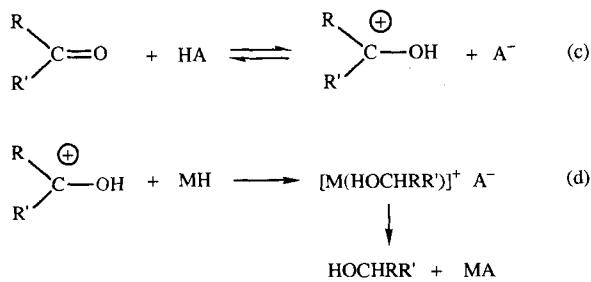


Diese Ergebnisse legen nahe, daß die Reaktion über den geschwindigkeitsbestimmenden Hydridtransfer vom koordinativ gesättigten Hydridoübergangsmetallkomplex auf die protonierte Form des Aldehyds oder Ketons verläuft [Gl. (c) und (d)]. Dieser Mechanismus erklärt die Abnahme der Werte



von k_{obs} mit der Zeit in der ungepufferten Reaktion. Da bei der Reaktion Protonen verbraucht werden, nimmt k_{obs} (eine Funktion der Acidität, da in k_{obs} die Gleichgewichtskonstante von Gl. (c) enthalten ist) ab. In dieser Hydrierung sind alle Säuren einsetzbar, deren Säurestärke im Bereich zwischen den beiden Grenzfällen – daß im Gleichgewicht nur ein kleiner Teil ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), oder daß der größte Teil der Aldehydmengen ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) protoniert vorliegt – variiert.

Gibt man $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ zu Pivalinaldehyd und $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{H}]$ in CH_2Cl_2 , so wird Neopentylalkohol als einziges organisches Produkt gebildet. Dies zeigt, daß die Hydridübertragung auf den protonierten Pivalinaldehyd schneller ist als die Umlagerung des protonierten Aldehyds zu protoniertem Isopropylmethylketon. Die Geschwindigkeitskonstante für diese Umlagerung wurde auf 0.6 s^{-1} bei 25°C in FSO_3H abgeschätzt^[24].

Unter bestimmten Bedingungen läßt sich selektiv Deuterium in den Produktalkohol einführen, wobei entweder die deuterierte Säure oder der Deuteriodokomplex eingesetzt werden können. So erhält man beispielsweise CH_3CHDOH durch ionische Hydrierung von Acetaldehyd mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{D}]$ und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Demzufolge ist die D^- -Übertragung schneller als der H/D-Austausch zwischen dem Deuteriodokomplex und Trifluoressigsäure unter diesen Bedingungen^[25].

Experimentelles

Man gibt unter Argon $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (100 μL , 1.1 mmol) zu einer Lösung von **1a** (300 mg, 0.9 mmol) und Aceton (80 μL , 1.1 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 . Diese Lösung wird bei 22°C ca. 30 min gerührt, wobei sie sich burgunderrot färbt. 20 mL Ether und 10 mL Hexan werden unter Vakuum über eine Kanüle zugegeben und das tiefrote, mikrokristalline Produkt **2** durch Filtration (380 mg, 78%) isoliert.

¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.49$ (d , $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1 H, OH), 6.04 (s , 5 H, Cp), 3.58 (dsept, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6.3 Hz, 1 H, CH), 1.15 (d , $J = 6.3 \text{ Hz}$, 6 H, CH_3); ¹³C-NMR (CD_2Cl_2 , 200 K): $\delta = 225.0$ (CO), 222.3 (2CO), 94.9 (Cp), 83.8 (CH), 22.2 (CH_3); IR (KBr): $\nu [\text{cm}^{-1}] = 3444$ (w, br; OH), 2062 (vs; Co), 1983 (vs), 1953 (vs), 1022 (s; CO); korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 2. April 1992 [Z 5273]

