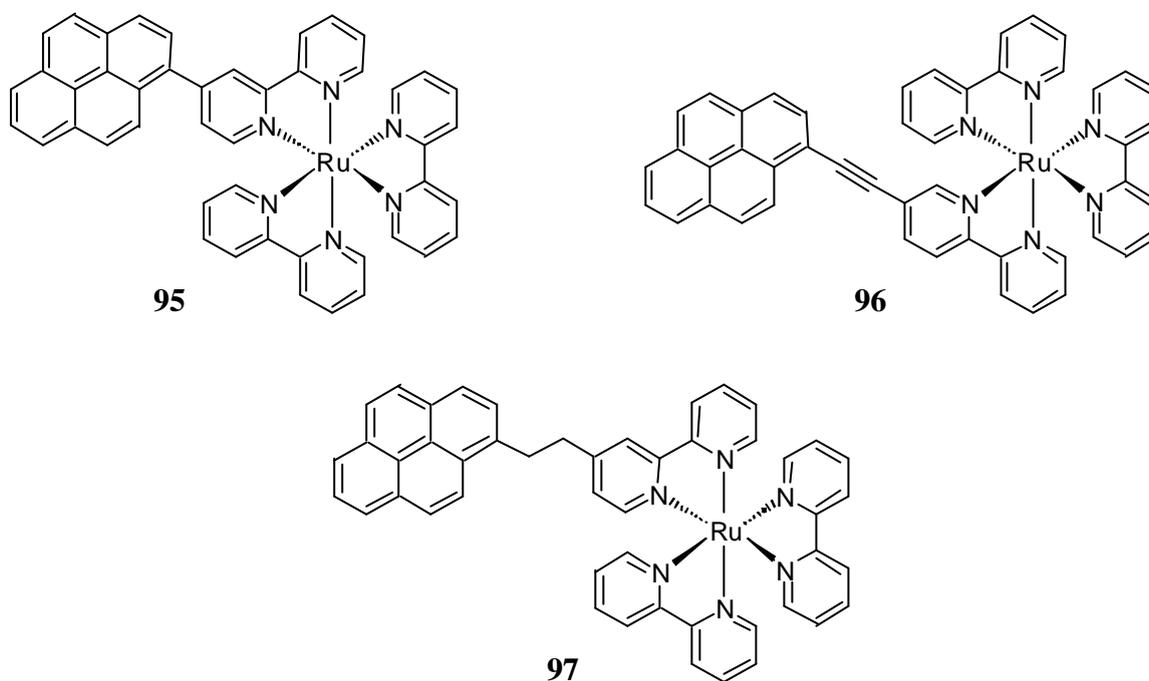


## 4.7 Ein Pyrenyl-tris(Bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplex

In den letzten Jahren gab es ein größeres Interesse an Tris(bipyridin)-Komplexen, z. B. von Ruthenium(II), mit kovalent gebundenen größeren aromatischen Systemen.<sup>230</sup> Diese Verbindungen zeigen interessante photophysikalische Eigenschaften wie *metal-to-ligand-charge-transfer* (MLCT) oder inversen Triplett-Energietransfer zwischen den beiden Molekülteilen. In der Literatur sind einige Pyren-tris(bipyridin)-Ruthenium(II)-Derivate beschrieben. Sowohl Komplexe, die in Konjugation mit dem Pyren stehen, wie die Ruthenium-Verbindung **95** mit einem 1-Pyrenylrest in der 4-Position eines der Bipyridine<sup>231</sup> und **96** mit einer Ethinylpyren-Einheit in der 5-Position eines Bipyridin-Liganden,<sup>232</sup> als auch solche mit entkoppeltem Pyren **97** sind detailliert untersucht worden (Schema 28).<sup>233</sup>



Schema 28: Bekannte Pyren-tris(bipyridin)-Ruthenium(II)-Komplexe.

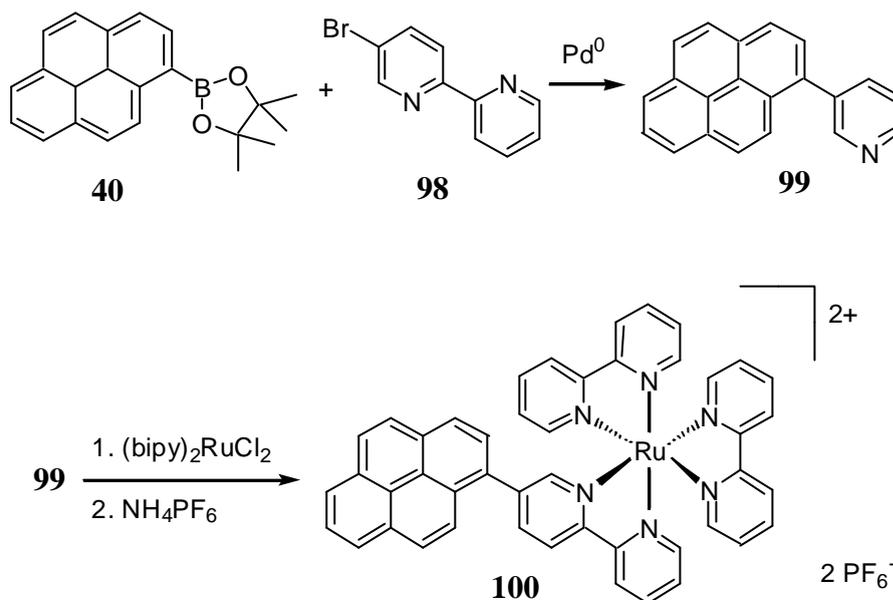
<sup>230</sup> (a) O. Horváth, K. L. Stevenson, *Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*, VCH, Weinheim, **1993**; (b) A. I. Baba, J. R. Shaw, J. A. Simon, R. P. Thummel, R. H. Schmehl, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 43-59.

<sup>231</sup> J. A. Simon, S. L. Curry, R. H. Schmehl, T. R. Schatz, P. Piotrowiak, X. Jin, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11012-11022.

<sup>232</sup> M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3366-3381.

<sup>233</sup> G. J. Wilson, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4860-4866.

Wie an der wenig effektiven Synthese des unkomplexierten Pyren-Bipyridin-Vorläufers von **95** zu sehen ist,<sup>234</sup> bestand Bedarf an einer guten, generellen Möglichkeit, Pyren ohne Alkylspacer an solche Heteroaromaten zu knüpfen. Daher wurde hier in einer Suzuki-Reaktion des Boronsäureesters **40** mit 5-Brom-bipyridin **98**<sup>235</sup> das Bipyridin **99** dargestellt (Schema 29). Die Komplexierung mit dem racemischen Bis(bipyridin)-Ruthenium(II)-chlorid und folgender Fällung des Komplexes **100** als Hexafluorophosphat gelang in 83 % Ausbeute.<sup>236</sup>



Schema 29: Synthese des Ruthenium(II)-Komplexes **100**.

