

- Basissatz [17b-d], für die C- und H-Atome der Cp-Liganden der Double- ζ -6-31G-Valenzbasissatz [17e] verwendet.
- [17] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; b) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *ibid.* **1971**, *54*, 724; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213; d) J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921; e) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *ibid.* **1972**, *56*, 2257.
- [18] a) W. S. Trahanovsky, P. Myong-Gi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5412; b) E. E. H. Otto, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 209.
- [19] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741.
- [20] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992.
- [21] N. I. Kirillova, A. I. Gusev, Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **1974**, *15*, 718.

Eine Tandem-Strategie zur Herstellung von Pfropf- und dendrimerartigen Pfropfcopolymeren durch „lebende“ radikalische Polymerisation**

Robert B. Grubbs, Craig J. Hawker,* Julian Dao und Jean M. J. Fréchet*

Die exakte Kontrolle der Makromolekülarchitektur gewinnt in der Polymerwissenschaft zunehmend an Bedeutung, wobei sich das Interesse darauf richtet, Materialien mit neuen und/oder verbesserten Eigenschaften herzustellen.^[1] Im allgemeinen verwendet man zwei Methoden, um diese Ziele zu erreichen. Zum einen führt man Verzweigungen im Polymerrückgrat ein, zum anderen stellt man Blockcopolymeren zwischen ansonsten nicht kompatiblen Materialien her. Dendrimere sind beeindruckende Beispiele für die Auswirkung von Verzweigungen auf makromolekulare Strukturen; sie unterscheiden sich in mehreren ihrer physikalischen Eigenschaften deutlich von denen normaler linearer Polymere. Auch die einzigartigen Merkmale von Block-, Pfropf- und Sterncopolymeren wurden ausführlich beschrieben.^[2]

Dendrimere konnten nur über zeitaufwendige, mehrstufige Synthesen hergestellt werden, was ihre Verfügbarkeit stark einschränkte.^[3] Zahlreiche ähnliche, wenn auch strukturell weniger perfekte Klassen von dreidimensionalen Polymeren wurden in der Hoffnung untersucht, daß deren Eigenschaften denen der Dendrimere nahekämen. Unter diesen Systemen finden sich hypervverzweigte^[4] und dendrimerartige Pfropfmakromoleküle (dendrimerartige Pfropfmakromoleküle),^[5] sogenannte Combburst- oder baumartige Pfropfpolymeren. Die Herstellung von Dendrimer-Polymeren ist von besonderem Interesse, da dabei typischerweise kommerziell erhältliche Monomere verwendet werden können, um in nur wenigen Schritten außerordentlich große und hochverzweigte Strukturen aufzubauen. In Pionierarbeiten zur Realisierung dieser dendrimerartigen Pfropfmakromoleküle verwen-

dete man Methoden der lebenden anionischen^[6] und kationischen Polymerisation,^[7] die häufig für die Herstellung von Blockcopolymeren angewandt werden.

Um die Vielfalt der möglichen Monomere und Polymerstrukturen zu erweitern, untersuchten wir den Einsatz der „lebenden“ radikalischen Polymerisation zur Herstellung neuer Pfropf- und Dendrimer-Polymeren. Die Synthesestrategie basiert auf einem zweistufigen Ansatz mit freien Radikalen, bei dem der anfänglichen Nitroxid-vermittelten „lebenden“ radikalischen Polymerisation^[8,9] eine „lebende“ Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)^[10] folgt, um Pfropf- und dendrimerartige Pfropfpolymeren zu erzeugen. Aufgrund ihrer chemischen Unterschiede bietet sich die Möglichkeit, beide Prozesse miteinander zu verknüpfen. Während Nitroxid-vermittelte Polymerisationen bei Temperaturen um 125 °C thermisch aktiviert ohne wachstumsförderndes Reagens ablaufen, verlangt die ATRP-Methode die Zugabe eines $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}/2,2'$ -Bipyridin-Komplexes zur Reaktionslösung, um die Polymerisation voranzutreiben. Deshalb kann ein lineares Rückgrat, das latent ATRP-initiiierende Positionen enthält, durch Nitroxid-vermittelte „lebende“ radikalische Polymerisation aufgebaut werden. Anschließend kann es ohne weitere chemische Modifizierungen dazu verwendet werden, das Wachstum gepfropfter Ketten durch Zugabe des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}/2,2'$ -Bipyridin-Komplexes zu initiieren. Solch eine Tandem-Strategie ermöglicht also ohne weiteres die Synthese einer Vielzahl verzweigter makromolekularer Strukturen mit variabler chemischer Zusammensetzung in nur zwei Schritten.

