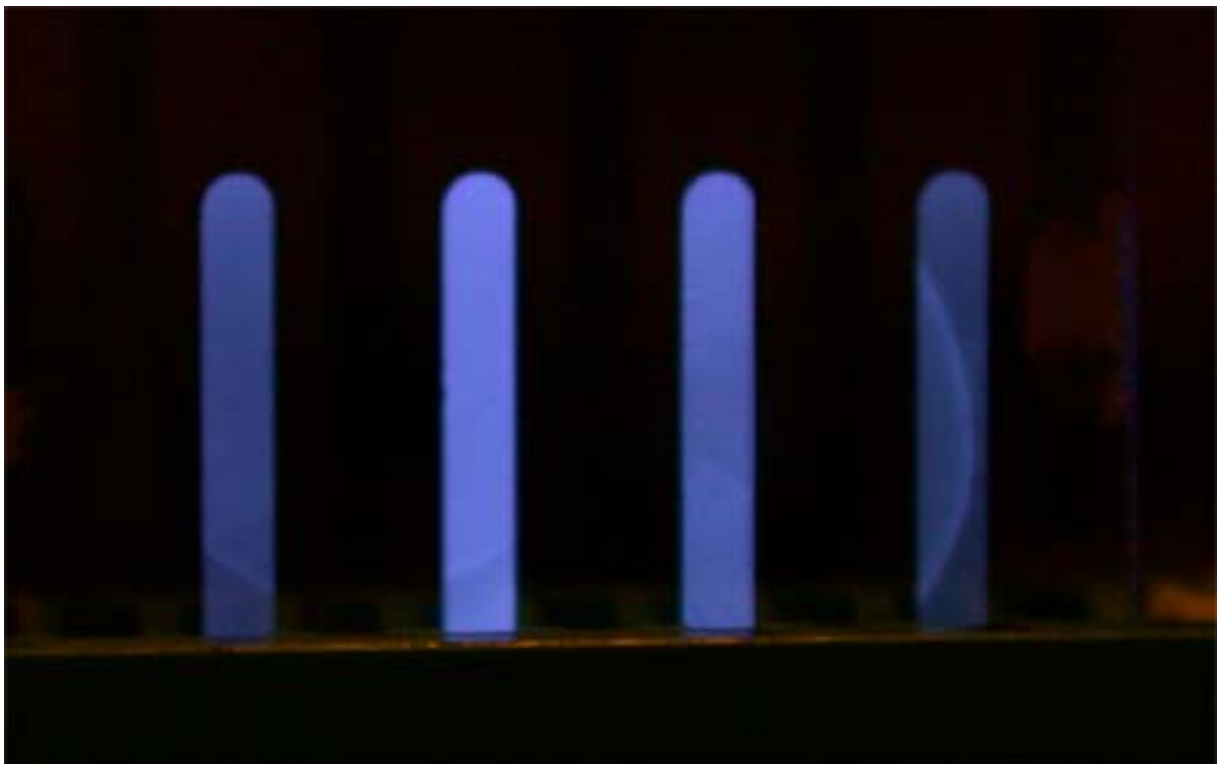
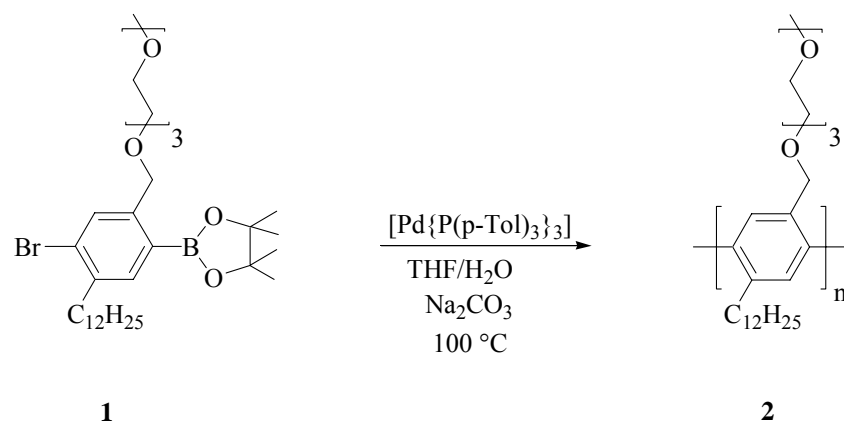


Abb. 37: Organische LED von PPP 145 auf Basis von Glas/ITO/PEDOT-PSS/PPP 145/Ca/Al.

Für eine Weiterentwicklung wäre es daher sinnvoll, auf die Ethylenglykolketten zu verzichten und diese durch Alkoxy-Ketten zu substituieren. Sofern dieses Polymer die gleichen optoelektronischen Eigenschaften hätte, könnte man die Komplexbildung von Metallionen minimieren.

