Neuartige oligofunktionalisierte Amphiphile als LB-Filmbildner und flotationsaktive Reagenzien durch präorganisierende Strukturbildung

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Chem. **Petra Ulrike Müller**
geboren am 17.11.1969 in Freiberg

Gutachter: Prof. Dr. Edwin Weber, TU Bergakademie Freiberg
Prof. Dr. Berthold Thomas, TU Bergakademie Freiberg
Prof. Dr. Brigitte Voit, IPF Dresden

Tag der Verleihung: Freitag, 13.12.2002

Für meine Eltern

„Um klar zu sehen, genügt oft ein Wechsel der Blickrichtung“.

Antoine de Saint-Exupéry

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1998 bis September 2002 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Edwin Weber angefertigt.

1 Einleitung und Zielstellung 1

2 Grundlagen und Methoden 4

2.1 Klassifizierung der Tenside 4
2.1.1 Konventionelle Tenside 4
2.1.2 Gemini-Tenside 6
2.2 Eigenschaften der Tenside 9
2.2.1 Aggregationsverhalten der Tenside 9
2.2.2 Oberflächenaktivität und Kritische Micellbildungskonzentration 10
2.2.3 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung 11
2.2.4 Weitere tensidchemische Parameter 12
2.3 Tenside im Flotationsprozess 13
2.4 Langmuir-Blodgett-(LB)-Filmbildung 15
2.4.1 Präparation der LB-Filme 15
2.5 Analysenmethoden dünner Filme 20
2.5.1 Randwinkelmessungen mittels Drop-Shape-Analysis (DSA) 20
2.5.2 Brewsterwinkel-Mikroskopie (BAM) 22
2.5.3 Atomic Force Microscopy (AFM) 25
2.6 Anwendungspotenzial der LB-Filme 27

3 Molekülplanung und Synthese 29

3.1 Moleküldesign 29
3.1.1 Acetylenische Amphiphile (Strukturtyp I) 29
3.1.2 Aminosäure-analoge Amphiphile (Strukturtyp II) 31
3.2 Retrosynthetische Analyse der angestrebten Zielmoleküle 32
3.3 Synthese der acetylenischen Amphiphile (Strukturtyp I) 34
3.3.1 Synthese der planaren Spacerkomponenten 34
3.3.2 Synthese der amphiphilen Kupplungskomponente 41
3.3.3 Synthese der acetylenischen Zielverbindungen (Strukturtyp I) 43
3.4 Synthese der Aminosäure-analogen Amphiphile (Strukturtyp II) 48
3.4.1 Synthese der Aminosäureethylester-Hydrochloride als amphiphile Baueinheiten 48
3.4.2 Synthese der aromatischen Spacereinheiten 49
3.4.3 Synthese der Aminosäure-analogen Zielverbindungen (Strukturtyp II) 49

4 Untersuchungen und Ergebnisse 54

4.1 Röntgenkristallstrukturanalysen 54
4.1.1 Kristallstruktur des funktionellen Endstücks **34** 54
4.1.2 Kristallstruktur von **35** 56

4.1.3 Kristallstruktur von **40** 59
4.1.4 Kristallstruktur von **37** mit DMSO (1:2) 60
4.2 Bestimmung tensidchemischer Parameter 63
4.3 LB-Filmbildungsexperimente 67
4.3.1 Monofilme der acetylenischen Amphiphile (Strukturtyp I) 67
4.3.2 Monofilme der Aminosäure-analogen Amphiphile (Strukturtyp II) 69
4.4 Brewsterwinkel-Mikroskopie an Monoschichten 75
4.5 Übertragungsversuche der LB-Filme 79
4.6 Bestimmung der Oberflächentopologie mittels AFM 80
4.7 Flotationsexperimente und Kontaktwinkelmessung 85
4.7.1 Sammlereigenschaften der acetylenischen Amphiphile (Strukturtyp I) 86
4.7.2 Sammlereigenschaften der Aminosäure-analogen Amphiphile (Strukturtyp II) 88

5 Zusammenfassung 91

6 Ausblick 96

7 Experimenteller Teil 98

7.1 Allgemeine Angaben 98
7.2 Synthese der acetylenischen Amphiphile (Strukturtyp I) 100
7.2.1 Vorstufen – Synthesen der Spacereinheiten 100
7.2.2 Vorstufen – funktionalisierte Ankergruppe 108
7.2.3 Synthese der Zielverbindungen vom Strukturtyp I 112
7.3 Synthese der Aminosäure-analogen Amphiphile (Strukturtyp II) 125
7.3.1 Vorstufen – Synthese der Säurechloride 125
7.3.2 Vorstufen – Synthese der Aminosäure-Komponenten 127
7.3.3 Synthese der Zielverbindungen vom Strukturtyp II 130

8 Anhang 147

8.1 Strukturdaten 147

9 Publikationen 152

10 Lebenslauf 153

Danksagung 154

1 Einleitung und Zielsetzung

In vielen Bereichen der Chemie hat die Forschung und Entwicklung auf molekularer Ebene bereits wesentliche Fortschritte erfahren. Eine natürliche Konsequenz ist der heutige Trend der Chemiker, komplexere Systeme und Wechselwirkungen zu erforschen[1]. So erlebt die Organische Chemie derzeit ihre „Supramolekulare Epoche" und hält erfolgreich Einzug in immer neue Wissenschaftszweige.

Die ursprünglich klare Definition der Supramolekularen Chemie als Chemie der molekularen Aggregate und Komplexe[2], die durch nichtkovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden, geht auf die Entwicklung der Kronenether und Kryptanden zurück. Im Zuge dynamischer Entwicklungen hat dieses interdisziplinäre Forschungsgebiet eine neue Dimension mit fließenden Übergängen erreicht. So werden nach dem Vorbild der Natur die einzigartigen Phänomene der molekularen Erkennung und Selbstorganisation in einfallsreicher Weise zum Aufbau komplexer Systeme kopiert und zugleich in vielfältiger Weise nutzbar gemacht.

Bemerkenswert ist daher die Tatsache, dass diese Prinzipien auf dem Gebiet der Tensidchemie bisher kaum Anwendung gefunden haben.

Dies eröffnet völlig neue Aspekte für naturwissenschaftliche Grundlagenstudien, wie sie im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 285 „Partikelwechselwirkung bei Prozessen der Mechanischen Verfahrenstechnik" innerhalb des Teilprojektes C3 „Maßgeschneiderte chemische Hilfsstoffe für Prozesse der Partikeltechnologie" betrieben werden. Die vorliegende Arbeit ist diesem Projekt zugeordnet. Prinzipielles Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, das naturwissenschaftliche Verständnis der Beziehung zwischen Struktur und Wirkung chemischer Hilfsstoffe bei der mineralischen Flotation zu verbessern.

Das Partikelverhalten in verfahrenstechnischen Prozessen, speziell auch bei der Flotation, kann durch Modifizierung der Partikeloberfläche beeinflusst werden[3]. Dabei hängt es von der Struktur der zum Einsatz gebrachten Moleküle ab, in welche Richtung und in welcher Stärke der Einfluss wirksam wird.

In diesem Zusammenhang sind Sammlerfilme definierter Struktur ein Grundanliegen. Zur Realisierung dieser Aufgabenstellung bietet die Supramolekulare Chemie als übermolekular organisierendes bzw. präorganisierendes Strukturprinzip einen vielversprechenden Zugang.

---

1 F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1989**.

2 J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts ans Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.

3 H. Schubert, *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Band II: Sortierprozesse*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1977**.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde das Konzept der supramolekularen Strukturbildung durch Einsatz präorganisierter Sammlerstrukturen entwickelt (Abb. 1.1). Konzeptionell beinhaltet dieser Ansatz eine Verbrückung funktionsorientierter Sammlerteilstrukturen durch spezifische Spacereinheiten, um so den Erkennungsprozess zu steuern und effizienter zu gestalten.

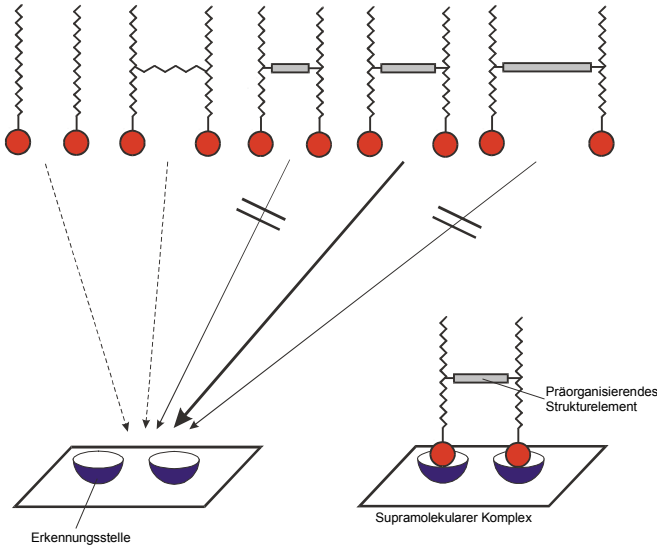


Abb. 1.1: Konzept der supramolekularen Strukturbildung durch Einsatz präorganisierter Sammlerstrukturen

Vorgesehen ist dabei eine stufenweise Erweiterung bzw. Bündelung der Anzahl an sammlertypischen Bauelementen. Mit zunehmendem Grad an Bündelung resultieren bi-, tri-, tetra-, hexa- oder auch multifunktionelle Sammlerstrukturen (Abb. 1.2).
Die geometrisch kontrollierte Anordnung der flotationsaktiven Gruppen wird durch das supramolekulare Verknüpfungsmodul bewirkt, das als formstabiles Bauelement strukturbestimmend ist. Die Nähe der funktionellen Gruppen im Molekül kann somit durch geschickte Wahl der Spacerkomponente direkt gesteuert werden.

Erste erfolgreiche Vorarbeiten mit linear verknüpften N-acylierten Sarcosin-Teilstrukturen[4] als binäre Sammlermoleküle (vgl. A in Abb. 1.2) lassen eine synergistische Steigerung des Mineralaustrags (Fluorit) erkennen. Aus diesem Grunde erscheint ein Ausbau des Konzepts erfolgversprechend und zukunftsträchtig.

[4] a) T. Lange, *Diplomarbeit*, TU Bergakademie Freiberg, **1997**; b) C. Helbig, H. Baldauf, T. Lange, R. Neumann, R. Pollex, E. Weber, *Tenside Surf. Det.* **1999**, *36*, 58.

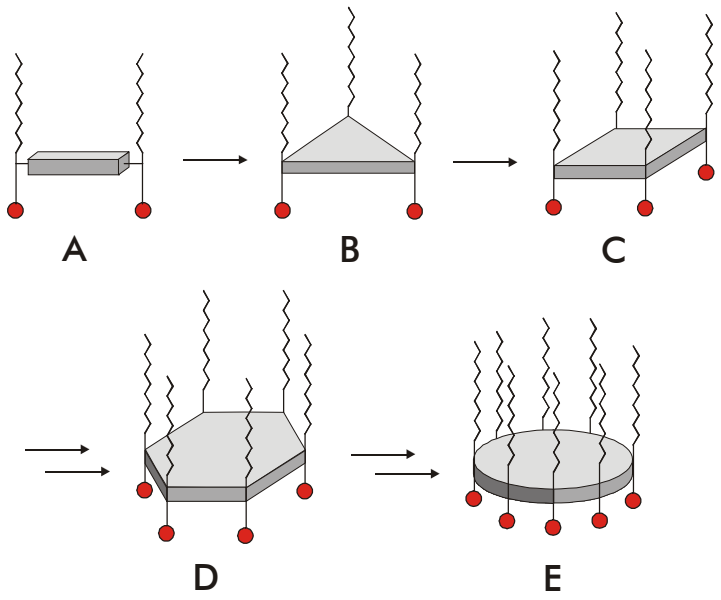


Abb. 1.2: *Präorganisation von Amphiphilen durch supramolekulare Bündelung an geometrisch definierten Bauelementen: A – lineare Präorganisation, B – trigonale, C – tetragonale, D – hexagonale und E –scheibenförmige Präorganisation*

Damit wird die Entwicklung neuartiger oligofunktionalisierter Amphiphile mit potentiellen Sammler- und Filmbildungseigenschaften, basierend auf dem supramolekularen Konstruktionsprinzip zu einer lohnenden Herausforderung. Sie umfasst einerseits die Synthese und umfassende analytische Charakterisierung entsprechender Substanzen, andererseits sind beim Studium der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der zu synthetisierenden Verbindungen folgende Schwerpunkte gesetzt:

- Untersuchungen der Oberflächenaktivität und Bestimmung tensidchemisch relevanter Parameter
- Bestimmung der Filmbildungseigenschaften im Hinblick auf die Ausbildung stabiler monomolekularer Schichten
- Charakterisierung der Morphologie der Monofilme unter Verwendung der Brewsterwinkelmikroskopie (BAM)
- Übertragung der monomolekularen Filme mittels Langmuir-Blodgett-(LB)-Technik auf feste Substrate
- strukturelle Charakterisierung der Heterogenität der erzeugten Modelladsorptions-schichten mittels hochauflösender Techniken (AFM)
- Test der neuartigen Amphiphile auf Eignung als Sammlerreagenzien im Mikroflotationsversuch
- Untersuchung der hydrophobierenden Wirkung der neuen Sammler auf mineralische Oberflächen
- Studium der Zusammenhänge zwischen molekularer Topologie, Filmbildung und Wirkung im Flotationsprozess

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Klassifizierung der Tenside

Tenside begegnen uns in vielfältigen Variationen in fast allen Bereichen des täglichen Lebens. Sie finden als Netz- und Waschmittel, Emulgatoren, Schaumbildner, Flotations- und Textilhilfsmittel etc. in zahlreichen Industriezweigen Anwendung, so in der Waschmittel-, Papier-, Farben- und Kunststoffindustrie, der kosmetischen, pharmazeutischen und Nahrungsmittelindustrie sowie im Bergbau, in der Metall-, Baustoff- und Leichtindustrie und nicht zuletzt bei der Flotation (Abb. 2.1). Nach ihrer Struktur unterscheidet man verschiedene Typen.

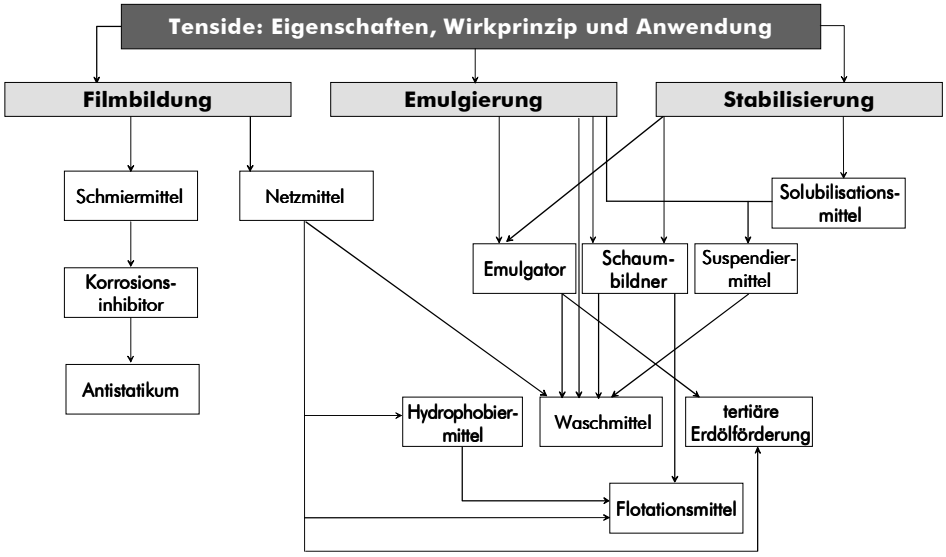


Abb. 2.1: Übersicht der miteinander verflochtenen anwendungstechnischen Aspekte und der zu Grunde liegenden Eigenschaften der Tenside

2.1.1 Konventionelle Tenside[5]

Der prinzipielle Aufbau eines konventionellen Tensids ist typisch amphiphil, d. h. das Molekül besteht aus einer hydrophilen (lyophilen) und einer hydrophoben (lyophoben) Teilstruktur (Abb. 2.2). Die hydrophobe Komponente ist vorwiegend eine längere lineare oder verzweigte Alkylkette, die durch Einbau aromatischer Einheiten oder durch Substitution (z. B. Perfluorierung) weiter

[5] K. Koswig, H. Stache, *Die Tenside*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1993**.

modifiziert vorliegen kann. Die Klassifizierung der Tenside erfolgt auf der Grundlage der chemischen Struktur der hydrophilen Kopfgruppe und ihres Ladungsvorzeichens. Man unterscheidet Aniontenside, Kationtenside, zwitterionische und nichtionische Tenside (Tabelle 2.1).

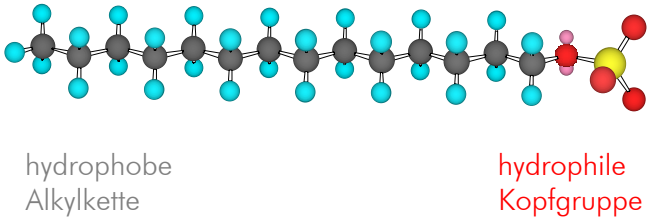


Abb. 2.2: *Allgemeines Aufbauprinzip eines Tensids (Aniontensid)*

Die ***Aniontenside*** sind die weitaus größte Gruppe der grenzflächenaktiven Verbindungen. Ihre Popularität verdanken sie ihrer einfachen und kostengünstigen Produktion. Als häufigste polare Kopfgruppen der Aniontenside sind Carboxylate, Sulfate, Sulfonate und Phosphate anzutreffen. Die Sensibilität der auf natürlichen Ölen und Fetten basierenden Aniontenside gegenüber hartem Wasser ist ihr größter Nachteil, hat jedoch die Entwicklung synthetischer Detergentien maßgeblich beschleunigt.

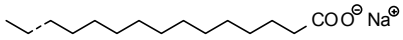
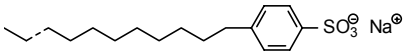
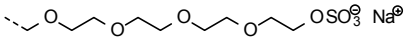
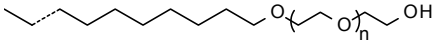
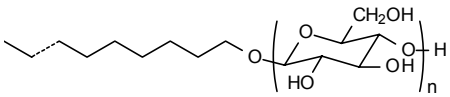
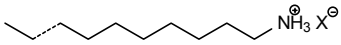
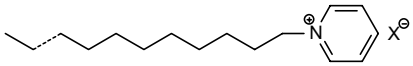
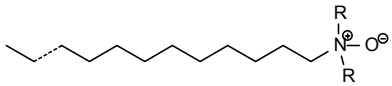
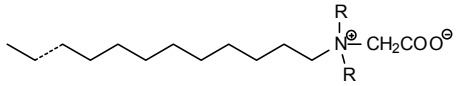
Die zweitgrößte Klasse stellen die ***nichtionischen Tenside*** dar, deren polare Kopfgruppe vielfach durch Polyether- oder Polyhydroxyfunktionen gekennzeichnet ist. Aufgrund ihres nichtionischen Charakters sind sie kompatibel mit allen anderen Tensidtypen. Ihre physikochemischen Eigenschaften werden durch Elektrolytzusatz nicht merklich beeinflusst, was sich auch in ihrer Stabilität gegenüber hartem Wasser widerspiegelt.

Die Mehrheit der ***Kationtenside*** sind Stickstoffverbindungen, wobei der Stickstoff als Träger der positiven Ladung der polaren Kopfgruppe fungiert. Es sind jedoch auch Tenside bekannt, in denen Phosphonium-, Sulfonium-, oder Sulfoxonium-Funktionen als polare Kopfgruppen agieren. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt in der Oberflächenmodifizierung, begründet durch die Tendenz zur Ausbildung sehr fester Adsorptionsschichten an den meisten Grenzflächen.

Die Vertreter der ***zwitterionischen Tenside*** vereinen sowohl eine positiv als auch eine negativ geladene Funktion im Molekül, die direkt benachbart oder durch Spacer voneinander getrennt sind. Diese Tenside, nach außen hin elektrisch neutrale Moleküle, können wie die nichtionischen Tenside mit allen anderen Tensidtypen kombiniert werden. Sie zeichnen sich durch Stabilität gegenüber hartem Wasser, Säuren und Basen aus und durch ihre besonders gute dermatologische Verträglichkeit.

Natürlich können Tenside auch mehrere gleiche oder verschiedene hydrophile Gruppen im Molekül tragen, direkt benachbart oder durch Spacer voneinander getrennt. Ein Spezialfall sind die sogenannten ***Bolaform-Tenside***, bei denen zwei gleiche hydrophile Kopfgruppen durch eine lange hydrophobe Alkylkette miteinander verbunden sind.

Tabelle 2.1: Klassifizierung der Tenside nach ihren hydrophilen Kopfgruppen

Tensidtyp	**Stoffklasse**	**Chemische Strukturformel**
Aniontenside	Carboxylate	
	Alkylarylsulfonate	
	Alkylethersulfate	
Nichtionische Tenside	Polyglycolether	
	Alkylpolyglycoside	
Kationtenside	Alkylaminhydrohalogenide	
	Alkylpyridiniumhalogenide	
Zwitterionische Tenside	Aminoxide	
	Betaine	

2.1.2 Gemini-Tenside

Als eine neue, bemerkenswerte Klasse von Tensiden rückten im vergangenen Jahrzehnt die sog. Gemini-Tenside[6] immer stärker in den Mittelpunkt des Interesses. Die Gemini-Tenside, auch bekannt als Bistenside oder Doppel-Tenside, zeichnen sich durch Eigenschaften aus, die in der Welt der Tenside einzigartig sind. Während konventionelle Tenside eine einzige Kohlenwasserstoffkette enthalten, die mit einer ionischen oder polaren Kopfgruppe verknüpft ist, entsprechen die Gemini-Tenside quasi einer Kombination zweier herkömmlicher Tenside,

[6] a) F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1451; b) T. M. Stein, S. H. Gellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3943; c) J.-J. H. Nußfelder, J. B. F. N. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5000.

d. h. mindestens zwei hydrophobe Kohlenwasserstoffketten und zwei polare bzw. ionische Ankergruppen sind hier durch flexible[7] oder starre Verknüpfungselemente[8,9] miteinander verbunden (Abb. 2.3).

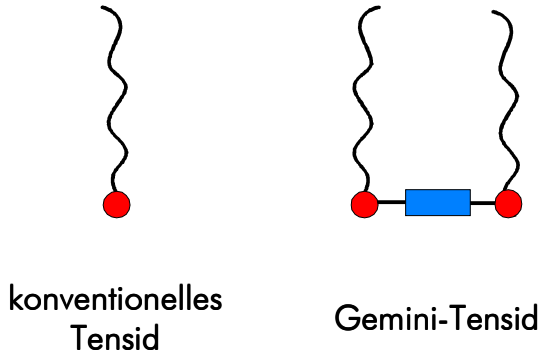


Abb. 2.3: Vergleich eines herkömmlichen Tensids mit einem Gemini-Tensid

Mehrwertige Tenside mit drei oder mehreren polaren Kopfgruppen und Alkyketten, ebenfalls in der aktuellen Literatur anzutreffen[10], wurden, wenn auch begrifflich nicht ganz korrekt, mit in die Gruppe der Gemini-Tenside aufgenommen (Abb. 2.4).

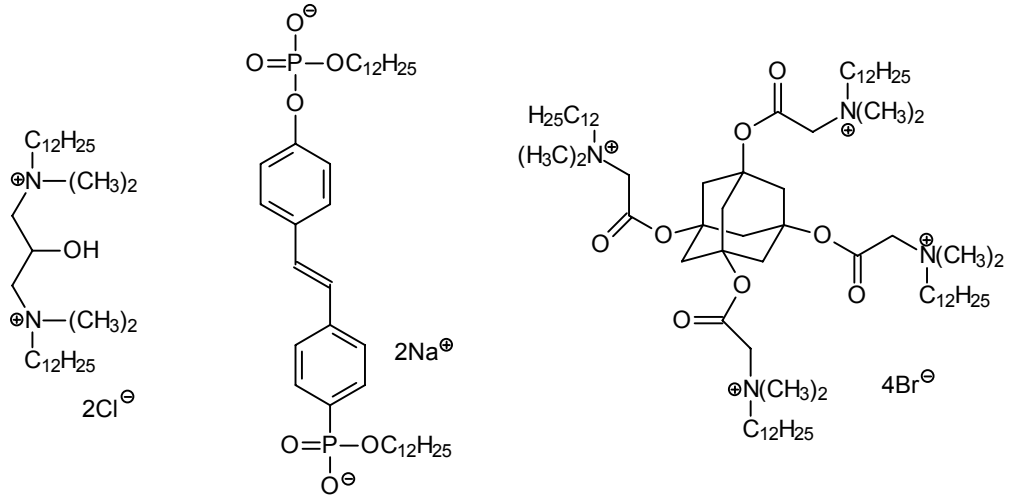


Abb. 2.4: Repräsentative Gemini-Tenside (kationisch, anionisch) mit verschiedenen Verknüpfungselementen

Obwohl die Mehrheit der Gemini-Tenside aus identischen Kopfgruppen und hydrophoben Resten besteht, sind auch unsymmetrische Verbindungen bekannt[11].

---

7 L. D. Song, M. J. Rosen, *Langmuir* **1996**, *12*, 1153.
8 F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10083.
9 F. M. Menger, J. S. Keiper, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1980.
10 a) R. Zana, H. Levy, D. Papoutsi, G. Beinert, *Langmuir* **1995**, *11*, 3694; b) M. J. Rosen, T. Gao, Y. Nakatsuji, A. Masuyama, *Colloids Surf. A* **1994**, *88*, 1; c) K. Esumi, M. Goino, Y.Koide, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *183*, 539.

Das wachsende Interesse an dieser Klasse von Verbindungen begründet sich mit ihrem außergewöhnlichen Verhalten sowohl im Bereich von Phasengrenzen als auch in Volumenphasen. Besonders bedeutungsvoll sind dabei Eigenschaften wie :

- ungewöhnlich niedrige kritische Micellbildungskonzentrationen
- sehr hohe Oberflächenaktivität
- hervorragende Solubilisations- und Benetzungseigenschaften
- besondere rheologische Eigenschaften (z. B. Viskositätsänderung)
- Micellenform.

Die ungewöhnlich hohe Oberflächenaktivität der Gemini-Tenside lässt sich durch Messung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration bestimmen[12]. Die starke Neigung der Gemini-Tenside, in Wasser zu Micellen zu aggregieren, spiegelt sich im Vergleich zu den entsprechenden konventionellen Tensiden in den sehr geringen cmc-Werten[13] wider. In ihrer grenzflächenaktiven Wirkung verhalten sich die Gemini-Tenside keinesfalls additiv, stattdessen liegt ihre Wirkung um ein bis zwei Größenordnungen höher.
Der Einfluss der Verknüpfungseinheit auf die cmc kann bei kurzen Ketten (2 – 8 C-Atome) vernachlässigt werden, wobei solche mit mehr als 12 C-Atomen zur Gesamthydrophobie des Moleküls beitragen (cmc $\sim {}^{1}/_{10}$ erniedrigt) und somit die Fähigkeit zur Selbstorganisation erhöhen[14]. Anionische Gemini-Tenside weisen unter gleichen Bedingungen etwas geringere cmc-Werte auf als ihre kationischen Analoga.
Warum aber besitzen die Gemini-Tenside eine so starke Neigung, an der Luft/Wasser-Grenzfläche zu adsorbieren? M. J. Rosen begründet diese Tatsache mit einer Störung der Wasserstruktur[15]. Seinen Ausführungen zufolge wirken zwei hydrophobe Gruppen in einem Molekül stärker störend, als einzelne Ketten, so dass die Wanderung zur Luft/Wasser-Grenzfläche oder in eine Micelle gefördert wird. Der hydrophile Molekülteil hingegen hat nur wenig Einfluss auf die Wasserstruktur.
Aktuellen Untersuchungen zufolge[11,16] überwiegen jedoch die durch Ausrichtung an der Grenzfläche hervorgerufenen Effekte jede selektive Veränderung der Wasserstruktur. Der Beweis für die Ausbildung stärker zusammenhängender Grenzflächenfilme basiert auf der Bestimmung der Fläche, die von einem an einer mit Tensid gesättigten Luft/Wasser-Grenzfläche adsorbierten Tensidmolekül eingenommen wird, unter Verwendung der Oberflächenspannungs-Konzentrationswerte und der Gibbs'schen Adsorptionsisotherme. Ein Vergleich mit analogen monofunktionellen Tensiden lässt eine deutlich geringere Fläche pro Alkylkette bei den Gemini-Tensiden erkennen. Offensichtlich zwingt die Verbrückungseinheit des Gemini-Tensids das Paar

---

[11] a) P. Renouf, C. Mioskowski, L. Lebeau, D. Hebrault, J.-R. Desmurs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1357; b) R. Oda, I. Huc, S. J. Candau, *Chem. Commun.* **1997**, 2105.
[12] a) L. Pérez, A. Pinazo, M. J. Rosen, M. R. Infante, *Langmuir* **1998**, *14*, 2307; b) Y.-P. Zhu, A. Masuyama, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1990**, *67*, 459; c) M. J. Rosen, L. Liu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 885.
[13] M. J. Rosen, D. J. Tracy, *J. Surfactants Deterg.* **1998**, *1*, 547.
[14] E. Alami, G. Beinert, P. Marie, R. Zana, *Langmuir* **1993**, *9*, 1465.
[15] M. J. Rosen, *CHEMTECH* **1993**, *23*, 30.
[16] M. Diaz, A. Manresa, A. Pinazo, M. R. Infante, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1871.

ionischer Gruppen dazu, eine effizientere Anordnung einzunehmen. Hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylketten untereinander können diesen Effekt noch verstärken. Die intermolekularen Abstände zwischen den einzelnen Gemini-Tensid-Molekülen weichen dagegen kaum von der Norm ab.
Als Tensidklasse mit immensem Potenzial liefern die Gemini-Tenside in der aktuellen Forschung wichtige Informationen zur Aufklärung über Ausrichtung und Packungsverhalten in monomolekularen Filmen an der Luft/Wasser-Grenzfläche[17,18] . Als Gegenstand vieler Patentanmeldungen geben die Gemini-Tenside, anzutreffen u. a. in der Kosmetik- und pharmazeutischen Forschung, den Materialwissenschaften und der Entwicklung neuer Sensormaterialien Anlass zu großen Hoffnungen.

2.2 Eigenschaften der Tenside

2.2.1 Aggregationsverhalten der Tenside

Tenside sind grenzflächenaktive Substanzen. Begründet durch den amphiphilen chemischen Aufbau besitzen sie einerseits die charakteristische Eigenschaft zur Anreicherung an Oberflächen bzw. Grenzflächen und damit zur Ausbildung von strukturierten Adsorptionsschichten, andererseits zur Aggregation in Lösung unter Ausbildung von Micellkolloiden und lyotropen Mesophasen. Als Triebkraft dieser Vorgänge ist die partielle Aufhebung des Kontaktes zwischen der hydrophoben Kette des Tensids und dem Wasser anzusehen. Die Anreicherung der Tensidmoleküle an der Grenzfläche hat eine erhebliche Verringerung der Grenzflächenspannung und eine Veränderung der Benetzungseigenschaften zur Folge.
Das Aggregationsverhalten der Tenside[19] in Wasser wird maßgeblich durch die Faktoren Tensidkonzentration (Abb. 2.5), Temperatur und Elektrolytgehalt bestimmt. Mit zunehmender Tensidkonzentration tritt nach Überschreiten der kritischen Micellbildungskonzentration (cmc) spontan Selbstaggregation der Amphiphile zu Kugel- oder Stäbchenmicellen ein. Mit der Bildung von Micellen, die in Form und Größe variieren können, sind Solubilisierungseigenschaften der Tenside verknüpft. Im Gebiet relativ hoher Tensidkonzentration kommt es zur Bildung von lyotropen Mesophasen und Gelen, d. h. durch Zusammenlagerung kugel- und stäbchenförmiger Micellen zu spezifischen Überstrukturen, die als kubische, hexagonale oder lamellare Phasen bezeichnet werden. Diese Aggregationsformen bilden sich nacheinander aus und kennzeichnen auf diese Weise die Vielfalt der möglichen Strukturen und die damit verbundene breite Anwendungspalette der Tenside.

---

[17] O. Karthaus, M. Shimomura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9174.
[18] Y. Sumida, A. Masuyama, T. Oki, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, M. Nojima, *Langmuir* **1996**, *12*, 3986.
[19] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1994**.