Vom Komplex **100** konnte eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.<sup>237</sup> Geeignete Kristalle entstanden bei der langsamen Diffusion von Methanol in eine Dichlormethanlösung von **100** bei Raumtemperatur. Die Kristallstrukturanalyse ergab, daß der Komplex **100** mit drei Molekülen Dichlormethan pro Formeleinheit in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  kristallisiert (Abb. 47). Beide enantiomeren  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Isomere wurden in der Elementarzelle gefunden. Die drei Bipyridinliganden spannen ein verzerrtes Oktaeder um das Rutheniumatom auf. Die Abweichungen von  $90^\circ$ -Winkeln wird maßgeblich durch die Bindungswinkel der beiden Stickstoffatome eines Liganden und dem Ruthenium bestimmt, die jeweils um  $79^\circ$  liegen. Zudem übt der Pyrensubstituent auf den N5,N6-Bipyridinliganden

<sup>234</sup> vgl. Ref. 231. Inzwischen ist eine weitere Synthese zu dieser Verbindung veröffentlicht worden: A. L. Rodriguez, G. Peron, C. Duprat, M. Vallier, E. Fouquet, F. Fages, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1179-1182. Sie wurde auch detailliert photophysikalisch untersucht: T. Soujanya, A. Philippon, S. Leroy, M. Vallier, F. Fages, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9408-9414.

<sup>235</sup> Für die Überlassung danke ich Dr. O. Henze.

<sup>236</sup> In Analogie zu B. König, H. Zieg, M. Nimtz, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Ber./ Recueil* **1997**, 130, 529-533.

<sup>237</sup> Durchgeführt von Irene Brüdgam am Institut für Chemie/Anorganische und Allgemeine Chemie der Freien Universität Berlin.

einen Einfluß aus, der sich durch einen Torsionswinkel der Ebene N6-Ru1-N5-C35 von  $7.3^\circ$  bemerkbar macht. Im Gegensatz dazu ist die vergleichbare Ebene des Bipyridin mit dem Pyrensubstituenten (N2-Ru1-N1-C15) mit  $1.9^\circ$  Abweichung aus der Ebene fast planar. Mit  $2.66 \text{ \AA}$  besteht der kürzeste Abstand des Pyrens von einem der beiden unsubstituierten Liganden zwischen den Protonen H9 und H37. Er ist somit nur unwesentlich größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien ( $2.4 \text{ \AA}$ ). Der Diederwinkel zwischen dem Pyren und dem zugehörigen Bipyridin liegt bei  $54^\circ$  und damit um etwa 7 bis  $8^\circ$  niedriger als der Torsionswinkel in Phenylpyren<sup>223</sup> und dem Benzotrifluorid-substituierten Pyren **76** (vgl. Kap. 4.5.2). Die Pyrenebene ist weitgehend als planar zu bezeichnen ( $< 2^\circ$ ), nur die Ebene C2-C1-C10A-C10 weist mit  $6.4^\circ$  eine nennenswerte Abweichung auf.

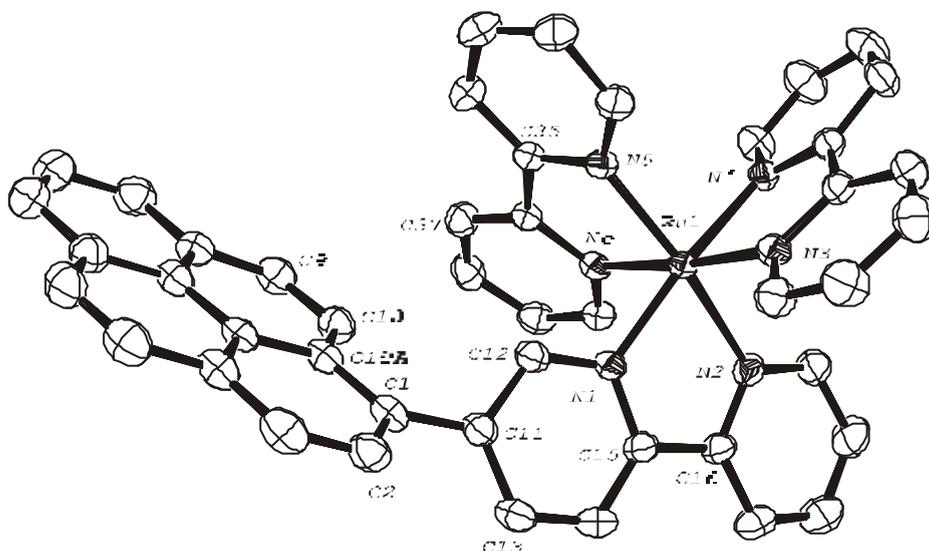


Abb. 47: ORTEP<sup>225</sup>-Zeichnung der Struktur von **100** im Kristall. Gezeigt ist das L-Isomer. Ausgewählte Parameter: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Ru1-N1 2.06(1), C1-C11 1.48(1); Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: N1-Ru1-N2 78.6(2), N1-Ru1-N3 97.2(2), N1-Ru1-N4 174.3(2), N1-Ru1-N5 97.1(2), N1-Ru1-N6 85.8(2), C12-N1-Ru1 125.1(2), C1-C11-C12 119.2(3); Torsionswinkel [ $^\circ$ ]: N1-C15-C16-N2 1.1(5), N2-Ru1-N1-C15 1.9(3), N6-Ru1-N5-C35  $7.3(2)$ , C2-C1-C11-C13  $54.2(5)$ , C2-C1-C10A-C10  $6.4(4)$ .

Die Absorptions- und Emissionsspektren des Bipyridins **99** und des Komplexes **100** sind in Abb. 48 dargestellt. Im Vergleich zu den Phenylpyrenen **45a-n** sind die Emissionsbanden von **99** sowohl in Methylcyclohexan als auch in Acetonitril rotverschoben. Sie zeigen mit  $1697 \text{ cm}^{-1}$  eine starke solvatochrome Verschiebung der Fluoreszenzmaxima. Die Absorptions- und Emissionsspektren des Komplexes **100** wurden in Methylcyclohexan, Tetrahydrofuran und Acetonitril aufgenommen. Die intensivste Absorptionsbande wird durch einen ligandenzentrierten (*ligand centered*, LC)  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang der Bipyridine hervorgerufen. Sie erscheint in Methylcyclohexan bei  $342 \text{ nm}$ , für die polaren Lösungsmittel jedoch blauverschoben bei ca.  $286 \text{ nm}$ . Charakteristisch für solche Ruthenium-Komplexe ist die breite Absorptionsbande zwischen  $350$  und  $500 \text{ nm}$ . Sie kommt durch eine *Metal-to-Ligand-Charge-Transfer*-Anregung (MLCT) zustande. Dabei wird ein d-Elektron des  $4d^6$ -konfigu-

rierten Ru(II)-Ions in ein unbesetztes  $\pi^*$ -Orbital eines Liganden angehoben. Dieser angeregte CT-Zustand ist polarer als der Grundzustand und wird daher nur in polaren Lösungsmitteln stabilisiert. Das ist der Grund, warum diese Absorption in Methylcyclohexan nicht auftritt. Bei einer Anregung in die jeweilige LC-Bande des Komplexes **100** tritt eine intensive Emission bei ca. 425 nm auf. Diese zeigt keine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit. Strahlt man demgegenüber Licht mit geringerer Energie ein – und regt damit den MLCT-Übergang an – dann tritt eine breite gelborange Lumineszenz bei über 600 nm auf. In Abb. 48 ist diese für die Messung in THF dargestellt (Anregung bei 378 nm). Das Maximum liegt bei  $\lambda_{\text{max}} = 640$  nm. Diese Emission kann einem Übergang vom  $^3\text{MLCT}$ -Zustand in den Grundzustand zugeschrieben werden. Die detaillierte photophysikalische Analyse des Komplexes **100** dauert gegenwärtig an.