4.5.4 Suzuki-Polykondensation der amphiphilen Brommonomere **1** und **117**

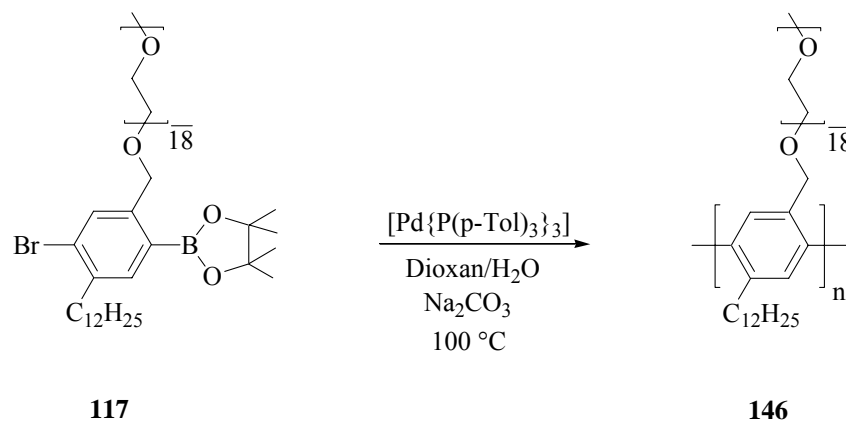
Die Polykondensation des amphiphilen AB-Typ Monomers **1** wurde in THF/Wasser durchgeführt (Schema 82). Das mittlere Molekulargewicht konnte im Vergleich zu Frahn's analogen PPP's von $M_n = 5200$ auf $M_n = 6300$ gesteigert werden. Durch eine Fraktionierung mittels GPC wurde ein höhermolekularer Anteil mit $M_w = 14400$ erhalten. Unabhängig von der Länge des Polymers waren sämtliche Fraktionen nicht wasserlöslich. Ein Versuch, eventuell gebildete Aggregate mit Hilfe von *kryo*-TEM nachzuweisen, misslang aufgrund der Unlöslichkeit in Wasser.



Schema 82: Polykondensation des amphiphilen AB-Typ Monomers **1** zu PPP **2**.

Da das amphiphile PPP **2** nicht wasserlöslich war, wurde die EO-Kette des entsprechenden Monomers verlängert (s. Abschnitt 4.4.2). Monomer **117** wurde diesmal im höher siedenden 1,4-Dioxan polykondensiert (Schema 83). Das amphiphile PPP **146** ist in nahezu jedem Solvens löslich. So ist PPP **146** problemlos in Chloroform bis hin zu Wasser löslich. Sehr schlecht löslich ist es in unpolaren Solventien wie Hexan, Cyclohexan oder Pentan. Diese

Eigenschaft wurde in der Aufarbeitung ausgenutzt, indem das Rohpolymer in wenig Chloroform gelöst und dann in Hexan ausgefällt wurde. PPP **146** konnte aus 1,4-Dioxan gefriergetrocknet werden, um anheftende Wasserspuren zu beseitigen. PPP **146** weist ein Gewichtsmittel von $M_w = 14300$ ($P_w = 13$) auf und wurde im 3 g Maßstab synthetisiert.



Schema 83: Polykondensation des amphiphilen, wasserlöslichen AB-Typ Monomers **117**.

Das 500 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von PPP **146** in $CDCl_3$ zeigt eine typische Verbreiterung der Signale, die für Polymere aufgrund unterschiedlicher Relaxationszeiten üblich ist. Die Signale waren eindeutig zuzuordnen (Abb. 38 unten) und die Anzahl der Protonen stimmte mit den jeweiligen Integralen überein. Es wurde ein zusätzliches 500 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in D_2O aufgenommen, um eine eventuelle Aggregation zu beobachten (Abb. 38 oben). Das Spektrum zeigt deutlich die Signale der Oligoethylenglykoseitenkette. Die Signale der Dodecylsubstituenten sowie die des Polymerrückgrates sind nur andeutungsweise auszumachen. Ihre extreme Verbreiterung sowie die geringe Intensität weisen darauf hin, dass es aufgrund einer Aggregation zu einer dipolaren Kopplung der Protonen kommt. Diese dipolare Kopplung wird durch die räumliche Nähe der Protonen im Inneren der zylindrischen Mizelle hervorgerufen, da eine Solvation von D_2O Molekülen im hydrophoben Inneren energetisch ungünstig ist. Dieses Ergebnis deutet sehr stark auf eine Aggregation hin.