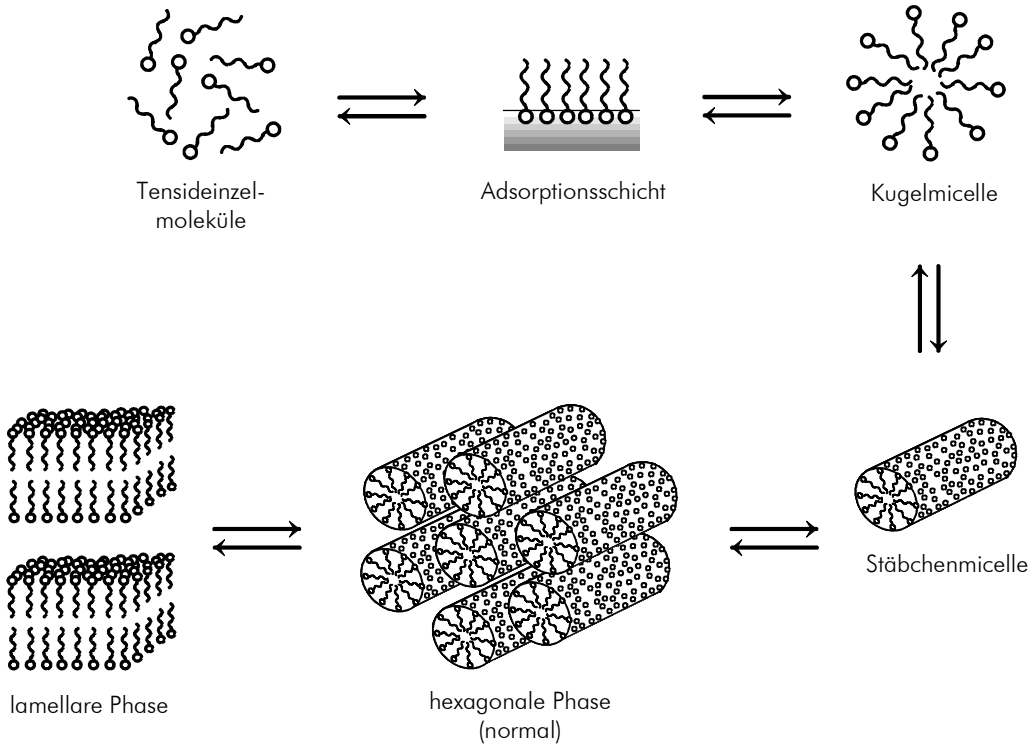


Abb. 2.5: Aggregationsverhalten der Tenside in Wasser in Abhängigkeit der Tensidkonzentration; vom Zustand des Tensideinzelmoleküls bis zur lamellaren Phase nimmt die Tensidkonzentration zu

2.2.2 Oberflächenaktivität und Kritische Micellbildungskonzentration

Dem Kolloidchemiker stehen eine Reihe experimenteller Methoden zur Verfügung, ein neues Tensid hinsichtlich Micellbildung und –struktur, Oberflächenaktivität, Solubilisation, Adsorption und Phasenverhalten zu charakterisieren, z. B. Kalorimetrie, Leitfähigkeitsmessung, Goniometrie, Lichtstreuung, rheologische Messungen oder Tensiometrie.

Der wichtigste Parameter jedoch, gewissermaßen die Hauptstütze der gesamten Tensidforschung, ist die kritische Micellbildungskonzentration (cmc)[20], welche die Neigung eines Tensids, sich in Wasser zusammenzulagern, widerspiegelt. Die cmc ist jene für ein Tensid charakteristische Konzentration, oberhalb derer die monomeren Tensidmoleküle spontan zu Micellen aggregieren. Im Gebiet sehr geringer Tensidkonzentration liegen die Tenside molekulardispers vor und werden in der Grenzfläche unter Ausbildung eines monomolekularen Films orientiert adsorbiert. Dies führt zu einer drastischen Reduktion der Oberflächenspannung des Wassers. Oberhalb der cmc erfolgt kein weiterer Einbau der Tensidmoleküle in die Oberflächenschicht, die Tensidmonomere stehen mit den Micellen im Gleichgewicht. Die Adsorption kann in diesem Konzentrationsbereich durch

[20] G. Brezesinski, H.-J. Mögel, „*Grenzflächen und Kolloide*“, Spektrum Verlag, Heidelberg, **1993**.

die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme beschrieben werden. Die Oberflächenspannung ist die gebräuchlichste Größe zur Bestimmung der kritischen Micellbildungskonzentration.
Das Oberflächenspannung-Konzentrations-Diagramm zeigt einen steilen Abfall unterhalb der cmc und asymptotisches Verhalten oberhalb; der Knickpunkt der Kurve entspricht der cmc. Aber auch eine Vielzahl anderer physikalischer Eigenschaften der Tensidlösungen zeigen eine deutliche Änderung bei Erreichen dieser charakteristischen Konzentration (Abb. 2.6) und können zu deren Bestimmung herangezogen werden[20].

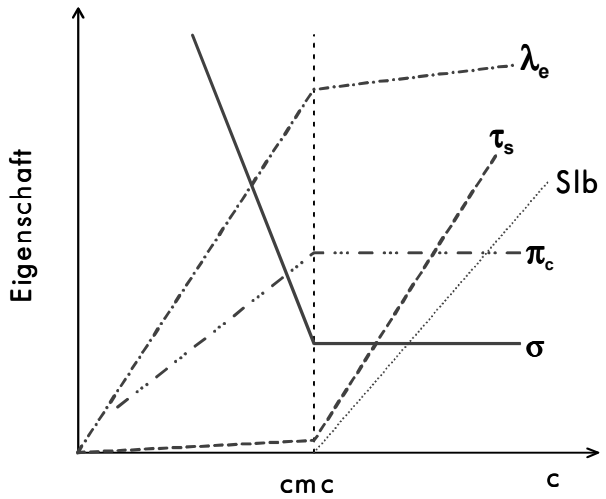


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufes physikalischer Eigenschaften von Tensidlösungen: λ_e spezifische elektrische Leitfähigkeit, π_c osmotischer Druck, σ Oberflächenspannung, τ_s Trübungskoeffizient, Slb Solubilisation

Diese Eigenschaftsänderungen können sowohl auf die Bildung von Aggregaten (Lichtstreuung, Brechungsindex, Solubilisation) als auch auf die veränderte Konzentration der Tensidmonomeren oder der Gegenionen infolge der Micellbildung (Leitfähigkeit, osmotischer Druck, Oberflächenspannung) zurückgeführt werden.

2.2.3 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung

Der wichtigste thermodynamische Parameter zur Charakterisierung von Phasengrenzen ist die Grenzflächenspannung, bei Anwesenheit einer Gasphase auch als Oberflächenspannung bezeichnet. Die Oberflächenschicht zeichnet sich im Vergleich zur Volumenphase, in der sich die zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte vektoriell kompensieren, durch einen spezifischen energetischen Zustand aus. Es resultiert eine in das Flüssigkeitsinnere gerichtete Kraft, welche die Moleküle aus der Oberflächenschicht in die Volumenphase zu treiben versucht, d. h. es besteht das Bestreben zur Minimierung der Oberfläche. Die Oberflächenspannung ist definiert als jene reversible Arbeit, die aufzuwenden ist, um die Oberfläche (bei T und p = konstant) um eine Flächeneinheit zu vergrößern.

Basis zur experimentellen Bestimmung der Oberflächenspannung σ bilden spezielle Grenzflächenphänomene, z. B. Tropfen- bzw. Blasenbildung, Kapillaraszension oder Ausbildung von Flüssigkeitslamellen. Moderne Tensiometer arbeiten häufig nach der Blasendruckmethode, der Ringmethode nach du Noüy oder der Wilhelmy-Platten-Methode (Abb. 2.7). Letztere beruht auf einer Kraftmessung an einem dünnen Platinplättchen, das senkrecht auf eine Flüssigkeitsoberfläche gesetzt wird. Bei Benetzung der Platte zieht sich eine dünne Flüssigkeitslamelle nach oben.

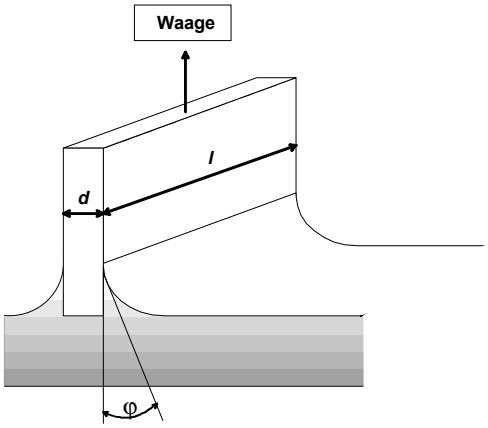


Abb. 2.7: Wilhelmy-Platten-Methode: Platte der Dicke d und Länge l mit Flüssigkeitslamelle, φ Randwinkel

Um die Platte in ihrer ursprünglichen Lage zu halten, muss die senkrecht nach unten wirkende Kraft K, gemessen mit einer Langmuir-Waage, kompensiert werden. Die Oberflächenspannung σ (Gl.:2-1) berechnet sich danach mit:

$$\sigma = \frac{K}{(2l \cdot d)\cos\varphi} \qquad \text{Gl.: 2-1}$$

2.2.4 Weitere tensidchemische Parameter

Neben der cmc existieren noch weitere tensidchemische Parameter zur Beschreibung der Eigenschaften einer grenzflächenaktiven Verbindung. Eine beliebte Größe, mit der sich die Oberflächenspannung ausdrücken lässt, ist der c_{20}-Wert, welcher die Tensidkonzentration angibt, durch die die Oberflächenspannung um 20 mN/m herabgesetzt wird. Die c_{20}-Werte verweisen auf die Effizienz der Adsorption, d. h. sie spiegeln die Neigung eines Tensids zur Adsorption an der Luft/Wasser-Grenzfläche wider. Der in der Literatur häufig verwendete pc_{20}-Wert entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus dieser Konzentration. Die Größe σ_{cmc} gibt die Oberflächenspannung an, die der kritischen Micellbildungskonzentration zuzuordnen ist.

Im Gebiet geringer Tensidkonzentration, d. h. unterhalb der cmc, kann die Adsorption der Tensidmoleküle an der Luft/Wasser-Grenzfläche unter Anwendung der Gibbs'schen Adsorptionsisotherme (Gl.: 2-2) beschrieben und daraus der Sättigungswert der Tensidadsorption an der Oberfläche, die maximal mögliche Überschusskonzentration Γ_{max}, ermittelt werden.

$$\Gamma_{\max} = -\frac{1}{2 \cdot 2{,}303 \cdot RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \log c}\right)_T \qquad \text{Gl.: 2-2}$$

T gibt dabei die absolute Temperatur, *R* die Gaskonstante und $(\delta\sigma/\delta \log c)_T$ den Anstieg der σ-*log*c-Isothermen unterhalb der cmc an. Der Flächenbedarf pro Tensidmolekül *A* kann entsprechend folgender Beziehungen (Gl.: 2-3) abgeschätzt werden, *N* steht dabei für die Avogadro-Konstante.

$$A = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot N} \qquad \text{Gl.: 2-3}$$

Um die Neigung eines Tensids zur Adsorption an der Luft/Wasser-Grenzfläche im Verhältnis zur Micellbildung zu beschreiben, wird in der aktuellen Literatur oft das cmc/c_{20}-Verhältnis verwendet.

2.3 Tenside im Flotationsprozess

Die Flotation[21], auch bezeichnet als Schaum- oder Schwimmaufbereitung, ist der bedeutendste Prozess zur Separation wertvoller Mineralien voneinander bzw. von der begleitenden Gangart im Erz. Genügend große Unterschiede der Grenzflächeneigenschaften der Minerale gelten dabei als Grundvoraussetzung für einen selektiven Trennprozess. Von Natur aus liegen solche Unterschiede – von wenigen Ausnahmen abgesehen – nicht vor, so dass die Grenzflächen der zu trennenden Minerale durch entsprechende Adsorptionsschichten modifiziert werden müssen. Spezielle grenzflächenaktive Substanzen, die Sammler, sind zur Hydrophobierung von Mineraloberflächen befähigt. Sie beeinflussen durch selektive Adsorption, d.h. Physi- bzw. Chemisorption, die Benetzungseigenschaften der Minerale in günstiger Weise.

[21] H. Schubert, *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe – Band II Sortierprozesse*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1977**.

Die Klassifizierung der Flotationshilfsmittel[22,23] erfolgt anhand ihrer Wirkungen im Trennprozess:

- **Sammler:** hydrophobieren als amphiphile Verbindungen die Mineraloberfläche durch Ausbildung von Adsorptionsfilmen, so dass mit Luftblasen stabile Blase-Teilchen-Aggregate resultieren
  Bsp.: langkettige Alkylcarboxylate, -xanthogenate, -phosphate, -phosphonate, Amine, Ammonuimverbindungen

- **Aktivatoren:** verstärken die Wirkung eines Sammlers hinsichtlich Selektivität zu spezifischen Mineralien, indem sie die Sammleradsorption ermöglichen oder die Hydrathülle in den vom Sammler nicht bedeckten Bereichen abbauen
  Bsp.: Na_2S, NaF, Na-Silicat

- **Drücker:** verhindern die Adsorption eines Sammlers oder das Andocken der Luftblase an der Mineraloberfläche
  Bsp.: organische Chelatbildner (Citronensäure, EDTA, Weinsäure, Gallussäure, Pyropagallol), Wasserglas, Na_2S

- **Schäumer:** sind kurzkettige grenzflächenaktive Verbindungen und tragen zur Bildung und Stabilisierung der Schäume bei, die das Mineral an der Wasseroberfläche halten
  Bsp.: Alkohole, Phenole, Polyether, Ethylenoxid, Polyglycolether

Der Erfolg flotativer Trennungen beruht auf einer selektiven Hydrophobierung der Mineraloberfläche durch selektive Adsorption der Sammlermoleküle. Deshalb ist die Gestaltung und Optimierung des Reagenzregimes eine der wichtigsten Problemstellungen, die auf der Kenntnis der im einzelnen ablaufenden Prozesse basiert.

Der Prozess der Flotation kann gedanklich in folgende Elementarschritte[24] unterteilt werden:

1. Durch die Dispergierung des gemahlenen Feststoffes, der Flotationshilfsmittel und Luft sowie der anschließenden Konditionierung der Trübe wird der Flotationsprozess vorbereitet.
2. Die Kollision von Blase und Wertstoffpartikel führt durch wirksam werden der Grenzflächenkräfte zur Ausbildung eines dünnen Flüssigkeitsfilmes.

---

[22] M. C. Fuerstenau, K. N. Han, *Activators: in Reagents in Mineral Technology - Surfactant Science Series Vol. 27*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, **1988**.
[23] P. Somasundaran, B. M. Moudgil, ibid.
[24] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2002**.

3. Nach dem Zerreißen und Ausfließen des dünnen Filmes bildet sich der für den weiteren Verlauf des Flotationsvorgangs wichtige Dreiphasenkontakt aus, bei dem das Wertstoffteilchen an der Blasenoberfläche fixiert wird. Damit ist der selektive Haftvorgang abgeschlossen.
4. Der Transport der Blase-Teilchen-Aggregate zum Schaumbett ist erfolgreich, wenn das Aggregat nach Ausbildung des Dreiphasenkontaktes ausreichende Stabilität besitzt, d.h. ausreichend große Haftkräfte wirken. Die energetischen Verhältnisse in der Dreiphasenkontaktlinie werden maßgeblich vom Randwinkel beeinflusst, der durch den Sammler gesteuert werden kann.
5. Ein genügend stabiler Dreiphasenschaum gewährleistet die Haftung der Wertstoffpartikel im Schaumbett bis zur Abtrennung. Nach Zerstörung des Schaums werden die Mineralteilchen der weiteren Verarbeitung zugeführt.

Gegenwärtig werden etwa zwei Milliarden Tonnen Mineralien jährlich in ständig steigender Tendenz weltweit durch Flotation getrennt.

2.4 Langmuir-Blodgett-Filmbildung

Im vorliegenden Kapitel werden die zur Anwendung gekommenen experimentellen Methoden zur Präparation und Charakterisierung monomolekularer Schichten kurz erläutert[25].
Die Langmuir-Blodgett-Technik als älteste[26] und am intensivsten untersuchte Methode[27] ermöglicht die Präparation ultradünner Schichtsysteme ausgehend von monomolekularen Filmen bis hin zu molekularen Architekturen mit kontrollierbarer Filmdicke.

2.4.1 Präparation der LB-Filme

Die Präparation der LB-Filme erfolgt in mehreren Teilschritten. Das zu spreitende, weitestgehend wasserunlösliche Amphiphil wird in einem leicht flüchtigen und mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, üblicherweise Chloroform, Toluen oder Essigsäureethylester, gelöst. Die Bildung der Monoschichten erfolgt durch Spreitung.

---

[25] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films – From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, **1991**.
[26] a) I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **1920**, *15*, 62; b) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848; c) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007.
[27] J. Rühe, *Nachrichten aus Chemie* **1994**, *42(12)*, 1237.

Spreitung

Unter Spreitung versteht man die Ausbreitung einer flüssigen Volumenphase auf einer Festkörper- oder Flüssigkeitsoberfläche, hier der Lösung des Amphiphils auf der Wasseroberfläche. Reicht die Menge des gespreiteten Amphiphils nicht oder gerade zur vollständigen Bedeckung der Subphase aus, kann ein Film von monomolekularer Dicke realisiert werden. Als treibende Kraft wirkt der Spreitungsdruck π_S der aufgebrachten Flüssigkeit. Er setzt sich aus der Differenz der Oberflächenspannung σ_1 der Subphase und der Summe der beiden Parameter σ_2 und γ_{12} , also der Oberflächenspannung der spreitenden Flüssigkeit und der Grenzflächenspannung der neu entstandenen Grenzfläche, zusammen (Gl.: 2-4).

$$\pi_S = \sigma_1 - (\sigma_2 + \gamma_{12}) \qquad \textit{Gl.: 2-4}$$

Nach raschem Verdampfen des Spreitungshilfsmittels bleibt auf der Wasseroberfläche ein monomolekularer Skelettfilm des Amphiphils zurück.

Komprimierung

Mittels Filmwaagentechnik werden die Kompressionseigenschaften der Monoschicht gekennzeichnet. Dabei entspricht die Filmwaage einem quasi zweidimensionalen „Kompressionskolben", mit dessen Hilfe die verfügbare Fläche pro Molekül kontinuierlich verkleinert werden kann. Simultan dazu wird der Oberflächendruck π (Gl.: 2-5) als Differenz aus Oberflächenspannung des reinen Wassers ohne Film σ_0 und der filmbedeckten Wasseroberfläche σ_F berechnet:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma_F \qquad \textit{Gl.: 2-5}$$

Prinzipiell ergeben sich zwei mögliche Messverfahren zur Registrierung der π-Werte[28]:

Direkte Methode: Infolge Kompression üben die amphiphilen Moleküle einen Druck auf das Langmuir-Floß aus, der mittels Filmdruckmesser gegen die unbedeckte Wasseroberfläche links vom Floß gemessen wird (Abb. 2.8).

[28] J. Nagel, *Dissertation* **1995**, TU Dresden.

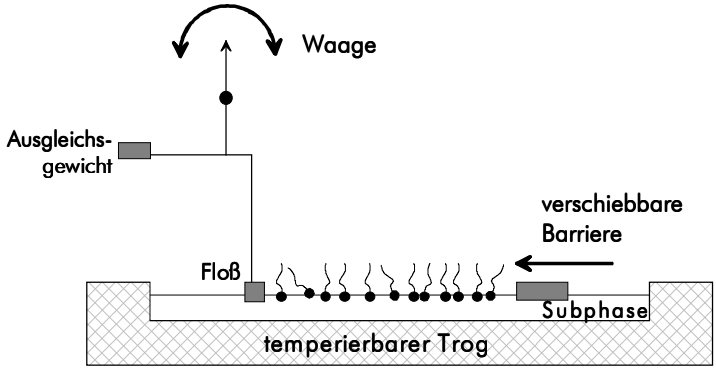


Abb. 2.8: Direktes Messverfahren – Langmuir-Filmwaage

- **Indirekte Methode:** Sie beruht auf der Messung der Oberflächenspannungsdifferenz des reinen Wassers und der filmbedeckten Wasseroberfläche. Aus praktischen Gründen bietet sich die Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy an (Abb. 2.9).

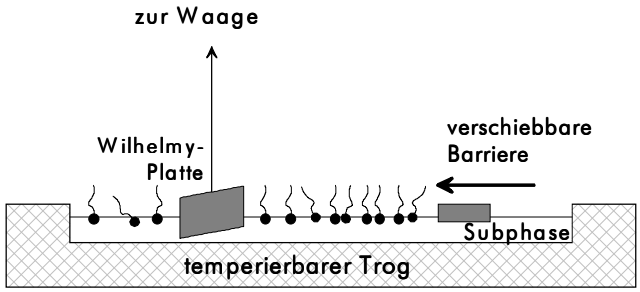


Abb. 2.9: Indirektes Messverfahren – Filmwaage mit Wilhelmy-Plättchen

Beide Messprinzipien kommen zur Anwendung und sind bezüglich Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit gleichwertig.
Der Verlauf des Oberflächendruckes in Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration lässt Rückschlüsse über das Verhalten des jeweiligen Stoffes an der Wasseroberfläche zu. Im Allgemeinen wird statt der Konzentration der Reziprokwert, die Molekülfläche, angegeben. Der Oberflächendruck und die Molekülfläche sind Zustandsgrößen, ähnlich Druck und Volumen in dreidimensionalen Systemen, deren Abhängigkeit voneinander isotherm gemessen wird.

π-A-Isothermen

Die gebräuchlichste Methode zur Charakterisierung des Verhaltens amphiphiler Substanzen stellen die Filmdruck-Flächen-(π-A)-Isothermen dar. Sie geben Aufschluss über Phasenzustände und Vorgänge, die während der Komprimierung einer Monoschicht durchlaufen werden[29].

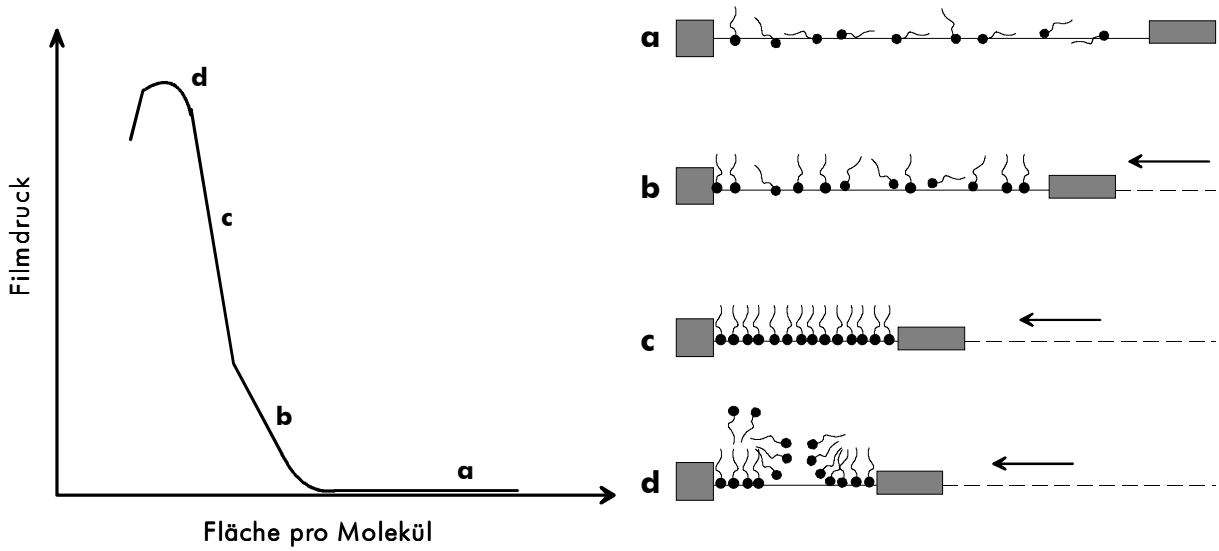


Abb. 2.10: Zustandsänderungen im Verlauf der Komprimierung der Monoschicht einer Fettsäure; π-A-Isotherme mit den Zuständen a) gasanalog, b) flüssiganalog, c) festanalog und d) Kollaps des Filmes

Einfache Amphiphile, z. B. die Arachinsäure, zeigen in ihren π-A-Isothermen unstetige Stellen, denen Phasenübergänge zugeordnet werden können. Abb. 2.10 gibt die unterschiedlichen Zustände im Verlauf der Komprimierung schematisch wieder. Nach dem Spreiten wird die hydrophile Kopfgruppe solvatisiert, während die Alkylkette das Bestreben hat, dem Wasser auszuweichen (Bereich a). Den filmbildenden Molekülen steht jedoch eine so große Fläche zur Verfügung, dass die Moleküle sogar flach auf der Wasseroberfläche aufliegen können ohne mit dem Nachbarmolekül in Wechselwirkung zu treten und sich in ihrer Ausrichtung gegenseitig zu beeinflussen. Die geringe Konzentration der Amphiphile im Skelettfilm sowie die relativ freie Beweglichkeit der Moleküle äußert sich in dem als gasanalog bezeichneten Zustand, einer Region mit hoher Kompressibilität, in sehr niedrigen Filmdruckwerten (<1mN/m). In der ersten Phase der Kompression richten sich die Moleküle ab der jeweils charakteristischen lift-off-Fläche langsam auf, treten miteinander in Wechselwirkung und beginnen sich zu ordnen. Dieser flüssiganaloge Zustand (Bereich b) ist durch einen sprunghaften Anstieg des Filmdruckes und eine deutliche Abnahme der Kompressibilität, vergleichbar mit der Kondensation eines Gases aus der Volumenphase, gekennzeichnet. Bei verschiedenen Verbindungen ist eine Unterteilung dieser Phase in flüssig-

[29] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett-Films*, Plenum Press, New York, **1990**.

expandiert und flüssig-kondensiert zu beobachten. Die weitere Verringerung der Trogfläche durch fortschreitende Komprimierung führt zu erneuter Abnahme der Kompressibilität. Die Moleküle in diesem festanalogen Zustand sind dicht gepackt und weisen einen hohen Ordnungsgrad auf. Bedingung für das Auftreten dieser festanalogen Phase ist die Fähigkeit zur Ausbildung einer dichten Packung der Alkylketten, wie es bei den langkettigen Alkoholen und Fettsäuren zu beobachten ist. Weitere Komprimierung der Monoschicht führt unausweichlich zum Kollaps des Filmes (Bereich d). Der den Molekülen zur Verfügung stehende Platz reicht nicht mehr aus, so dass sie unter dem ansteigenden Druck in die dritte Dimension ausweichen, gekennzeichnet durch einen plötzlichen Anstieg der Kompressibilität in Verbindung mit einem deutlichen Abfall der π-A-Isotherme. Am Kollapspunkt K_0 beansprucht das Molekül die kleinstmögliche Fläche unter Beibehaltung seiner Orientierung zur Wasseroberfläche. Die Fernordnung ist hier teilweise so gut ausgebildet, dass man von zweidimensionalen Kristalliten sprechen kann. Aus der Fläche die das Molekül an diesem charakteristischen Punkt einnimmt, können erste Informationen zur Anordnung der Moleküle gewonnen werden.
Der Kollapspunkt ist oft nicht genau bestimmbar, weshalb in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung des Platzbedarfs nach Hodge[30] vorgegangen wird: Der Platzbedarf A_0 ist die Fläche, die aus der Isotherme durch Extrapolation vom festanalogen Zustand auf einen Druck von Null erhalten wird. Die Fläche am Kollapspunkt wird dagegen mit A_K bezeichnet.

Transfer der Monolayer auf feste Substrate

LB-Mono- oder Multischichten werden durch ein- bzw. mehrmaliges Ein- und Austauchen fester Substrate durch die Monoschicht auf der Wasseroberfläche bei konstantem Filmdruck gewonnen, wobei jeweils eine Monolage übertragen wird. In Abhängigkeit der Substrateigenschaften – hydrophil oder hydrophob – und des Übertragungsverhaltens der Moleküle können drei unterschiedliche Schichtaufbauten resultieren (Abb. 2.11)[31]:

- X - Typ: Die Übertragung erfolgt auf hydrophobe Träger nur beim Austauchprozess, wobei die Moleküle in jeder Monolage mit dem hydrophoben Teil zum Substrat zeigen.
- Y - Typ: Es wird bei beiden Teilzyklen, d. h. sowohl beim Eintauch- als auch beim Austauchprozess, übertragen. Die Orientierung der Monolagen zum hydrophilen Substrat ist alternierend.
- Z - Typ: Eine Übertragung der Monolage findet nur beim Eintauchprozess statt, wobei die Moleküle mit dem hydrophilen Teil zum ebenfalls hydrophilen Substrat ausgerichtet sind.

---

[30] F. Davis, P. Hodge, C. R. Towns, Z. Ali-Adib, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1936.
[31] O. N. Oliveira Jr., M. Raposo, A. Dhanabalan, *Langmuir-Blodgett and Self-Assembled Polymeric Films - Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials Vol. 4*, (Ed. H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, **2001**.

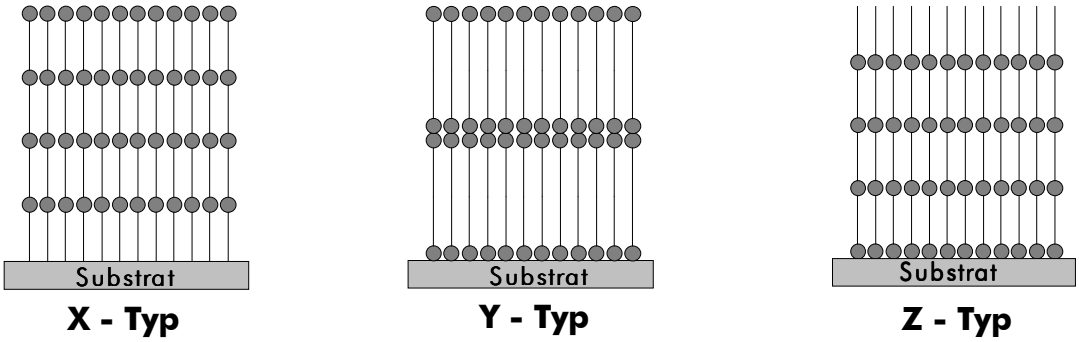


Abb. 2.11: Mögliche Multischicht-Typen X, Y und Z nach der Übertragung auf feste Substrate

Die ersten Informationen über die Qualität der übertragenen Filme können aus dem Übertragungsverhältnis TR erhalten werden, welches das Verhältnis von beschichteter Fläche zur Flächenabnahme des Films auf der Wasseroberfläche angibt. Für einen idealen Transferprozess beträgt das Übertragungsverhältnis 1.
Von großer Relevanz sowohl für die Reproduzierbarkeit der π-A-Isothermen als auch für die konstante Qualität der übertragenen Filme sind exakte Präparationsbedingungen:

- *hohe Reinheit* der Amphiphile und Lösungsmittel verhindert merkliche Effekte durch bereits kleinste Mengen an Verunreinigung,
- *ultrapure Subphase* zur Vermeidung von anorganischen oder organischen Spuren, die Auswirkung auf die Filmstabilität nehmen können,
- eine *konstante Temperatur* ist Voraussetzung für das reproduzierbare Erreichen bestimmter Phasenzustände,
- *Reinraumbedingungen* gewährleisten hochsauberes Equipment und eine vibrationsfreie Umgebung, um weitere Störfelder auszuschalten.

2.5 Analysenmethoden dünner Filme

2.5.1 Randwinkelmessungen mittels Drop Shape Analysis (DSA)

Die Benetzbarkeit von Oberflächen spielt bei einer Reihe technischer Prozesse eine entscheidende Rolle. Beim Flotationsprozess stellt die Hydrophobierung der Mineraloberfläche durch selektive Adsorption geeigneter Sammlermoleküle eine zentrale Aufgabenstellung dar. Zur Charakterisierung des Hydrophobierungszustandes bedient man sich der Bestimmung des Randwinkels φ, der dabei im Dreiphasenkontakt von fester, flüssiger und gasförmiger Phase auftritt (Abb. 2.12). Der Randwinkel, der durch die flüssige Phase (Wasser) gemessen wird, ist ein Maß für die Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche durch die aufliegende Flüssigkeit.