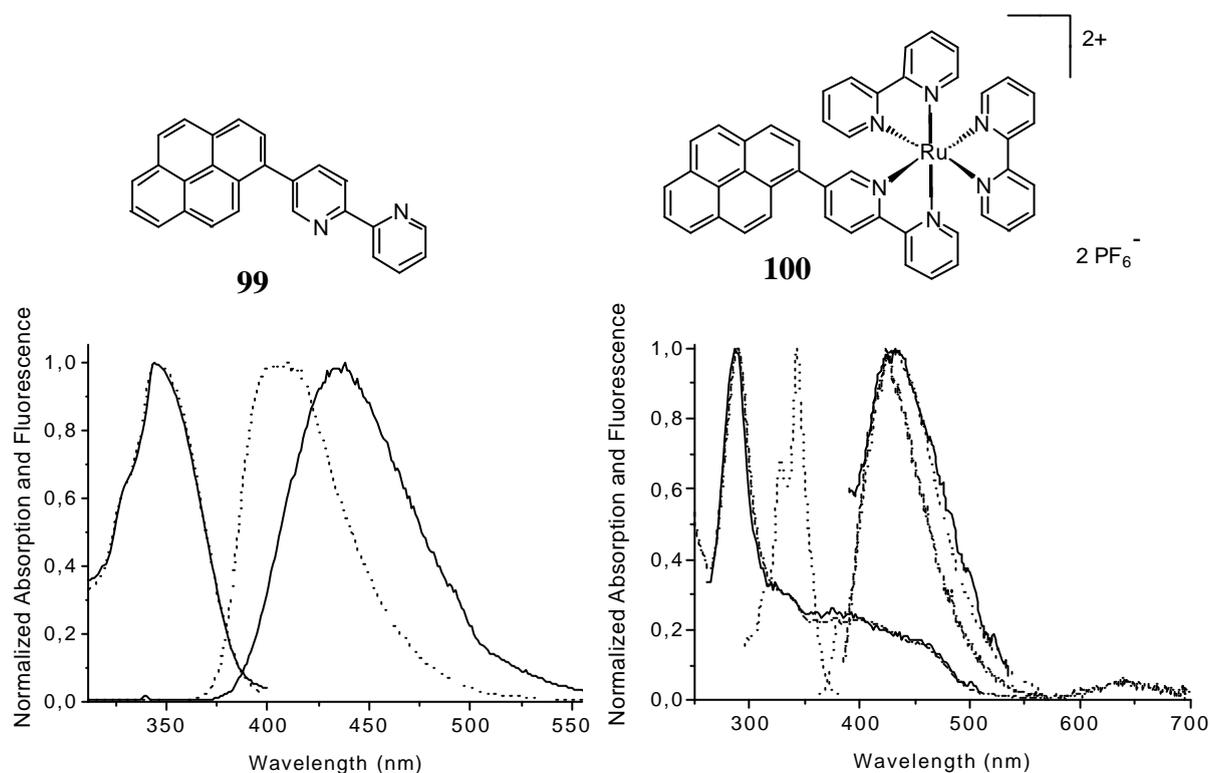
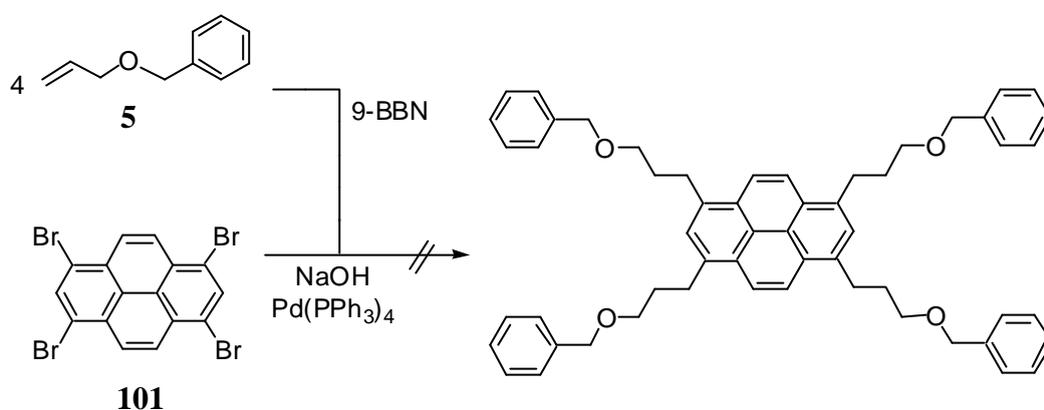


Abb. 48: Absorptions- und Emissionsspektren des Bipyridins **99** und des Ru-Komplexes **100**. [---: Methylcyclohexan (MCH), ···: Tetrahydrofuran (THF), —: Acetonitril (ACN). Anregungswellenlängen für den Komplex **100**:  $I_{\text{exc}}(\text{MCH}) = 342$  nm,  $I_{\text{exc}}(\text{THF}) = 378$  nm,  $I_{\text{exc}}(\text{ACN}) = 286$  nm]

## 4.8 Alkylierte Pyrene als mögliche Kerneinheit

Zum Erreichen des langfristigen Zieles eines photoinduzierten Elektronentransfers durch die Dendrimerarchitektur vom Kern zur Peripherie (vgl. Abb. 6) wird ein photoaktives Kernmolekül mit Donoreigenschaften benötigt, das z. B. auf Tetraalkylpyren basieren könnte.

In orientierenden Experimenten wurde 1,3,6,8-Tetrabrompyren **101**<sup>238</sup> in einer Suzuki-Miyaura-Kupplungsreaktion mit hydroboriertem Allylbenzylether **5** umgesetzt (Schema 30). In mehreren Versuchen war es trotz Variation des Lösungsmittels (THF und Toluol) und der Konzentration an **101** nicht möglich, irgendein Kupplungsprodukt zu erhalten. Dies wurde der extrem geringen Löslichkeit des Tetrabrompyrens **101** zugeschrieben.<sup>239</sup>

