

5 Zusammenfassung / Summary

5.1 Zusammenfassung

Zu Beginn dieser Arbeit wurden diverse A₂- und B₂-Typ, sowie AB-Typ Modellmonomere für die Suzuki-Polykondensation synthetisiert. Neben den alkylierten Diiodmonomeren **32 a-d** wurden auch analoge Dibrommonomere **32 a, b** und **d** erhalten. Als entsprechende B₂-Typ Monomere wurden die Benzolbisboronsäuren **45** und **47** bzw. deren Ester **48, 50 a** und **50 b** hergestellt. Zusätzlich wurden die beiden AB-Typ Modellmonomere **39** und **41** synthetisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Polykondensationen von Diiodmodellmonomeren nur mit freien Bisboronsäuren zu hohem Molekulargewichten führen. Auf diesem Weg wurde das PPP **142** mit einem Polymerisationsgrad von $P_n = 60$ erhalten.

Die Synthese von amphiphilen Diiodmonomeren gelang auf unterschiedlichen Wegen. Insgesamt wurden die amphiphilen Diiodmonomere bzw. Diiodmonomervorläufer **71, 82, 84, 92, 101** und **107** synthetisiert.

Die Übertragung der Ergebnisse aus den Modellpolykondensationen auf die Suzuki-Polykondensation von amphiphilen Diiodmonomere gelang nicht, da das Phasenverhalten der Monomere komplizierter war und Nebenreaktionen, wie Deiodierung und Deboronifizierung auftraten. Die Polykondensationen von amphiphilen Diiodmonomeren ergaben nur oligomeres Material. Dabei wurden konventionelle Suzuki-Polykondensations-Bedingungen angewandt.

Ein Vergleich zwischen dem analogen amphiphilen Dibrommonomer **83** und dem Diiodmonomer **84** ergab das erstaunliche Ergebnis, dass das Dibrommonomer **83** wesentlich effizienter reagierte.

Es gelang, das wasserlösliche Dibrommonomer **135** zu synthetisieren und dieses in ersten Experimenten zu polykondensieren. Dabei wurde das wasserlösliche, amphiphile A₂B₂-Typ PPP **145** im 10 g Maßstab erhalten, das bereits ein P_w von 65 hat ($M_w = 67000$). Dieses Polymer hat eine Polydispersität von $PD = 1.33$ und weist im Hochmolekularen Anteile von bis zu 180 Wiederholungseinheiten auf. Dieser Anteil beweist, dass die Suzuki-Polykondensation das Potenzial besitzt auch amphiphile Dibrommonomere unter den geeigneten Bedingungen zu PPP's mit hohen Molekulargewichten zu erzeugen. Außerdem zeigt das Polymer **145** interessante Fluoreszenzeigenschaften.

Polymer **145** wurde zur Fabrikation organischer LED's benutzt, die eine intensive blaue Farbe aufweisen. Diese LED's stellten sich allerdings als nicht sehr langlebig heraus, so dass hier in zukünftigen Arbeiten noch eine Abänderung der Substituenten nötig wäre.

Darüber hinaus wurde die bereits von Frahn beschriebene Synthese des AB-Typ Monomers **1** erheblich optimiert. So ist **1** jetzt in einer Gesamtausbeute von 21 % (vormals 2 %) und in 11 statt in 14 Stufen zugänglich. Das entsprechende PPP **2** wurde im 3 g Maßstab synthetisiert. Da sowohl das Monomer **1**, als auch das daraus resultierende Polymer **2** nicht wasserlöslich sind, wurde bei der Synthese des amphiphilen Monomers **117** die hydrophile Oligoethylenglykol-Kette deutlich verlängert. Das entsprechende PPP **146** weist ein Gewichtsmittel von $M_w = 14300$ ($P_w = 13$) auf und ist sowohl in Wasser, als auch in gängigen organischen Solventien, wie Chloroform, THF und Dioxan löslich. Es ist hingegen unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, wie Pentan und Cyclohexan. $^1\text{H-NMR}$ Spektren von PPP **146**, die sowohl in D_2O , als auch in CDCl_3 aufgenommen wurden, deuten darauf hin, dass es zu einer Aggregation der Polymerketten in D_2O kommt. Das in D_2O aufgenommene Spektrum zeigt die Signale der Alkylketten, sowie die des Polymerrückgrates nur andeutungsweise. Diese Protonensignale wurden aufgrund einer dipolaren Kopplung extrem verbreitert und ihre Intensitäten stark vermindert.

5.2 Summary

In the beginning of this work various A₂-, B₂- and AB-type monomeric model compounds for Suzuki polycondensation were synthesized. Besides the alkylated diiodo monomers **32 a-d**, the corresponding dibromo derivatives **32 a,b** and **d** were obtained as well. Benzene bisboronic acids **45** and **47** and their esters **48**, **50 a** and **50 b** were synthesized as the relating B₂-type monomer. In addition, AB-type monomeric model compounds **39** and **41** were synthesized. High molecular weights for the polycondensation of the diiodo monomeric model compounds were only obtained in combination with bisboronic acids. With these conditions PPP **142** could be isolated with a polymerization degree of $P_n = 60$.

The synthesis of amphiphilic diiodo monomers could be achieved through various approaches. In total, the amphiphilic monomeric diiodocompounds, respectively the precursors **71**, **82**, **84**, **92**, **101** and **107**, were synthesized.

Caused by the complex phase interaction of the monomers and by side-reactions as e.g. deiodination and deboronification, the results from the Model for the polycondensation could not be transferred to the Suzuki polycondensation of amphiphilic diiodomonomers. Using standard Suzuki conditions, the polycondensation of amphiphilic diiodomonomers yielded only oligomers.

Surprisingly, a comparison of the reactivity of the dibromomonomer **83** and the analogous diiodomonomer **84** led to the conclusion that dibromomonomer **83** reacts more efficiently.

The synthesis of dibromomonomer **135** was successful. First polymerization experiments yielded the water soluble amphiphilic A₂B₂-type PPP **145** on a 10 g scale having P_w of 65 ($M_w = 67000$). The polymer has a polydispersity of $PD = 1.33$ and up to 180 repeating units. Concluding from this result, the polycondensation of amphiphilic dibromo monomers has a potential to yield PPPs with high molecular weight.

In addition, polymer **145** shows interesting fluorescent properties. Its organic LEDs emitted an intensive blue color. However, the LEDs proved to only have a short life time. Consequently, future research on their substituents will be necessary.

Frahn's synthesis of an AB-type monomer **1** was improved very much. The overall yield was increased from 2% to 21% and the number of synthetic steps was decreased from 14 to 11. The corresponding PPP **2** was synthesized in a 3 g scale. Neither Monomer **1** nor its polymer **2** is water soluble. In consequence, monomer **117** was synthesized with a longer oligoethylene glycol chain. The respective PPP **146** has an average molecular weight M_w of 14300

($P_w = 13$). It is either soluble in water or organic solvents like chloroform, THF or dioxane. On the other hand, it is insoluble in unpolar solvents like pentane or cyclohexane. $^1\text{H-NMR}$ spectra of PPP **146**, both recorded in D_2O and CDCl_3 , led to the conclusion that the polymer chains aggregate in D_2O . The resonance for the alkyl chains and the polymer backbone nearly disappear in D_2O , because a dipolar coupling causes line broadening and decreases the intensities.