In Abbildung 1 ist die Methode dargestellt; dabei erzeugt die Nitroxid-vermittelte „lebende“ radikalische Polymerisation eines 19:1-Gemisches aus Styrol und *p*-(4'-Chlormethylbenzoxymethyl)styrol **1** mit dem Initiator **2** das lineare Polymer **3**.

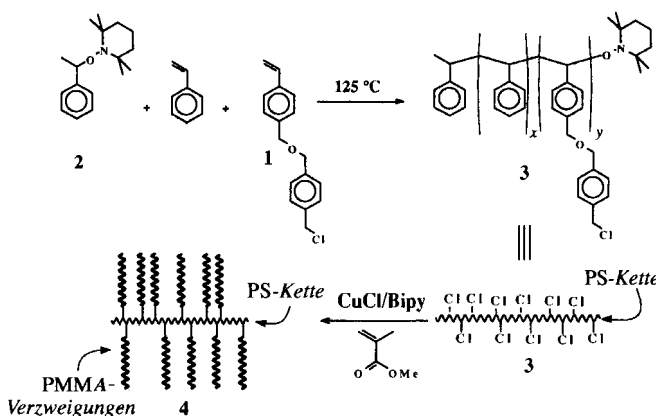


Abb. 1. Herstellung eines Pfropfcopolymers über zwei aufeinanderfolgende „lebende“ Polymerisationen. Die Strukturen **3** und **4** sind schematisch dargestellt. Bipy = 2,2'-Bipyridinderivat (siehe auch Tabellen 1, 2).

An anderer Stelle wurde detailliert ausgeführt,^[8] daß sowohl das Molekulargewicht von **3** ($M_n = 16\,300$, $M_w/M_n = 1.14$) als auch seine Zusammensetzung genau über das Molverhältnis von Monomer zu Initiator kontrolliert werden können.^[11] Die „lebende“ radikalische Polymerisation ist toleranter gegenüber Schwankungen des reaktiven funktionalisierten Monomers **1**.^[12]

Die im ersten Schritt der Synthese in das Polymer **3** eingeführten Chlormethylgruppen können nun als multiple, initiale Pfropfpositionen für die auf ATRP-basierende „lebende“ radikalische Polymerisation von Monomeren mit Acrylsäure- oder Styrol-Grundstruktur verwendet werden. Dementsprechend entstand bei der Polymerisation von Methylmetacrylat aus **3** in

[*] Dr. C. J. Hawker, J. Dao
IBM Research Center, Almaden Research Center
650 Harry Road, San Jose, CA 95120-6099 (USA)
Telefax: Int. +408/927-3310
E-mail: hawker@almaden.ibm.com
Prof. Dr. J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs
Department of Chemistry, Baker Laboratory
Cornell University, Ithaca, NY, 14853-1301 (USA)
Telefax: Int. +607/255-4137
E-mail: polymer@cornell.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-9641291, DMR-9121654 und dem Center for Polymeric Interfaces and Macromolecular Assemblies), dem AFOSR-MURI Programm sowie den Firmen Bayer und Locite gefördert.

Tabelle 1. Synthese der Pfropfpolymere 4 [a].

Polym.	M [b]	Bipy [c]	Solvens [d]	T [°C]	t [h]	M _n [e]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
4a	Sty	H	B	115	21	98.5	1.18	71
4b	Sty	H	EP	99	18.5	96	1.21	71
4c	Sty	<i>t</i> Bu	EP	99	24	30	1.14	18
4d	Sty	<i>t</i> Bu	B	115	30	72	1.17	49
4e	Sty	Non	B	115	32	115	1.26	74
4f	MMA	H	EP	99	15.5	141	1.79	83
4g	MMA	<i>t</i> Bu	B	115	26	125	1.19	81
4h	MMA	Non	B	115	28	119	1.28	75
4i	BMA	H	B	115	25	47.6	1.53	31
4j	BMA	H	EP	99	22.5	126.6	1.50	76
4k	BMA	<i>t</i> Bu	EP	99	17.5	110	1.33	58
4l	BMA	<i>t</i> Bu	B	115	22	147	1.34	75
4m	BMA	Non	B	115	48	140	1.27	78

[a] Aus dem Kernpolymer 3 mit $M_n = 16\,300$; $M_w/M_n = 1.14$, im Mittel 7.1 Initiationspositionen/Polymer. [b] Abkürzungen der Monomere: Sty = Styrol, MMA = Methylmethacrylat, BMA = *n*-Butylmethacrylat. [c] Abkürzungen: H = 2,2'-Bipyridin, *t*Bu = 4,4'-Di-*tert*-Butylbipyridin, Non = 4,4'-Dinonylbipyridin. [d] Abkürzungen: B = in Substanz durchgeführte Polymerisation, EP = in Propansäureethylester durchgeführte Polymerisation. [e] $M_n \times 10^{-3}$, experimentell über SEC mit Polystyrol-Standard bestimmt.