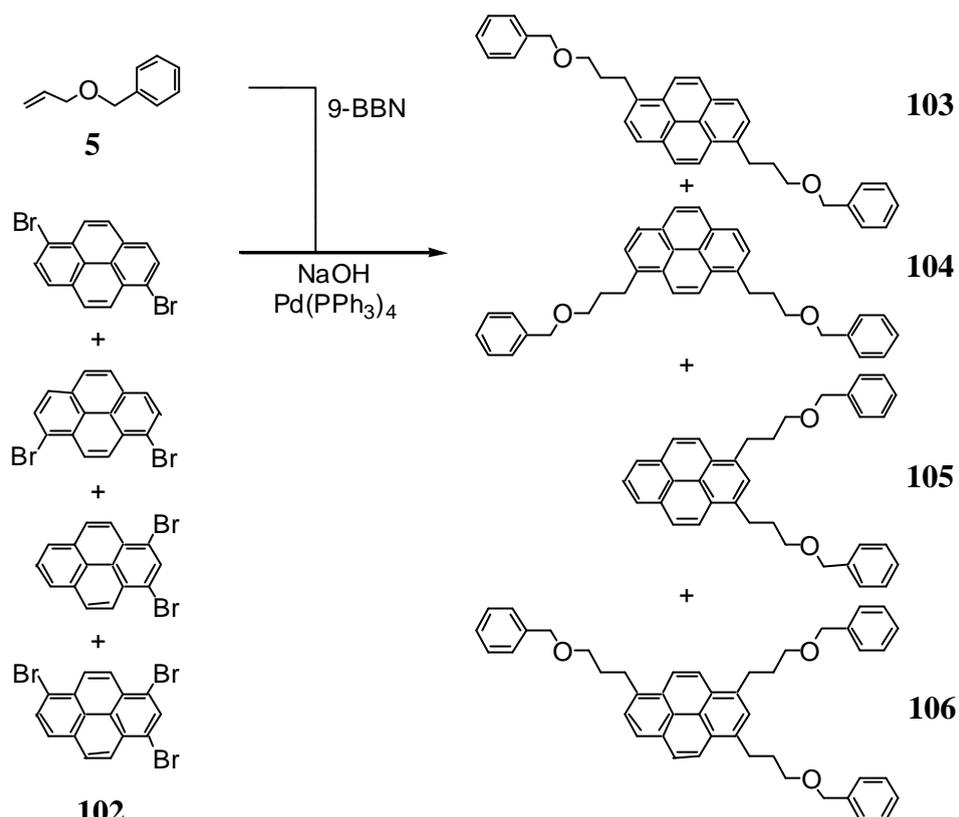


**Schema 30:** Erfolgreicher Versuch der Umsetzung von Tetrabrompyren **101** unter Suzuki-Miyaura-Kupplungsbedingungen.

Ein Indiz dafür ist die erfolgreiche Kupplung eines Gemisches aus Di- und Tribrompyrenen **102**, das bei der Umkristallisationsprozedur von 1-Brompyren **37** angefallen war (Schema 31; vgl. Kap. 4.3.1). Im DC waren vier Reaktionsprodukte zu detektieren, die drei möglichen Zweifachkupplungsprodukte **103** bis **105** und die Trialkylverbindung **106**. Das 1,6-Isomer **103** konnte durch einfache säulenchromatographische Reinigung angereichert, das 1,3,6-Isomer **106** dagegen rein isoliert werden.

<sup>238</sup> Für die Überlassung danke ich Claudia Modrakowski.

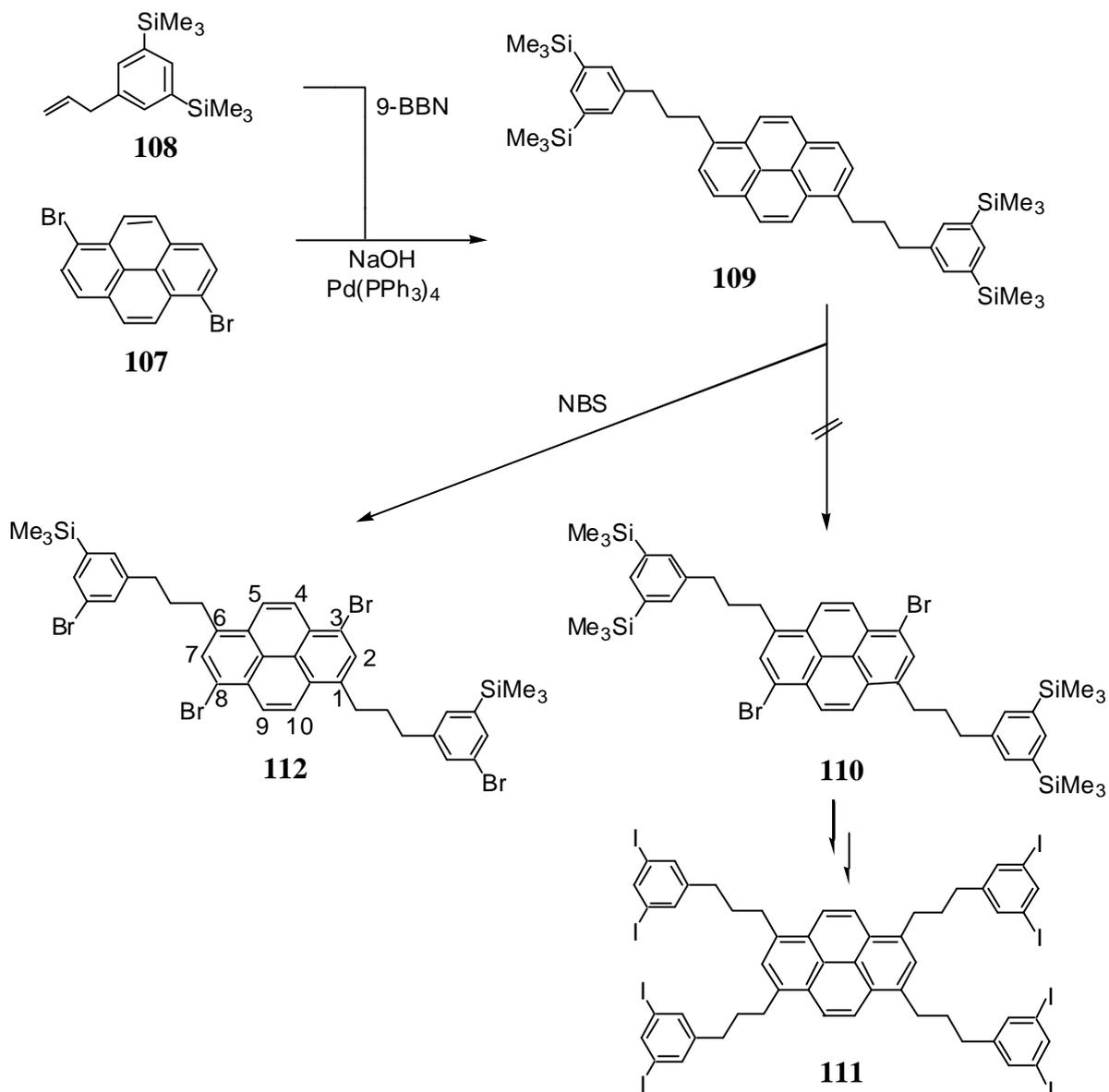
<sup>239</sup> Auch die Suzuki-Reaktion mit Phenylboronsäuren verläuft erfolglos. Unter Stille-Bedingungen können jedoch die erwähnten tetra-biphenyl-substituierten Pyrenderivate erhalten werden: Ref. 134b-c.