- [1] Ein aktueller Vergleich von H^- - mit H^+ - und H^+ -Übertragungsreaktionen: R. M. Bullock, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *12*, 1–33.
- [2] S. S. Kristjánsdóttir, J. R. Norton in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, New York, **1991**, Kap. 9.
- [3] a) R. T. Edidin, J. M. Sullivan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3945–3953; b) S. S. Kristjánsdóttir, J. R. Norton, *ibid.* **1991**, *113*, 4366–4367.
- [4] R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8087–8089.
- [5] R. M. Bullock, E. G. Samsel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6886–6898.
- [6] D. C. Eisenberg, C. J. C. Lawrie, A. E. Moody, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4888–4895.
- [7] J. A. Labinger in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, New York, **1991**, Kap. 10. Neue Beispiele für die Insertion von Ketonen in

die M-H-Bindung von koordinativ ungesättigten Metallhydriden schließen die Reaktionen von Aceton mit $[\text{Re}_3(\text{H})(\mu\text{-O-iPr})_3(\text{O-iPr})_5]$ [8] und $[\text{Os}(\text{H})\text{Cl}(\text{CO})(\text{P}(\text{iPr})_3)_2]$ ein [9].

- [8] D. M. Hoffman, D. Lappas, D. A. Wierda, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1531–1533.
- [9] M. A. Esteruelas, C. Valero, L. A. Oro, U. Meyer, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1159–1160.
- [10] R. M. Bullock, B. J. Rappoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1447–1448.
- [11] C. Walsh, *Enzymatic Reaction Mechanisms*, Freeman, San Francisco, 1979, Kap. 10.
- [12] D. H. Gibson, Y. S. El-Omrani, *Organometallics* **1985**, *4*, 1473–1475.
- [13] P. L. Gaus, S. C. Kao, K. Youngdahl, M. Y. Darenbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2428–2434.
- [14] S. M. Geraty, P. Harkin, J. G. Vos, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *131*, 217–220.
- [15] T. Ito, M. Koga, S. Kurishima, M. Natori, N. Sekizuka, K. Yoshioka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 988–989.
- [16] J.-F. Reynoud, J.-F. Leboeuf, J.-C. Leblanc, C. Moïse, *Organometallics* **1986**, *5*, 1863–1866.
- [17] Obwohl die kinetische Barriere der Protonierung eines Monohydridokomplexes $\text{H}-\text{M}$ am Metallatom [2] oder die Entwicklung von H_2 -Gas aus H^+ und $\text{H}-\text{M}$ normalerweise recht groß ist, gibt es Hinweise darauf, daß die Bildung von Diwasserstoffkomplexen aus H^+ und $\text{H}-\text{M}$ in bezug auf die Kinetik leicht ablaufen [2]. Die Existenz eines sich leicht einstellenden Gleichgewichtes zwischen $\text{H}-\text{M}/\text{H}^+$ und dem entsprechenden Diwasserstoffkomplex legt nahe, daß die Hydrierungen mit Diwasserstoffkomplexen (Aceton mit $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Os}(\text{H}_2^2\text{-H}_2)]^{+}$ [18] und Dimethylmaleat $[(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Co}(\text{H}_2^2\text{-H}_2)]^{+}$ [19]) auch nach ionischen Mechanismen ablaufen.
- [18] W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2261–2263.
- [19] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8725–8726.
- [20] K. Sünkel, G. Urban, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 231–240.
- [21] Kristalldaten für $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2)\text{OSO}_2\text{CF}_3]$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nichtstandard-Aufstellung mit $P2_1/c$, Nr. 14), $a = 8.139(1)$, $b = 20.906(5)$, $c = 10.516(2) \text{ \AA}$, $\beta = 113.22(2)^\circ$, $V = 1644(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.190 \text{ g cm}^{-3}$. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $\mu = 76.2 \text{ cm}^{-1}$ (MoK_α), analytische Absorptionskorrektur, 200 K, $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$, 5240 Reflexe gemessen, davon 2684 mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$, Variablen = 218. Schweratommethode, Verfeinerung nach dem Voll-Matrix-Verfahren, Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX-76), alle Nichtwasserstoffatome anisotropen, thermischen Parametern, alle Wasserstoffatome auf berechneten Positionen (außer dem Wasserstoffatom am Sauerstoff des Isopropylalkoholliganden, das nicht gefunden wurde). $R = 0.056$, $R_w = 0.072$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystalllographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [22] S. E. Kegley, C. J. Schaverien, J. H. Freudenberger, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6563–6565, zit. Lit.
- [23] S. K. Agbossou, W. W. Smith, J. A. Gladysz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1293–1299.
- [24] D. M. Brouwer, J. A. van Doorn, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1971**, *90*, 1010–1026.
- [25] Anmerkung bei der Korrektur (11. August 1992): J. Milke, C. Missling, K. Sünkel, W. Beck haben einen ähnlichen Alkoholkomplex, $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{HOEt})]^+\text{BF}_4^-$, röntgenographisch charakterisiert (eingereicht bei *J. Organomet. Chem.*). Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse deuten an, daß eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem H-Atom der Hydroxygruppe und einem der F-Atome des BF_4^- -Ions gebildet wird. Wir danken Prof. W. Beck für eine Kopie des Typoscripts.