Gegenwart von Cu^ICl und 4,4'-Dinonylbipyridin bei 115 °C über 48 h das Blockcopolymer 4h (Tabelle 1) nach Reinigung in 75 % Ausbeute. Gemäß den Gelpermeationschromatographie (GPC)-Daten vergrößerte sich die Polydispersität von 4 nur leicht ($M_w/M_n = 1.27$), während das Molekulargewicht im Vergleich zum Rückgratpolymer-Edukt 3 entscheidend anstieg ($M_n = 119\,000$). Das Molekulargewicht des Copolymers 4l, das durch Vielwinkel-Laserlichtstreuung (MALLS – multi-angle laser light scattering) bestimmt wurde,^[13] betrug $M_w = 214\,000$, ein Wert, der über vergleichende NMR-Messungen ($M_n = 205\,000$) bestätigt wird. Erwähnenswert ist, daß eine Palette wohldefinierter Strukturen wie 4 in zwei Schritten unter Verwendung ausschließlich milder und einfacher Reaktionsbedingungen zugänglich ist (Tabelle 1). In Übereinstimmung mit einer Reihe von neueren Berichten über lineare Polymerisationen verursachte die Verwendung alkylierter Bipyridinderivate eine merkliche Abnahme der Polydispersität der Pfropfpolymere.^[10c,d]

Der Einbau einer Benzylethergruppe in das Chlormethylmonomer 1 ermöglicht es, die Polydispersität und das Molekulargewicht der gepfropften Ketten über die Abspaltung der Pfropfverzweigungen mit Trimethylsilyliodid (TMSI) aufzuklären.^[14] Beispielsweise enthält das Ausgangsmaterial 4e Polystyrolpfropfe, die über eine spaltbare Benzylether-Verknüpfung an ein Polystyrol-Rückgrat gekuppelt sind (Tabelle 1). Die Reaktion dieses Polymers mit TMSI resultierte in einem drastisch reduzierten Molekulargewicht, wobei das Spaltprodukt eine schmale unimodale Molekulargewichtsverteilung ($M_n = 15\,000$, $M_w/M_n = 1.29$) aufweist. Das Ergebnis steht in Einklang mit dem berechneten Pfropf-Molekulargewicht von 17000 und bestätigt die Bildung einer Pfropfstruktur, in der das Molekulargewicht und die Polydispersität der gepfropften Arme kontrolliert werden können.

Die Möglichkeit, eine Serie aufeinanderfolgender „lebender“ radikalischer Polymerisationen durchzuführen, läßt sich auch zur Synthese komplexerer makromolekularer Strukturen, z.B. Dendrigrift-Makromoleküle, nutzen. In der Synthese dieser neuen Polymere wird wiederum chlormethyliertes, lineares Polystyrol geringer Polydispersität als Ausgangsmaterial verwendet. Bei der Reaktion handelt es sich um eine nucleophile Substitution, die an der entsprechenden Chlormethylgruppe mit dem Natriumsalz des Initiators 5 durchgeführt wird, wobei das TEMPO-funktionalisierte lineare Polymer 6 (TEMPO =

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxid) entsteht (Abb. 2). Die Nitroxid-vermittelte Polymerisation eines 19:1-Gemisches aus Styrol und dem chlormethylierten Monomer 1 liefert unter Verwendung von TEMPO-funktionalisiertem 6 als polymerem Initiator, das Chlormethyl-funktionalisierte Pfropfcopolymer 7