Schema 31: Suzuki-Miyaura-Kupplung zu einem Gemisch isomerer Alkylnaphthalene.

Da sich die Hydroxygruppen (nach Entfernen der Benzylschutzgruppe) nicht eignen, um Dendren wie die in dieser Arbeit entwickelten an den Kern anzubinden, wurde das Bis-TMS-Allylbenzol **108**<sup>121a,b</sup> verwendet (Schema 32). Die Kupplung von zu 90 % einheitlichem 1,6-Dibrompyren **107** zu **109** erfolgte in 74 % isolierter Ausbeute. Nach selektiver Bromierung von **109** sollten dazu analog zwei weitere Alkylsubstituenten eingeführt werden und die TMS-Gruppen in Iodfunktionen überführt werden.<sup>240</sup> Das Octaiodid **111** konnte aber nicht erhalten werden, weil die Bromierung von **109** selbst mit *N*-Bromsuccinimid in DMF<sup>172</sup> nicht selektiv am Pyren ablief, sondern auch TMS-Gruppen in Bromfunktionen überführt wurden.

<sup>240</sup> Die Umsetzung von tetrasubstituiertem Pyren mit Iodmonochlorid verläuft bei -78 °C ohne Iodierung des Kernes, da hier die elektrophil leicht angreifbaren Positionen 1,3,6 und 8 blockiert sind: Ref. 134a,b, vgl. Kap. 4.6.1. Bei Temperaturen um 0 °C können zudem Additionsprodukte an den Positionen 4, 5 bzw. 9, 10 entstehen: Ref. 134a.



Schema 32: Versuch der Darstellung eines tetraalkylierten Pyrens.

Das Tetrabromid **112** wurde bei Verwendung von 15 Moläquivalenten *N*-Bromsuccinimid (NBS) in einer Ausbeute von 76 % als einziges identifizierbares Produkt erhalten. Das Massenspektrum zeigt als Basispeak den Molpeak einer Verbindung mit vier Bromatomen und zwei TMS-Gruppen. Das berechnete Isotopenmuster ist identisch mit dem experimentell bestimmten. Der Beweis der Konstitution ergibt sich zwanglos aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 49). Die Pyrenprotonen H-4 und H-5 erscheinen als Dubletts bei 8.37 und 8.08 ppm, wobei in letzteres das Singulett von H-2 fällt. Somit muß es sich um das 1,6-Dialkylisomer handeln. Das 1,8-Isomer besitzt eine niedrigere Symmetrie, die zwei Singulett und zwei Dubletts erzeugen würde. Für das 1,3-Isomer erwartet man hingegen zwei unterschiedliche Singulett für die 2- und die 7-Position. Die drei verschiedenen aromatischen Protonen des Substituenten unterscheiden sich deutlich. Durch ihre gleiche Intensität kann es

sich nicht um ein Isomer handeln, bei dem einer der Phenylringe zwei TMS-Gruppen und der andere zwei Bromatome trägt. Dies würde vier Singulets im Verhältnis 2:2:1:1 ergeben. Scheinbar ist die zweite *ipso*-Bromo-Desilylierung erschwert, denn es konnten keine höher bromierten Produkte im Massenspektrum detektiert werden. Diese Route scheidet demnach zur Synthese von tetraalkylierten Pyrenen aus, die Testung geeigneterer Olefine muß zukünftigen Arbeiten vorbehalten bleiben.

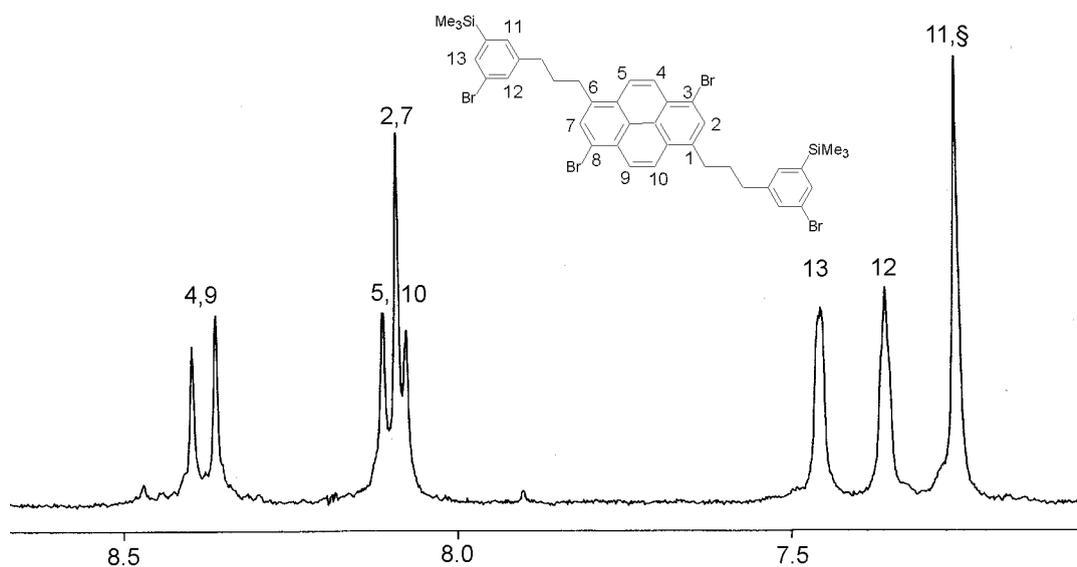
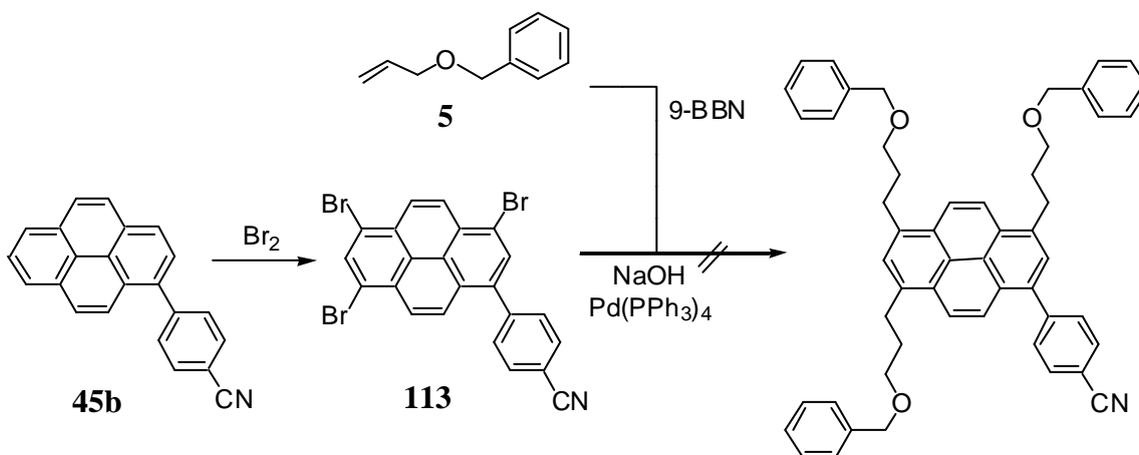