Neuartige Polyethercopolymeren mit einer linearen Zentraleinheit und dendritischen Endgruppen**

Von Ivan Gitsov, Karen L. Wooley und Jean M. J. Fréchet*

Polyethylenglycole (PEGs), ihre Derivate und ihre amphiphilen Blockcopolymeren werden als Phasentransfer-Reagenzien^[1], als Verbindungen, die andere Materialien einkapseln können^[2] und als Emulgatoren^[3] eingesetzt. Ihre Eigenschaften

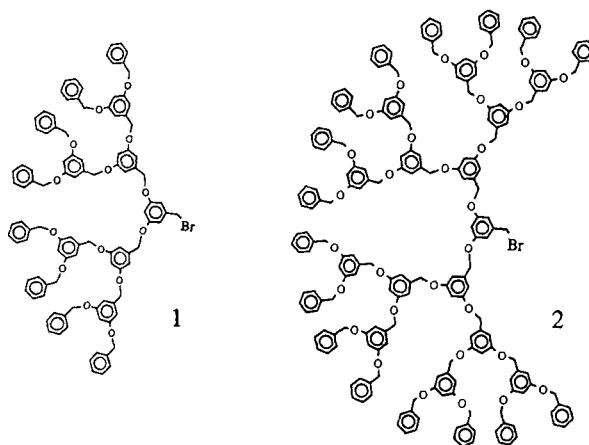
[*] Prof. J. M. J. Fréchet, Dr. I. Gitsov, K. L. Wooley
Baker Laboratory, Department of Chemistry
Cornell University
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-8913278) und der William and Mary Greve Foundation (Stipendium für I. G.) gefördert.

ten hängen vom Verhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Teilen des Makromoleküls ab. Trotz der bisher erzielten vielversprechenden Ergebnisse ist die Synthese neuartiger Polymere und Copolymere dieses Typs nach wie vor von Bedeutung, da ein großer Bedarf an neuen Materialien mit definierter Struktur und verbesserten Eigenschaften besteht.

Kürzlich wurde von der Synthese neuartiger dendritischer Polyether berichtet^[4, 5]. Wegen ihrer dichten, aber unverknüelten Struktur sollten diese Dendrimere beim Einbau in eine Polymerkette dieser ungewöhnliche Eigenschaften verleihen. Wir berichten hier über den Einbau dieser stark verzweigten, amorphen und hydrophoben Dendrimere in ein kristallines, hydrophiles PEG sowie über die Eigenschaften der dabei entstandenen Copolymere.

Die gewünschten PEG-Copolymere wurden durch die Reaktion von α, ω -bifunktionalisierten PEGs mit Dendrimeren, die am Zentrum reaktive Gruppen haben, erhalten. Um den Einfluß der Größe des dendritischen Moleküls auf die Ausbeute und die Eigenschaften der entstandenen Copolymere abzuschätzen, wurden Dendrimere der dritten ([G-3]-Br: 1) und vierten ([G-4]-Br: 2) Generation eingesetzt (Schema 1).

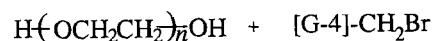


Schema 1. Die dendritischen Makromoleküle, die bei der Reaktion mit den Polyethylenglycolen eingesetzt wurden.

Um die Assoziation von sauren Bestandteilen mit den PEGs^[6] und auch eine unvollständige Umsetzung der Ausgangsverbindungen^[11] in einer Williamson-Synthese zu vermeiden, wurde das PEG-Dianion in situ durch Reaktion von PEG mit NaH in Gegenwart des dendritischen Bromids durchgeführt (Schema 2), wie es bereits für die Synthese von PEG-Makromeren beschrieben wurde^[7].