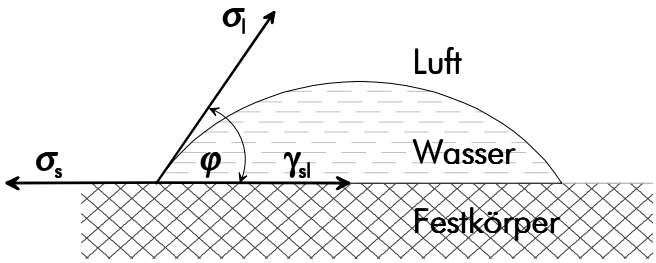


Abb. 2.12: Kräfteverhältnis im Dreiphasenkontakt von Festkörper, Flüssigkeit und Gasphase. σ_s Oberflächenspannung des Festkörpers, σ_l Oberflächenspannung der Flüssigkeit, γ_{sl} Grenzflächenspannung Festkörper/Flüssigkeit

Kleine Randwinkel ($\varphi < 90$ °) entsprechen guter Benetzbarkeit, d.h. ein Wassertropfen breitet sich über eine hydrophile Oberfläche aus. Ein großer Randwinkel hingegen ($\varphi > 90$ °) weist auf eine hydrophobe Oberfläche mit geringer Benetzung hin. Im Gleichgewichtszustand wird dieser Sachverhalt durch die Young'sche Gleichung (Gl.: 2-6) beschrieben.

$$\sigma_s = \sigma_l \cos \varphi + \gamma_{sl} \qquad \text{Gl.: 2-6}$$

Die DSA, gemeinhin als die Methode des liegenden Tropfens bekannt, ist ein gängiges Verfahren zur Bestimmung des Randwinkels, das auf der Ermittlung der Konturen von liegenden Tropfen beruht. Ein Verfahren zur Auswertung basiert darauf, das Profil des liegenden Tropfens an eine allgemeine Kegelschnittgleichung anzupassen. Die Ableitung dieser Gleichung an der Basislinie ergibt die Steigung im Dreiphasenkontaktpunkt und somit den Kontaktwinkel.

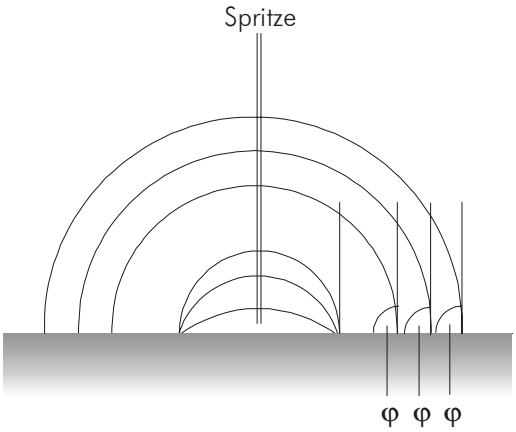


Abb. 2.13: Fortschreitwinkel, erzeugt durch Zudosieren von Flüssigkeit

Bei der Messung selbst wird der Fortschreitwinkel verfolgt, der durch sehr langsames Zudosieren der Flüssigkeit mittels Mikroliterspritze in einen Tropfen mit etwa 2 mm Durchmesser zu beobachten ist (Abb. 2.13). Zunächst wird der Kontaktwinkel größer, dann beginnt der Tropfen über die Festkörperoberfläche zu wandern. Kurz vor der eigentlichen Messung wird die Flüssigkeitszufuhr gestoppt, um den Druck aus der Kanüle zu eliminieren. Sobald der Tropfen zur Ruhe gekommen ist, wird der Kontaktwinkel bestimmt.
So werden störende Effekte vermieden und nur die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Flüssigkeit erfasst. Fortschreitwinkel simulieren durch das Benetzen immerzu frischer Oberfläche den Kontaktwinkel, der sich direkt nach dem Entstehen des Dreiphasenkontaktes einstellt.
Dies ist die reproduzierbarste Art, Kontaktwinkel zu messen. Mit dieser Messmethode sind Werte für die Oberflächenspannung, das Tropfenvolumen, die freie Oberflächenenergie und den Randwinkel mit einer Präzision von ± 1° bestimmbar.

2.5.2 Brewster-Winkel-Mikroskopie[32]

Mit Hilfe dieser nicht-resonanten Untersuchungsmethode können Strukturen in Monoschichten im Auflösungsbereich von Lichtmikroskopen sichtbar gemacht werden. Das Grundprinzip der Messung basiert auf dem Brewster'schen Gesetz. Ein Lichtstrahl, der unter einem beliebigen Winkel auf eine flüssige Grenzfläche trifft, wird im Normalfall teilweise von der Oberfläche reflektiert, ein anderer Anteil des Lichts wird ins optisch dichtere Medium gebrochen. Bei einem bestimmten Winkel, dem Brewster-Winkel α, der an der Wasser/Luft-Grenzfläche einen Wert von 53,1° annimmt, wird ein linear polarisierter Lichtstrahl jedoch nicht mehr reflektiert, eine dunkle Flüssigkeitsoberfläche wird detektiert. Die Größe des Winkels ist vom Brechungsindex n an der Phasengrenzfläche abhängig.

$$R = \frac{\tan^2(\alpha + \beta)}{\tan^2(\alpha - \beta)}. \qquad \textit{Gl.: 2-7}$$

Die Reflexion R (Gl.:2-7) des parallel polarisierten Lichtstrahls beträgt Null, wenn der reflektierte und der gebrochene Strahl senkrecht aufeinander stehen, d. h. wenn $\alpha + \beta = 90$ ° beträgt. Abgeleitet vom Brechungsgesetz nach Snellius berechnet sich unter der Annahme $n_{Luft} = 1$:

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \qquad \textit{Gl.: 2-8}$$

[32] a) D. Hönig, D. Möbius, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4590; b) D. Vollhardt, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, *64*, 143.

mit n = Brechungsindex an der Phasengrenze. Aus Gl. 2-7 und Gl. 2-8 berechnet sich der Brewsterwinkel α (Gl.: 2-9) an der Luft/Wasser-Grenzfläche mit:

$$n = \tan \alpha \qquad \text{Gl.: 2-9}$$

Diese Beziehung gilt streng genommen nur für ideale Oberflächen, weshalb die Intensität des reflektierten Lichtstrahls an der nicht idealen Wasseroberfläche am Brewsterwinkel nicht Null beträgt sondern ein Minimum einnimmt.
Bei der Untersuchung der Monofilme auf der Wasseroberfläche wird mittels He-Ne-Laser (10 mW) p-polarisiertes Licht auf die reine Wasseroberfläche eingestrahlt (Abb. 2.14) und der reflektierte Strahl mit einem System aus Mikroskop und CCD-Kamera betrachtet.

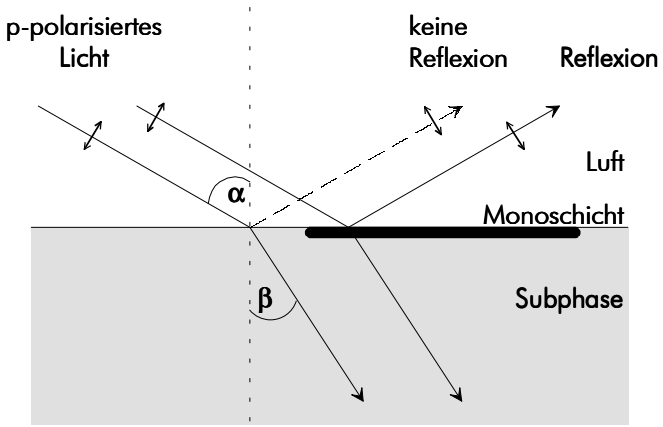


Abb. 2.14: Strahlengang an einer reinen und einer mit einem Tensidfilm bedeckten Wasseroberfläche bei Lichteinfall unter dem Brewsterwinkel

Dabei werden der Einfallswinkel α und gleichzeitig der Betrachtungswinkel solange verändert, bis die Intensität der Reflexion ein Minimum erreicht. Wird nun eine grenzflächenaktive Substanz mit einem von Wasser verschiedenen Brechungsindex auf die Wasseroberfläche aufgetragen, ändert sich der Brewster-Winkel α geringfügig und die Intensität des p-polarisierten Lichtes im Reflexionsstrahl nimmt zu. Die Intensität des reflektierten Laserlichtes wird beeinflusst durch

- die Dicke und Dichte des Monofilms,
- die Oberflächenrauhigkeit der realen Grenzfläche,
- die Anisotropie der Monoschicht.

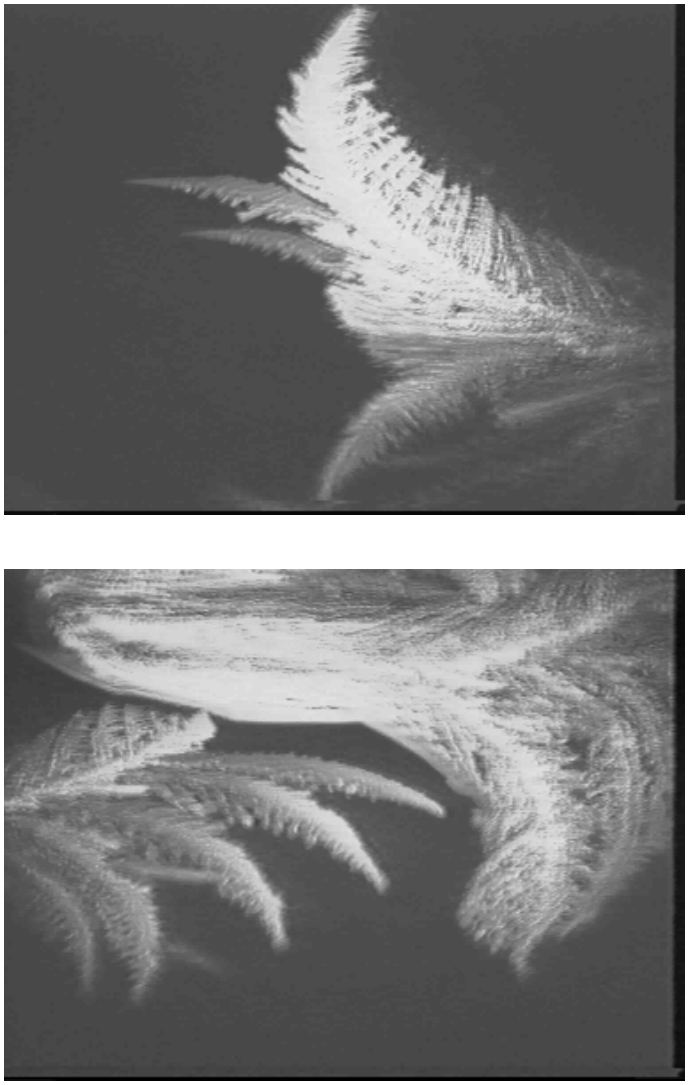


Abb. 2.15: BAM-Aufnahme des Monofilms der Heneicosa-2,4-diinsäure auf der Wasseroberfläche. Die Kompression des Films im festanalogen Zustand wird begleitet von der Ausbildung federförmiger Kristallite (Π = 35 mN/m)

Stellen mit hoher Konzentration des Filmbildners, z. B. Domänen, erscheinen als helle Flächen auf dunkler Subphase. Aufgrund gerätetechnischer Gegebenheiten sind beim Betrachten der Bilder einige Besonderheiten dieser Visualisierungsmethode zu berücksichtigen. So hat der ausgeleuchtete Spot eine elliptische Form, die vom schrägen Einfallswinkel des Laserstrahls herrührt. Das Verhältnis der Achsen beträgt 1 : 0,6. Da der sichtbare Fleck in runder Form dargestellt wird, erscheinen alle Strukturen im aktuellen Bild in vertikaler Richtung komprimiert. Das Sichtfeld wird aufgrund des Gauß'schen Intensitätsprofils nicht homogen ausgeleuchtet.

Mit Hilfe dieser mikroskopischen Technik lassen sich Tensidaggregate untersuchen, die eine Dicke von einem Nanometer aufweisen und eine laterale Ausdehnung von einem Mikrometer überschreiten.

Diese Methode eignet sich besonders zur morphologischen Charakterisierung dynamischer Prozesse, z. B. Ausbildung und Strukturänderung von Domänen, Phasenumwandlungen,

Kristallitbildung[33] (Abb. 2.15) oder Umorientierungsprozessen von Monolayern auf der Wasseroberfläche und zur Untersuchungen der Anisotropie in Monoschichten sowie von Defektstrukturen.

2.5.3 Atomic Force Microscopy (AFM, Rasterkraftmikroskopie)

Die Atomic Force Microscopy ist eine relativ junge Mess- und Abbildungstechnik, welche 1986 von G. Binning und C. Gerber[34] zur zerstörungsfreien Untersuchung von Oberflächentopographien und –strukturen beliebiger Proben unter Umgebungsbedingungen entwickelt wurde. Sie ist, wie auch die Scanning Tunneling Microscopy (STM), eines der bekanntesten Verfahren aus der Familie der Rastersondentechnik. Dabei wird eine kleine Sonde über ein Objekt gerastert und eine Reihe von lokalen physikalischen Effekten am Sonden-Proben-Kontakt zur Erzeugung eines mikroskopischen Bildes genutzt. Die seit Erfindung der STM-Methode im Jahr 1981 enorm angestiegene Verbreitung der Rastersondentechniken erklärt sich daraus, dass sie einen völlig neuen Zugang zur mikroskopischen Welt eröffnen, eine bessere Auflösung als herkömmliche Mikroskopieverfahren erzielen und wenig eingeschränkt in den Umgebungsbedingungen sind. Die Hauptanwendungsgebiete liegen in der Rauhigkeitsanalyse technischer Oberflächen, Bestimmung von Strukturen und Defekten, Untersuchung zu Keimbildungs-, Phasenumwandlungs- und Adsorptionsprozessen, Schichtwachstum und Diffusionsprozessen an diversen Oberflächen.

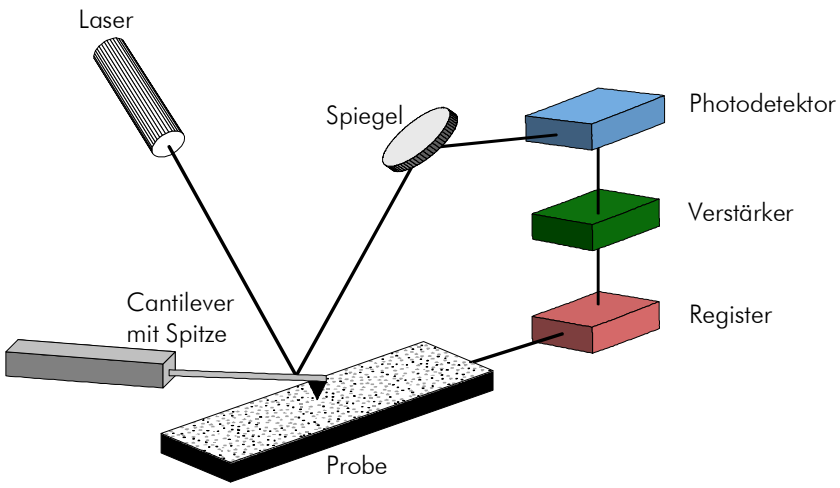


Abb. 2.16: Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

[33] P. Müller, J. Mahnke, unveröffentlichte Ergebnisse.
[34] G. Binning, C. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.

Das Prinzip, nach dem das AFM arbeitet, ist relativ einfach (Abb. 2.16). Die Probenoberfläche wird mit einer sehr feinen pyramidalen Spitze aus Siliziumnitrid, die an einem extrem dünnen Hebelarm, dem Cantilever, befestigt ist, mittels piezoelektrischer Verstellung abgerastert. Eingesetzt als Kraftsensor, bringt man das System Cantilever/Spitze so nahe an die Oberfläche, dass die äußeren Atome der Spitze mit der Probenoberfläche in Wechselwirkung treten. Ein Regelsystem steuert das piezoelektrische Bewegungssystem derart, dass die Kräfte zwischen Spitze und Probe (10^{-5} bis 10^{-11}N) konstant bleiben. Unter diesen Bedingungen zeichnet die Spitze die Topographie der Probenoberfläche nach. Durch Einstrahlung eines Lasers auf den Cantilever und Registrierung des deflektierten Lichtstrahls mittels Photodetektor wird die Bewegung der Spitze erfasst und kann rechnergestützt in eine 3-dimensionale Abbildung der Oberflächentopographie mit höchster Auflösung, in speziellen Fällen bis in den atomaren Bereich hinein, übersetzt werden.
Die beiden prinzipiellen Operationsmodi, contact mode und non-contact mode resultieren aus den möglichen Wechselwirkungen der AFM-Spitze mit der Oberfläche, d. h. je nach Annäherung wird im repulsiven oder attraktiven Bereich der Kraft-Abstands-Kurve zweier Atome (Lennard-Jones-Potenzial) gearbeitet. Für empfindliche organische Schichten eignet sich besonders der non-contact mode, bei dem die attraktiven van der Waals-Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zur Auslenkung bzw. Frequenzänderung der Spitze führen.
Für die strukturelle Charakterisierung sensibler Oberflächenfilme hat sich ein dritter Operationsmodus, der tapping mode, bewährt, der die Limitierungen der konventionellen Scannmodi, contact und non-contact mode, überwindet . Dabei oszilliert der Cantilever mit seiner Resonanzfrequenz und wird so nah über der Probenoberfläche positioniert, dass die Spitze extrem

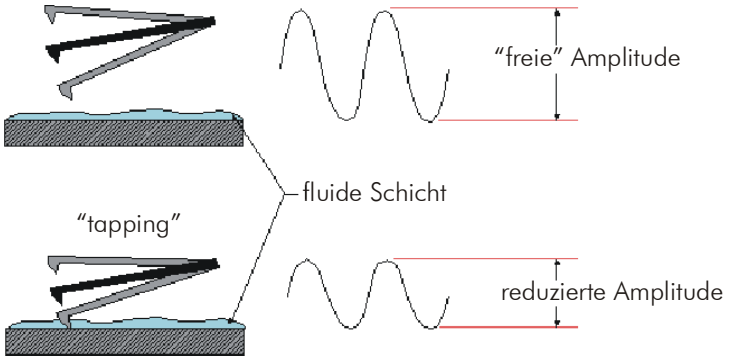


Abb. 2.17: Cantilever-Oszillation im tapping mode ohne Beanspruchung und während des Scannvorgangs

kurz in direkten Kontakt mit der Oberfläche tritt. Die damit verbundene Änderung der Oszillationsamplitude wird als Messsignal zur Erstellung eines Oberflächenprofils genutzt (Abb. 2.17). Auf diese Weise wird eine Zerstörung der Oberfläche durch die Messspitze verhindert und dennoch eine hohe Auflösung der Messung gewährleistet.
Die Phasenkontrastdarstellung (phase imaging) ist eine wertvolle Ergänzung zur tapping mode AFM. Während zur Messung der Oberflächentopologie die Amplitude der Cantilever-Oszillation

herangezogen wird, zeichnet das System simultan dazu die Phasenverschiebung der Oszillation auf (Abb. 2.18), die durch Änderungen der Materialeigenschaften hervorgerufen werden. Dies ermöglicht Unterschiede der Viskoelastizität, Härte, Haftkraft u. a. zu detektieren. Die Auflösung des Phasenbildes und des Höhenprofils sind miteinander vergleichbar.

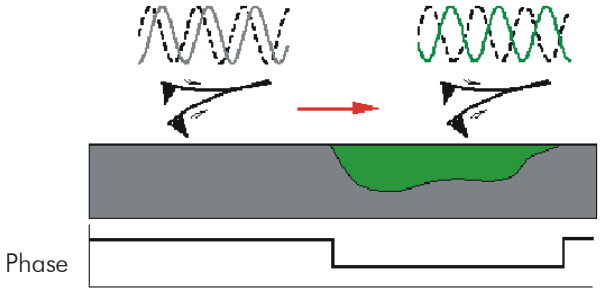


Abb. 2.18: Die Verschiebung der Cantilever-Oszillation aufgrund variierender Materialeigenschaften wird zur Darstellung des Phasenkontrastes genutzt.

2.6 Anwendungspotenzial der LB-Filme

Ultradünne organische Schichten auf festen Substraten haben im Laufe der Miniaturisierung in vielen Bereichen von Wissenschaft und Technik im Hinblick auf die dadurch erreichbare Änderung der Oberflächeneigenschaften (z. B. Benetzungs- und Gleitverhalten, Biokompatibilität) und dem realisierbaren Aufbau maßgeschneiderter funktioneller molekularer Architekturen große technische Bedeutung gewonnen. Das daraus ableitbare immense Anwendungspotenzial der LB-Filme kann aufgrund der Komplexität in diesem Abschnitt nur angedeutet werden.

Bereits seit einigen Jahren lassen sich mit geeigneten Schichtsystemen, z. B. einfachen Fettsäureschichten basierend auf Stearinsäure, Isolatorfilme verwirklichen. Sie besitzen bei Anwendung in MIS- (metal-insulator-semiconductor) Schaltungen den Vorteil der präzisen Einstellung des Abstandes zwischen dem Metall und dem Halbleiter, der ein Vielfaches der Moleküllänge beträgt[35].

Auf dem Elektronik-Sektor wird der Entwicklung von dünnen Filmen aus planaren organischen Komplexen mit Halbleitereigenschaften[36] sowie der Eignung zum Energie-, Ladungs- und Ionentransport[37] großes Interesse beigemessen.

Dem Gebiet der Biotechnologie wird seit geraumer Zeit wachsendes Interesse entgegengebracht. Eine Zielstellung besteht darin, biologische Membranen, ein integrativer Bestandteil aller Zellen, als

[35] N. J. Thomas, M. C. Petty, G. G. Roberts, H. Y. Hall, *Elect. Lett.* **1984**, *20*, 838.
[36] W. Hu, Y. Liu, Y. Xu, S. Zhou, D. Zhu, *Syth. Met.* **1999**, *104(1)*, 19.
[37] C. F. van Nostrum, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1996**, *21*, 2385.

Grenzflächenerscheinung zu verstehen und spezifische Transportmechanismen aufzuklären. Modellmembranen[38] basierend auf LB-Schichten verschiedener Phospholipide[39], Glycolipide[40] u. a. biologisch relevanter Moleküle gestatten es, Teilaspekte der Biomembranstrukturen, -eigenschaften und -funktionen zu simulieren.

In der aktuellen Literatur sind maßgeschneiderte LB-Schichtsysteme für aktive Funktionen immer häufiger anzutreffen. Im Zuge strengerer Gesetzgebung und wachsenden Umweltbewusstseins erlebt die Entwicklung von Chemosensoren einen großen Aufschwung. Als Sensormaterialien für umweltrelevante Gase, z. B. NO_x, CO, CO_2, NH_3, Halogene, CH_4 und C_2H_5OH finden speziell makrocyklische Verbindungen wie Porphyrin[41]- und Phthalocyaninderivate[42] Anwendung. LB-Filme auf der Basis von Calixarenen[43] und Pyridinderivaten[44] versprechen durch ihre Affinität zu verschiedenen Metallionen wertvolle Sensoreigenschaften. Eng mit dem Gebiet der Sensorik verwandt ist der Einsatz ultradünner Membranen zur selektiven Separation von Gasen[45]. Mithilfe von Standard-LB-Methoden konnten Multischichten z. B. aus amphiphilen Calixarenen[46] erhalten werden, die durch Variation der Luftfeuchte eine reversible Hydratation der polaren Kopfgruppen bewirken und somit eine Einstellung des effektiven Porendurchmessers ermöglichen.

Darüber hinaus existiert neben wachsendem wissenschaftlichen Interesse ein großes Anwendungspotenzial in der Erzeugung katalytisch aktiver LB-Filme[47] sowie der Verwendung von NLO-Materialien[48] in dünnen Filmen.

---

38 V. Erokhin, *Handbook of Thin Film Materials*, Academic Press, San Diego, **2002**.

39 a) H. Moehwald, *Appl. Phys. A* **1998**, *A 66*, 1245; b) U. Bakowsky, W. Rettig, G. Bendas, J. Vogel, H. Bakowsky, C. Harnagea, U. Rothe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2(20)*, 4609.

40 L. Marron-Brignone, R. M. Morelis, P. R. Coulet, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *191*, 349.

41 a) P. D. Arnold, A. Genga, D. Manno, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, L. Valli, *Langmuir* **2001**, *17(26)*, 8139; b) T. Richardson, V. C. Smith, R. A. W. Johnstone, A. J. Sobral, A. M. Rocha-Gonsalves, *Thin Solid Films* **1998**, *327 – 329*, 315.

42 a) X. Ding, H. Xu, *Thin Solid Films* **1999**, *338*, 286; b) D. Crouch, S. C. Thorpe, M. J. Cook, I. Chambrier, A. K. Ray, *Sens. Actuators B*, **1994**, *19*, 411; c) D. Campbell, R. A. Collins, *Thin Solid Films*, **1997**, 277; d) L. Huo, W. Li, H. Cui, S. Xi, *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.* **2001**, *371*, 195.

43 A. J. Lucke, C. J. Striling, *Calixarenes in Action*, Imperial College Press, London, **2000**.

44 G. Caminati, E. Margheri, G. Gabrielli, *Thin Solid Films* **1994**, *244(1-2)*, 905.

45 a) S. A. Stern, *J. Membr. Sci.* **1994**, *94*, 1; b) W. J. Koros, *J. Chem. Eng. Prog.* **1995**, *91*, 68.

46 X. Yan, J. T. Hsu, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11944.

47 T. Beyerlein, F. Bent, B. Tieke, *Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems* **1999**, *C8 – C9*, 93.

48 M. N. Teerenstra, J. G. Hagting, A. J. Schouten, R. J. M. Nolte, M. Kauranen, T. Verbiest, A. Rersoons, *Macromolecules* **1996**, *29(14)*, 4876.

3 Molekülplanung und Synthese

3.1 Moleküldesign

Basis für den Entwurf der synthetisierten Zielverbindungen bildet das einleitend erläuterte Konzept der supramolekularen Präorganisation. Orientiert an ihrer Funktion als Filmbildner und flotationsaktive Reagenzien sind folgende strukturelle Merkmale obligatorisch:

- *planare, formstabile Spacereinheiten mit variablen Verknüpfungsmöglichkeiten*, die eine flächenintensive Wirkung gewährleisten, eine geometrisch kontrollierte Anordnung der sammlertypischen (funktionellen) Teilstrukturen ermöglichen sowie die Variation der Anzahl an Funktionseinheiten zulassen
- andererseits auch *mehr oder minder starre Spacereinheiten*, um die Flexibilität des Amphiphils zu variieren
- *polare und unpolare Baueinheiten* zur Gewährleistung der Amphiphilie des Moleküls, wobei besonderes Augenmerk auf eine ausgewogene Hydrophilie-Lipophilie-Balance (HLB) gelegt werden muss
- *geeignete polare Haftgruppen* zur Unterstützung der Flotation des Modellminerals Fluorit.

Aus den theoretischen Überlegungen heraus resultiert nun die Aufgabe, die schematischen Strukturen (s. Abb. 2.2, Kapitel 2) in konkrete Molekülformeln zu übersetzen, die den geforderten strukturellen Kriterien entsprechen.

3.1.1 Acetylenische Amphiphile (Strukturtyp I)

Dieser Strukturtyp vereint Verbindungsbeispiele, die eine besonders starre und strukturell definierte Molekülgeometrie aufweisen. Die formgebende planare Baueinheit bildet ein zentraler Benzenkern, der als supramolekulares Verknüpfungsmodul mit seinen insgesamt sechs präorganisierenden Verankerungsmöglichkeiten die Sammlerteilstrukturen geometrisch kontrolliert kombinieren kann. Dabei stehen lineare, trigonale, tetragonale und hexagonale Anordnungen im Mittelpunkt des Interesses (Abb. 3.1).

Der amphiphile Charakter der Verbindungen wird einerseits durch lipophile, unverzweigte Alkylketten, andererseits durch hydrophile polare Ankergruppen realisiert. Die Verwendung der

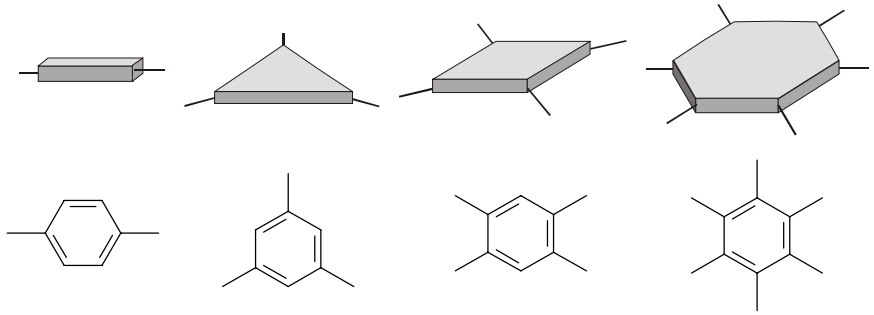


Abb. 3.1: Übertragung der schematischen Spacerstrukturen in konkrete Synthesebausteine

Carboxylfunktion als polare Gruppe stützt sich auf Literaturrecherchen, wonach diese spezifische Wirksamkeit gegenüber Fluorit im Flotationsprozess ausübt. Um eine ausgewogene Hydrophilie-Lipophilie-Balance im Molekül zu gewährleisten, werden die hydrophilen und hydrophoben Gruppen in gleicher Anzahl kombiniert. Eine zielgerichtete Konstitutionsvorgabe, d. h. eine entgegengerichtete Anordnung der hydrophilen Kopfgruppen und hydrophoben Alkylketten, schafft ideale Voraussetzungen zur Realisierung guter Filmbildungseigenschaften. Dafür werden endständige Arylreste als Vermittler zur zweckmäßigen Positionierung der Funktionalitäten eingesetzt (Abb. 3.2).

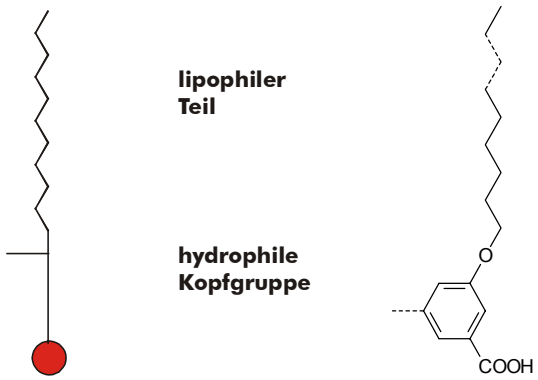


Abb. 3.2: Konkretisierung der sammlertypischen Funktionalitäten

Zur Kombination der beiden Bauelemente ist eine lineare Ethinylengruppe vorgesehen, die als reine Kohlenstoff-Komponente präparativ leicht zugänglich ist. Gleichermaßen wirksam als sog. Distanzstück führt sie aufgrund ihrer Starrheit und zylindrischen Symmetrie, d. h. Linearität, zur gezielten Erweiterung des Molekülskelettes. Aus diesen Überlegungen heraus resultieren die in Abb. 3.3 aufgezeigten Zielverbindungen.

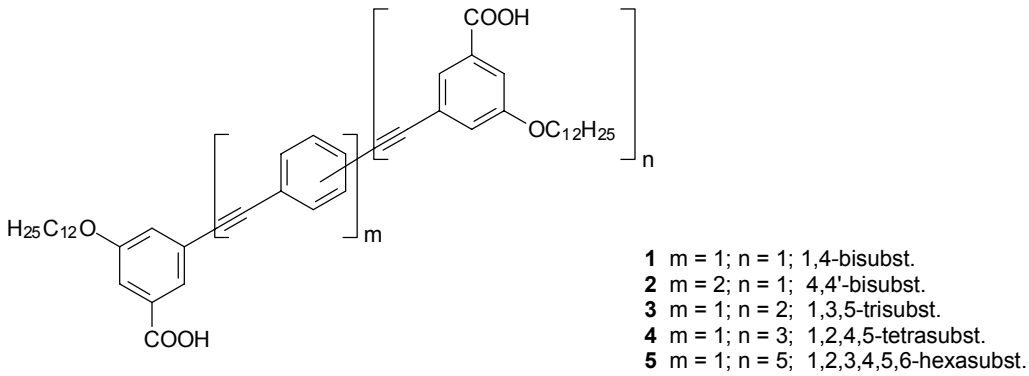


Abb. 3.3: Molekulare Topologie der Zielverbindungen des Strukturtyps I; Vervielfachung der sammlertypischen Struktureinheit führt zu linearen, trigonalen, tetragonalen und hexagonalen Anordnungen (bi-, tri-, tetra- und hexafunktionellen Amphiphilen)

3.1.2 Aminosäureanaloge Amphiphile (Strukturtyp II)

In dieser Strukturgruppe ist als zentrales Basiselement zur geometrisch kontrollierten Verankerung der lateralen Gruppen ebenfalls ein Benzenring vorgesehen. Die direkte Kombination mit einem amphiphilen Molekül ermöglicht einen rationelleren Syntheseweg. Die sammlertypischen Seitenarme in Form von langkettigen α-Aminosäuren können unter Ausbildung einer Amidbindung mit dem zentralen Benzenkern, der dabei Träger von Carboxylfunktionen sein muss, verknüpft

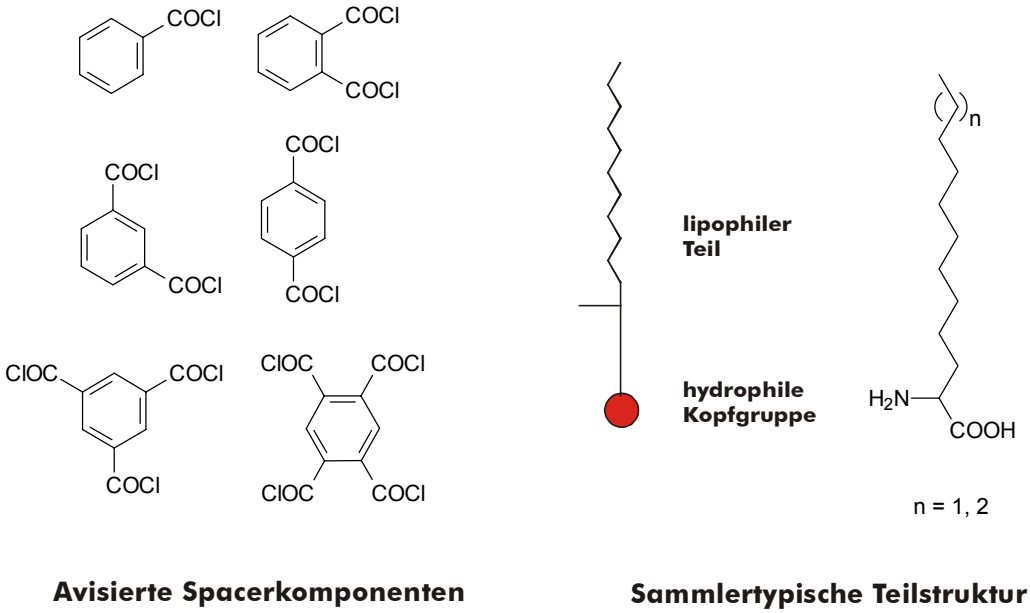
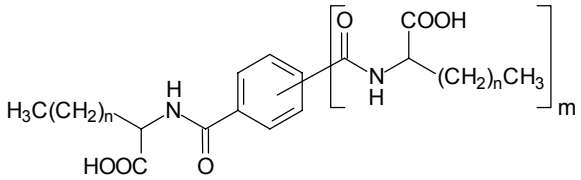


Abb. 3.4: Funktionelle Bauelemente zur Realisierung der Amphiphile des Strukturtyps II mit erhöhtem Grad an Flexibilität

werden. Der Verzicht auf starre lineare Verbrückungselemente, wie sie bei den acetylenischen Amphiphilen Anwendung finden, führt zu einer größeren Flexibilität innerhalb des Moleküls (Abb. **3.4**). Durch Variation der lateralen amphiphilen Aminosäureeinheiten und des Substitutionsmusters am zentralen Benzenring kann direkt Einfluss auf die Geometrie und strukturelle Topologie des Moleküls genommen werden.