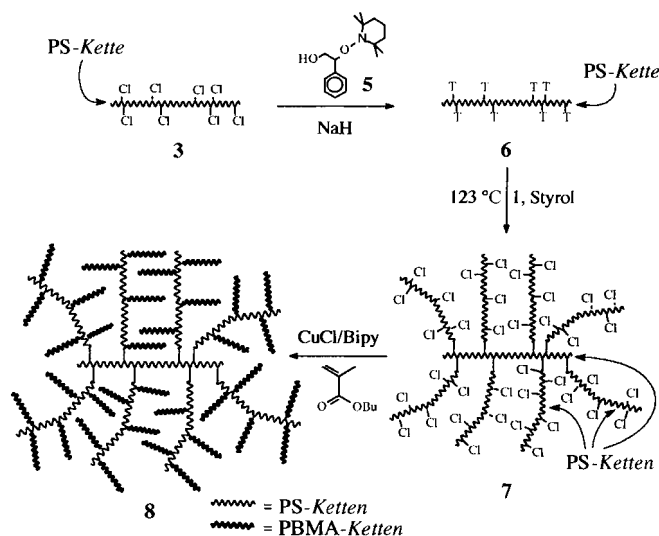


Abb. 2. Herstellung eines dendrimeren Pfropfpolymer über drei aufeinanderfolgende „lebende“ Polymerisationen. In Struktur 7 steht T für die TEMPO-Gruppe, die bei der Reaktion des Chlorids in 3 mit dem Anion in 6 eingeführt wird.

nach Reinigung in einer Ausbeute von 81 %. Ein geringer Anteil ($\approx 1\text{--}2\%$) einer Verunreinigung mit niedrigerem Molekulargewicht ($\approx 10\,000$ amu), die nach einer konkurrierenden Autopolymerisation entsteht, ließ sich leicht durch Ausfällen des Pfropfcopolymer 7 entfernen.^[15]

Die Chlormethylgruppen im Pfropfpolymer 7 ermöglichen es, dieses Kammpolymer als komplexen, polymeren Initiator bei der Synthese höher verzweigter dendrimere Pfropfpolymere nach der ATRP-Methode herzustellen (Tabelle 2). Beispielsweise entsteht bei der Reaktion von 7 mit *n*-Butylmethacrylat und Cu^ICl/4,4'-Dinonylbipyridin bei 115 °C das dendrimere Pfropfmakromolekül 8k nach Reinigung in 58 % Ausbeute. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, daß das Dendrimer 8 Charakteristika von Blockpolymeren aufweist. So

Tabelle 2. Synthese der dendrimere Pfropfpolymere 8 [a].

Polym.	M [b]	Bipy [c]	Solvens [d]	T [°C]	t [h]	M _n [e]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
8a	Sty	H	B	115	24	410	1.59	61
8b	Sty	Non	B	115	12	230	1.23	40
8c	Sty	Non	B	115	24	385	1.32	52
8d	BMA	H	B	115	18.5	550	2.05	63
8e	BMA	H	B	115	24	360	1.45	56
8f	BMA	H	B	100	20	376	1.6	25
8g	BMA	H	B	85	44	97	1.31	<10
8h	BMA	<i>t</i> Bu	B	100	22.5	350	1.38	28
8i	BMA	H	EP	99	22	282	1.42	36
8j	BMA	Non	B	115	10	240	1.25	41
8k	BMA	Non	B	115	28	310	1.33	58

[a] Aus dem Kernpolymer 7 mit $M_n = 84\,000$; $M_w/M_n = 1.24$, im Mittel 37.8 Initiationspositionen/Polymer. [b] Abkürzungen der Monomere: Sty = Styrol, BMA = *n*-Butylmethacrylat. [c] Abkürzungen: H = 2,2'-Bipyridin, *t*Bu = 4,4'-Di-*tert*-Butylbipyridin, Non = 4,4'-Dinonylbipyridin. [d] Abkürzungen: B = in Substanz durchgeführte Polymerisation, EP = in Propansäureethylester durchgeführte Polymerisation. [e] $M_n \times 10^{-3}$, experimentell über SEC mit Polystyrol-Standard bestimmt.

treten in den NMR-Spektren Resonanzsignale von sowohl Polystyrolketten als auch von Poly(*n*-butylmethacrylat)-Ketten auf. Außerdem erhielt man mit Differenzthermoanalyse (DSC) Glasübergangstemperaturen von 30 und 100 °C, die auf die Existenz phasengetrennter Poly(*n*-butylmethacrylat)- und Polystyrol-Domänen zurückzuführen sind. Auch ein Vergleich der SEC-Spuren (SEC = Größenausschlußchromatographie) (Abb. 3) des linearen 3, des Pfpfropfmakromoleküls 7 und des

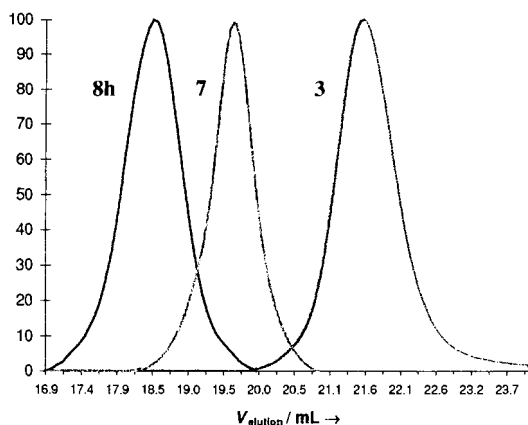


Abb. 3. Vergleich der SEC-Spuren des dendrimeren Pfpfropfpolymeren **8h** (Tabelle 2), des Vorläufer-Pfpfropfpolymeren **7** und des linearen Ausgangs-Copolymeren **3**.