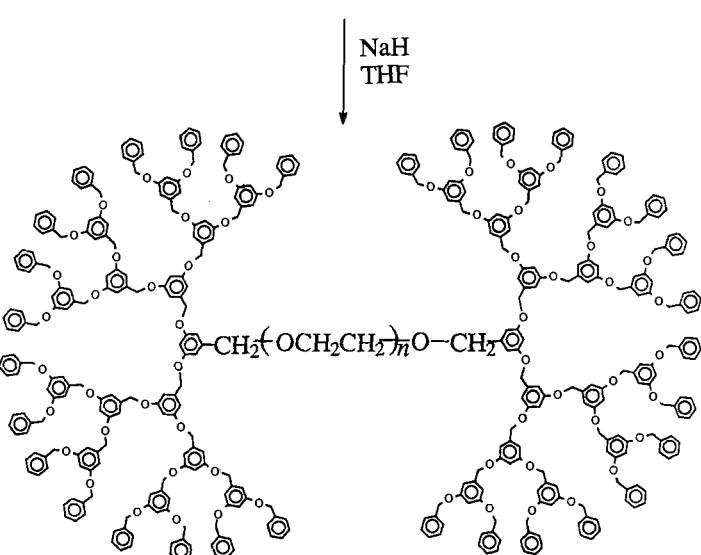
In allen Fällen verläuft die Synthese der Copolymere glatt bei Raumtemperatur und ist innerhalb von 24 Stunden abgeschlossen, wobei die Länge des eingesetzten PEG-Blocks und die Größe des dendritischen Bromids keinen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit der Copolymere haben. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Reaktionen an den Endgruppen der PEGs^[11, 7] beeinflußt das niedrige Molverhältnis des dendritischen Bromids zu den terminalen Hydroxygruppen (1:2:1) die Ausbeuten (>90 %) nicht.

Die Molekulargewichte der Ausgangsverbindungen und der entstehenden Blockcopolymere sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Molekulargewichte M_p , die an der Peakspitze der Banden der Ausschlußchromatogramme abzulesen sind, werden als charakteristische Werte für die Produkte verwendet, da diese Werte weniger von hoch- und niedermolekularen Verunreinigungen beeinflußt werden. Die Molekulargewichtsverteilung wurde als Mittelwert von drei Messungen berechnet. Die meisten der erhaltenen Copolymere haben



$n = 24, 55, 86, 243, 447$

2



Schema 2. Synthese der Copolymere.

eine engere Molekulargewichtsverteilung als die eingesetzten PEGs, und bei allen ist das ermittelte Molekulargewicht niedriger als die berechneten Werte, die für Copolymere des Typs [G-m]-PEG-[G-m] vorhergesagt werden (Tabelle 1, Abb. 1). Dieser Unterschied zwischen berechneten und gemessenen Molekulargewichten vergrößert sich mit der Kettenlänge der eingesetzten PEGs.

Tabelle 1. Molekulargewichte von PEGs $H-(OCH_2CH_2)_nOH$ und deren dendritischen Copolymeren, wie sie durch Ausschlußchromatographie gegen PEG-Standards mit einer Molekulargewichtsverteilung erhalten werden (THF, 30 °C, Fließgeschwindigkeit 1 $mL\ min^{-1}$).

n	M_p	\bar{M}_w/\bar{M}_n	M_p des dendritischen Copolymers					
			[G-3]-Copolymere	[G-4]-Copolymere	M_p	M_p	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
			M_p (ber.)	M_p (beob.)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	M_p (ber.)	M_p (beob.)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
24	1050	1.03	4200	3600	1.02	7600	5500	1.05
23	1700	1.05	3360 [a]	3000	1.03	4980 [a]	3900	1.03
55	2400	1.03	5650	5000	1.01	8950	6400	1.02
56	2500	1.08	4160 [b]	4000	1.03	5780 [b]	4850	1.07
86	3800	1.08	6950	6400	1.05	10350	8000	1.04
243	10700	1.04	13850	12600	1.03	17250	12600	1.04
447	19700	1.11	22850	20300	1.10	26250	22700	1.08

[a] Reaktionsprodukt von monofunktionellem Lauryl-PEG $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$ (Brij 35^R) und dendritischem Bromid. [b] Reaktionsprodukt von monofunktionellem Methyl-PEG $CH_3(OCH_2CH_2)_{56}OH$ und dendritischem Bromid.