6 m = 0; monosubst.
7 m = 1; 1,4-bisubst.
8 m = 1; 1,3-bisubst.
9 m = 1; 1,2-bisubst.
10 m = 2; 1,3,5-trisubst.
11 m = 3; 1,2,4,5-tetrasubst.

a: n = 9; **b**: n = 11

Abb. 3.5: Schema der avisierten aminosäureanalogen Amphiphile; es resultieren lineare und gewinkelte Strukturen, ebenso trigonal und tetragonal präorganisierte Verbindungen

Die im Ergebnis der Molekülplanung stehenden konkreten Formulierungen der Zielverbindungen (Abb. 3.3 und Abb. 3.5) besitzen aufgrund ihres amphiphilen Charakters beste Voraussetzungen zur Gewährleistung ober- bzw. grenzflächenaktiver Eigenschaften. Die Verwendung mono-, bi-, tri- sowie tetrafunktioneller Spacereinheiten ermöglicht eine stufenweise Steigerung des Grades an Präorganisation. Es resultieren lineare, trigonale und tetragonale Sammlerstrukturen, wobei bereits eine Variation des Substitutionsmusters der bifunktionellen Amphiphile sowohl lineare als auch gewinkelte Strukturen hervorbringt. Mithilfe dieser gezielten Strukturmanipulation kann die Frage nach dem Einfluss der Molekülgeometrie auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden.

3.2 Retrosynthetische Analyse der angestrebten Zielmoleküle

Nach der konkreten Formulierung der Zielverbindungen erleichtert die retrosynthetische Betrachtung[49] die Planung der Synthesestrategie, wobei rationelle Synthesewege angestrebt werden.

Die retrosynthetische Analyse der acetylenischen Amphiphile (Typ I), hier am Beispiel der linearen bifunktionellen Verbindung demonstriert, liefert nach heterolytischer Spaltung der strategischen Bindung vier verschiedene Synthone (Abb. 3.6). Daraus eröffnen sich für den entscheidenden Reaktionsschritt zwei prinzipielle Synthesemöglichkeiten. In **Variante A** ist die amphiphile Komponente Träger der Ethinylgruppe, in **Variante B** befindet sich diese Funktion bereits an der planaren Spacerkomponente.

[49] S. Warren, *Designing Organic Syntheses, A Programmed Introduction to the Synthon Approach*, Wiley, Chichester, New York, **1989**.

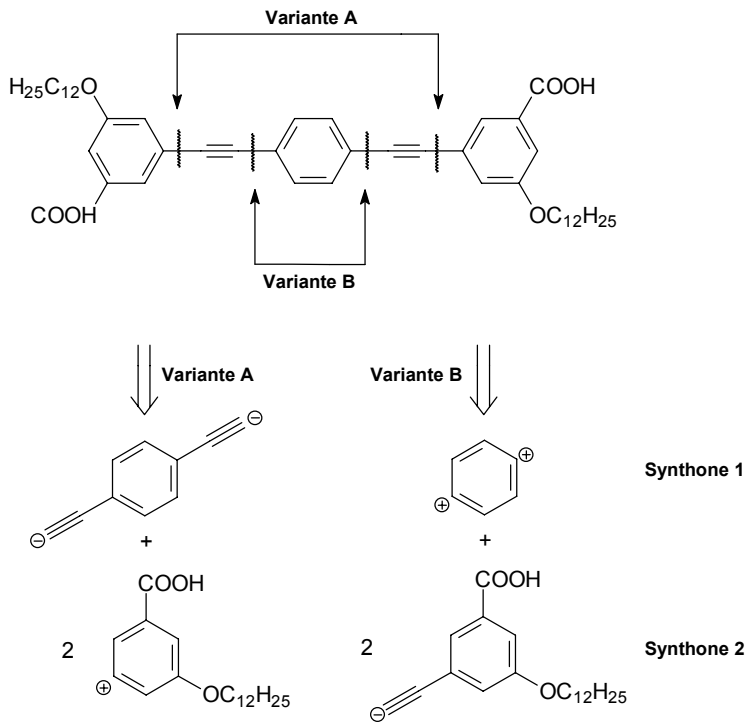


Abb. 3.6: Die retrosynthetische Analyse der acetylenischen Amphiphile (Typ I) eröffnet zwei prinzipielle Synthesevarianten

Die Überlegungen zur Retrosynthese der aminosäureanalogen Amphiphile (Typ II) gestalten sich relativ einfach. Als strategische Bindung ist hier die Amidbindung anzusehen, die durch verschiedene Reaktionen gut realisierbar ist. Das entsprechende Reagenz für das kationische

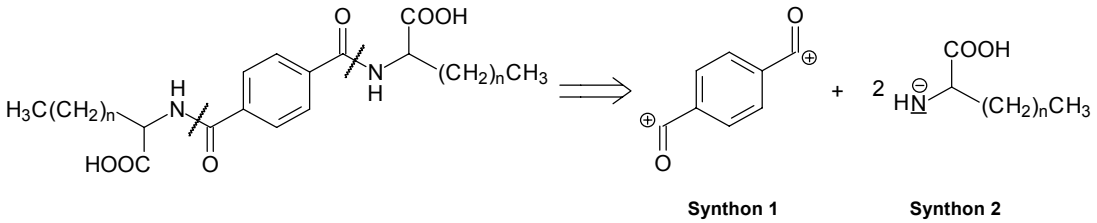


Abb. 3.7: Retrosynthetische Betrachtung der aminosäureanalogen Amphiphile am Beispiel der para-substituierten linearen Verbindung

Synthon 1 als präorganisierende Verknüpfungskomponente wäre als Syntheseäquivalent gleichzusetzen mit Terephthalsäure bzw. dem reaktiveren Terephthalsäuredichlorid. Dem anionischen Donor-Synthon 2 entspricht eine langkettige α-Aminocarbonsäure, welche die Forderung nach Amphiphilie erfüllt.

3.3 Synthese der acetylenischen Amphiphile vom Typ I

3.3.1 Synthese der planaren Spacerkomponenten

Durch geschickte Wahl der verbrückenden zentralen Einheit kann die topologische Struktur im Zielmolekül direkt gesteuert werden. Die Verwendung des planaren Benzenringes als geometrisches Kernstück ist eine optimale Voraussetzung für den Aufbau ebener Strukturen, die durch Anknüpfen von formstabilen linearen Ethinyleinheiten, wie sie in Synthesevariante A Anwendung finden (Abb. 3.6), eine Erweiterung erfahren. Der Grad der Präorganisation ist dabei durch die Anzahl und Position der Substitutionsstellen am Benzenring variabel.

Die C≡C-Dreifachbindung ist in den letzten Jahren als funktionelle Gruppe und Verknüpfungssegment verstärkt in den Mittelpunkt des Interesses gerückt[50,51,52]. Die klassischen Verfahren zur Synthese terminaler Arylacetylene basieren in vielen Fällen auf der Halogenierung ungesättigter Substrate, z. B. Vinylaromaten[53] oder aromatischer Methylketone[54,55], und anschließender doppelter oder einfacher Dehydrohalogenierung bzw. Eliminierung von Halogen. Diese Methoden, oft begleitet von erhöhtem präparativen Aufwand und relativ drastischen Reaktionsbedingungen, werden durch moderne Kupplungsmethoden, wie der *Stevens-Castro-Kupplung*[56,57] eines Aryliodids mit einem geschützten Cu-Acetylid, immer häufiger abgelöst. Nachteilig gestaltet sich dabei jedoch die schwierige und aufwendige Abspaltung der Schutzgruppen und der damit einhergehende erhöhte Zeitaufwand.

Die Entdeckung Palladium-katalysierter Kupplungsreaktionen[58,59] vor mehr als 30 Jahren war ein Meilenstein auf diesem Forschungsgebiet mit beachtlichem Entwicklungspotenzial und hat die bis dahin gebräuchliche *Stevens-Castro-Kupplung* weitestgehend verdrängt. Eine sehr elegante Methode zur Synthese terminaler Alkine stellt die zur *Heck-Reaktion* analoge *Sonogashira-Kupplung*[60] von Arylhalogeniden und Trimethylsilylacetylen (TMS-Acetylen) dar, die unter milden Bedingungen verläuft und eine Vielzahl funktioneller Gruppen am Substrat akzeptiert. Die Abspaltung der TMS-Schutzgruppe gelingt ebenfalls unter milden Bedingungen und liefert das terminale Alkin in akzeptablen Ausbeuten. Anstelle von TMS-Acetylen findet aber auch

---

50 S. Höger, V. Enkelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2917.
51 B. Kayser, J. Altmann, W. Beck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5(2)*, 754.
52 P. Samori, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5(8)*, 2312.
53 a) H. Tani, F. Toda, K. Matsumiya, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1963**, *36*, 391; b) E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36*, 3769; c) J. Villieras, P. Pierrot, J. F. Normant, *Synthesis* **1975**, 458.
54 H. A. Staab, K. Neunhoffer, *Synthesis* **1974**, 424.
55 a) W. Ried, V. B. Saxena, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *739*, 159; b) P. M. op den Brouw, W. H. Laarhoven, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1982**, 795.
56 a) C. E. Castro, R. D. Stevens, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2163; b) R. D. Stevens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313.
57 A. M. Sladkov, I. R. Gol'ding, *Russ. Chem. Rev.* **1979**, *48*, 868.
58 a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518; b) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6707.
59 N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437.
60 a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467; b) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.

2-Methyl-3-in-2-ol (MEBYNOL)[61] als Ethinylierungsreagenz Anwendung. Nachteilig gestaltet sich jedoch die Abspaltung von Aceton zur Freisetzung des terminalen Alkins. Hierfür sind drastische Reaktionsbedingungen (starke Basen, hohe Temperatur) erforderlich.
Der Mechanismus der Kupplungsreaktion (Abb. 3.8) kann als Katalysezyklus angesehen werden und ähnelt dem der *Heck-Reaktion*[62]. Es wird allgemein angenommen, dass im ersten Schritt des Katalysezyklus ein Arylhalogenid oxidativ an den Pd^0-Komplex unter Bildung eines σ-Arylpalladium(II)-Komplexes addiert wird. Im nächsten Teilschritt erfolgt die Koordination des Alkins an diesen Komplex, gefolgt von einer Insertion des Alkins in die Aryl-C-Palladium-Bindung unter Bildung des σ-Alkenylpalladium(II)-Komplexes. Nach der anschließenden reduktiven Eliminierung unter Freisetzung des Alkins kann der Katalysator durch die anwesende Base unter Abspaltung von HX regeneriert werden.

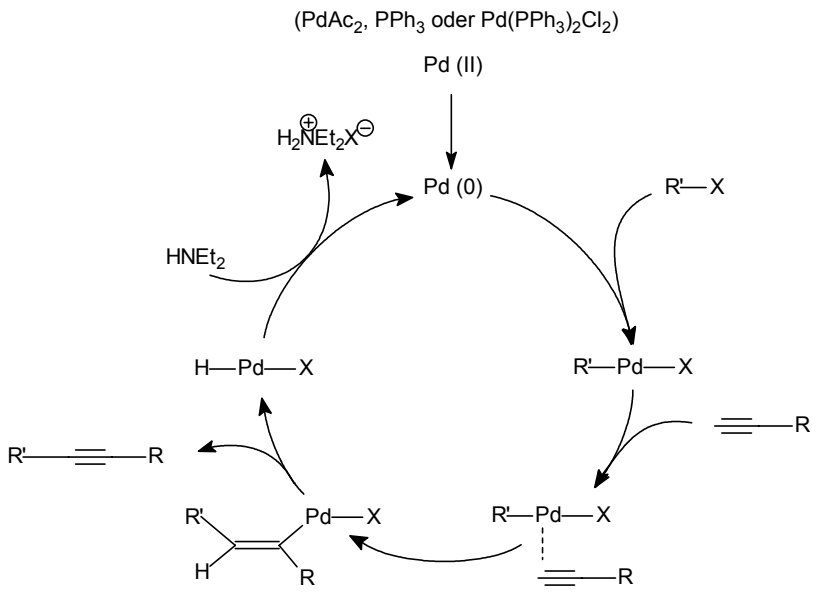


Abb. 3.8: Katalysezyklus der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktion

Der Synthesevariante A zur Darstellung der acetylenischen Amphiphile erfordert die Präparation der Ethinyle 1,4-Diethinylbenzen, 1,3,5-Triethinylbenzen und 1,2,4,5-Tetraethinylbenzen, die prinzipiell unter Verwendung der beiden Schutzgruppen möglich[63] ist. Ausgehend vom entsprechenden Arylhalogenid wurde die Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion sowohl mit

[61] H. L. Anderson, C. J. Walter, A. Vidal-Ferran, R. A. Hay, P. A. Lowden, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1995**, *18*, 2275.
[62] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473.
[63] H. Takalo, J. Kankare, E. Hänninen, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *B42*, 448.

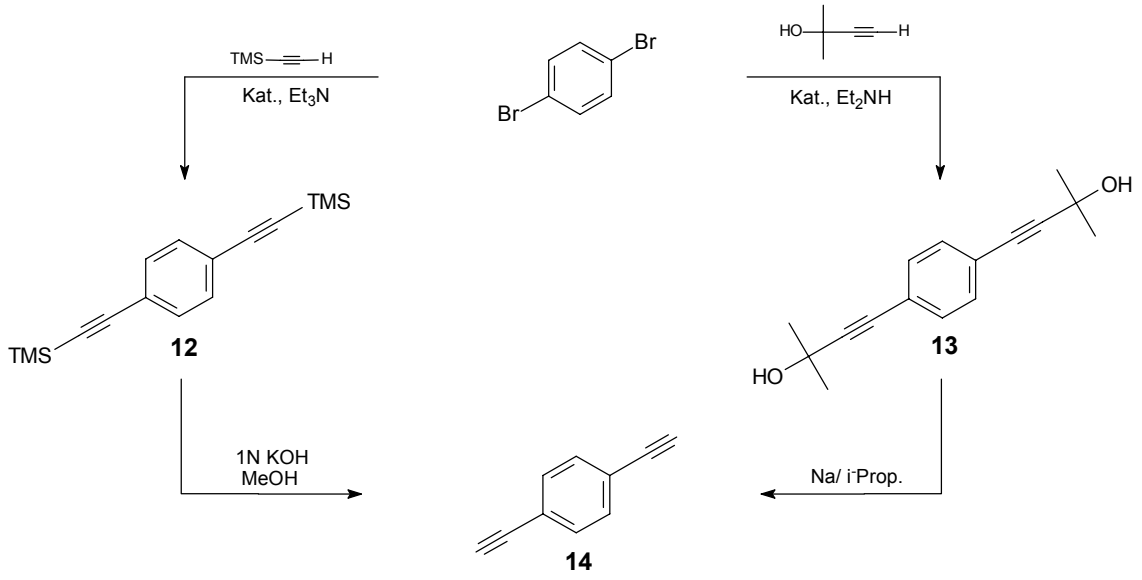


*Abb. 3.9: Alternative Synthesewege zur Darstellung von 1,4-Diethinylbenzen (**14**) durch Pd-katalysierte Kupplungsreaktion*

Trimethylsilylacetylen (TMS-Acetylen) als auch mit 2-Methylbut-3-in-2-ol (MEBYNOL) durchgeführt. Die verwendete Katalysatormischung bestand in der Regel aus Palladium(II)-acetat, Kupfer(I)-iodid und Triphenylphosphin. Beide Methoden lieferten das gewünschten Produkt, wobei die Gesamtausbeute der MEBYNOL-Variante durch die schwierige Schutzgruppenabspaltung mittels KOH in Toluen geringer ausfällt. Die Umsetzung mit MEBYNOL stellt jedoch die preiswertere Variante dar, womit diese Methode nach ökonomischen Aspekten als gleichwertig zu betrachten ist. Das Reaktionsschema (Abb. 3.9) veranschaulicht die alternativen Synthesewege am Beispiel von 1,4-Diethinylbenzen (**14**). Die Präparation von 1,3,5-Triethinylbenzen (**16**) erfolgte sowohl nach der TMSA-Methode als auch aus 1,3,5-Tris(3-hydroxy-3-methylbut-inyl)benzen (**15**) unter Verwendung von MEBYNOL. Unterschiede bestanden nur in der Wahl bzw. Zusammensetzung des Lösungsmittels (siehe Exp. Teil).

Auf die Reindarstellung und Isolierung von 1,2,4,5-Tetraethinylbenzen (**18**)[64] aus 1,2,4,5-Tetrakis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]benzen (**17**) wurde bewusst verzichtet, da die Reaktion zur Schutzgruppenabspaltung mit erheblichen Sicherheitsrisiken verbunden ist. Die Verbindung erweist sich als instabil und ist in der Lage, beim Erhitzen an der Luft und ebenso beim Versuch einer Vakuum-Sublimation mit Entzündung heftig zu detonieren. Es empfiehlt sich daher, die Verbindung ohne Aufarbeitung in Lösung weiter zu verarbeiten. Mit ähnlichem Verhalten ist bei der Ethinylierungsreaktion zu 1,2,3,4,5,6-Hexaethinylbenzen (**19**) zu rechnen.

[64] B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5670.

Die Durchführung der Synthesevariante B erschien aufgrund der erwähnten Schwierigkeiten und ungenügender Reaktivität der Kupplungskomponenten zweckmäßig. Dies erfordert die Bereitstellung der Spacerverbindungen in ihrer halogenierten Form, vorzugsweise als Iod-Verbindung.Als einfaches lineares Grundelement ist 1,4-Diiodbenzen kommerziell erhältlich. Eine Erweiterung dieses linearen Bausteins stellt 4,4'-Dibromtolan (**21**) dar. Die Verbindung ist durch Bromierung von Bibenzyl[65] in Essigsäure und anschließende doppelte Dehydrohalogenierung[66] des Zwischenproduktes 1,2-Dibrom-1,2-(4-bromphenyl)ethan (**20**) mit Natriumethanolat als starke Base zugänglich (Abb. 3.10).

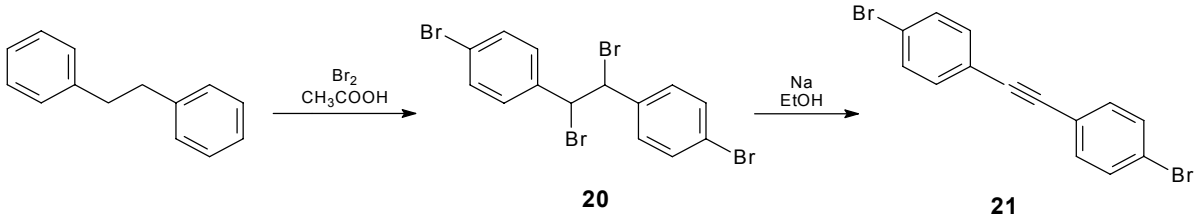


*Abb. 3.10: Synthese der erweiterten linearen Spacerverbindung 4,4'-Dibromtolan (**21**)*

Auch der trigonale Grundkörper 1,3,5-Tribrombenzen ist kommerziell erhältlich. Die Überführung in das reaktivere und damit kupplungsfreudigere1,3,5-Triiodbenzen (**22**) gelang nach Schöberl et al.[67] in einer Austauschreaktion (Abb. 3.11) mit moderater Ausbeute. Die Verwendung von Ni-Pulver als Katalysator in Verbindung mit Kaliumiodid und Iod als Reagenzien erwies sich hier im Vergleich zu verwandten Austauschreaktionen[68] als besonders wirksam.

*Abb. 3.11: Halogenaustauschreaktion zur Darstellung von 1,3,5-Triiodbenzen (**22**)*

---

[65] J. I. G. Cadogan, P. W. Inward, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4170.

[66] a) H. J. Barber, R. Slack, *J. Chem. Soc.* **1944**, 612; b) S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 135; c) A.L. Rusanov, M. L. Keshtov, M. M. Begretov, I. A. Khotina, A. K. Mikitaev, *Russ. Chem. Bl.* **1996**, *(5)*, 169.

[67] a) U. Schöberl, T. F. Magnera, R. M. Harrison, F. Fleischer, J. L. Pflug, P. F. H. Schwab, X. Meng, D. Lipiak, B.C. Noll, V. S. Allured, T. Rudalevige, S. Lee, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119 (17)*, 3909; b) S. H. Yang, C. S. Li, C. H. Cheng, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 691.

[68] a) J. H. Clark, C. W. Jones, C. V. A. Duke, J. M. Miller, *J. Chem. Res. (S)* **1989**, 238; b) H. Suzuki, A. Kondo, T. Ogawa, *Chem. Lett.* **1985**, 411.

Eine Erweiterung dieses einfachen trigonalen Bausteins um drei Benzenringe führt zu 1,3,5-Tris(4-iodphenyl)benzen (**23**). Diese Verbindung konnte durch Cyclisierung von 4-Iodacetophenon synthetisiert werden (Abb. 3.12), wobei der Kondensation mit $K_2S_2O_7$ in Schwefelsäure gegenüber

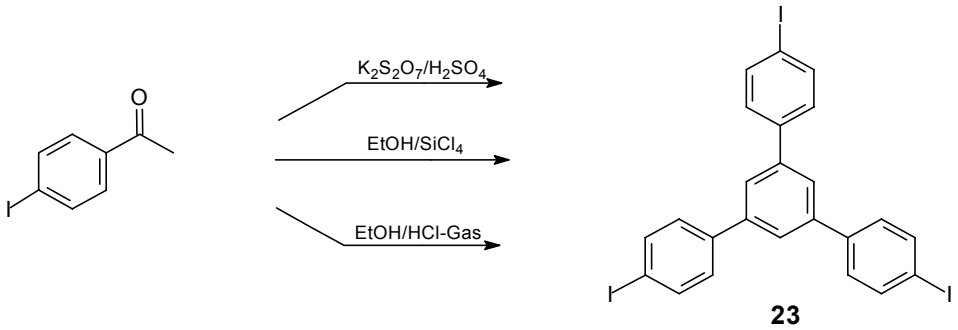


*Abb. 3.12: Synthesevarianten zur Darstellung von 1,3,5-Tris(4-iodphenyl)benzen (**23**)*

den anderen Reaktionsvorschriften der Vorzug gegeben wurde. Während die Darstellungsvarianten nach Elmorsy und Smith[69] (abs. Ethanol/$SiCl_4$) sowie nach Lyle und Cleland[70] (abs. Ethanol/HCl-Gas) schon auf der Stufe des Zwischenproduktes zum Erliegen kamen, ermöglichte diese Reaktion erfreuliche Ausbeuten von ca. 65 %.

Zur Realisierung einer planaren tetragonalen Struktur fiel die Wahl auf das schwierig herzustellende 1,2,4,5-Tetraiodbenzen (**24**) als kupplungsfreudigen Spacerbaustein. Klassische Methoden zur Synthese aromatischer Iodverbindungen verlaufen in der Regel als Multistep-Reaktion über Diazotierung der entsprechenden Aminoderivate und anschließenden Ersatz der Diazoniumgruppe durch I^- (Sandmeyer- ähnliche Reaktion)[71]. Diese Verfahrensweise konnte durch eine elegante Periodierungs-Reaktion[72] umgangen werden (Abb. 3.13). Die Verwendung von Iod anstelle von KI

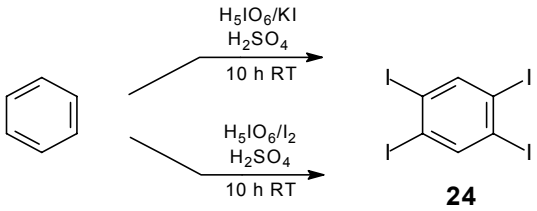
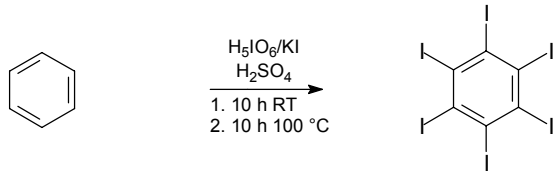


Abb. 3.13: Direkte Periodierungsreaktion von Benzen nach Mattern

erwies sich als weniger praktikabel, da die Isolierung des Produktes hier Schwierigkeiten bereitet. Insbesondere konnten die entstandenen Nebenprodukte C_6HI_5 (**25**) und C_6I_6 (**26**) nicht abgetrennt

[69] S. S. Elmorsy, A. Pelter, K. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *23(33)*, 4157.
[70] R. E. Lyle, E. J. DeWitt, N. M. Nichlos, W. Cleland, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5959.
[71] E. Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1960**, *Band V/4*, 639.
[72] a) D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3051; b) D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4773.

werden. Durch Variation der Reaktionsdauer, der Temperatur und des Verhältnisses von Benzen zu Periodsäure/Kaliumiodid gelang es nach dieser Methode 1,2,3,4,5,6-Hexaiodbenzen[72] (**26**) in moderaten Ausbeuten zu synthetisieren (Abb. 3.14).



26

*Abb. 3.14: Synthese von 1,2,3,4,5,6-Hexaiodbenzen (**26**)*

Eine zweite, sehr interessante Reaktion[73] zur Darstellung aromatischer Iod-Verbindungen soll an dieser Stelle, obgleich in der vorliegenden Arbeit nicht praktiziert, vorgestellt werden (Abb. 3.15). Sie bedient sich eines Gemisches (2:1), bestehend aus Trifluormethansulfonsäure und der Komplexverbindung IPy_2BF_4, wobei durch Variation der Reaktionsbedingungen und der verwendeten Menge an Benzen die Struktur des Produktes gesteuert und eine breite Palette an wertvollen aromatischen Iod-Verbindungen bereitgestellt werden kann. Die Reaktion verläuft regioselektiv.

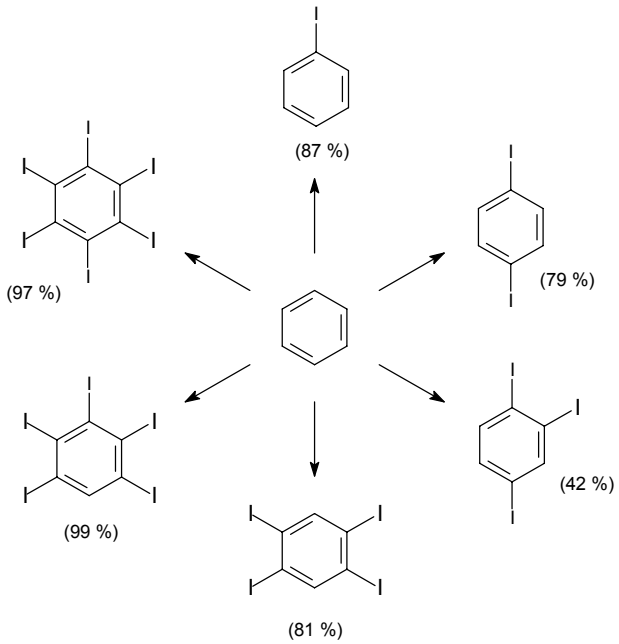
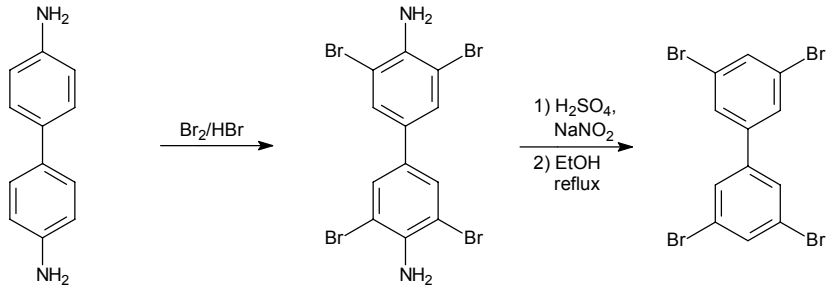


Abb. 3.15: Direkte Periodierung von Benzen mit IPy_2BF_4 und 2 N CF_3SO_3H

[73] J. Barluenga, J. M. Ginzáles, M. M. García-Martín, P. J. Campos, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34(24)*, 3893.

Als erweiterter tetragonaler Spacer war 3,3′,5,5′-Tetrabrombiphenyl (**28**) vorgesehen, der in einer zweistufigen Reaktion aus Benzidin synthetisiert werden konnte (Abb. 3.16). Im ersten Reaktionsschritt erfolgt eine vierfache elektrophile Substitution[74]. Die aktivierenden Amino-Funktionen des Benzidins beschleunigen dabei die Bromierung des Aromaten in o-Stellung, wobei es nicht möglich ist, die Reaktion zu stoppen, bevor alle möglichen ortho- und para-Positionen (para in diesem konkreten Fall nicht verfügbar) substituiert sind. Der Austausch der Amino-Gruppe



27 **28**

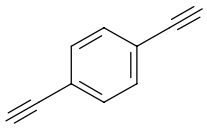
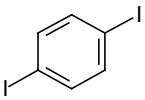
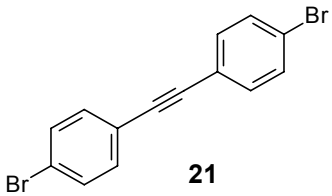
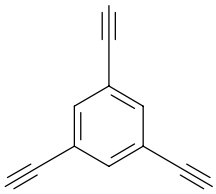
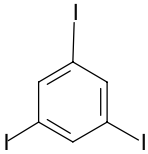
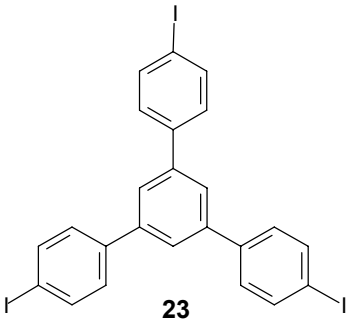
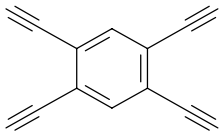
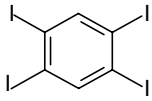
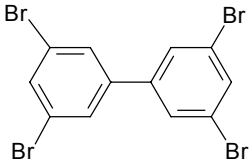
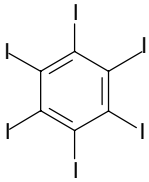
*Abb. 3.16: Darstellung von 3,3′,5,5′-Tetrabrombiphenyl (**28**)*

gegen ein H-Atom (Desaminierung) gelang durch Reduktion des entsprechenden Diazoniumsalzes[75] mit Ethanol als Reduktionsmittel[76].
Über diese Reaktionsabfolge lassen sich durch Blockierung von Substitutionsstellen und geeignete dirigierende Substituenten meta-ständige Halogenatome einfügen. Die analoge Iodverbindung[77] konnte nur bis zum Benzidin-Zwischenprodukt synthetisiert werden, da bei der Reduktion der Diazoniumfunktion eine Abspaltung der Iodsubstituenten eintritt.