Abb. 49: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz) von **112**. ( $\delta$ :  $\text{CHCl}_3$ )

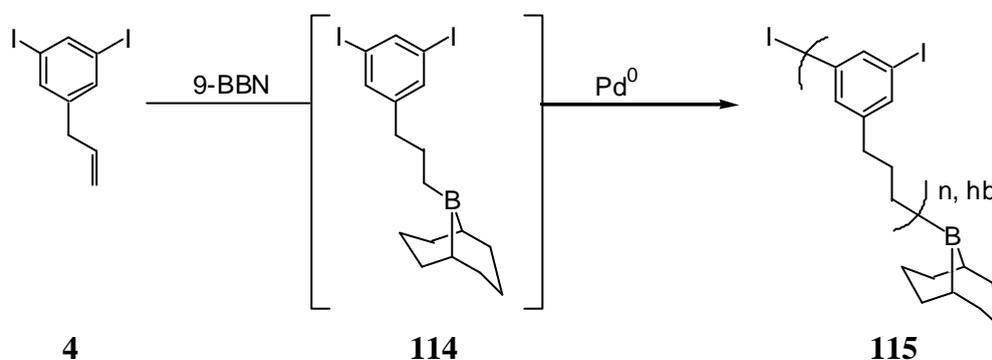
Schließlich wurde noch untersucht, ob sich das Sondenmolekül **45b** als Kernmolekül eignet. Es wurde dazu zum Tribromid **113** bromiert (Schema 33), jedoch war auch dieses Derivat so schlecht löslich, daß es weder gelang, ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch Suzuki-Miyaura-Kupplungsprodukte zu erhalten.



Schema 33: Versuch der Darstellung eines trialkylierten Sonden-derivats.

## 4.9 Hochverzweigte Polymere

In diesem abschließenden Kapitel sollen einige orientierende Experimente zur Synthese von *hyperbranched polymers* beschrieben werden (vgl. Abb. 4 in Kap. 1). Das  $A^1B_2$ -Monomer **4** wurde *in situ* mit 9-BBN zum reaktiven  $AB_2$ -Monomer **114** umgesetzt und nach Zugabe der wässrigen Base und ein bis zwei Mol-% des Katalysatorvorläufers  $Pd(PPh_3)_4$  für ein bis drei Tage zum Sieden erwärmt (Schema 34). Als Lösungsmittel wurden THF, Toluol, DMF oder DME verwendet, als Basen Natronlauge oder gesättigte Bariumhydroxidlösung. Nach Abdekantieren der Lösung und Fällung in Methanol wurde abzentrifugiert und der Rückstand aus Benzol gefriergetrocknet. Das so gewonnene Material war in allen Fällen in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schlecht löslich, was insbesondere die NMR-Analyse deutlich erschwerte.



Schema 34: Darstellung des hochverzweigten Polymers **115**.<sup>21</sup>

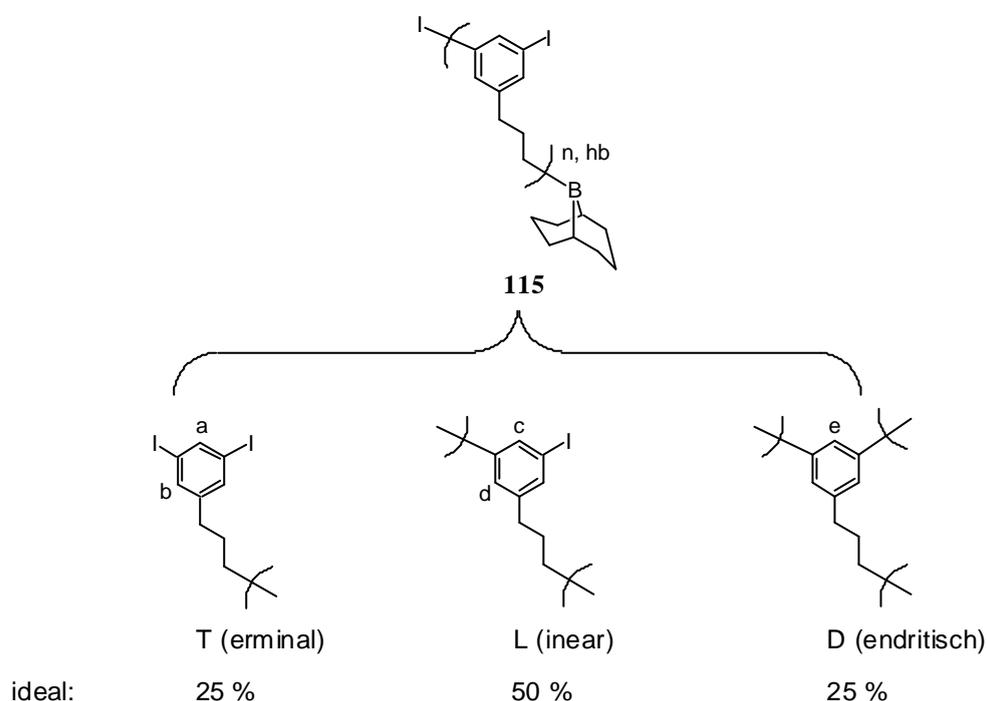
Die Molmassen lagen typischerweise im Bereich von 2000 bis 3000 g/mol. Das entspricht einem Polymerisationsgrad von 8 bis 12, also oligomerem Material.<sup>241</sup> Die Polydispersität<sup>242</sup> variierte zwischen 1.35 und 1.50. In einzelnen GPC-Elugrammen waren in bimodalen Verteilungen auch Massen von über 10 000 zu erkennen. Diese Polymere enthielten somit mehr als 40 Wiederholungseinheiten. Alle diese Werte müssen allerdings mit Vorsicht betrachtet werden, da sie sich auf Polystyrol (PS) als internen Standard beziehen. Für hochverzweigte aromatische Polyester konnte gezeigt werden, daß die GPC (PS) die wahre Molmasse von *hyperbranched polymers* deutlich unterschätzt.<sup>19,243</sup> Das ist dem geringeren hydrodynamischen Radius des kompakteren hochverzweigten Polymers gegenüber dem des linearen PS geschuldet. Außerdem ließ sich hier per GPC nur der THF-lösliche Anteil des

<sup>241</sup> Die Molmassenverteilungen von hochverzweigten Polyphenylenen, die über Suzuki-Kupplung aus 3,5-Dibromphenylboronsäure erhalten wurden, zeigten eine große Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittelsystem. Die mittlere Anzahl an Wiederholungseinheiten bewegte sich in sieben Fällen zwischen 13 und 42, in einem wurden 206 erreicht: Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* **1992**, 25, 5561-5572.

<sup>242</sup> Die Polydispersität PD ist der Quotient aus dem Gewichtsmittel ( $M_w$ ) und dem Zahlenmittel ( $M_n$ ) der Molmasse. Details sind Polymer-Lehrbüchern zu entnehmen, bspw. H. G. Elias, *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf, Basel, 4. Aufl., 1981.