Um die Effizienz der Copolymerbildung zu überprüfen, wurden auch Experimente mit monofunktionellen PEGs durchgeführt (Tabelle 1, Abb. 2). Man kann erkennen, daß die Umsetzung von mono- und bifunktionellen PEGs, die ähnliche Molekulargewichte haben, mit den entsprechenden dendritischen Bromiden vollständig abläuft. Die Schultern an den Banden der monofunktionellen PEGs bei hohen Molekulargewichten entstehen wahrscheinlich durch bifunktionelle Verunreinigungen in den Ausgangsverbindungen. Deshalb ist anzunehmen, daß die niedrigeren Werte der ermittelten Molekulargewichte nicht durch unvollständige Funktionalisierung (end-capping), sondern am wahrscheinlichsten durch eine Verkleinerung der Molekülgröße der entstehen-

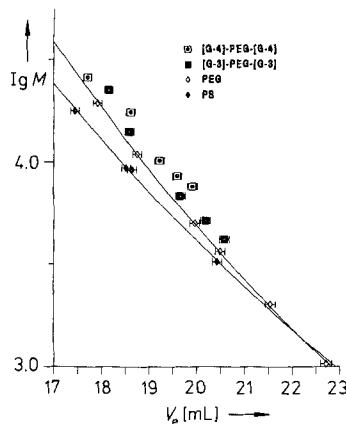


Abb. 1. Kalibrierungskurven für die Ausschlußchromatographie für Polystyrol(PS)-Standards. PEGs mit engen Molekulargewichtsverteilungen und dendritischen Triblockcopolymeren [G]-PEG-[G]. THF, 30 °C, Fließgeschwindigkeit 1 mL min⁻¹, Säulen: PLGel 500 Å, 1000 Å, mixed-C.

den dendritischen Copolymeren verursacht werden. Von einem ähnlichen Verhalten wurde schon für dendritische gegenüber linearen Makromolekülen berichtet^[8, 9].

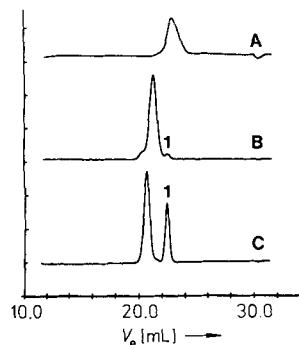


Abb. 2. Die Ausschlußchromatogramme der eingesetzten PEGs. A: H-(OCH₂CH₂)₂₄-OH, B: Reaktionsmischungen von H-(OCH₂CH₂)₂₄-OC₁₂H₂₅ und 1, C: Reaktionsmischungen von H-(OCH₂CH₂)₂₄-OH und 1. THF, 30 °C Fließgeschwindigkeit 1 mL min⁻¹, Säulen: PLGel 500 Å, 1000 Å, mixed-C.

Ein anderer Faktor, der zu den Differenzen zwischen berechneten und ermittelten Molekulargewichten beiträgt, könnte die Bildung von monomolekularen Micellen sein. Die Kalibrierungskurve für PEGs hat eine negativere Steigung als diejenige von Polystyrolen (PS) (Abb. 1). Dies bestätigt die wohlbekannte Tatsache, daß die Löslichkeit von PEGs in THF mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt. Deshalb sollte in Copolymeren aus dendritischen und linearen Blöcken sich der zentrale PEG-Block in THF um so stärker zusammenknäueln, je länger die C-Kette wird, während die dendritischen Blöcke an den Enden intramolekular assoziieren. Da Copolymeren mit linearen und dendritischen Blöcken bisher nicht beschrieben waren, können wir unsere Ergebnisse am ehesten mit Polyethylenoxid-Polystyrol-Blockcopolymeren vergleichen, und tatsächlich wurde ein ähnliches Phänomen für Polystyrol-*b*-polyethylenoxid-*b*-polystyrol beschrieben^[10]. Eine Verengung der Molekulargewichtsverteilung von Blockcopolymeren, bei denen eine Assoziation der Endgruppen auftritt, wurde bereits vorhergesagt^[11]. Für die in dieser Arbeit untersuchten Copolymeren wäre es jedoch sehr schwierig, den Beitrag von beiden Faktoren – Zusammenknäueln des linearen zentralen Blocks in dem Lösungsmittel (THF), in dem sich PEGs mit wachsender Kettenlänge zunehmend schlechter lösen, und die intra-

molekulare Assoziation der dichten, stark verzweigten Endgruppen – bezüglich der Verminderung der Molekulgröße des synthetisierten Copolymers quantitativ zu bestimmen.