Mit der Konzeption und Synthese der verbrückenden Spacerelemente wurde ein wichtiger Grundstein zum Aufbau linearer, trigonaler, tetragonaler sowie hexagonaler amphiphiler Sammlerstrukturen gelegt. Die entsprechenden Spacermoleküle sind in
Tabelle 3.1 zusammengefasst.

[74] Schlenck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1908**, *363*, 335.
[75] R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, New York, **1989**, 311.
[76] F. L. W. van Roosmalen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1934**, *53*, 359.
[77] C. F. Martin, H. Bang, *J. Am. Pharm. Ass.* **1948**, *37*, 102.

Tabelle 3.1: Planare Spacermoleküle zum Aufbau planarer linearer, trigonaler, tetragonaler und hexagonaler Verbindungen vom Strukturtyp I

	Variante A	Variante B
lineare Präorganisation	 **14**	  **21**
trigonale Präorganisation	 **16**	 **22**  **23**
tetragonale Präorganisation	 **18**	 **24**  **28**
hexagonale Präorganisation	---	 **26**

3.3.2 Synthese der amphiphilen Kupplungskomponente

Die dem Strukturtyp I zugeordnete amphiphil funktionalisierte Kupplungskomponente (s. Abb. 3.2) ist, wie im Folgenden näher erläutert, in einer mehrstufigen Reaktionsabfolge aus 3-Nitrobenzoesäure zugänglich (Abb. 3.17). Sowohl die Carboxyl- als auch die Nitrofunktion der 3-Nitrobenzoesäure wirken desaktivierend auf den Aromaten, sodass eine Kernbromierung nach

gängigen Methoden nicht gelingen kann, sondern vielmehr unter drastischen Bedingungen erfolgen muss. Mit der Verwendung von Brom und Silbersulfat als Reagenzien sowie konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel wurde eine Konzentrationserhöhung des angreifenden Elektrophils Br^+ erreicht[78]. Auf diese Weise verlief die Bromierung unproblematisch und mit guten Ausbeuten.
Eine bewährte Methode zur Reduktion einer aromatischen Nitrogruppe zum Anilin stellt die Reaktion mit Zinn-Pulver und konz. HCl dar. Die so aus 5-Brom-3-nitrobenzoesäure (**29**) erhaltene 3-Amino-5-brombenzosäure (**30**) wurde mit Natriumnitrit in Schwefelsäure in das Diazoniumsalz überführt und durch nachfolgende Phenolverkochung zu 5-Brom-3-hydroxybenzoesäure (**31**) umgesetzt.

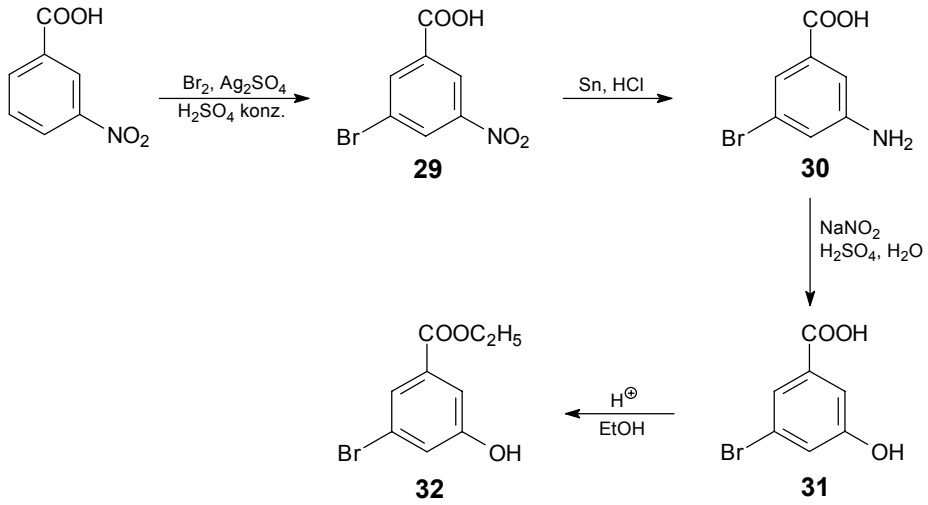


*Abb. 3.17: Synthesesequenz zur Darstellung von 3-Brom-5-hydroxybenzoesäureethylester (**32**) als Kupplungskomponente (Variante A)*

Der Schutz der Carboxylfunktion durch Überführung in den Ethylester nach einer Standardmethode[79] erwies sich als vorteilhaft für nachfolgende Reaktionen. Mit der Synthese des 5-Brom-3-hydroxybenzoesäureethylesters (**32**) lag damit die zweite Kupplungskomponente bereit, um den Syntheseweg nach Variante A zum Abschluss zu bringen.
Ausgehend von 5-Brom-3-hydroxybenzoesäureethylester (**32**) stand nun zur Realisierung des Syntheseweges nach Variante B noch die Einführung der Ethinylgruppe an. Dies konnte wie vorher durch eine Pd-katalysierte Kupplungsreaktion mit Trimethylsilylacetylen verwirklicht werden (Abb. 3.18). Allerdings erwies sich dieser Reaktionsschritt als ansatzmäßig limitiert, d. h. Ansatzgrößen über 40 mmol führten nur zur unvollständigen Umsetzung des Eduktes. Die Abspaltung der TMS-Schutzgruppe verlief mit KF in DMF zu 3-Ethinyl-5-hydroxybenzoesäureethylester (**34**) glatt und in guten Ausbeuten.

[78] F. G.Baddar, H. A. Fahim, M. A. Galaby, *J. Chem. Soc.* **1955**, 461.
[79] *Organikum*, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften , Berlin, **1990**.

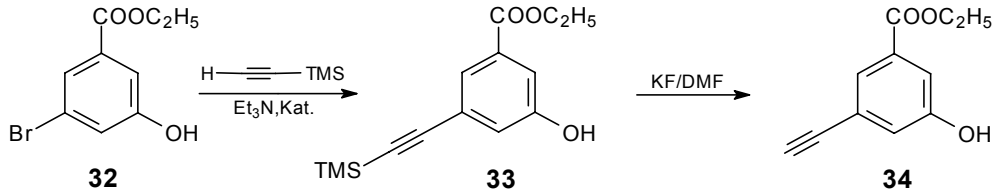


*Abb. 3.18: Syntheseweg zur Darstellung der Kupplungskomponente (**34**) mit terminaler Ethinylgruppe*

Damit standen nun die Grundbausteine zum Aufbau der geplanten, verschiedenartig präorganisierten Amphiphile zur Verfügung, die es nach den Synthesevarianten A und B miteinander zu verknüpfen galt. Im Vergleich zwischen dem Syntheseaufwand und der Ausbeute der jeweiligen Intermediate erweist sich die Synthesevariante A auf diesem Stand der Präparation vorteilhafter.

3.3.3 Synthese der Zielverbindungen (Typ I)

Der zentrale Schritt zum Gerüstaufbau der Zielverbindungen vom Typ I besteht in der Kupplung der verschiedenen Spacermoleküle mit den funktionalisierten Verbindungen **32** und **34**.

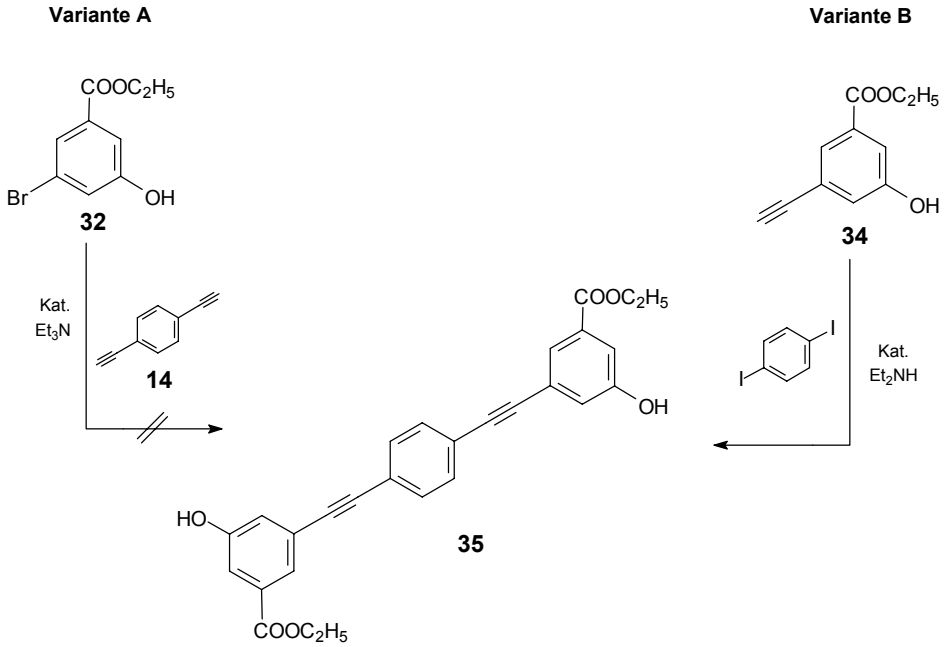


*Abb. 3.19: Varianten der Pd-katalysierten Kupplung am Beispiel der Verbindung **35***

Am Beispiel der linearen Verbindung **35** sind in Abb. 3.19 zwei derartige Kupplungsvarianten A und B aufgezeigt. Sie beruhen auf dem gleichen Syntheseprinzip, der Pd-katalysierten Kupplungsreaktion nach Sonogashira[80], und unterscheiden sich lediglich durch die Positionierung

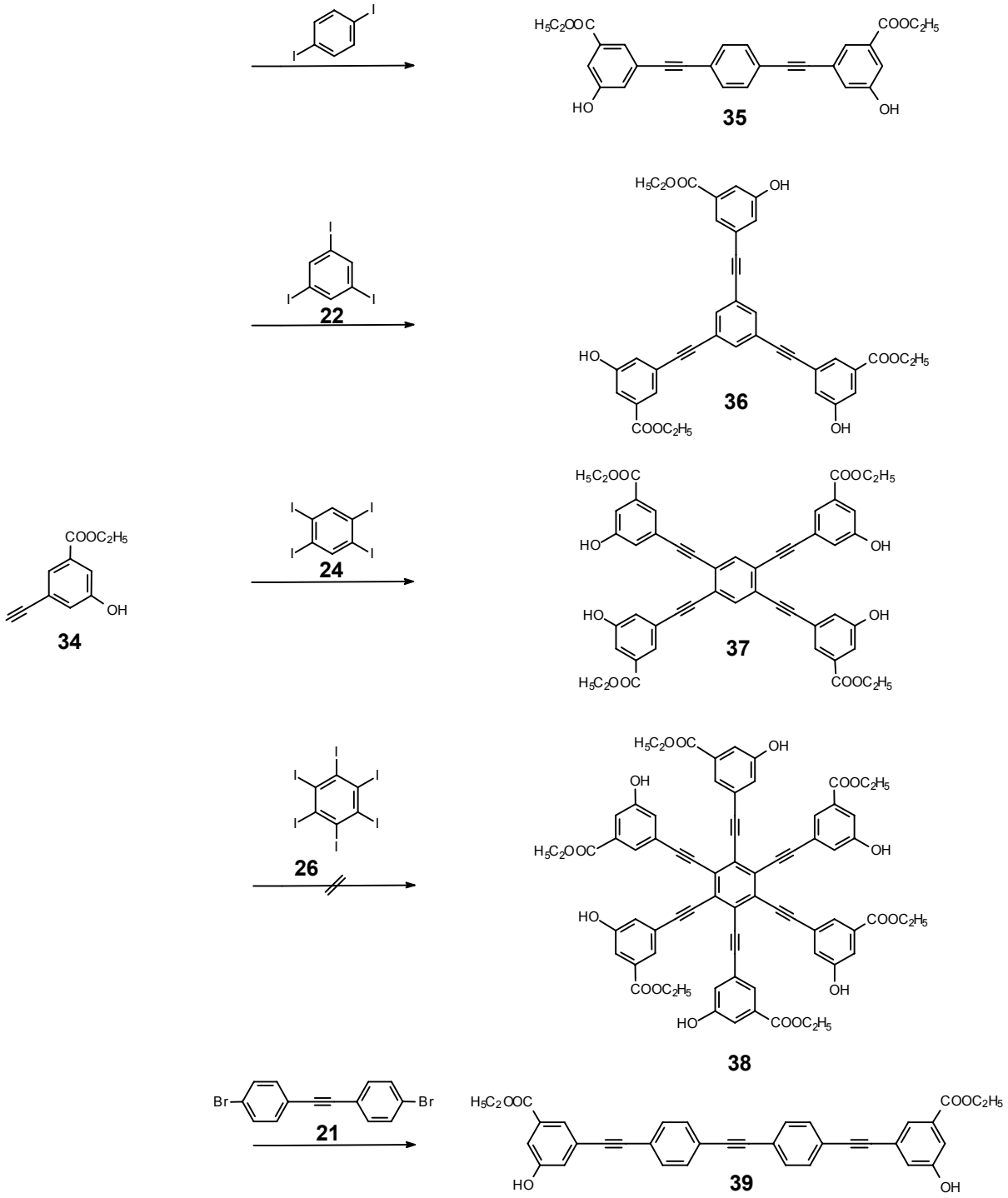


*Abb. 3.20: Syntheseschema der Pd-katalysierten Sonogashira-Kupplungen zu den Verbindungen **35** - **39***

[80] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467; b) K. Sonogashira, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon Press, New York, **1991**, *3*, 521.

der Ethinylgruppe, die sich entweder am zentralen Spacerelement oder am funktionellen Endstück befindet. Entsprechend sind auch die Halogenatome vertauscht. Trotz Einsatz des relativ hoch siedenden Lösungsmittels Triethylamin führte die Variante A nicht zum gewünschten Ziel, was wohl auf die eingeschränkte Reaktivität der Brom-substituierten Kupplungskomponente zurückgeführt werden kann. Als erfolgreich dagegen erwies sich die Synthesevariante B. Durch die Verwendung des reaktiveren Iod-substituierten Spacers konnten die in Abb. 3.20 aufgelisteten Kupplungsprodukte bereits bei niedrigeren Reaktionstemperaturen in guten Ausbeuten nach säulenchromatographischer Trennung erhalten werden. Entscheidend für diesen Reaktionsschritt war die Vollständigkeit der Umsetzung. War diese nicht gewährleistet, entstanden Produktgemische, welche nicht oder nur unter unangemessenem Aufwand voneinander getrennt werden konnten. Ein wiederholtes Durchlaufen dieser Reaktion führte dann ebenfalls nicht zum Erfolg.

Die gleichen Schwierigkeiten ergaben sich auch bei der Verwendung der erweiterten Spacermoleküle **23** und **28**. Hier wurden Gemische von unvollständig umgesetzten Verbindungen erhalten, die sich nicht in die einzelnen Komponenten auftrennen ließen. Zur Vervollständigung der Zielstrukturen im Sinne ihrer Amphiphilie sollten im folgenden Syntheseschritt die lipophilen Alkylketten in Form von Dodecylgruppen angebracht werden. Dafür waren bereits bei der Synthese der Kupplungskomponente **32** sowie **34** die phenolischen OH-Funktionen vorgesehen. Diese konnten mit 1-Bomdodecan unter Ausbildung eines Alkyl-Aryl-Ethers umgesetzt werden. Besonderes Augenmerk musste dabei auf die Wahl der Reaktionsbedingungen gerichtet werden, da basische Medien gleichfalls eine Esterspaltung bewirken können.

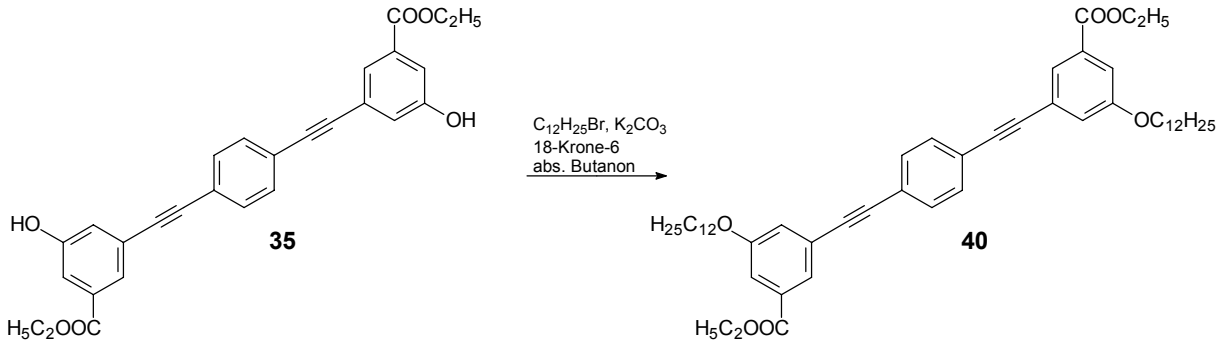


Abb. 3.21: Synthese der Alkyl-Aryl-Ether am Beispiel der linearen Verbindung ***40***

In diesem speziellen Fall der Ethersynthese wurde nach einer Vorschrift von Goodby et al.[81] in abs. Butanon mit K_2CO_3 in Gegenwart von 18-Krone-6 und 1-Bromdodecan gearbeitet (Abb. 3.21). Nach 72 h Reaktionszeit fielen die gewünschten Produkte **40** – **43** (Abb. 3.22) in Ausbeuten von 72 – 84 % an. Die Reindarstellung der Verbindungen erforderte z. T. wiederholte säulenchromatogaphische Trennungen.

[81] R. P. Tuffin, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mat. Chem.* **1996**, *6(8)*, 1271.

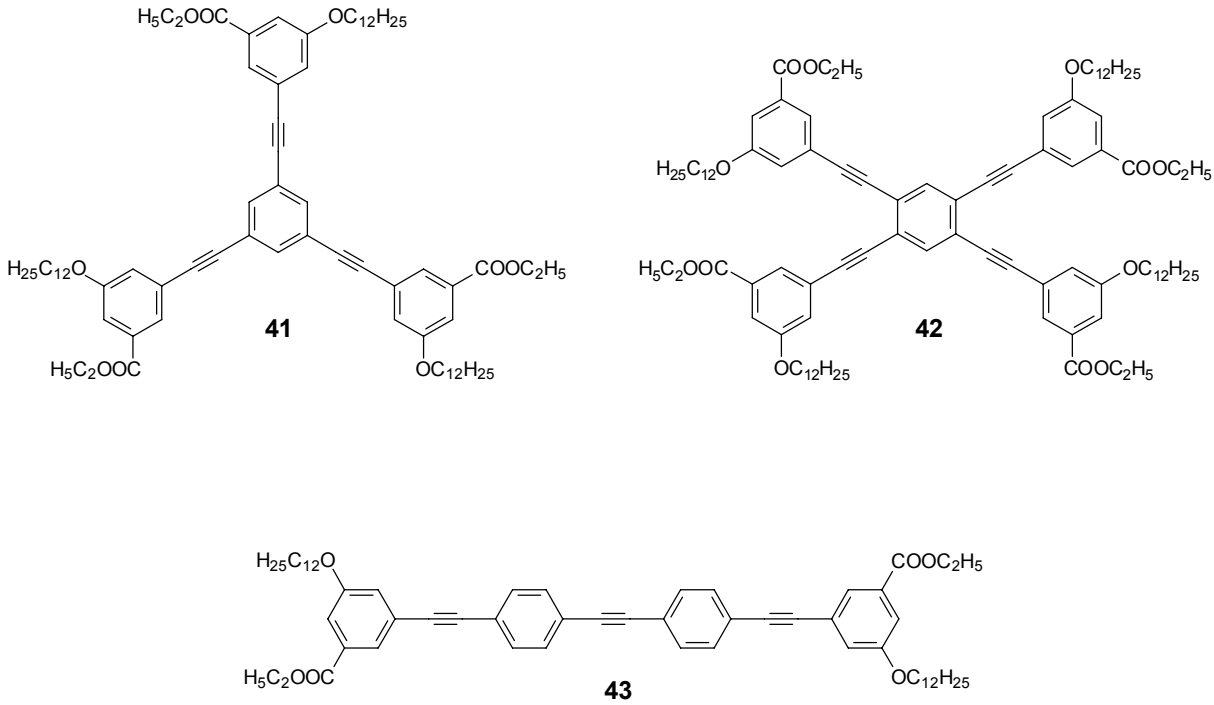


*Abb. 3.22: Reaktionsprodukte **41** – **43** der Ethersynthese*

Im finalen Reaktionsschritt stand nun noch die basische Hydrolyse der Ethylester-Gruppierungen zur Freisetzung der Carboxylfunktionen als hydrophile Ankergruppen an (Abb. 3.23). Diese Umsetzung wurde unter Standardbedingungen mit einem großen Überschuss an NaOH vorgenommen. Als Lösungsmittel fand ein Gemisch aus Wasser und Ethanol Anwendung, das je nach Löslichkeit der eingesetzten Edukte variiert wurde.

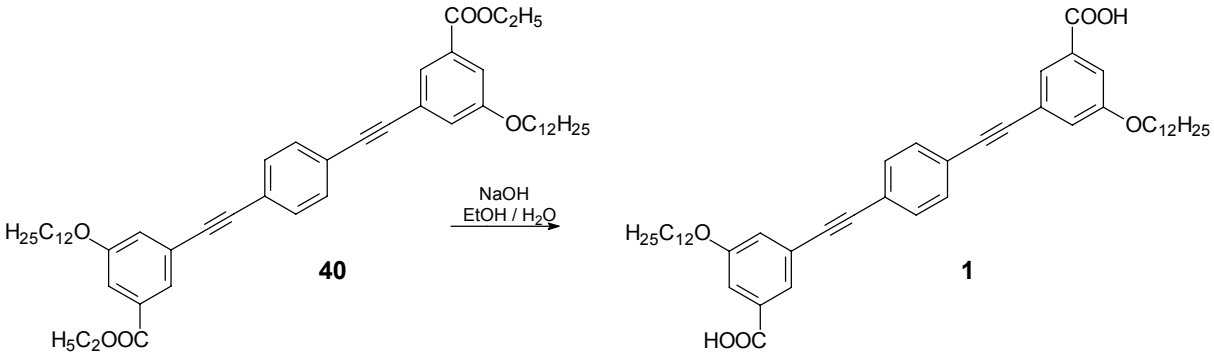
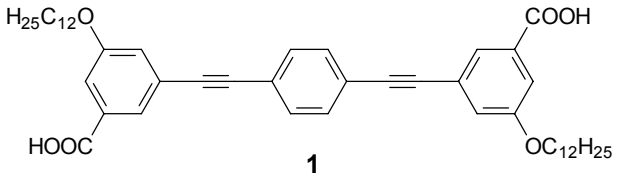
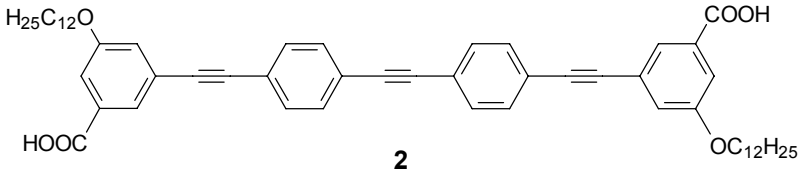
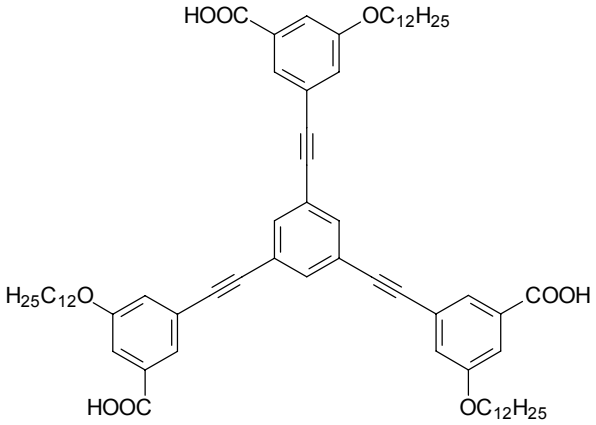
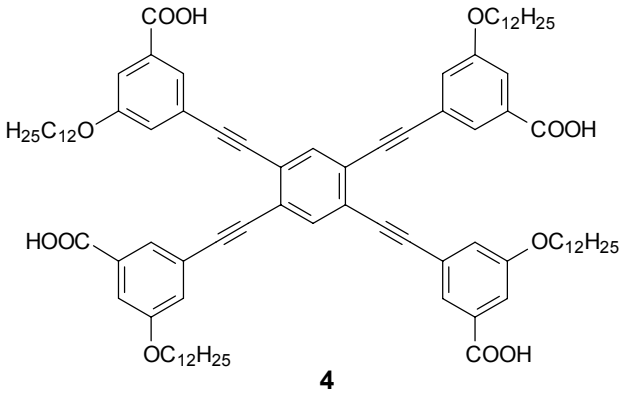


*Abb. 3.23: Basische Hydrolyse der Estergruppen zur Synthese der Verbindung **1***

Alle auf diesem Wege synthetisierten Verbindungen sind mit spektroskopischen Methoden (^{1}H- und ^{13}C-NMR, IR, MS) und durch Elementaranalyse strukturell abgesichert. Eine Übersicht über die neuen acetylenischen Amphiphile **1** – **4** vom Typ I bietet die Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Übersicht über die synthetisierten acetylenischen Amphiphile vom Typ I

lineare Präorganisation	 **1**
erweiterte lineare Präorganisation	 **2**
trigonale Präorganisation	 **3**
tetragonale Präorganisation	 **4**

3.4 Synthese der Aminosäure-analogen Amphiphile

3.4.1 Synthese der Aminosäureethylester-Hydrochloride als amphiphile Baueinheiten

Die Synthesestrategie für diese Verbindungsklasse ist derart konzipiert, dass zunächst eine langkettige α–Aminosäure als Träger der amphiphilen Eigenschaften präpariert werden soll, die nachfolgend mit verschiedenartig substituierten Spacermolekülen umgesetzt werden muss (vgl. Abb. 3.4). Auf diese Weise sollte mit relativ geringem Syntheseaufwand eine breite Palette an Zielverbindungen realisierbar sein.

Zur Gewinnung von α-Aminosäuren sind diverse Methoden in der Literatur beschrieben. Nach *Strecker* kann man Cyanhydrine mit Ammoniak in α-Aminonitrile überführen und diese anschließend verseifen. Eine andere Methode benutzt die Umsetzung von Brommalonester mit Kaliumphthalimid im Sinne einer *Gabriel-Synthese*. Das Produkt wird anschließend unter der Wirkung einer starken Base alkyliert, dann unter Abspaltung der Phthalsäure hydrolysiert und die Estergruppe verseift, was die Decarboxylierung einer Carboxylgruppe nach sich zieht.

Ein weiteres von Landini und Penso[82] vorgestelltes Verfahren basiert auf der N-Alkylierung von Trifluoracetamid mit 2-Bromcarbonsäuren unter Phasentransfer-Katalyse. Die anschließende Hydrolyse im basischen Medium liefert die gewünschten α-Aminosäuren.

Im Rahmen dieser Arbeit fand eine vierte, vielfach bewährte Methode Anwendung. Ausgangspunkt dieser Synthese von α-Aminosäuren stellt hier im speziellen Fall die Bromierung der Laurin- und Myristinsäure in α-Stellung dar. Diese gelang nach der klassischen *Hell-Volhard-Zelinskii-Reaktion*[83] unter Verwendung von rotem Phosphor und Brom (Abb. 3.24), wobei der Katalysator Phosphortribromid intermediär gebildet wird.

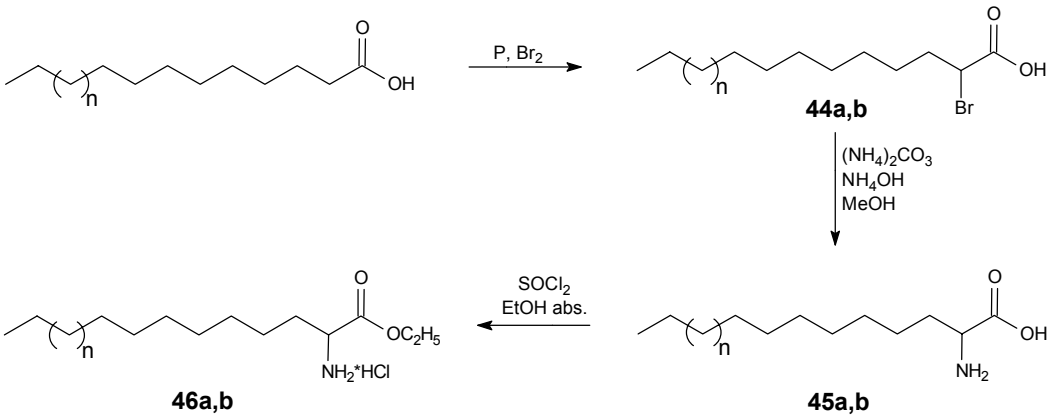


Abb. 3.24: Synthesesequenz zur Darstellung der α-Aminosäureethylester-Hydrochloride ***46a*** *und* ***46b***

[82] D. Landini, M. Penso, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 420.

[83] a) C. Hell, S. Twerdomedow, *Ber. Dtsch. Chem.Ges.* **1889**, *22*, 1746; b) H. J. Harwood, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 99, 102.

Durch Umsetzung der gebildeten α-Bromcarbonsäure mit Ammoniumcarbonat und –hydroxyd im großen Überschuss wurden die entsprechenden α-Aminosäuren in einer nukleophilen Aminierung zugänglich. Im Anschluss wurden die α-Aminosäuren mit $SOCl_2$ in abs. Ethanol in die reaktiveren α-Aminossäureethylester-Hydrochloride **46a** und **46b** überführt, die auf diesem Reaktionsweg in moderaten Ausbeuten anfielen.

3.4.2 Synthese der aromatischen Spacereinheiten

Als Spacerbaustein zur Verknüpfung mit den Aminosäure-Baugruppen sind bi-, tri- und tetrafunktionelle aromatische Säurechloride vorgesehen. Während die bifunktionellen Chloride der Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure kommerziell erhältlich sind, mussten die Säurechloride der Trimesinsäure und der Pyromellitsäure nach bekannten Literaturvorschriften[84,85] mit $SOCl_2$ bzw. PCl_5 synthetisiert werden (Abb. 3.25).

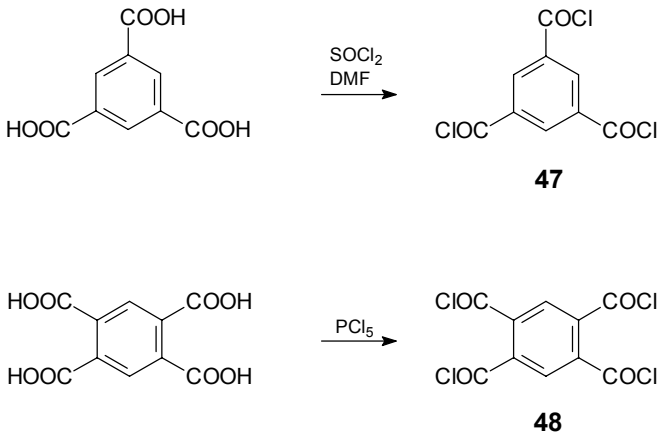


*Abb. 3.25: Synthese der Säurechloride **47** und **48** aus Trimesin- und Pyromellitsäure*

3.4.3 Synthese der Aminosäure-analogen Zielverbindungen (Typ II)

Als zentraler Verknüpfungsschritt der amphiphilen Teilstruktur mit der Spacerkomponente war die Ausbildung einer Amidbindung geplant. Wenngleich verschiedene Carbonsäurederivate, z. B. Ester, Anhydride oder auch die Säure selbst in diesem Zusammenhang als Edukte denkbar sind, kamen im Rahmen der vorliegenden Arbeit die besonders reaktiven, aromatischen Säurechloride zur Anwendung.

---

[84] W. Riedel, F. J. Königstein, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2536.
[85] P. E. Ellis, J. E. Linard, T. Szymanski, R. D. Jones, J. R. Budge, F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.* **1980**, *102(6)*, 1889.