dendrimeren Pfpfropfmakromoleküls **8h** bestätigt das Syntheschema und die für Makromolekül **8** vorgeschlagene Struktur. Wie erwartet, erhöhte sich das Molekulargewicht drastisch mit jedem der beiden Vernetzungsschritte, während die Polydispersität nur leicht^[16] von $M_w/M_n = 1.14$ für das lineare Polymer **3** auf $M_w/M_n = 1.38$ für das dendrimere Pfpfropfmakromolekül **8h** stieg (Tabelle 2). Jeder der Pfpfropfschritte verläuft, wie man in Abbildung 3 erkennt, sehr effizient, da die drei Verteilungskurven gut separiert sind und sowohl eine gleichmäßige Form aufweisen als auch nur geringfügig überlappen. Aus MALLS-Untersuchungen erhält man für das dendrimere Pfpfropfpolymer **8h** ein viel höheres tatsächliches Molekulargewicht ($M_w = 114000$) als mit SEC ($M_w = 480000$). Dies bedeutet, daß es sich bei diesen Makromolekülen um hochverzweigte Strukturen handelt, die in Lösung im Vergleich zu ihren linearen Analoga in zahlreicheren Knäuelkonformationen vorliegen können.

Bei Verwendung alkylierter Bipyridinderivate bildeten sich wiederum, wie in Tabelle 2 gezeigt, Produkte mit einer niedrigen relativen Polydispersität. Allerdings kann es bei allen untersuchten Systemen bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten zur Bildung von unlöslichen, quervernetzten Polymeren kommen. Wahrscheinlich läßt sich diese Quervernetzung auf eine Nebenreaktion zurückführen, in der einige der zahlreichen wachsenden Radikalkettenenden an einer Kupplung beteiligt sind. Während solche Kupplungsreaktionen bei der Synthese linearer Polymere oder mäßig verzweigter Sternpolymere^[17] mit Methoden der „lebenden“ radikalischen Polymerisation nur als vernachlässigbare Nebenreaktionen auftreten,^[8–10] wird die Wahrscheinlichkeit einer Quervernetzung in den dendrimeren Pfpfropfpolymeren durch die große Zahl der im selben Makromolekül vorhandenen Radikalzentren entscheidend erhöht. Beispielsweise hat das Pfpfropfcopolymer **7** ungefähr 50 Initiationspositionen pro Molekül, seine lineare Vorstufe **3** weniger als zehn.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich die neue Tandem-Strategie mit Methoden der „lebenden“ radikalischen Po-

lymerisation als geeignete Technik zur Synthese einer ganzen Reihe von Pfpfropf- und dendrimeren Pfpfropfpolymeren anbietet. In wenigen Schritten läßt sich aus kommerziell erhältlichen Monomeren eine komplexe Molekülarchitektur aufbauen. Außerdem ist die „lebende“ radikalische Polymerisation mit einer Vielzahl von reaktiven Gruppen kompatibel und ermöglicht deshalb, ohne weiteres eine Reihe von Funktionalitäten in solche Strukturen einzuführen. Während sowohl in Pfpfropf- als auch dendrimeren Pfpfropfpolymeren eine geringe Polydispersität beibehalten wird, kann das Molekulargewicht der gepfropften Ketten über die zugegebene Menge des Monomers gesteuert werden.

Experimentelles

1: Eine Mischung aus 4-Hydroxymethylstyrol [18] (13.4 g, 100 mmol) und NaH (4.4 g, 60proz. Dispersion in Öl, 110 mmol) in wasserfreiem THF (100 mL) wurde unter Argon bei Raumtemperatur (RT) 15 min gerührt. Dazu wurde eine Lösung von α,α' -4-Dichlor-*p*-xylol (35.0 g, 200 mmol) in wasserfreiem THF (100 mL) tropfenweise gegeben, und die Reaktionsmischung unter Argon 18 h unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan/Wasser (200 mL/200 mL) extrahiert, und die wäßrige Phase mit Dichlormethan (2 \times 100 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet, zur Trockene eingedampft, und das Rohprodukt mit Flash-Chromatographie gereinigt, wobei mit einem Hexan/Dichlormethan-Gemisch mit zunehmendem Hexananteil bis zu einem Verhältnis von 2:3 eluiert wurde. Man erhält **1** als gelblichen Feststoff. Ausbeute 73%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.53$ (s, 4H, CH_2O), 4.58 (s, 2H, CH_2Cl), 5.21 (d, $J = 6$ Hz, 1H, =CHH), 5.74 (d, $J = 9$ Hz, 1H, =CHH), 6.70 (dd, $J = 6$ und 9 Hz, 1H, =CH), 7.25–7.52 (m, 8H, ArH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 46.13, 71.70, 72.11, 113.94, 126.38, 127.46, 127.70, 128.78, 136.64, 136.92, 137.14, 137.86, 138.74$; MS (EI) m/z 272:274 (3:1).