Um qualitative Informationen über die mögliche Bildung von Micellen zu erhalten, wurden ¹H-NMR-Spektren von den PEG- und dendritischen Blöcken in selektiven Lösungsmitteln aufgenommen. Ein interessantes Phänomen wurde in [D₈]THF beobachtet. Bei Raumtemperatur ist der eingesetzte PEG-Block mit einem Molekulargewicht von 19 700 offensichtlich nicht löslich. Deshalb werden nur Signale für die Protonen der Gruppen –CH₂O– (δ = 3.28–3.58) und –CH₂CH₂– (δ = 1.57–1.73) der THF-Moleküle im Spektrum beobachtet. Die Fläche unter beiden Signalen sollte gleich sein, ist aber durch den unterschiedlichen Isotopengehalt der Kohlenstoffatome für die CH₂CH₂-Protonen größer ($I_{CH_2CH_2} : I_{CH_2O} = 1.35$). Wird die Probe in dem NMR-Röhrchen 15 min auf 50 °C erhitzt, so löst sich das PEG sichtbar und die Intensität des Signals der CH₂O-Protonen nimmt stark zu ($I_{CH_2CH_2} : I_{CH_2O} = 0.17$). Das ¹H-NMR-Spektrum der dendritischen Copolymeren, die dasselbe PEG als zentralen Block enthalten, ist nicht temperaturabhängig. Theoretisch sollte das Verhältnis der Methylen-PEG-Protonen zu den Protonen in den dendritischen Seitenblöcken für [G-4]-PEG19700-[G-4] gleich 4.84 sein; in CDCl₃ ist das Verhältnis der Flächen unter den Signalen auch ca. 4.9. Bestimmt man das Verhältnis in [D₈]THF, nach Abzug der Protonen des Lösungsmittels, sind die erreichten Werte bei Raumtemperatur und 50 °C 2.49 bzw. 2.30. Dies deutet an, daß einerseits die Fixierung von dendritischen Blöcken an PEGs deren Löslichkeit in THF in gewissem Maße erhöht, andererseits jedoch durch die Abschirmung des PEGs durch die dendritische äußere Schale Micellen gebildet werden, die eine weitere Verbesserung der Löslichkeit bei höherer Temperatur verhindern.

Abbildung 3 zeigt die ¹H-NMR-Spektren von [G3]-(OCH₂CH₂)₂₄-O-[G-3] in CDCl₃ (beide Blöcke gut löslich, A) und CD₃OD (PEG-Block selektiv löslich, B). Es ist bemerkenswert, daß die Signale der aromatischen Protonen der dendritischen Blöcke sehr breit werden (δ = 7.06 (Δv = 120 Hz), 6.38 (204 Hz), 4.72 (571 Hz); Abb. 3, B), während die Signale für die Methylen-PEG-Protonen scharf bleiben und sich in CD₃OD nur etwas zu tieferem Feld verschieben (von δ = 3.32–3.72 nach 3.29–3.70). Daß Protonen des [G-3]-Blocks detektiert werden, ist ziemlich überraschend, da das entsprechende dendritische Bromid und seine Derivate in Methanol nicht löslich und konsequenterweise in NMR-Spektren, die in diesem Lösungsmittel aufgenommen

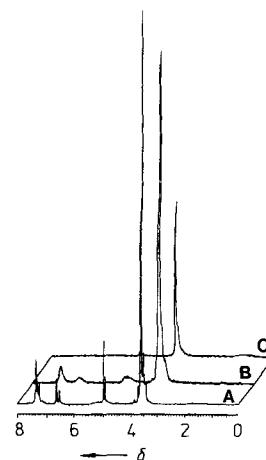
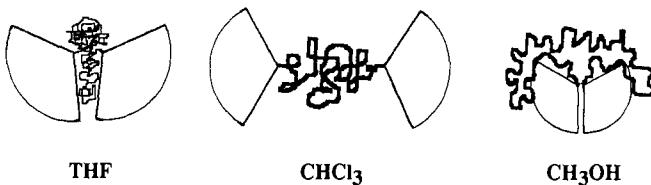