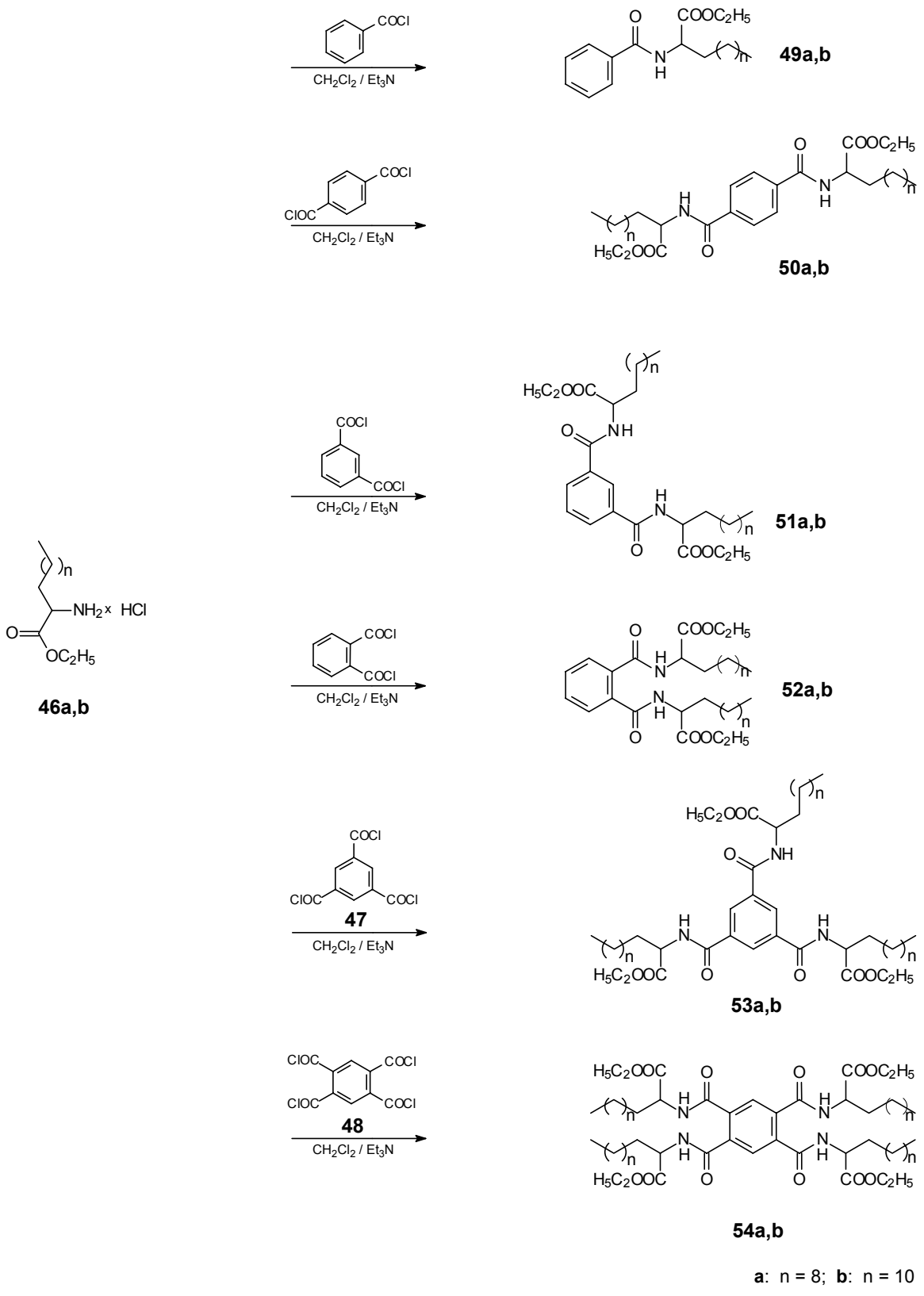


*Abb. 3.26: Synthese der oligofunktionalisierten Carbonsäureamide **50a,b** – **54a,b** sowie der monofunktionalisierten Analogverbindung **49a,b***

Die Umsetzung mit den Hydrochloriden der α-Aminosäureethylester **46a** und **46b** wurde unter Feuchtigkeitsausschluss im Reaktionsmedium Dichlormethan vorgenommen. Der sich bildende Chlorwasserstoff konnte mit der äquimolaren Menge Triethylamin abgefangen werden (Abb. 3.26). Auf diese Weise konnten nach wiederholten säulenchromatographischen Trennungen die gewünschten oligofunktionellen Vorstufen der präorganisierten Amphiphile in guten Ausbeuten und hoher Reinheit isoliert werden.

Um einen späteren Vergleich mit der monofunktionalisierten Analogverbindung zu ermöglichen, wurden die α-Aminosäureethylester-Hydrochloride **46a** und **46b** auch mit Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht (Abb. 3.26).

Problematisch gestaltete sich diese Reaktion anfangs bei der Verwendung von Phthalsäuredichlorid und Pyromellitsäuretetrachlorid.(**48**) Die Substitution des Spacers in 1,2- bzw. 1,2,4,5-Stellung begünstigte eine intramolekulare Ringschlussreaktion als Nebenreaktion (Abb. 3.27). Die Bildung des Imids (**52a,b**) ist jedoch benachteiligt, da der zweite Reaktionsschritt, der Angriff des Amid-Stickstoffs an die zweite Carbonylgruppe, bedeutend langsamer abläuft. Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte diese Nebenreaktion weitestgehend zurückgedrängt werden.

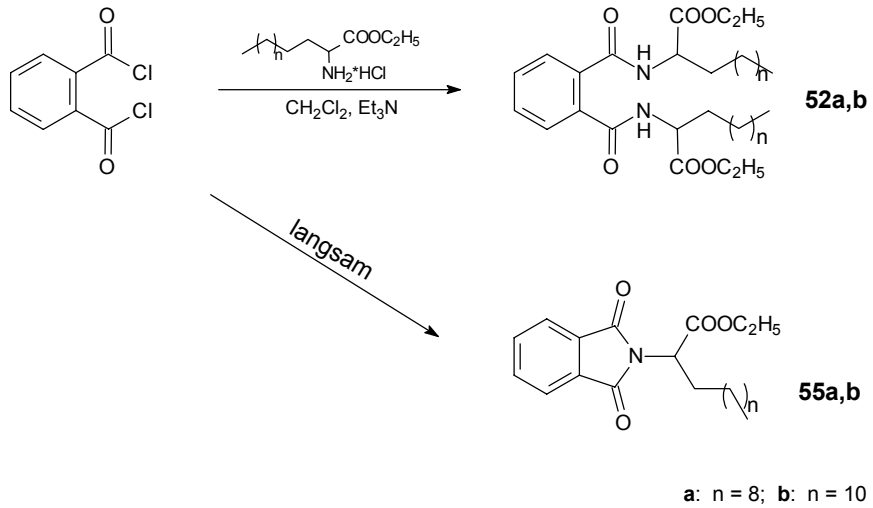


Abb. 3.27: Reaktion von Phthalsäuredichlorid zum Diamid und mögliche Nebenreaktion

Den finalen Reaktionsschritt zur Synthese der amphiphilen Zielstrukturen stellt die basische Hydrolyse der Ethylestergruppen zu den freien Säurefunktionen dar. Dafür wurde 1N NaOH in Gegenwart von Ethanol zur Verbesserung der Lösungseigenschaften verwendet (Abb. 3.28).

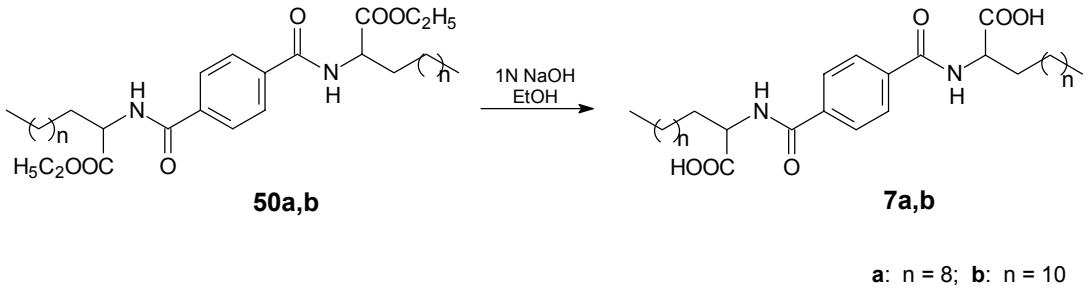
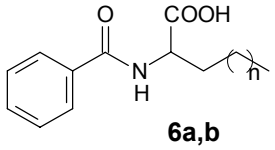
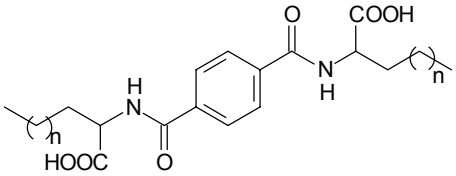
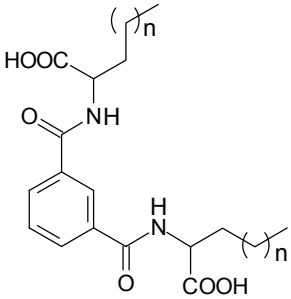
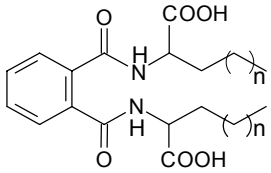
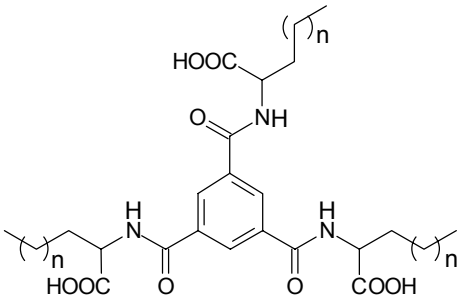
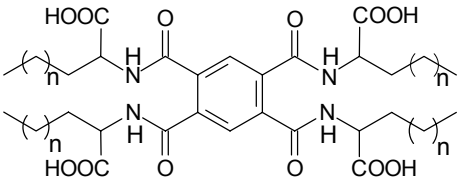


*Abb. 3.28: Verseifung des Diethylesters zur freien Dicarbonsäure am Beispiel der Synthese von **7a,b***

Tabelle 3.3: Zusammenstellung der zwölf synthetisierten Aminosäure-analogen Amphiphile (Typ II)

monofunktionelle Vergleichsverbindung	 **6a,b** **a**: n = 8; **b**: n = 10
lineare Präorganisation (bifunktionell)	 **7a,b** **a**: n = 8; **b**: n = 10
gewinkelte Präorganisation (bifunktionell)	 **8a,b**  **9a,b** **a**: n = 8; **b**: n = 10
trigonale Präorganisation	 **10a,b** **a**: n = 8; **b**: n = 10
tetragonale Präorganisation	 **11a,b** **a**: n = 8; **b**: n = 10

Die auf diesem Wege synthetisierten Aminosäure-analogen Amphiphile mit unterschiedlichem Grad an Präorganisation sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Alle Verbindungen sind mit den gängigen spektroskopischen Methoden (^{1}H- und ^{13}C-NMR, IR, MS) sowie elementaranalytisch vollständig abgesichert.

4 Untersuchungen und Ergebnisse

4.1 Röntgenkristallstrukturanalysen

Mithilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse sind neben dem räumlichen Aufbau der Moleküle an sich auch Informationen über die räumliche Anordnung der Moleküle im Kristallgitter zugänglich. Eine Charakterisierung inter- und intramolekularer Wechselwirkungen gestattet die Aufklärung bestimmter Packungsmuster im Kristallsystem, wie z. B. Hohlräume, Kanäle sowie Schichtstrukturen. Voraussetzung dafür ist jedoch das Vorliegen von Einkristallen in geeigneter Größe, Qualität und Haltbarkeit.
Bei amphiphilen Verbindungen verhindert jedoch die hohe Flexibilität der hydrophoben Alkylketten in den meisten Fällen die Züchtung von Einkristallen. Die vorliegenden Röntgenkristallstrukturanalysen konnten deshalb nur von Vorstufen der acetylenischen Amphiphile erhalten werden. Sie erlauben dennoch Einblicke in die potentiellen Strukturen und Konformationen der Zielverbindungen.

4.1.1 Kristallstruktur des funktionellen Endstücks M96

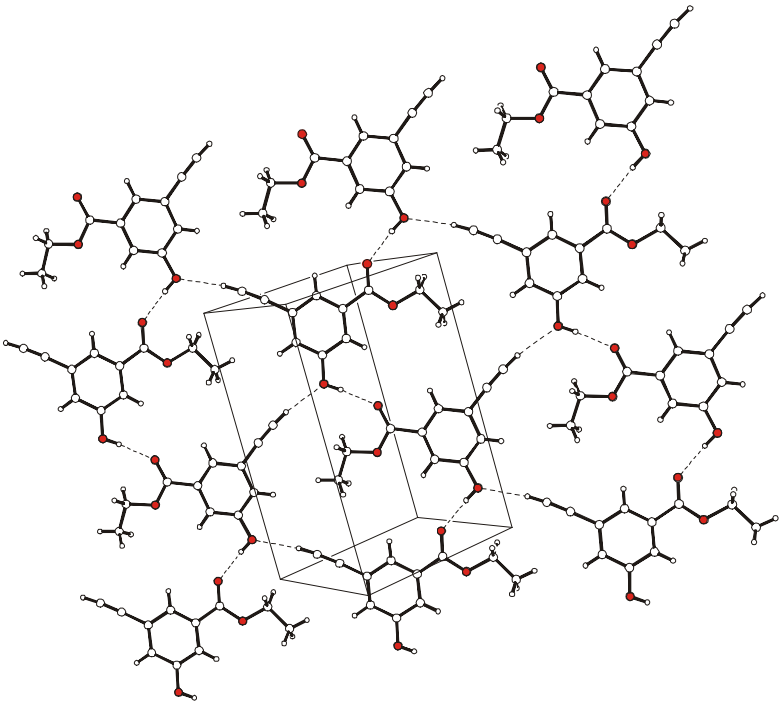


*Abb. 4.1: Röntgenstruktur des funktionellen Endstücks **34** mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallverband*

Die Verbindung **34** als funktionelles Endstück der acetylenischen Amphiphile vom Typ I kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Besonderes Merkmal dieser Kristallstruktur ist die Anordnung der Moleküle in Schichten, die durch das Zusammenwirken verschiedener Faktoren zustande kommen. Innerhalb einer Schicht sind intermolekulare Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden (Abb. 4.1). Der Carbonyl-Sauerstoff O(2) der Esterfunktion betätigt als Akzeptor einen starken H-Brückenkontakt zum Proton der phenolischen OH-Gruppe H(1). Die Stärke dieser Interaktion kommt sowohl in der Bindungslänge O···H-O von 1,91 Å als auch in der nahezu linearen Anordnung der Atome zum Ausdruck; der Bindungswinkel (O···H-O) beträgt 175,3°. Das Sauerstoffatom der phenolischen Hydroxylgruppe O(1) wirkt als Akzeptor, wobei es einen weniger starken H-Brückenkontakt zum schwach aciden Proton H(6) der Ethinyleinheit ausbildet (O···HO = 2,35 Å). Diese spezielle Form der Wasserstoffbrückenbindung neigt ebenfalls zur Linearität, was sich im Bindungswinkel O···H-O von 171,9° manifestiert.
Zwischen den Schichten sind C-H···π(Aryl)-Wechselwirkungen (3,6 Å) wirksam, in die das Proton der Ethinyleinheit einbezogen ist (Abb. 4.2). Ein weiterer Beitrag zur intermolekularen Wechselwirkung geht von den Ehinyleinheiten aus, deren Stärke mit der van der Waals-Wechselwirkung vergleichbar ist.

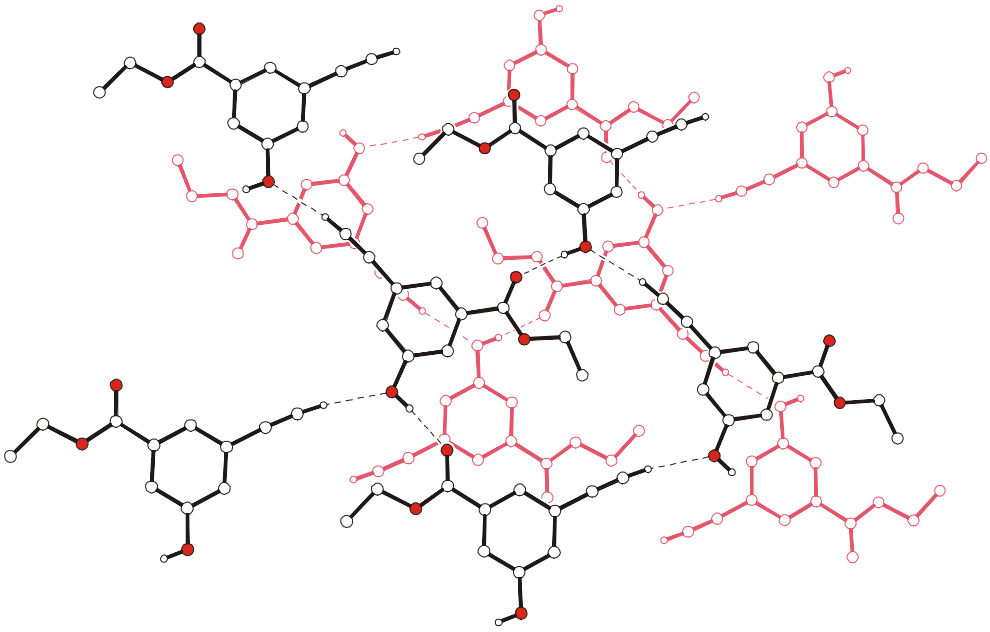


Abb. 4.2: C-H···π (Aryl) und π···π - Wechselwirkungen stabilisieren den Schichtaufbau von ***34***

Bei Betrachtung entlang der kristallographischen b-Achse werden die Schichtstruktur sowie die völlig planare Konformation der Moleküle innerhalb einer Schicht deutlich (Abb. 4.3). Damit ist eine erste Voraussetzung für den Aufbau ebener amphiphiler Zielstrukturen erfüllt.

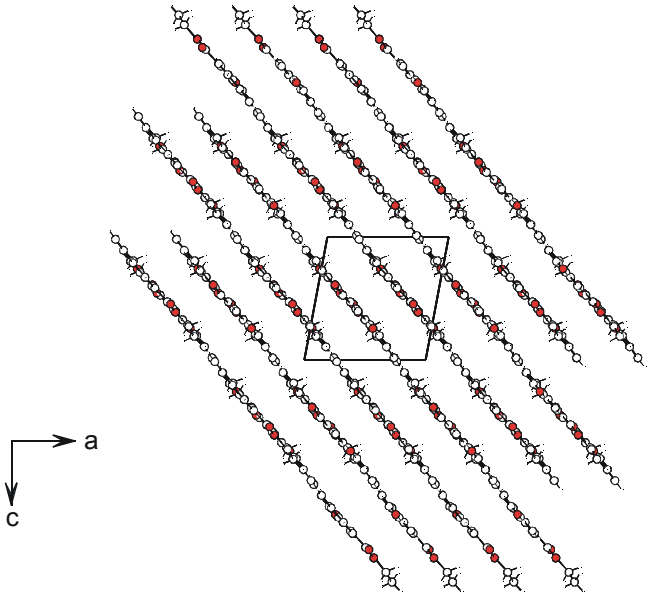


*Abb. 4.3: Kristallstruktur von **34** – Sicht entlang der kristallographischen b-Achse*

*Tabelle 4.1: Wichtige kristallographische Parameter der intermolekularen Wechselwirkungen in **34***

Interaktion	Symmetrie	Distanz (Å) D···A	Distanz (Å) H···A	Winkel (°) D-H···A
O(1)-H(1)···O(2)	0,5-x, -0,5+y, 1-z	2,726	1,908	175,27
C(6)-H(6)···O(1)	1,5-x, -0,5+y, 2-z	3,270	2,351	171,86
C(11)-H(11)···centroid*(A)	1-x, -y, 2-z	3,923	3,652	100,20

*centroid bezeichnet das Zentrum des aromatischen Rings (A): C(1) bis C(6)

4.1.2 Kristallstruktur von 35

Die nahezu planare Verbindung **35** mit zwei Gastmolekülen DMSO kristallisiert in der Raumgruppe P-1 und enthält ein halbes Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Gastsolvenz DMSO fungiert als Verbrückungselement und ist maßgeblich am Aufbau einer Schichtstruktur beteiligt (Abb. 4.4).

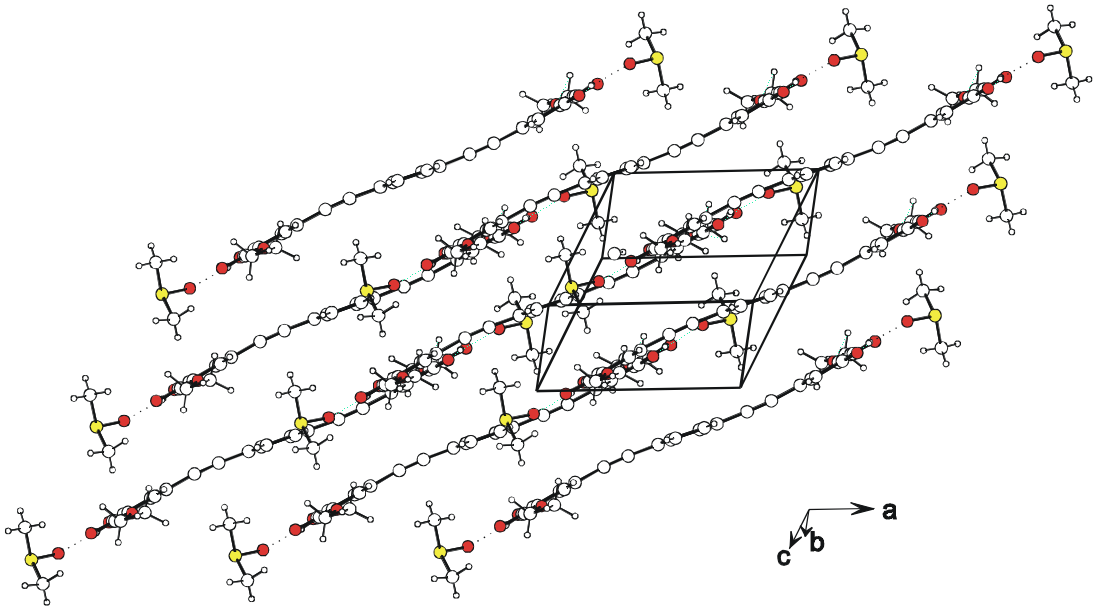


*Abb. 4.4: Packungsausschnitt der linearen Verbindung **35** mit DMSO (Wirt-Gast-Verhältnis 1:2)*

Die Wirtverbindung **35** weist ein beträchtliches Ungleichgewicht zwischen starken H-Donoren und starken H-Akzeptoren auf. Zur koordinativen Absättigung der Akzeptorfunktionen werden schwache H-Brückenbindungen zu aromatischen Wasserstoffatomen ausgebildet. Der intensivste H-Brückenkontakt mit einer Bindungslänge von 1,97 Å und einem O···H-O-Bindungswinkel von 164,4° besteht zwischen dem Sauerstoffatom O(4) eines DMSO-Moleküls und der phenolischen OH-Gruppierung O(1)-H(1O1) von M126. Ein Methyl-H-Atom H(15A) des DMSO-Moleküls bildet einen weiteren H-Brückenkontaktes zum Carbonylsauerstoff O(2) der Esterfunktion aus.

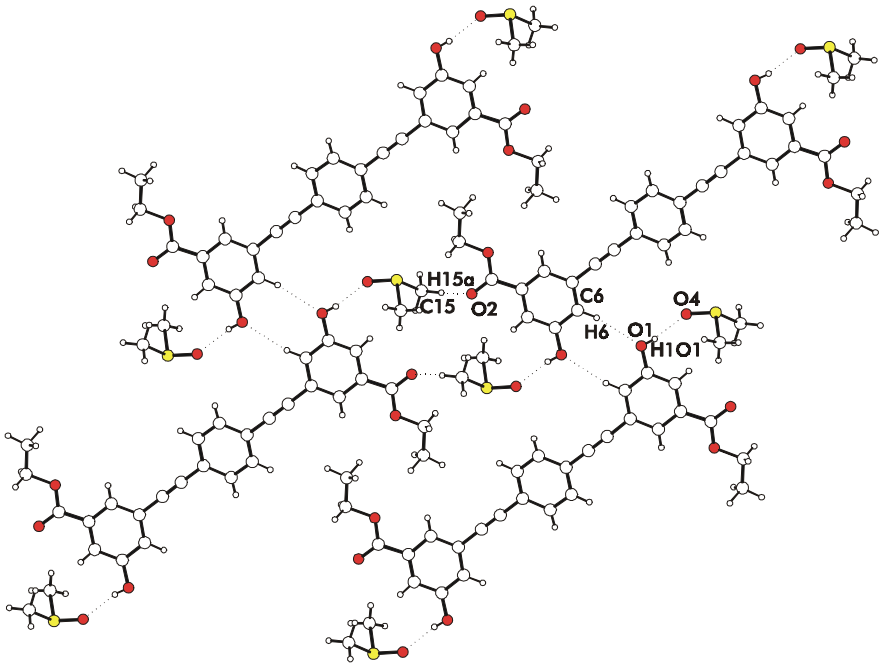


*Abb. 4.5: Schichtdarstellung von **35**; intermolekulare Wasserstoffbrücken stabilisieren die Schichtstruktur*

Das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe O(1) bildet mit dem Aryl-Proton H(6) eine schwache intermolekulare H-Brückenbildung aus.
Abb. 4.5 veranschaulicht, dass die Summe der beschriebenen Kontakte am Zustandekommen eines achtgliedrigen cyclischen H-Brückensystem beteiligt ist. Die kristallographischen Daten der H-Brückenkontakte (Bindungslängen, -winkel und Symmetriebeziehung) sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: *Wichtige kristallographische Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in* ***35***

H-Brücke	Symmetrie	Distanz (Å) D···A	Distanz (Å) H···A	Winkel (°) D-H···A
O(1)-H(1o1)···O(4)	x, y, z	2,664	1,973	164,4
C(6)-H(6)···O(1)	1-x, 2-y, 1-z	3,446	2,524	163,3
C(15)-H(15a)···O(2)	2-x, 1-y, 1-z	3,252	2,274	156,0

Da die H-Brückenbindungen nur innerhalb der Schichten wirksam sind, erklärt sich die Stabilisierung des Gitters senkrecht zu den Schichten aus den van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Molekülgruppen. Für das Vorliegen von π-(Aryl)-Wechselwirkungen zwischen den Schichten spricht auch die translatorische Verschiebung („lateral offset") von ca. 1,3 Å zwischen den beteiligten Arengruppen. Der mittlere Abstand einander benachbarter Schichten beträgt ca. 3,65 Å. Abb. 4.6 lässt erkennen, dass die Ethinylgruppen ebenfalls zur intermolekularen Wechselwirkung beitragen. Die gesamte, auf π-Elektronen zurückzuführende Wechselwirkung ist in dieser Darstellung durch farbliche Unterlegung der beteiligten Gruppen kenntlich gemacht.

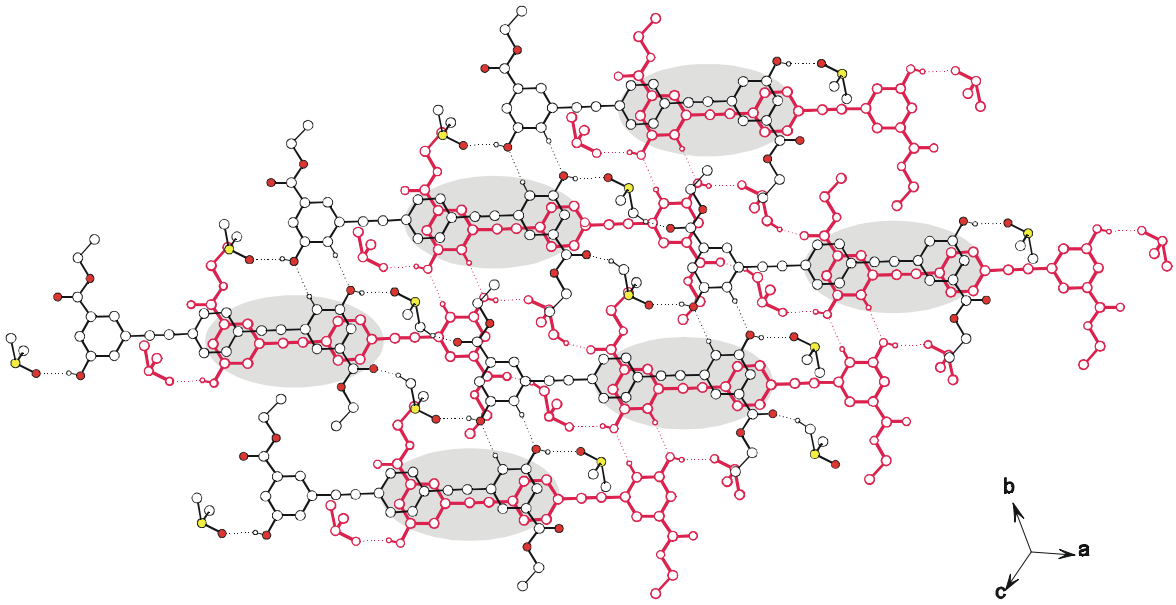


Abb. 4.6: *Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen unterschiedlicher Intensität sowie π-π-Interaktionen (grau unterlegt) bewirken den Aufbau eines Schichtsystems von* ***35***

4.1.3 Kristallstruktur von 40

Aufgrund des amphiphilen Charakters der Verbindung **40** bilden die langen hydrophoben Alkylreste sowie die polaren Teile des Moleküls eine Schichtstruktur aus. Der Packungsaufbau ist durch eine alternierende Folge polarer und unpolarer Bereiche, welche in Richtung der b-Achse angeordnet sind, charakterisiert (Abb. 4.7).

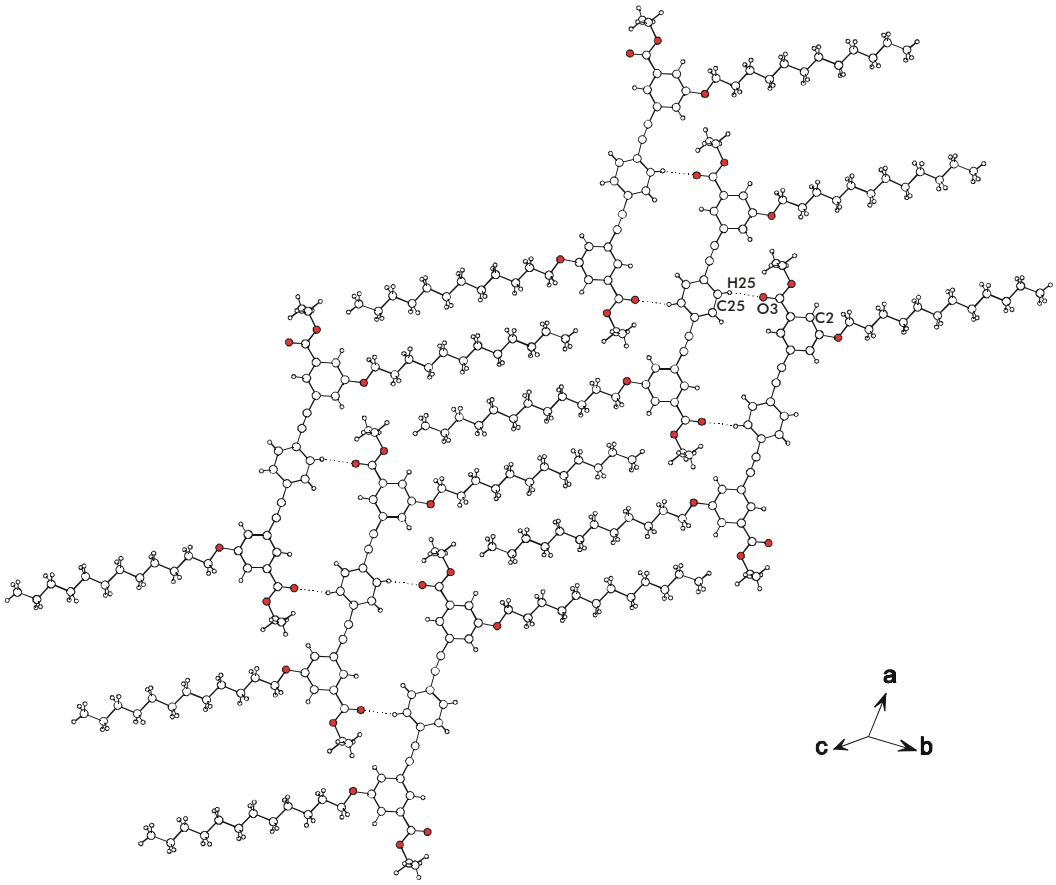


*Abb. 4.7: Ausschnitt aus der Packungsstruktur von **40**. Die polaren und unpolaren Bereiche sind innerhalb einer Schicht alternierend angeordnet*

Aufgrund des Mangels starker H-Brückendonatoren ist als einziges koordinatives Element eine H-Brückenbindung zwischen dem Carbonylsauerstoffatom der Estergruppierung O(3) und einem Aryl-H-Atom H(25) des zentralen Arylkerns erkennbar. Hierbei beträgt der Bindungsabstand 2,47 Å (s. Tabelle 4.3).

*Tabelle 4.3: Intermolekularer H-Brückenkontakt von **40** innerhalb einer Schicht*

H-Brücke	Symmetrie	Distanz (Å) D···A	Distanz (Å) H···A	Winkel (°) D-H···A
C(25)-H(25)···O(3)	1+x, 1+y, z	3,362	2,476	162,6

Wie in den vorab diskutierten Strukturen liegen auch im Kristall der Verbindung **40** π–π-Stapelwechselwirkungen zwischen den aromatischen Einheiten vor. Die räumliche Versetzung der aromatischen Einheiten, bezogen auf zwei übereinander liegende Schichten, beträgt wiederum ca. 1,3 Å. Diese Art der Wechselwirkung erstreckt sich auf das gesamte π-System.