Chlormethyl-funktionalisiertes Polymer 3: Eine Mischung aus Styrol (18.7 g, 180 mmol), **1** (5.45 g, 20 mmol) und dem Initiator **2** (261 mg, 1.0 mmol) wurde bei 125 °C unter Argon 30 h gerührt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und zweimal aus Hexan (2 L) gefällt. Man erhält das Chlormethyl-funktionalisierte Polymer **3** als weißen Feststoff (19.7 g, 81%); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ –2.05 (br m, aliphatische Protonen), 4.40 (br s, CH_2O), 4.51 (s, CH_2Cl), 6.30–7.05 (br m, aromatische Protonen) und 7.25–7.52 (br s, ArH); $M_n = 16500$, $M_w/M_n = 1.14$.

TEMPO-funktionalisiertes Polymer 6: Zu einer Lösung aus Hydroxy-funktionalisiertem Initiator **5** [17a] (2.0 g, 7.2 mmol) in wasserfreiem THF (30 mL) wird NaH (300 mg, 60proz. Dispersion in Öl, 7.5 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Argon bei RT 30 min gerührt. Dann wird das Chlormethyl-Polymer **3** (4.8 g, 2.4 mmol Äquivalente) in wasserfreiem THF (15 mL) tropfenweise zugegeben, und die Reaktionsmischung unter Argon 12 h unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde wieder in Dichlormethan (200 mL) gelöst, mit Wasser (3 \times 50 mL) gewaschen, getrocknet und zur Trockene eingedampft. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Dichlormethan (50 mL) mit Methanol (1 L) ausgefällt. Man erhält das TEMPO-funktionalisierte Polymer **6** als weißen Feststoff (4.6 g, 87%); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.6$ (br s, TEMPO- CH_3), 1.00–2.05 (br m, aliphatische und TEMPO-Protonen), 3.62, 3.90, und 4.80 (jeweils ABq, TEMPO-Fragment), 4.36 (br s, 3 \times CH_2O), 6.30–7.05 (br m, aromatische Protonen), 7.25–7.52 (br s, TEMPO-Fragment); $M_n = 17000$, $M_w/M_n = 1.17$.

Chlormethyl-Pfpfropfpolymer 7: Eine Mischung aus Styrol (18.7 g, 180 mmol), **1** (5.45 g, 20 mmol) und dem TEMPO-funktionalisierten, linearen Polymer **6** (2.0 g, 1.0 mmol Äquivalente) wurde bei 125 °C unter Argon 30 h gerührt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und aus Hexan (2 L) gefällt, gefolgt von einem nochmaligen Fällen aus einem 1:3-Gemisch Isopropanol/Aceton (1.5 L) und wiederum Hexan (1.5 L). Man erhält das Chlormethyl-funktionalisierte Pfpfropfpolymer **7** als weißen Feststoff (18.6 g, 71%); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ –2.05 (br m, aliphatische Protonen), 4.40 (br s, CH_2O), 4.51 (s, CH_2Cl), 6.30–7.05 (br m, aromatische Protonen), 7.25–7.52 (br s, ArH); SEC: $M_n = 84000$, $M_w/M_n = 1.24$; MALLS: $M_w = 155000$; $dn/dc = 0.2869$.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung von ATRP-Pfpfropfcopolymerisationen: Zu einer Mischung aus Kupfer(I)-chlorid (65 mg, 1.0 mmol), 4,4'-Dinonylbipyridin [10c] (808 mg, 2.0 mmol) und dem Chlormethyl-funktionalisierten Polymer (2.0 g, 1.0 mmol Äquivalente) wurde das gewünschte Monomer (200 mmol) zugegeben; die Polymerisationsreaktion wurde bei 125 °C unter Argon durchgeführt. Nach ausreichender Reaktionszeit wurde das Gemisch in THF gelöst, durch eine Aluminiumoxid-Fritte filtriert, im Vakuum eingedunstet und aus Methanol (2 L), Isopropanol/Aceton 1:3 (1.5 L) und Methanol (2 L) gefällt. Man erhält das Pfpfropfcopolymer als weißen Feststoff.