Polymers untersuchen, so daß über die wirklich erreichte Molmassenverteilung und etwaig gebildetes, hochmolekulares Material keine zuverlässige Aussage getroffen werden kann. Die Schwerlöslichkeit des Polymers **115** läßt sich auf die vielen enthaltenen Iodatome zurückführen. Polyiodierte Benzole weisen z. B. auch eine sehr viel geringere Löslichkeit als weniger iodierte auf. In **115** setzt sich die Masse einer durchschnittlichen Wiederholungseinheit (244 g/mol) zu mehr als der Hälfte aus der Masse des Iodatoms (127 g/mol) zusammen. Die meisten hochverzweigten Polymere zeigen gegenüber den linearen Analoga eine stark erhöhte Löslichkeit, die auf die eher sphärische Gestalt zurückgeführt werden kann. Sie verhindert das dichte Packen und so die Kristallisation von Teilen des Polymers. Beim Iod-Polymer **115** scheint aber die schlechte Solvataion der Iodaromaten diesen Effekt zu überwiegen.

Zur Analyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **115** sind zunächst einige Erläuterungen notwendig. Ein  $\text{AB}_2$ -Monomer besitzt doppelt so viele B- wie A-Funktionalitäten, so daß nur die Hälfte von B auch mit A reagieren kann. Daraus ergibt sich die hochverzweigte Struktur mit einer Funktion B pro Monomereinheit im Polymer. Sie besteht aus drei verschiedenen Wiederholungseinheiten: der terminalen (T), der linearen (L) und der verzweigenden (dendritischen, D) Einheit (Schema 35).<sup>244</sup>



**Schema 35:** Schematische Darstellung der Struktureinheiten von hochverzweigten Polymeren am Beispiel von **115**.

<sup>243</sup> S. R. Turner, B. I. Voit, T. H. Mourey, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4617-4623.

<sup>244</sup> Darüberhinaus enthält jedes Makromolekül noch genau eine A-Funktion, falls diese nicht mit einer B-Funktion des gleichen Makromoleküls unter Ringbildung reagiert hat.

Lassen sich die Anteile dieser Strukturen am Polymer z. B. durch NMR-Integration der Protonen a bis e (Schema 35 und Abb. 48) quantifizieren, dann kann der Verzweigungsgrad (DB, *degree of branching*) nach Gl. 1 bestimmt werden. Im Idealfall der gleichbleibenden Reaktivität der funktionellen Gruppen während des gesamten Wachstumsprozesses enthält ein hochverzweigtes Polymer vom AB<sub>2</sub>-Typ 50 % lineare und je 25 % terminale und dendritische Einheiten (d. h. T = D), es ergibt sich ein Verzweigungsgrad von 50 % (= 0.5).<sup>245</sup> Dieser theoretisch-ideale Verzweigungsgrad von 0.5 (für AB<sub>2</sub>-Monomere) variiert in den real erhaltenen *hyperbranched polymers* und liegt meist zwischen 0.4 und 0.7.<sup>246</sup>

$$DB = \frac{D+T}{D+T+L} = \frac{2D}{2D+L} \quad (1)$$

Für **115** lassen sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Signale der aromatischen Protonen den verschiedenen Struktureinheiten durch Vergleich mit bekannten Verbindungen zuordnen (Abb. 50). Das tieffeldigste Singulett bei 7.8 ppm stammt von H-a der terminalen Einheit, die Signale um 7.4 ppm gehören zu den Protonen H-b und H-c und bei unter 7.0 ppm erscheinen die Resonanzen von H-d und H-e. Die verbreiterten Signale der Propylgruppen bei 1.9 und 2.5 ppm lassen sich diesbezüglich nicht auswerten. Die Integration ergab hier einen Verzweigungsgrad von 0.65. Das Polymer **115** bestand somit zu je einem Drittel aus den drei möglichen Untereinheiten anstatt zu 50 % aus linearen und zu je 25 % aus terminalen und verzweigenden Einheiten, wie man es bei einer statistisch ablaufenden Reaktion erwarten sollte. Daraus kann geschlossen werden, daß die Reaktivität der Iodpositionen bei der Suzuki-Miyaura-Kupplung im Falle der terminalen Struktur geringer ist als die in der linearen Struktur.

Die MALDI-TOF-massenspektrometrische Untersuchung des Iodpolymers **115** ergab den Nachweis von Oligomeren bis zumindest n = 9 in Form der in Abb. 51 gezeigten Struktur. Jedes der Oligomere zeigt ein Fragment mit einer um 126 geringeren Masse (mit \* gekennzeichnet), das durch den Verlust eines Iodatoms erklärt werden kann. Die gefundenen Massen stimmen jeweils exakt mit den berechneten überein. Die Intensitätsverhältnisse entsprechen nicht der wirklichen Zusammensetzung, da in der MALDI-TOF-Massenspektrometrie von polydispersen Oligo- oder Polymerengemischen stets die niedermolekularen Anteile in den Spektren dominieren.

Das Polymer wurde auch mittels der Thermischen Analyse charakterisiert. Danach beginnt der endotherme Schmelzvorgang bei 45 °C (onset-Temperatur, DSC). Ab 290 °C zersetzte sich die Probe, wahrscheinlich unter Verlust der Iodatome (onset-Temperatur,

---

<sup>245</sup> Der Verzweigungsgrad eines linearen Polymers (D = T = 0) ist 0, der eines perfekten Dendrimers (L = 0) ist 1.

TGA).

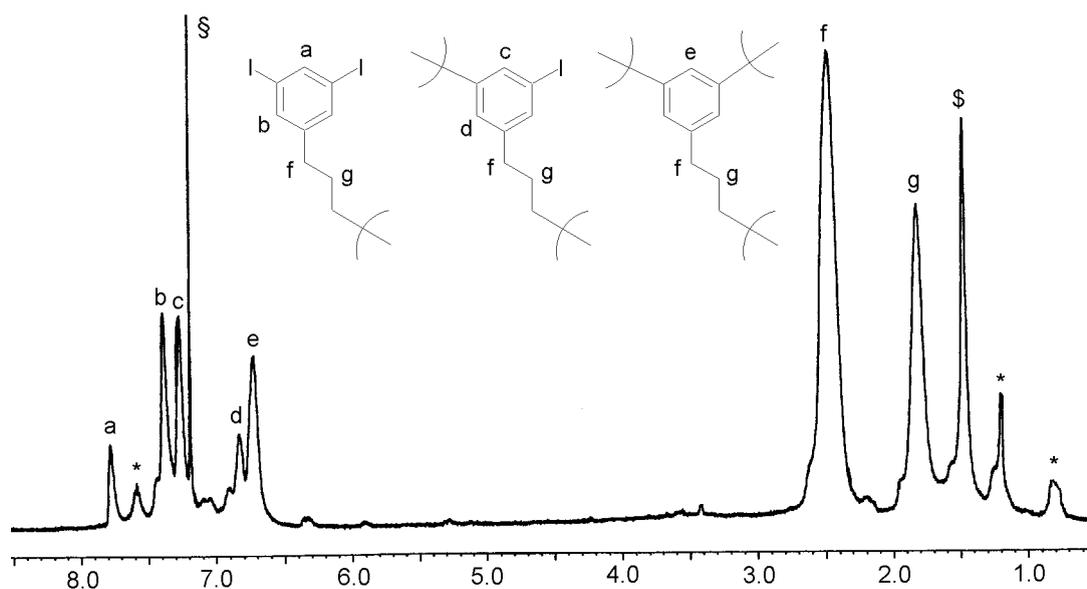


Abb. 50: 500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des hochverzweigten Polymers 115. ( $\delta$ :  $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta$ :  $\text{H}_2\text{O}$ , \*: nicht identifizierte Signale)