4.1.4 Kristallstruktur von 37 mit DMSO (1:2)

Die tetragonale Verbindung **37**, verknüpft mit zwei Molekülen DMSO, erzeugt ein monoklines Kristallsystem ($P2_1/c$). Die Besonderheit dieser Struktur besteht in der schichtförmigen Anordnung der planaren Wirtverbindung, die sich aus Wirt-Wirt-Verknüpfung, Wirt-Gast-Assoziation und einer kettenartigen Koordination der Gastmoleküle untereinander zusammensetzt. Letztere ergibt sich aus den Donor-Akzeptor-Eigenschaften des Gastmoleküls. Diese Wechselwirkungen beruhen im Wesentlichen auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.
Das Muster dieser molekularen Ordnung im Kristall erinnert an die Faltblatt-Struktur, wie sie auch von Proteinen bekannt ist. Innerhalb einer solchen faltblattartigen Substruktur bilden die Gastmoleküle die Bruchkanten. Die Verhältnisse sind graphisch in Abb. 4.8 dargestellt. Die farblich unterlegten Bereiche entsprechen der Lage der Gastmoleküle. Die Packungsstruktur ergibt sich aus der Schichtung der Faltblatteinheiten.

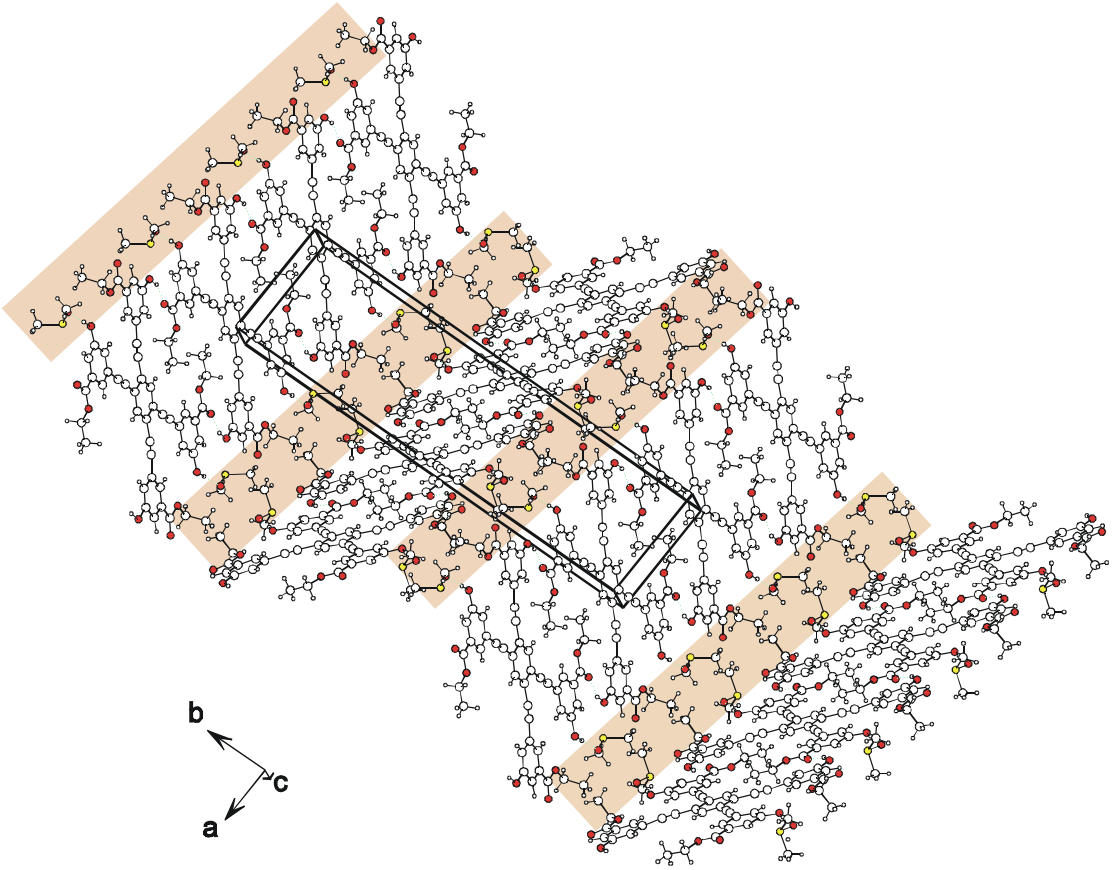


*Abb. 4.8: Faltblattstruktur von **37** mit DMSO als Gastsolvenz*

Ihr Zusammenhalt erfolgt vornehmlich durch van der Waals-Wechselwirkungen bzw. π–π-Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen sind in Abb. 4.9 gezeigt. Die Packung der Moleküle in der beschriebenen Art und Weise impliziert, dass die übereinander liegenden aromatischen Wirtmoleküle eine translatorische Verschiebung von ca. 1,4 Å erfahren.

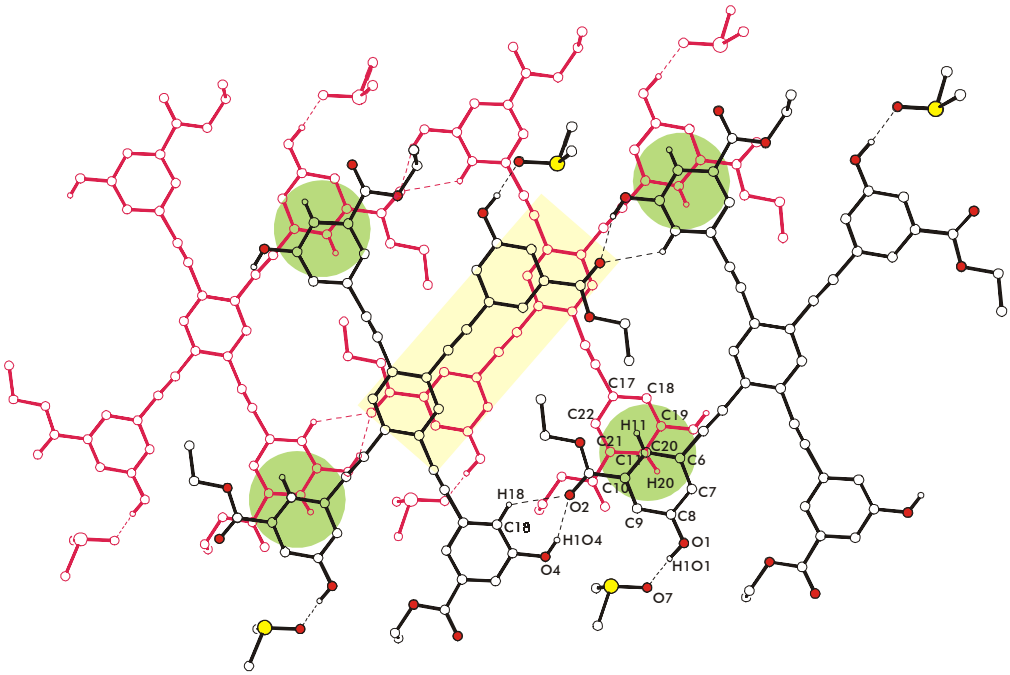


Abb. 4.9: Intermolekulare π–π-Kontakte (gelb unterlegt), C-H···π (Aryl)-Wechselwirkungen (grün unterlegt) und H-Brückenkontakte stabilisieren die Schichtstruktur von ***37***

Als weiteres verbrückendes Element zwischen den Schichten wirken die Gastmoleküle. Hierbei bildet das Sauerstoffatom des DMSO-Moleküls O(7) eine starke Wasserstoffbrücke zur phenolischen OH-Gruppe O(1)-H(1O1) des Wirtes aus. Das Wasserstoffatom H(18) der Methylgruppe des Gastes bildet eine schwache Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom O(2) der Ester-Carbonylgruppe eines Wirtmoleküls in der benachbarten Schicht aus. Alle relevanten Kontakte sind in der Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Intermolekulare H-Brückenkontakte der Kristallstruktur ***37***

Kontakt	Symmetrie	Distanz (Å) D···A	Distanz (Å) H···A	Winkel (°) D-H···A
O(4)-H(1O4)···O(2)	-1+x, y, 1+z	2,807	1,950	158,1
C(18)-H(18)···O(2)	-1+x, y, 1+z	3,292	2,571	181,2
O(1)-H(1O1)···O(7)	x, y, z	2,631	1,714	172,2
C(26)-H(26C)···O(7)	x, 0,5-y, -0,5+z	3,483	2,601	149,8
C(11)-H(11)···centroid(A)	1+x, y, z	3,509	3,490	84,7
C(20)-H(20)···centroid(B)	-1+x, y, z,	3,426	3,396	79,8

Das Gastsolvenz DMSO spielt beim Aufbau dieser Kristallstruktur aufgrund seiner doppelten Donorfunktion eine entscheidende Rolle. Die DMSO-Moleküle verbinden zwei aufeinander folgende Schichten von **37** (Abb. 4.10). Die Verbrückung von DMSO-Molekülen untereinander durch schwache H-Brückenkontakte bewirkt indessen die Ausbildung einer DMSO-Schicht. Diese führt zu einer alternierenden Ausrichtung der Wirtmoleküle, d. h. einem Umbruch der Schichtstruktur von **37**.

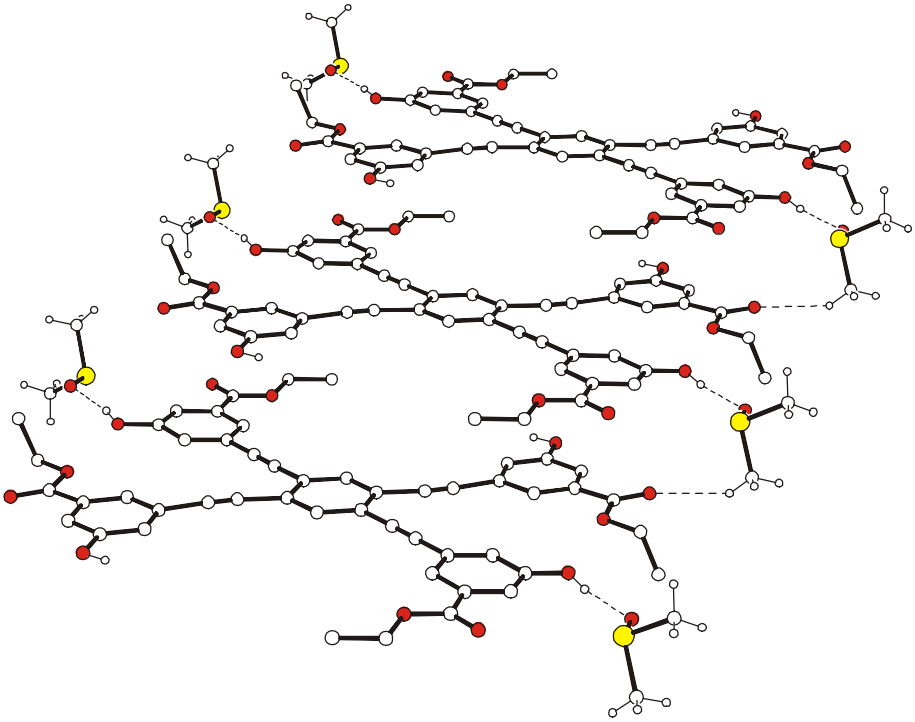


*Abb. 4.10: Verbrückung aufeinander folgender Schichten **37** durch DMSO-Moleküle*

4.2 Bestimmung tensidchemischer Parameter

Die Bestimmung der kritischen Micellbildungskonzentration der neuen Verbindungen erfolgte nach der Wilhelmy-Platten-Methode. Dazu wurden die synthetisierten Carbonsäuren durch Umsetzung mit 0,1 N NaOH in die entsprechenden Na-Salze überführt. Bei einer konstanten Temperatur von 25 °C wurde die Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration gemessen. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde bis zur Einstellung des Gleichgewichtes ca. 2 Stunden gewartet.
Die zu geringe Löslichkeit der Na-Salze der acetylenischen Amphiphile **1** – **4** verhinderte die Bestimmung der cmc unter diesen Versuchsbedingungen.
Die Oberflächenspannung-Konzentrations-Isothermen der Aminosäure-analogen Amphiphile finden sich in Abb. 4.11 (**6a** – **10a**) bzw. Abb. 4.12 (**6b** – **10b**).

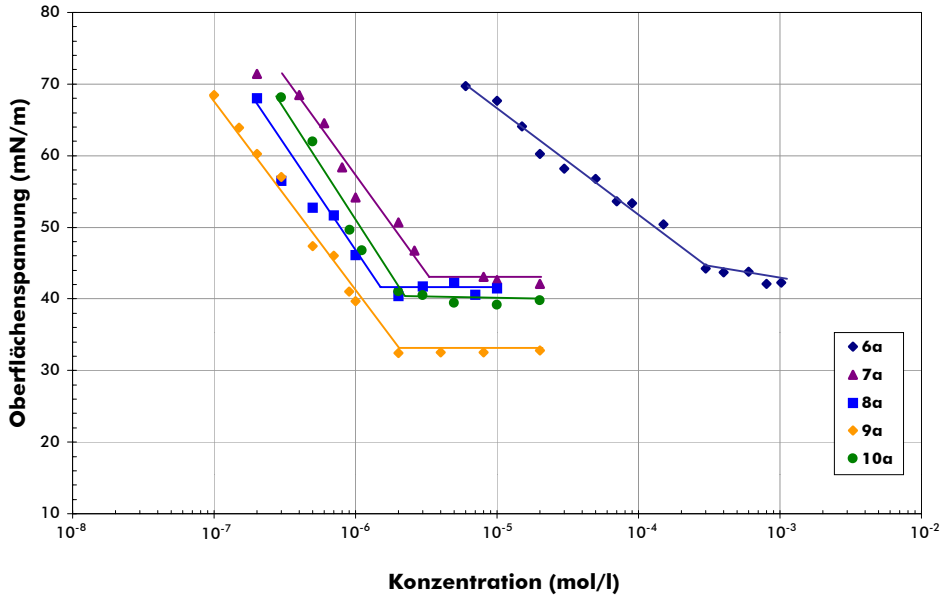


*Abb. 4.11: Oberflächenspannung-Konzentrations-Isothermen der Na-Salze von **6a** – **10a** in Wasser bei 25 °C, gemessen mit der Wilhelmy-Platten-Methode*

Die Oberflächenspannung-Konzentrations-Isothermen zeigen den typischen Verlauf. Im Bereich geringer Tensidkonzentration, d. h. unterhalb der cmc, ist ein steiler Abfall der Oberflächenspannung zu verzeichnen, oberhalb der cmc zeigen die Messkurven asymptotisches Verhalten; der Knickpunkt der Isothermen entspricht der cmc.

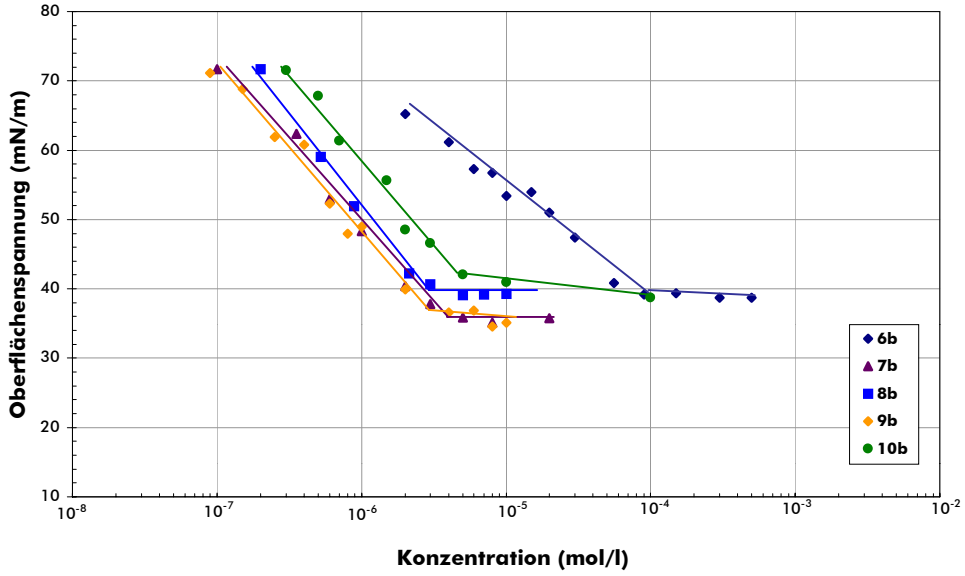


*Abb. 4.12: Oberflächenspannung-Konzentrations-Isothermen der Na-Salze von **6b** – **10b** in Wasser bei 25 °C, gemessen mit der Wilhelmy-Platten-Methode*

Die Tenside **7a**,**b** – **10a**,**b** vom Gemini-Typ weisen bemerkenswert niedrige cmc-Werte im Vergleich zu denen der entsprechenden monofunktionellen Tenside **6a**,**b** mit gleicher Kettenlänge auf (Tabelle 4.5). Die Micellbildung findet bereits im Konzentrationsbereich von 10^{-6} mol/l statt, d.h. die Verbrückung zu mehrfunktionellen Tensiden unter Beibehaltung der Hydrophilie-Lipophilie-Balance führt zur Erniedrigung der cmc auf ca. ein Hundertstel verglichen mit **6a** und **6b**. Die große Tendenz der Geminis zur Adsorption an der Wasseroberfläche zeigt sich auch in der um zwei Größenordungen höheren Oberflächenaktivität (c_{20}) gegenüber den analogen mono-

*Tabelle 4.5: Tensidchemisch relevante Parameter der Aminosäure-analogen Amphiphile **6a**,**b** – **10a**,**b***

	cmc (mol/l)	σ_{cmc} (mN/m)	π (mN/m)	c_{20} (mN/m)	Γ_{max} (10^{-10}) (mol/cm^2)
6a	$3{,}0\cdot10^{-4}$	44,2	28,6	$7{,}8\cdot10^{-5}$	1,2
7a	$3{,}2\cdot10^{-6}$	42,1	30,7	$1{,}1\cdot10^{-5}$	1,5
8a	$1{,}4\cdot10^{-6}$	40,6	32,2	$5{,}9\cdot10^{-7}$	1,6
9a	$2{,}0\cdot10^{-6}$	32,4	40,4	$3{,}4\cdot10^{-7}$	1,7
10a	$2{,}0\cdot10^{-6}$	39,8	33,0	$8{,}3\cdot10^{-7}$	1,2
6b	$8{,}9\cdot10^{-5}$	39,5	33,3	$1{,}2\cdot10^{-5}$	1,3
7b	$3{,}7\cdot10^{-6}$	35,8	37,0	$7{,}1\cdot10^{-7}$	1,4
8b	$2{,}9\cdot10^{-6}$	39,5	33,3	$8{,}8\cdot10^{-7}$	1,6
9b	$2{,}6\cdot10^{-6}$	36,6	36,2	$5{,}9\cdot10^{-7}$	1,7
10b	$4{,}3\cdot10^{-6}$	42,0	30,8	$1{,}4\cdot10^{-6}$	1,1

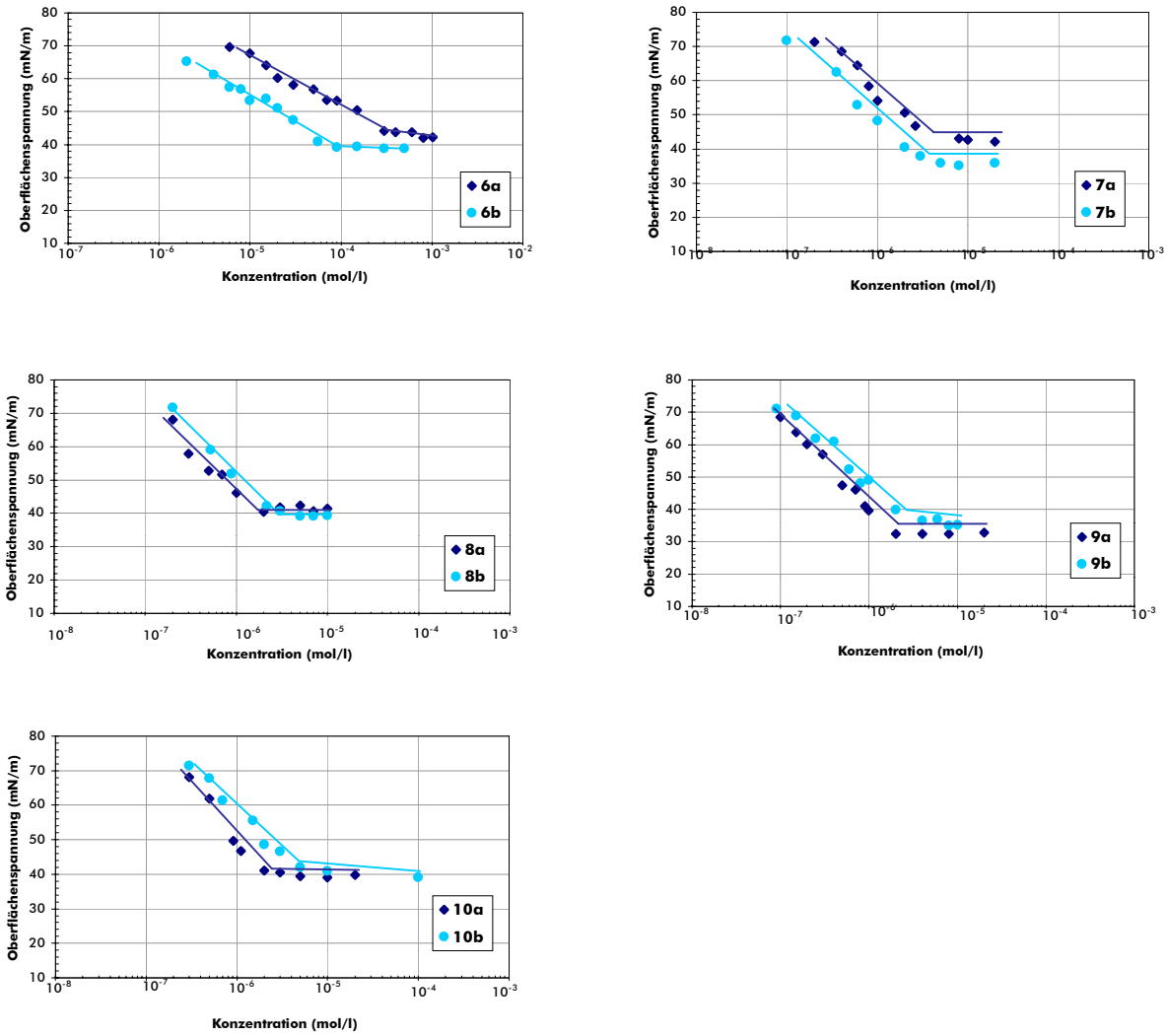


*Abb.4.13: Vergleich der Oberflächenspannung-Konzentrations-Isothermen der strukturisomeren Aminosäure-analogen Amphiphile **6a**,**b** – **10a**,**b** vom Typ II*

funktionellen Tensiden **6a** und **6b**. Diese außergewöhnliche Fähigkeit zur Aggregation ist ein typisches Merkmal für Tenside vom Gemini-Typ.

Ein Vergleich der bifunktionellen Tenside **7a**,**b** – **9a**,**b** mit den trifunktionellen Tensiden **10a**,**b** lässt jedoch nur geringe Unterschiede der Effizienz sowohl in der Reduktion der Oberflächenspannung (c_{20}) als auch bei der Mizellbildung (cmc) erkennen. Dieser Sachverhalt kann in Einklang mit Ergebnissen von J. Clayden et al.[86] und F. M. Menger[87] auf die Zunahme der Anzahl der polaren Kopfgruppen zurückgeführt werden. Mit der Zunahme der anionischen Kopfgruppen wird die ladungsbedingte Abstoßung zwischen den Kopfgruppen stärker. Um diesen ungünstigen elektrostatischen Wechselwirkungen auszuweichen, nehmen die Kohlenwasserstoffketten der Micellen von oberflächenaktiven Stoffen mit mehreren Kopfgruppen wahrscheinlich

[86] J. Clayden, R. P. Davies, M. A. Hendry, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1282.
[87] F. M. Menger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1104.

stark gebogene Konformationen ein, was zu einer zunehmend „desorganisierten" Anordnung der Tensidmoleküle im resultierenden Tensidaggregat führt. Bei sehr geringen Konzentrationen bilden sich wahrscheinlich zuerst kleine Cluster aus, die sich erst bei höheren Konzentrationen zu größeren Aggregaten zusammenlagern und damit den cmc-Wert festlegen.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die cmc nur in geringem Maße durch die Struktur der Spacerkomponente beeinflusst wird, d. h. das Substitutionsmuster am Spacer (ortho-, meta- oder para-substituiert) bewirkt keine signifikanten Unterschiede der cmc-Werte innerhalb der Gruppe der bifunktionellen Tenside **7a**,**b** – **9a**,**b**. Wie erwartet ist bei den monofunktionellen Tensiden ein Abfall der cmc mit zunehmender Länge der Alkylkette von C10 (**6a**) zu C12 (**6b**) durch Zunahme des hydrophoben Charakters zu registrieren. Dieses Verhalten, welches der Traube'schen Regel entspricht, ist unter den bifunktionellen Tensiden, wenn auch in geringerem Maße ausgeprägt, ausschließlich bei den 1,4-substituierten Amphiphilen **7a** und **7b** zu beobachten (Abb.4.13).

Für die stellungsisomeren Verbindungen **8a**,**b** und **9a**,**b** resultiert ein gegensätzlichen Verhalten. Obgleich die cmc-Werte nur wenig differieren, weisen die längerkettigen Analoga geringfügig höhere cmc-Werte auf. Dieser Effekt setzt sich bei den trifunktionellen Tensiden **10a** und **10b** mit einer steigenden Differenz fort.

Wie kann nun dieses „nicht-klassische" Verhalten der Gemini-Tenside gedeutet werden? Menger und Littau[88] erklärten diesen Effekt dahingehend, dass die Alkylketten innerhalb eines Gemini-Tensids ab einer bestimmten Kettenlänge nicht mehr in der Lage sind, besonders effizient miteinander in Wechselwirkung zu treten. Die Selbstassemblierung zu traditionellen micellaren Strukturen scheint erschwert. Auch hier wird die Bildung von submicellaren Strukturen, wie Dimeren und Tetrameren, d. h. kleinen Clustern vor der Micellbildung angenommen. Die Variation des Substitutionsmusters am Spacer führt zu Unterschieden in der Molekülgeometrie und der Distanz zwischen den amphiphilen Teilstrukturen, die sich auf die Assemblierfähigkeit der Verbindungen auswirkt.

Die Grenzflächenüberschusskonzentration Γ_{max} für die Aminosäure-analogen Amphiphile **6a**,**b** – **10a**,**b** wurde unter Verwendung der Gibbs'schen Adsorptionsiostherme (Gl.2-2) berechnet (Tabelle 4.5). Sie gibt den Überschuss der Tensidkomponente in der Grenzfläche im Vergleich zur Volumenphase an. Innerhalb der bifunktionellen Tenside kann eine leichte Abnahme von Γ_{max} festgestellt werden, die mit der wachsenden Distanz der amphiphilen Teilstrukturen durch Veränderung des Substitutionsmusters am aromatischen Spacer korreliert.

Insgesamt bleibt jedoch die Frage, wie die erhaltenen tensidchemischen Daten mit den strukturellen Merkmalen der neuen Amphiphile in einen klaren funktionellen Zusammenhang zu bringen sind. Unter üblichen Gesichtspunkten scheint dies zur Zeit kaum möglich. Man kann jedoch annehmen, dass auch unter diesen Bedingungen die hydrophoben Kräfte, denen die elektrostatische Abstoßung zwischen den ionischen Kopfgruppen gegenübersteht, die Micellbildung vorantreiben.

[88] F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10083.

4.3 LB-Filmbildungsexperimente

Mithilfe der Aufnahme von Filmdruck-Flächen-Isothermen wurden die Filmbildungseigenschaften der synthetisierten Verbindungen **1** bis **11a,b** untersucht, d. h. die Ausbildung monomolekularer und stabiler Schichten geprüft. Die Monoschichten wurden unter Konstanthaltung der Messbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Konzentration und Volumen der Tensidlösung, Kompressionsrate) sowohl auf Wasser als auch auf einer wässrigen 10^{-4} molaren $CaCl_2$-Lösung erzeugt. Die Klassifizierung der während des Kompressionsexperiments aufgetretenen Filmphasen erfolgte in Analogie zu A. Ulman[89] und H.-D. Dörfler[90].

4.3.1 Monofilme der acetylenischen Amphiphile (Typ I)

Der Verlauf der Isothermen ist für Wasser als Subphase in Abb. 4.11 und für 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung in Abb. 4.12 wiedergegeben. Die Gestalt der Isothermen variiert sehr, d. h. die Verbindungen weisen Unterschiede in der Filmpolymorphie auf, die maßgeblich durch die strukturelle Beschaffenheit der Filmbildner und die verwendeten Subphasen bestimmt wird. Gemeinsames Merkmal der Amphiphile **1** – **4** ist jedoch die Ausbildung monomolekularer Schichten von relativ hoher Stabilität.

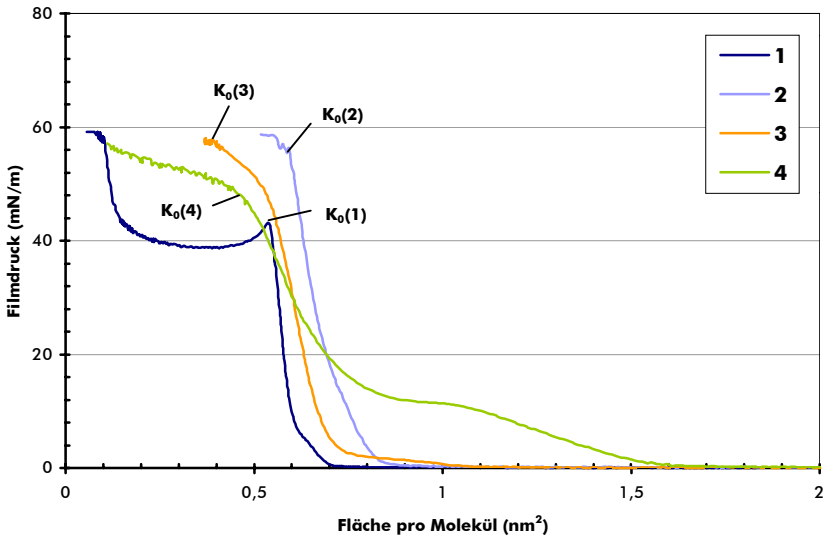


*Abb. 4.14: Filmdruck-Flächen-Isothermen der Verbindungen **1** - **4** auf Wasser*

Von rechts nach links betrachtet, d. h. beginnend bei hohen Flächenwerten, kann die erste Wechselwirkung zwischen den flach auf der Wasseroberfläche liegenden Molekülen der linearen Verbindung **1** bei einer Fläche pro Molekül von 0,75 nm^2, bezeichnet als lift off-Fläche, festgestellt

[89] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films – From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, **1991**.
[90] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2002**.

werden. Der weitere Verlauf dieser Isotherme lässt deutlich einen flüssig-kondensierten Bereich erkennen (0,7 – 0,6 nm^2), der bei weiterer Kompression des Films in den fest-kondensierten Filmzustand, gekennzeichnet durch einen steilen Anstieg des Filmdruckes, übergeht (> 0,6 nm^2). Kurz vor dem Punkt K_0(**1**), dem Kollapspunkt des Films aus **1**, liegen die Moleküle in dichtester zweidimensionaler Packung vor und der Film besitzt festkörperanaloge Eigenschaften. Wird dieser lineare Teil der Π-A-Isotherme auf den Oberflächendruck $\Pi_0 = 0$ extrapoliert, kann der mittlere Platzbedarf des Moleküls zu A_0(**1**) = 0,61 nm^2 bestimmt werden. Am Kollapspunkt endet die Existenz der Monoschicht, fortschreitende Kompression führt zur Bildung ungeordneter Polyschichten.

Die Isothermen der erweiterten linearen Verbindung **2** und der trigonalen Verbindung **3** zeigen zu Verbindung **1** vergleichbare Filmpolymorphie. Unter gleichen Messbedingungen tritt bei der tetragonalen Verbindung **4** außerdem deutlich der flüssig-expandierte Zustand im Bereich von 1,5 – 1 nm^2 auf. Die Werte der lift off-Flächen und der mittlere Platzbedarf der Moleküle sind in (Tabelle 4.6) vergleichend aufgeführt. Aus den Röntgenstrukturdaten wurde für die Verbindungen **1 - 4** der Platzbedarf unter der Annahme senkrecht stehender Ketten abgeschätzt (Tabelle 4.6). Im Falle der beiden linearen Verbindungen **1** und **2** stimmen die Messwerte gut mit den kalkulierten Werten überein. Größere Abweichungen zwischen kalkuliertem und experimentell ermitteltem Flächenbedarf sind bei der trigonalen und tetragonalen Verbindung zu verzeichnen. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Moleküle im fest-kondensierten Film nicht mehr wie erwartet flach auf der Wasseroberfläche liegen, sondern beginnen sich aufzurichten. Dieser Sachverhalt wird zusätzlich durch die relativ niedrigen Werte für den mittleren Flächenbedarf der Moleküle für Verbindung **3** und **4** gestützt, die in der Größenordnung der linearen Verbindungen **1** und **2** angesiedelt sind.