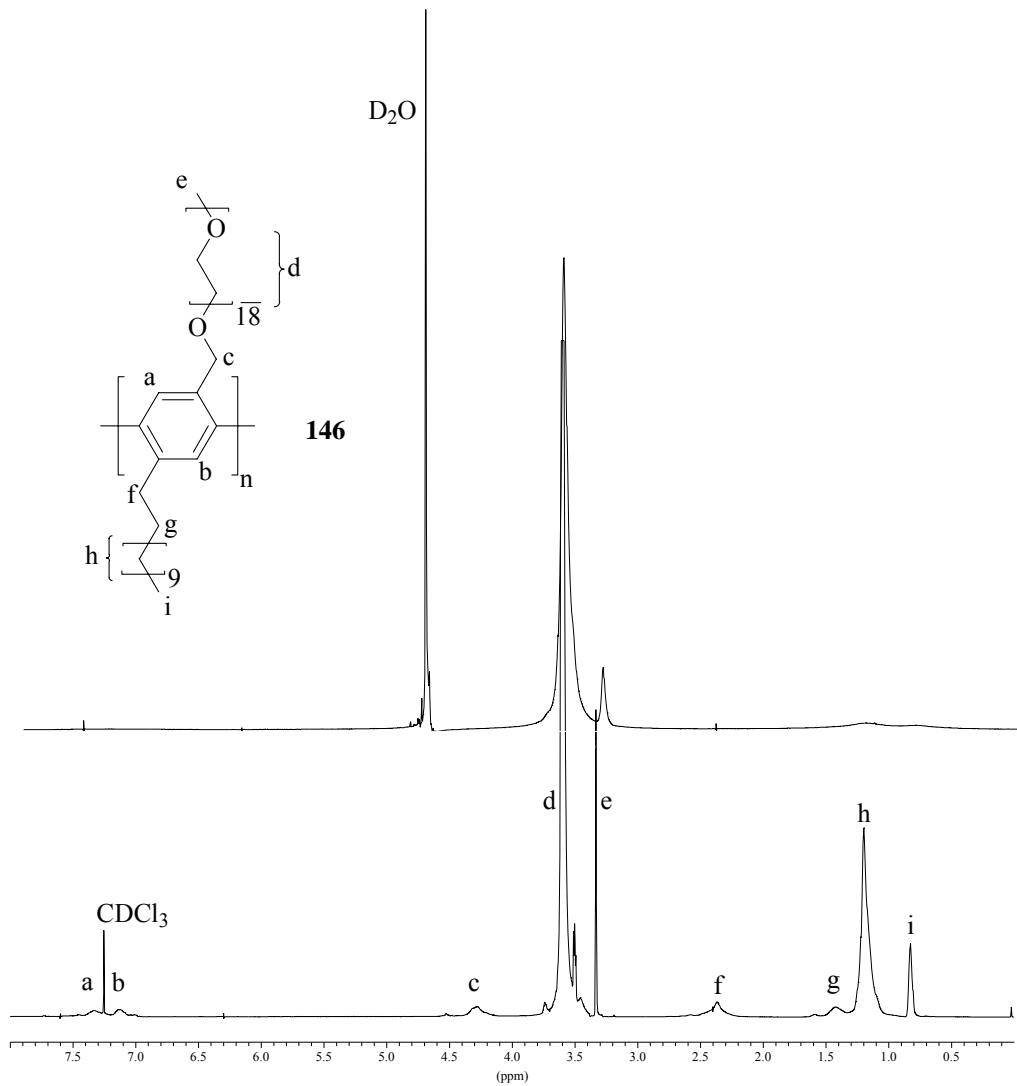


Abb. 38: 500 MHz ^1H -NMR Spektrum des amphiphilen PPP's **146** in CDCl_3 (unten) und D_2O (oben).

PPP **146** weist eine thermische Stabilität bis zu einer Temperatur von 200 °C auf (Abb. 32). Ab 200 °C tritt langsame Zersetzung auf, die ab 300 °C rapide zunimmt. Die anfängliche Massendifferenz von 1 % tritt durch das Abdampfen von Lösungsmittelresten auf. Vermutlich handelt es sich um eingelagertes Wasser, da PEG-Ketten allgemein als hygroskopisch bekannt sind.

In Kooperation mit dem MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung wurde versucht, TEM-Aufnahmen von den eingetrockneten Polymerproben zu erhalten. Die Proben wurden aus einer wässrigen Lösung mit der Konzentration von 0.25 mg/ml hergestellt. Die TEM-Aufnahmen zeigten jedoch keine kleineren Aggregate. Beim Eintrocknen werden sich vermutlich größere Aggregate bilden, die nicht mehr zu charakterisieren sind. Aus zeitlichen

Gründen konnten an dieser Stelle keine weiteren Versuche angestellt werden. Die vorhandenen Polymerproben werden in Kooperation auf ihr Aggregationsverhalten weiterhin untersucht.