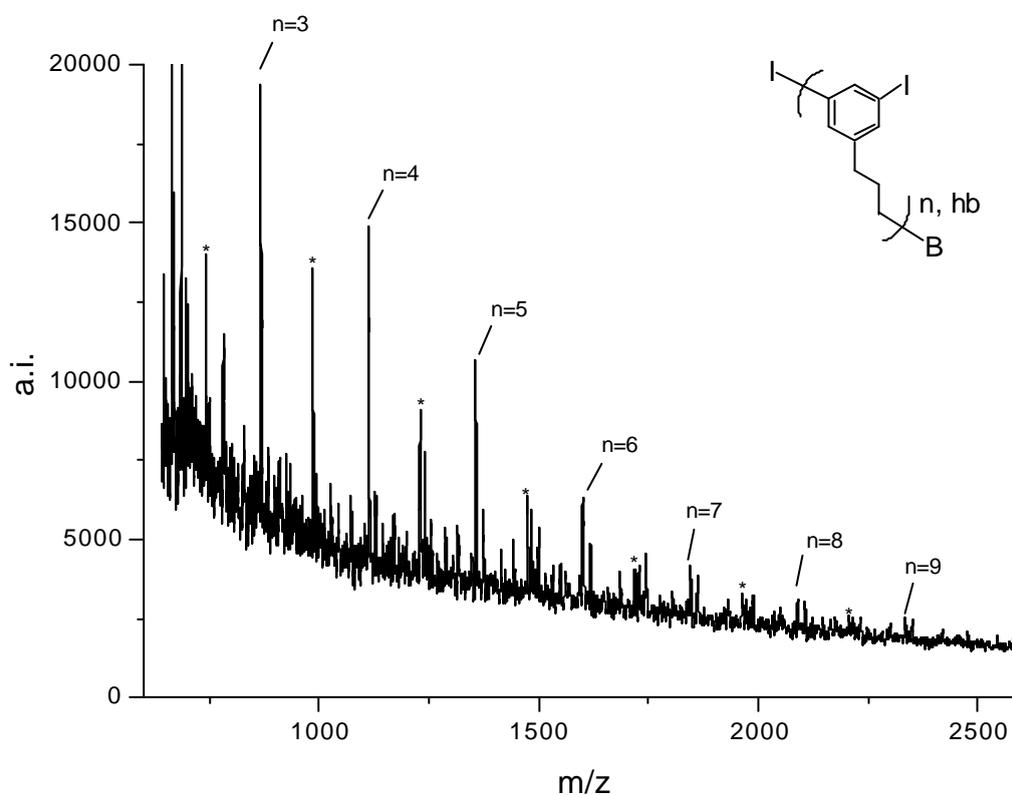
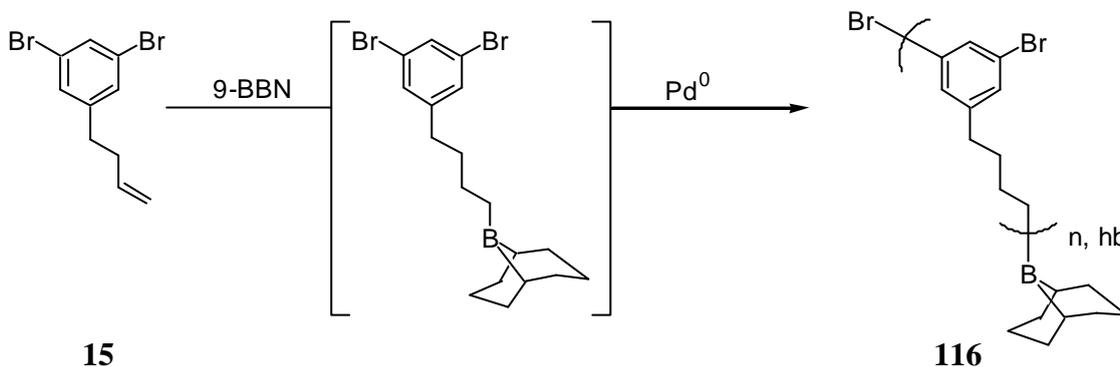


Abb. 51: MALDI-TOF-Massenspektrum des hochverzweigten Polymers 115. Die mit \* gekennzeichneten Signale stammen von Fragmenten der Molmassen  $M_n$ -I. Als Matrix diente 2,5-Dihydroxybenzoesäure.

<sup>246</sup> Zur Theorie des Verzweigungsgrades: (a) D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 30-35; (b) D. Hölter, H. Frey, *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 298-309.

Auch mit dem Dibrom-Monomer **15** wurden einige Experimente durchgeführt, mit vergleichbaren Ergebnissen (Schema 36). Die GPC-bestimmten Molmassen des Polymers **116** lagen ebenfalls um 2000 bis 3000, was hier aber einem Polymerisationsgrad von 10 bis 15, jedoch ebenso oligomerem Material entspricht. Der Verzweigungsgrad ließ sich nicht bestimmen, da sich die Signale der aromatischen Protonen nicht genügend unterscheiden. Für die Protonen mit zwei *ortho*-Alkylgruppen (analog H-d und H-e in Abb. 50) fallen sie bei 6.9 ppm zusammen, die breiten Signale für die Protonen mit einem Brom und einer Alkylgruppe in *ortho*-Position (analog H-b und H-c in Abb. 50) überlagern sich stark bei ca. 7.2 ppm.



Schema 36: Darstellung des hochverzweigten Polymers **116**.<sup>21</sup>

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich die Suzuki-Miyaura-Kupplung prinzipiell eignet, um halogenierte, hochverzweigte Poly(phenylen-alkylen)e herzustellen. Das Diiodmonomer **4** eignete sich auf Grund der Schwerlöslichkeit des Polymers **115** nicht; die Reaktionsbedingungen zum Polymer **116** bedürfen noch einer Optimierung, um hochmolekulares Material zu erhalten.<sup>247</sup> Darüberhinaus könnte die Polykondensation der verzweigenden Sondereinheit **87/88** ein interessantes Polymer ergeben, das z. B. fluoreszenzspektroskopisch auf seine Solvatationseigenschaften hin untersucht werden könnte.

<sup>247</sup> Solche Optimierungsstudien sind vergleichsweise zeitaufwendig, führten aber z. B. bei der Suzuki-Polykondensation zur Vervielfachung des Polymerisationsgrades. Vgl. J. Frahn, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, 1999.

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.  
Man muß sie für fertig erklären,  
wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat.

**Johann Wolfgang von Goethe**  
**in: Italienreise (1787)**