Eingegangen am 11. Juli,

veränderte Fassung am 23. September 1996 [Z 9335]

Stichworte: Dendrimere • Polymere • Radikalreaktionen

- [1] J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, 263, 1710; O. W. Webster, *ibid.* **1991**, 251, 887.
- [2] R. P. Quirk, D. J. Kinning, L. J. Fetters in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 7 (Hrsg.: S. L. Aggarwal), Pergamon, New York, **1989**, S. 1.
- [3] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, R. Martin, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117; C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
- [4] Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4592; C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1991**, 113, 4583; E. Malmstrom, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules* **1995**, 28, 1698; S. R. Turner, F. Walter, B. I. Voit, T. H. Mourey, *ibid.* **1994**, 27, 1611.
- [5] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, in *Comprehensive Polymer Science Supp. 2* (Hrsg.: S. L. Aggarwal, S. Russo), Pergamon, Oxford, **1996**, Kapitel 3, S. 71.
- [6] M. Gauthier, M. Möller, *Macromolecules* **1991**, 24, 4548.
- [7] D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, M. S. Ferritto, *Macromolecules* **1991**, 24, 1438.
- [8] C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11185.
- [9] R. P. N. Veregin, M. K. Georges, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *Macromolecules* **1995**, 28, 4391; C. J. Hawker, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 4, 183; G. Moad, E. Rizzardo, *Macromolecules* **1995**, 28, 8722.
- [10] a) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614; b) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *ibid.* **1995**, 117, 5614; c) V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J. C. Ronda, M. Zhao, *ibid.* **1996**, 118, 3665; d) T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science* **1996**, 272, 866.
- [11] Das theoretische Molekulargewicht wird aus dem Molverhältnis von Styrol (180 mmol) und **1** (20 mmol) zum Initiator **3** (1.0 mmol) berechnet und basiert auf einem Umsatz von 85%.
- [12] C. J. Hawker, E. Elce, J. Dao, T. P. Russell, W. Volksen, G. G. Barclay, *Macromolecules* **1996**, 29, 2686.
- [13] ¹H-NMR: M_n wurde aus dem Verhältnis der Methylprotonen ($\delta = 3.9$) des gepfropften Butylmethacrylats zu den aromatischen Protonen ($\delta = 6.8-7.2$) des Initiators berechnet. MALLS-Studien wurden in 2-Butanon bei 25 °C mit Wyatt-DAWN- und Optilab-Instrumenten durchgeführt; $dn/dc = 0.1465$ für **41** und $dn/dc = 0.1460$ für **8h**.
- [14] R. S. Lott, V. S. Chauhan, C. H. Stammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 495.
- [15] M. K. Georges, R. A. Kee, R. P. N. Veregin, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, 8, 301. Die geringe Polydispersität dieser Verunreinigung (≈ 1.25) ist ein Hinweis darauf, daß die Autopolymerisationsreaktion höchstwahrscheinlich durch die in der Reaktionsmischung vorhandenen Nitroxid-Radikale vermittelt wird.
- [16] Da GPC mit linearen Polymeren kalibriert wird, besteht die Möglichkeit, daß die Polydispersität der dendrimeren Pfropfmakromoleküle zu niedrig bestimmt wird.
- [17] a) C. J. Hawker, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1456; b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10763.
- [18] 4-Hydroxymethylstyrol wurde aus kommerziell erhältlichem 4-Acetoxy-methylstyrol (KODAK) durch einfache alkalische Hydrolyse hergestellt.

Stein et al. haben berichtet, daß sich $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ zu Xe_2^+ reduzieren läßt und daß im einfachsten Fall elementares Xenon als Reduktionsmittel dient.^[5] Anhand der Absorptions-, Raman- und insbesondere der ESR-Spektren der dunkelgrünen Lösungen wurde auf die Anwesenheit des Xe_2^+ -Ions geschlossen. Der gesamte Sachverhalt ist rätselhaft: Bei dieser Reaktion muß elementares Xenon unterhalb -20°C spontan, schnell und reversibel oxidiert werden, und als Produkt soll ein Kation mit einer Xenon-Xenon-Bindung entstehen.