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektren von [G-3]-(OCH₂CH₂)₂₄-O-[G-3] in CDCl₃ (A), [G-3]-(OCH₂CH₂)₂₄-O-[G-3] in CD₃OD (B) und [G-4]-(OCH₂CH₂)₂₄-O-[G-4] in CD₃OD (C). 300 MHz, 22 °C, Polymerkonzentration: 1 Gew.-%.

werden, nicht detektierbar sind. Der PEG-Block scheint seines dendritischen Endgruppen in Lösung zu bringen, wie es schon für die G-Blöcke in $[D_6]THF$ beobachtet wurde. Die Verbreiterung der Signale ist jedoch ein Anhaltspunkt für die stark eingeschränkte Beweglichkeit der Protonen in den inneren Teilen der dendritischen Blöcke gegenüber Protonen an der Peripherie. Wenn stark verzweigte Blöcke der nächsten Generation an dasselbe bifunktionelle PEG gebunden werden, wird die Lösung des Copolymers in Methanol opaleszierend, und die Signale der aromatischen Protonen verschwinden aus den NMR-Spektren (Abb. 3, C). Ein ähnliches Verhalten und dieselben Werte für $\Delta\nu$ werden auch für dendritische Copolymere von monofunktionellen PEGs beobachtet, so daß angenommen werden kann, daß in Methanol sowohl Di- als auch Triblockcopolymere auf dieselbe Art verändert werden. Ähnliches wurde für Polystyrol-*b*-polyethylenoxid^[12] und andere zur Micellenbildung fähige Copolymere^[13] berichtet und ebenfalls als Micellenbildung interpretiert. Obwohl zusätzliche Untersuchungen notwendig sind, um die Anzahl der Moleküle in den gebildeten Micellen zu bestimmen, wird durch die Ergebnisse der Ausschlußchromatographie und von 1H -NMR-Experimenten deutlich, daß in selektiv guten und sehr schlechten Lösungsmitteln die Copolymere unterschiedliche Größen- und Formumwandlungen eingehen können (Schema 3).



Schema 3. Links: Verknäueln des zentralen PEG-Blocks bei wachsender Kettenlänge. Dabei kommt es zur teilweisen Assoziation der dendritischen G-Blöcke. Mitte: Beide Blöcke sind in diesem Solvens gut löslich. Rechts: Verringerung der Molekülgöße und Assoziation der G-Blöcke höherer Generation. Dabei wird der PEG-Block entknäult.

Die Ergebnisse zeigen, daß die relativ sperrigen, dendritischen keilförmigen Blöcke bis zu der 4. Generation die Reaktivität und Zugänglichkeit der funktionellen Gruppe am Zentrum der Makromoleküle nicht beeinflussen. Es konnten also neuartige amphiphile Blockcopolymere von PEGs mit unterschiedlichem Verhältnis an hydrophilen und hydrophoben Teilstrukturen in einer einzigen Reaktion unter milden Bedingungen gebildet werden. Die vorläufige Charakterisierung dieser Produkte zeigt, daß sie in Lösungsmitteln, in denen sich beide Blöcke sehr schlecht lösen oder sich ein Block selektiv gut löst, Micellen bilden können. Weitere Untersuchungen ihrer Eigenschaften sind im Gange.

Experimentelles

Eine typische Reaktion zur Funktionalisierung der PEG-Endgruppen wurde wie folgt durchgeführt:

0.031 g (8.3×10^{-6} mol) PEG des Molekulargewichts 3800 [$H(OCH_2CH_2)_{86}-OH$] und 0.029 g (1.72×10^{-5} mol) 1, synthetisiert wie in [8] beschrieben, wurden gemischt und in 2 mL wasserfreiem THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.001 g (4×10^{-5} mol) NaH gegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur unter Stickstoff eine bestimmte Zeit gerührt. Die Umwandlung wurde durch Ausschlußchromatographie verfolgt. Nach dem Verschwinden des PEG-Peaks in dem Chromatogramm wurde die Reaktionsmischung filtriert und durch Ausfällen in Aceton/Methanol (1:3) und Umfällung aus THF in Heptan gereinigt. Ausbeute: 0.056 g (93%). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 22 °C): $\delta = 7.28-7.33$ (m, 80H; H in den äußeren aromatischen Ringen von [G-3]), 6.51–6.62 (m, 42H; H in den inneren aromatischen Ringen von [G-3]), 4.89, 4.94 (d, 60H; benzylische CH_2 in [G-3]), 3.55–3.73 (m, 344H; CH_2CH_2O

in PEG). Alle anderen Experimente wurden nach der gleichen Methode mit ähnlichen Ausbeuten durchgeführt.

Eingegangen am 25. März 1992 [Z 5260]

- [1] J. M. Harris, M. G. Case, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5390, zit. Lit.
- [2] T. K. Khan, R. H. Mobbs, C. Price, J. R. Quintana, R. B. Stubbersfield, *Eur. Polym. J.* **1987**, *23*, 191.
- [3] H.-Ba Gia, B. Jérôme, P. Teissie, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 2391.
- [4] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010.
- [5] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252.
- [6] J. M. Harris, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C* **1985**, *25*, 325.
- [7] D. Chao, S. Itsuno, K. Ito, *Polym. J.* **1991**, *23*, 1045.
- [8] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [9] A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3469.
- [10] I. Berlinova, N. Vladimirov, I. Panayotov, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, *10*, 163.
- [11] K. Solc, H. G. Elias, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 137.
- [12] K. Nakamura, R. Endo, M. Takeda, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1976**, *14*, 135.
- [13] J. Spěváček, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 697.

Stufenweise Stapelung von drei paramagnetischen Metalloceneinheiten: $[CpNiCp(SiMe_2)_2CpCrCp(SiMe_2)_2CpNiCp]^{**}$

Von Pierre Bergerat, Janet Blümel, Monika Fritz, Johann Hiermeier, Peter Hudczek, Oliver Kahn und Frank H. Köhler*

Molekulare Materialien, die aufgrund von Wechselwirkungen zwischen spintragenden Metallzentren ferro-, ferri- oder antiferromagnetisch sind, werden derzeit intensiv bearbeitet^[1]. Eine besonders ergiebige Chemie leitet sich von Chelatverbindungen ab, wobei gleiche und – vielversprechender – ungleiche Metallzentren in nächster Nähe zueinander angeordnet werden^[1c]. Andere Spinquellen sind Organometallverbindungen. So ergibt die Reaktion von Polyalkylmetallocenen mit Tetracyanethylen und ähnlichen Elektronenacceptoren die Salze $[Cp_2^*M]^{+} [\pi\text{-Anion}]^{-}$, die in Form von Stapeln kristallisieren und spontane Magnetisierung bei tiefer Temperatur aufweisen, wenn das Metall Eisen, Mangan oder Chrom ist^[2]. In diesen Materialien sind die Stapel linear, d. h. senkrecht zur Ebene der π -Liganden angeordnet, und ihre Stabilität wird im wesentlichen durch ionische Wechselwirkungen bestimmt. Nach diesem Konzept können unterschiedliche Metallzentren mit einfachen Sandwichmolekülen nicht in einen Stapel eingebaut werden. Als Alternative wollten wir ein Konzept erkunden, das rein auf Organometallverbindungen basiert, bei dem die Stapeleinheiten nicht senkrecht zueinander stehen, bei dem die Bindung zwischen Metallocenen kovalent ist und bei dem zwei verschiedene paramagnetische Metallzentren vorliegen. Wir haben deshalb Biscyclopentadienyliganden hergestellt, mit

[*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dr. J. Blümel, Dr. M. Fritz, Dr. J. Hiermeier, Dipl.-Chem. P. Hudczek
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Prof. O. Kahn^[1c], P. Bergerat
Université de Paris Sud,
Laboratoire de Chimie Inorganique, CNRS URA 420
F-91405 Orsay (Frankreich)

[¹] Wilhelm-Manchot-Forschungsprofessor der Technischen Universität München 1991.

[**] Diese Arbeit wurde von der Pinguin-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.