Wir haben versucht, gelbes $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ mit Xenon (Überdruck) in Gegenwart von reinem (HF-freiem) SbF_5 im Überschuß nach Stein umzusetzen. Es trat keine Reaktion ein. Erst durch Zugabe von wasserfreiem HF wurden dunkelgrüne Lösungen erhalten, deren Farbe durch Abpumpen und Zufügen von Xenon verschwindet bzw. wieder auftritt. Die Reaktion findet nur in Gegenwart der „magischen“ Säure HF/SbF_5 statt. Durch langsames Abkühlen kristallisierten $\text{HF}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$,^[6] $\text{H}_2\text{F}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (beide farblos),^[7] $\text{XeF}^+\cdot\text{HF}\cdot\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (gelb) aus, was jedoch keinen Hinweis auf eventuelle Zwischenprodukte der Reaktion $\text{XeF}^+ + \text{Xe}$ gibt. Bei ca. -30°C kristallisiert eine dunkelgrüne Verbindung aus, der nach der Einkristallstrukturanalyse die Formel $\text{Xe}_2^+\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$ zukommt (Abb. 1) und die abge-

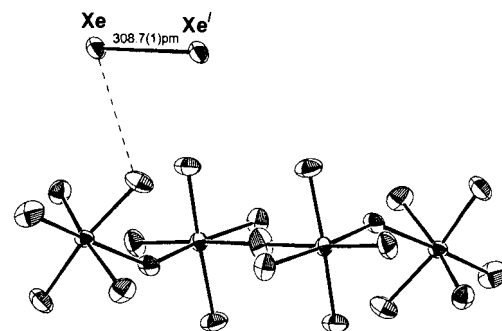


Abb. 1. Struktur des Xe_2^+ im Kristall (ORTEP, Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit); dargestellt ist eine Formeleinheit; gestrichelt: kürzester Abstand zwischen Kation und Anion (322.6 pm); etwas größere Abstände liegen zusätzlich vor.

sehen vom tiefroten $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$,^[8] die einzige intensiv farbige Xenonverbindung ist. Tatsächlich enthält sie das Dioxenonradikalkation. Es liegen zahlreiche, wenn auch schwache Wechselwirkungen zwischen den Xenon- und den Fluoratomern der umgebenden Anionen vor (> 322 pm). Die Xenon-Xenonbindung ist mit 308.7(1) pm erstaunlich lang (und damit schwach) und wird in der Hauptgruppenchemie von keiner anderen Element-Element-Bindung übertroffen. Allenfalls bei schweren Nebengruppenverbindungen gibt es Metall-Metall-Bindungslängen dieser Größe, z. B. im $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit 304.1(1) pm.^[9] Theoretische Berechnungen für den Grundzustand des Xe_2^+ -Ions im Gaszustand ergeben Abstände zwischen 317 und 327 pm.^[10] Die Diskrepanz zum experimentellen Wert ist um so schwerwiegender, weil für den kondensierten Zustand mit einer wenn auch geringfügigen Bindungsverlängerung gerechnet werden muß. Dieldgaskationen wurden erstmals 1951 bei Kollisionreaktionen von angeregten Edelgasatomen im Gaszustand nachgewiesen.^[11] Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie der Edelgasdimere ergab Dissoziationsenergien von 1.15(1) (Ne_2^+), 1.207(5) (Ar_2^+), 1.151(3) (Kr_2^+) und 0.975 eV (Xe_2^+) jeweils für den $A^2\Sigma_{1/2}^+$ -Grundzustand.^[12] Daß bislang nur das am schwächsten gebundene Dioxenonkation in Form eines Salzes isoliert werden kann, ist mit den hohen Elektronen- und Fluoridionenaffinitäten der anderen Edelgaskationen zu erklären. Xe_2^+ ist isoelektronisch mit I_2^- , das in Alkaliiodidlösungen, in wäßri-

Das Xe_2^+ -Ion – Bildung und Struktur**

Thomas Drews und Konrad Seppelt*

Xenon bildet stabile Bindungen zu Fluor. Ausgehend von den drei binären Fluoriden XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 gelang die Synthese von Verbindungen mit echten Xenon-Sauerstoff-, Xenon-Stickstoff-^[1] und sogar Xenon-Kohlenstoff-Bindungen.^[2] Ferner kommen im $\text{Cs}_9(\text{XeO}_3\text{Cl}_2)_4\text{Cl}$ schwache Bindungen zwischen Cl^- und XeO_3 vor.^[3] Damit ist die gesamte Xenonchemie in kondensierter Phase umrissen. Das Element Krypton bildet nur noch ein binäres Fluorid, das metastabile KrF_2 , und es liegt lediglich ein NMR-spektroskopischer Nachweis von kurzlebigen $\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$ vor.^[4]

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, T. Drews
Freie Universität Berlin
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. +30/838-2424
E-mail: seppelt@blume.chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.