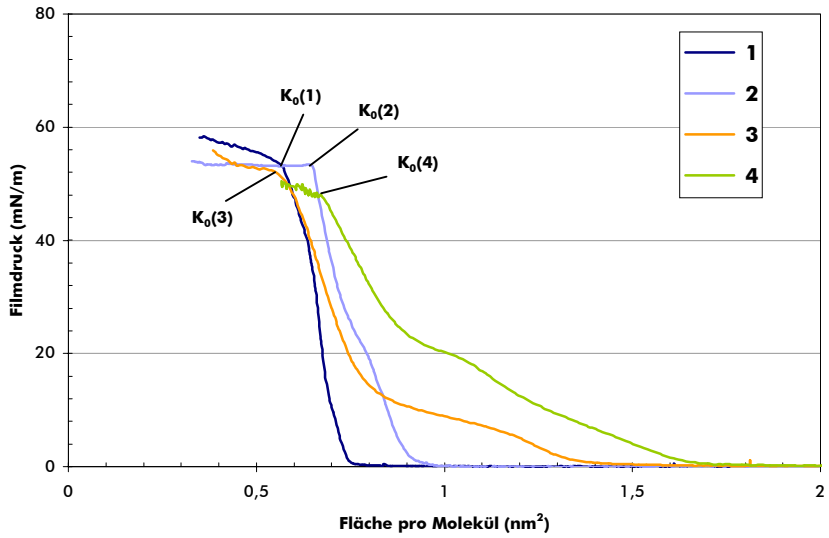


*Abb. 4.15: Filmdruck-Flächen-Isothermen der Verbindungen **1** - **4** auf 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung*

*Tabelle 4.6: Zusammenstellung der auf Wasser und 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung erhaltenen lift off-, A_0- und kalkulierten Flächenwerte pro Molekül der Verbindungen **1** - **4***

	Subphase Wasser			Subphase 10^{-4} M $CaCl_2$	
	lift off-Fläche (nm^2)	A_0 (nm^2)	kalkulierte Fläche (nm^2)	lift off-Fläche (nm^2)	A_0 (nm^2)
1	0,75	0,61	0,62	0,83	0,70
2	0,98	0,73	0,74	1,00	0,79
3	1,04	0,70	0,88	1,46	0,84
4	1,56	0,79	1,12	1,65	1,07

In Abb. 4.15 sind die Π-A-Isothermen der acetylenischen Amphiphile auf einer 10^{-4} M $CaCl_2$-Subphase dargestellt. Alle vier Verbindungen sind wiederum zur Ausbildung stabiler Monofilme befähigt. Die Gegenwart zweiwertiger Kationen bewirkt eine Vergrößerung des Platzbedarfes der Moleküle in allen vier Fällen (vgl. Tabelle 4.6). Die Bildung schwerlöslicher Salze vermag offensichtlich die ebene Anordnung der Moleküle in der Grenzschicht zu stabilisieren.

4.3.2 Monofilme der Aminosäure-analogen Amphiphile (Typ II)

Die potentiellen Aminosäure-analogen Filmbildner **6a**,**b** bis **11a**,**b** wurden auf zwei verschiedenen Subphasen (Wasser und 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung) auf ihre Fähigkeit zur Ausbildung monomolekularer Schichten geprüft. Die Π-A-Isothermen der homologen Verbindungen mit unterschiedlicher Kettenlänge auf Wasser sind in Abb. 4.16 und Abb. 4.17 gezeigt.

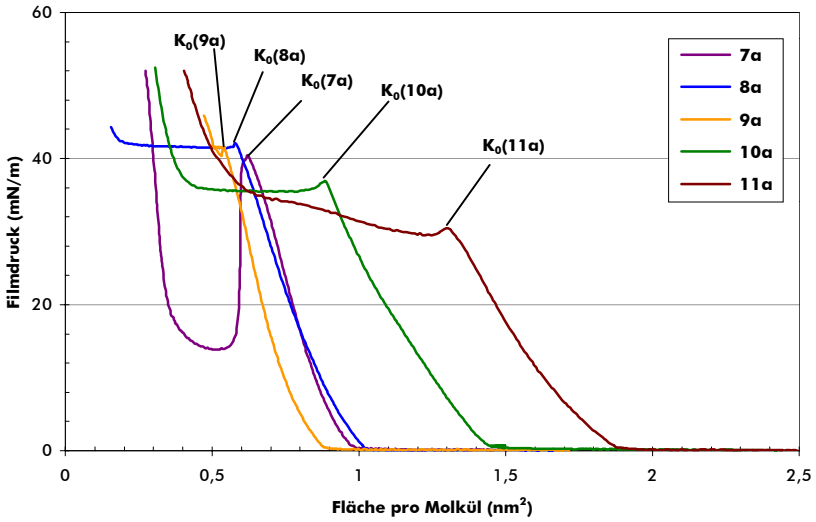


*Abb. 4.16: Π-A-Isothermen der Aminosäure-analogen Amphiphile **7a** – **11a** mit Kettenlänge C_{10} auf Wasser bei 24°C*

Die Kompressionseigenschaften der Monoschichten der unterschiedlich substituierten Amphiphile variieren stark. Die monofunktionelle Vergleichsverbindung **6a** besitzt aufgrund noch zu hoher Hydrophilie ungenügende Eignung zur Ausbildung stabiler Monoschichten. Bei der Kompression der den Molekülen zur Verfügung stehenden Fläche ist deutlich das Abtauchen der Moleküle in die Subphase, d. h. ein Löseprozess zu beobachten. Eine Verlängerung der hydrophoben Einheit um nur zwei CH_2-Gruppen bewirkt bei der homologen Verbindung **6b** bereits eine deutliche Verbesserung der Filmstabilität. Die Filmdruck-Flächen-Isotherme zeigt den typischen Verlauf der Isothermen konventioneller langkettiger Carbonsäuren[91].

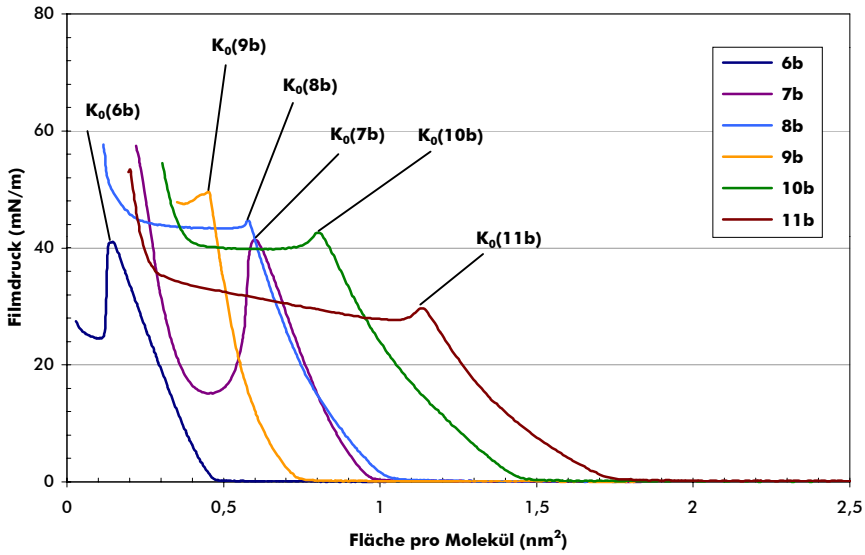


Abb. 4.17: Verlauf der Π-A-Isothermen der Aminosäure-analogen Amphiphile ***6b*** *–* ***11b*** *mit Kettenlänge* C_{12} *auf Wasser bei 24 °C*

Vergleichbare polymorphe Phasen lassen sich während der Komprimierung der Monolayer der oligofunktionalisierten Verbindungen **7a**,**b** - **11a**,**b** bis zum Erreichen des jeweiligen Kollapspunktes registrieren. Mit zunehmender Zahl funktioneller Gruppen wächst der Bereich der flüssig-kondensierten Phase an, der gleitend in den fest-analogen Filmzustand übergeht. Der Anstieg der Isothermen im fest-analogen Zustand wird mit zunehmender Anzahl an Funktionseinheiten weniger steil, d. h. die Anordnung und Ausrichtung der Moleküle zur Bildung einer zweidimensionalen dichten Packung ist erschwert. In Übereinstimmung damit stehen die im Vergleich zu den bifunktionellen Amphiphilen erniedrigten Kollapspunkte (s. Tabelle 4.7).
Innerhalb der Gruppe der bifunktionellen Verbindungen erweisen sich die ortho- (**9a**,**b**) und meta-substituierten (**8a**,**b**) Amphiphile als Filmbildner mit hohem Potenzial. Sie zeichnen sich durch einen steilen Anstieg der Π-A-Isotherme im Bereich der fest-kondensierten Phase aus und besitzen vergleichsweise hohe Kollapsdrücke. Dieses Verhalten kennzeichnet sie als ausgezeichnete Filmbildner mit hoher Filmstabilität.

[91] C.-Y. Chen, L.-H. Chen, Y.-L. Lee, *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.* **2001**, *32(5)*, 461.

Der Verlauf der Π-A-Isothermen wird in der Regel nur bis kurz nach dem Kollapspunkt K_0 aufgezeichnet. Die Verbindungen ergeben jedoch auf der Subphase Wasser nach diesem charakteristischen Punkt einen recht ungewöhnlichen Verlauf.
Durch den starken lateralen, zweidimensionalen Druck infolge erhöhter Kompression bei gleichzeitiger Flächenverminderung beginnen die Moleküle aus dem Oberflächenfilm heraus in die dritte Dimension auszuweichen. Mit anderen Worten, die für die Monoschicht typische Vorzugsorientierung wird aufgegeben. Am Kollapspunkt endet die Existenz der Monoschicht. In den meisten Fällen führt die weitere Kompression des Filmes zur Ausbildung von ungeordneten und unspezifischen Polyschichten.
Wider Erwarten lässt sich bei den monomolekularen Filmen der bifunktionellen para- und meta-substituierten Verbindungen **7a**,**b** und **8a**,**b** , den trifunktionellen Verbindungen **10a**,**b** sowie den tetrafunktionellen Verbindungen **11a**,**b** die Ausbildung einer Bischicht registrieren. Die identischen Längenverhältnisse zwischen der Fläche A_0 und dem Kollapspunkt K_0 sowie zwischen Kollapspunkt K_0 und dem Flächenwert A'_0 bestätigen diese Annahme (Abb. 4.18). Ohne nennenswerten Widerstand der Monoschicht, erkennbar am Plateau, dem Koexistenzbereich von Mono- und Bischicht, vollzieht sich die Vervollständigung der Bischicht. Im weiteren Verlauf der Isotherme erfolgt die Komprimierung der entstandenen Bischicht, gekennzeichnet durch einen erneuten Anstieg des Filmdruckes in der Π-A-Isotherme.

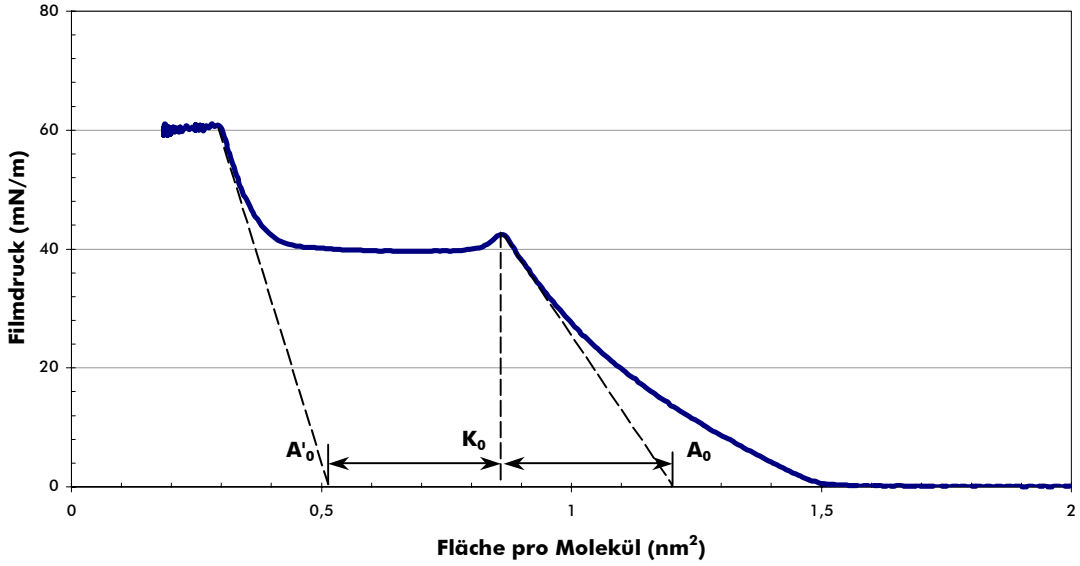


*Abb. 4.18: Isotherme der trigonalen Verbindung **10b**; sie bestätigt die Ausbildung stabiler Bischichten*

Diese Doppelschicht zeichnet sich wiederum durch recht gute Stabilität aus. Gleiches Verhalten konnte bei den meta-substituierten Amphiphilen **8a**,**b** und den tetragonalen Filmbildnern **11a**,**b** registriert werden.
Die Komprimierung der Monoschichten der para-substituierten Verbindungen **7a**,**b** auf reinem Wasser über den Kollapspunkt hinaus geht mit einem starken Abfall des Filmdruckes einher. Die

Längenverhältnisse bestätigen auch in diesen beiden Fällen die Ausbildung stabiler Bischichten. Diese scheinen jedoch anfangs besonders leicht aufeinander zu gleiten. Nach vollständiger Bischicht-Bildung erfolgt erneut deren Kompression.

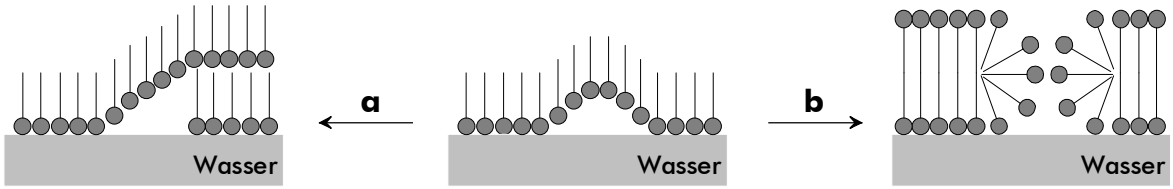


Abb. 4.19: Bildung einer Bischicht aus einem überkomprimierten monomolekularen Film durch a) Übereinanderschieben der Monoschichten oder b) Überstülpen der Schichten

Wie kann man sich nun die Ausbildung der Bischicht vorstellen? Abb. 4.19 illustriert zwei Möglichkeiten zur Bildung dieser Doppelschichten. Im Prozess a entsteht die Bischicht durch Übereinanderschieben der Monoschicht-Schollen aufgrund erhöhter lateraler Kraftwirkung. Möglich scheint auch die Aufrichtung der Moleküle und anschließende Überstülpung der entstandenen Schollen. Im Resultat ergeben sich zwei Bischicht-Typen mit unterschiedlicher Orientierung der benachbarten Monoschichten. Leider kann eine Spezifizierung des vorliegenden Filmtyps anhand dieser Untersuchungen nicht vorgenommen werden.

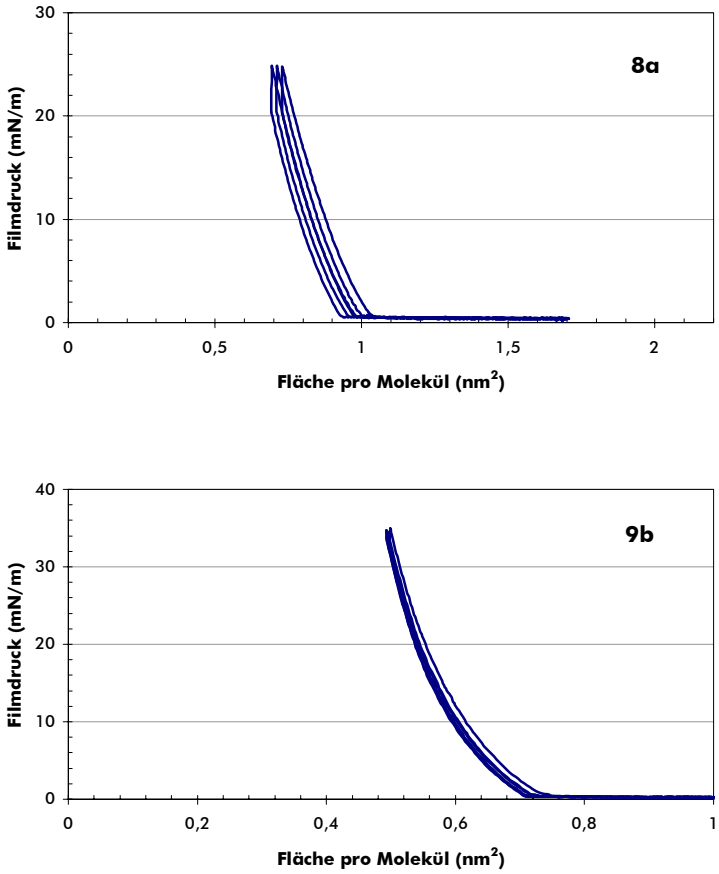


*Abb. 4.20: Hysteresekurven der Verbindungen **8a** und **9b** zur Untersuchung der Filmstabilität*

Untersuchungen zur Stabilität der gebildeten Filme und zur Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse erfolgten mithilfe von Hysterese-Experimenten. Dabei wurden die Monoschichten auf Wasser bis zu einem bestimmten Filmdruck komprimiert und nach einer Pause von 10 min die Trogbarrieren wieder geöffnet. Dies führte zur Expansion der Monoschicht unter Herstellung der Ausgangsbedingungen. Diese Hystereseschleifen wurden zur Kontrolle wiederholt durchlaufen.
Die Abb. 4.20 zeigt die Hysteresekurven der Monofilme der bifunktionellen Verbindungen **8a** und **9b**, die bis zu einem Zieldruck von 25 bzw. 35 mN/m komprimiert wurden. Im Fall der meta-substituierten Verbindung **8a** mit einer Alkylkettenlänge von 10 C-Atomen ist deutlich ein Flächenverlust bei wiederholtem Hystereseexperiment festzustellen. Während der Komprimierung erfolgt möglicherweise aufgrund geringfügig erhöhter Hydrophilie ein Lösungsprozess der Moleküle von der Oberflächenschicht in die Subphase hinein. Denkbar wäre ebenfalls eine zumindest teilweise irreversible Aggregation von Molekülen in diesem Zeitbereich. Bei der ortho-substituierten Verbindung **9b** mit einer Alkylkettenlänge von 12 C-Atomen ist dieser Effekt nicht mehr zu registrieren. Die Isothermen liegen bis zu einem Zieldruck von 35 mN/m deckungsgleich übereinander. Die erhöhte Hydrophobie des Moleküls, hervorgerufen sowohl durch eine Verlängerung der Alkylkette um zwei CH_2-Einheiten als auch durch die günstige Positionierung dieser Ketten mit der Möglichkeit zu hydrophoben Wechselwirkungen (van der Waals-Interaktionen), erklärt diesen Verlauf.

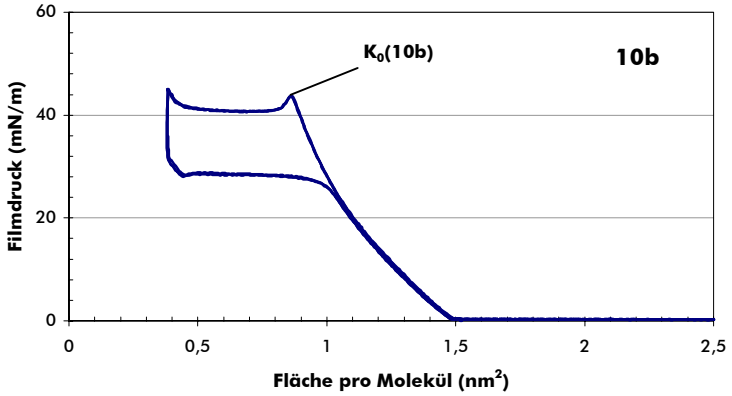


*Abb. 4.21: Hysteresekurve der trigonalen Verbindung **10b** zur Untersuchung der Filmstabilität und der Reproduzierbarkeit der Bischichtbildung*

Bei der Aufnahme der Hystereskurve der trifunktionellen Verbindung **10b** wurde die Bischichtbildung mit einbezogen. Es wurden drei Cyclen, bestehend aus Kompression auf einen Filmdruck von 45 mN/m, Konstanthaltung der Fläche (10-minütige Pause) und erneuter Vergrößerung der Trogfläche auf den Ausgangszustand, durchlaufen, wobei eine Relaxation des Filmes eintritt. Aus Abb. 4.21 geht eindeutig hervor, dass die Ausbildung der Bischicht in diesem Fall ein reversibler und reproduzierbarer Prozess ist. Würde die Kompression der Monoschicht über den Kollapspunkt hinaus zur Ausbildung unspezifischer Polyschichten führen, ließe sich das Kompressionsverhalten dieser Polyschicht kaum reproduzieren.

Im weiteren Verlauf standen Untersuchungen zum Filmbildungverhalten der Aminosäure-analogen Verbindungen **6a**,**b** – **11a**,**b** auf einer wässrigen 10^{-4} molaren $CaCl_2$-Lösung als Subphase auf dem Programm. Die Π-A-Isothermen wurden unter analogen Versuchsbedingungen aufgezeichnet (Abb. 4.22 und Abb. 4.23). Die Anwesenheit zweiwertiger Kationen bewirkt eine Salzbildung mit den Carboxylat-Kopfgruppen der Amphiphile als Gegenion. Daraus resultiert die Ausbildung von Monofilmen mit gesteigerter Stabilität, erkennbar am steileren Kurvenverlauf der Isothermen und an höheren Filmdrücken am Kollapspunkt.

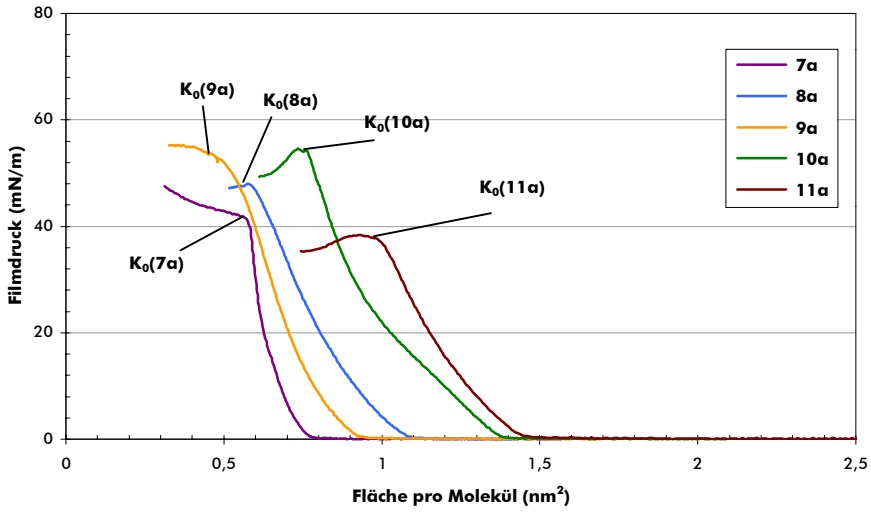


*Abb. 4.22: Π-A-Isothermen der Verbindungen **7a** – **11a** (Kettenlänge C_{10}) auf 10^{-4} M $CaCl_2$-Läsung bei 24 °C*

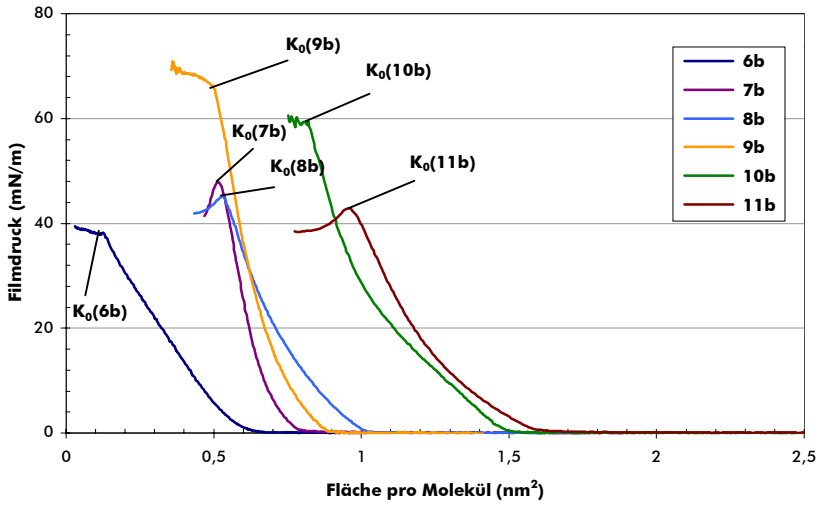


*Abb. 4.23: Verlauf der Π-A-Isothermen der Verbindungen **6b** – **11b** (Kettenlänge C_{12}) auf wässriger 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung bei 24 °C*

Vergleicht man die Π-A-Isothermen der Aminosäure-analogen Amphiphile auf den Subphasen Wasser und 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung miteinander, ist ein veränderter Kurvenverlauf zu erkennen. Die Ausbildung von geordneten Bischichten ist nicht festzustellen, vielmehr bilden sich nach dem Kollapspunkt Schollen, die in unregelmäßig strukturierte Polyschichten übergehen. Es ist vorstellbar, dass die Moleküle durch die Salzbildung mit den Ca^{2+}-Ionen in der Oberflächenschicht besser fixiert werden, d. h. eine dichtere Packung im fest-analogen Filmzustand erreichen. Diese Annahme wird von der Tatsache gestützt, dass die mittlere Fläche pro Molekül im Vergleich zu den auf Wasser als Subphase erzielten Flächenwerten bei fast jeder Verbindung abnimmt (siehe Tabelle 4.7).

*Tabelle 4.7: Vergleich der lift off- und A_0-Werte sowie der Kollapspunkte der Isothermen der Filmbildner **7a** - **11a** und **6b** - **11b** auf Wasser und 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung als Subphase*

	Subphase Wasser			Subphase 10^{-4} M $CaCl_2$		
	lift off-Fläche (nm^2)	A_0 (nm^2)	Kollapspunkt (mN/m)	lift off-Fläche (nm^2)	A_0 (nm^2)	Kollapspunkt (mN/m)
7a	1,02	0,91	40,3	0,81	0,67	41,9
8a	1,04	0,92	41,9	1,09	0,93	47,3
9a	0,91	0,78	41,1	0,95	0,80	52,6
10a	1,49	1,29	36,7	1,40	1,05	53,9
11a	1,89	1,75	30,3	1,49	1,32	37,6
6b	0,49	0,44	40,6	0,66	0,56	38,6
7b	1,03	0,89	41,1	0,83	0,69	47,4
8b	1,07	0,87	44,3	1,02	0,81	45,5
9b	0,81	0,63	49,4	0,90	0,72	65,9
10b	1,49	1,23	41,8	1,51	1,09	58,8
11b	1,79	1,53	29,7	1,63	1,33	42,1

4.4 Brewsterwinkelmikroskopie an Monoschichten

Im Verlauf der Aufnahme der Filmdruck-Flächen-Isothermen durchläuft der schwimmende Monofilm verschiedene Phasenzustände, die in diesem Abschnitt optisch zugänglich gemacht werden. Das Aggregationsverhalten der Monofilme auf der Wasseroberfläche wurde während der Kompression mit dem Brewsterwinkelmikroskop verfolgt. Die auftretenden morphologischen Phasen des Films können mittels BAM beobachtet werden, die zugehörigen thermodynamischen

Phasen sind aus den π-A-Isothermen, die während der Kompression aufgezeichnet wurden, abgeleitet. Die erhaltenen Abbildungen stellen Momentaufnahmen dar und vermitteln ein Bild von der Struktur und Beschaffenheit der auftretenden Phasen. Zwischen beiden Begriffen ist zu unterscheiden.
Der ausgeleuchtete Fleck in den BAM-Bildern entspricht einem Durchmesser von ca. 1mm, die Punktauflösung dagegen ca. 4 μm.

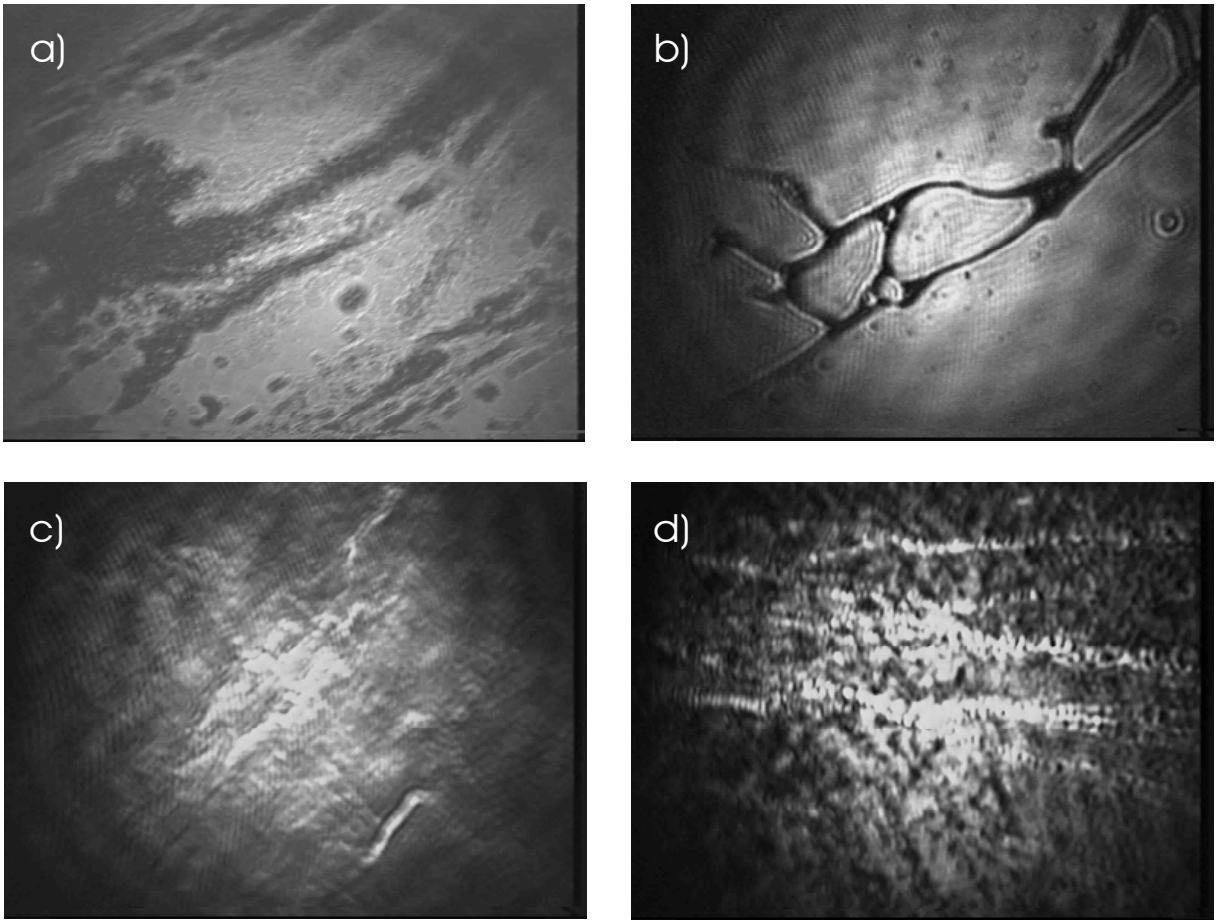


*Abb. 4.24: Registrierte Phasenzustände während der Komprimierung einer Monoschicht der bifunktionellen Verbindung **1**: a) Übergang vom gasanalogen zum flüssig-expandierten Film, Π = 3 mN/m; b) flüssig-kondensierter Zustand, Π = 10 mN/m; c) fest-kondensierte Phase, Π = 35 mN/m; d) Kollaps des Films bei Π = 53 mN/m*

Stellvertretend für die Gruppe der acetylenischen Amphiphile sollen am Beispiel der linearen Verbindung **1** die zu beobachtenden Phasenzustände erläutert werden. Die entsprechenden Bildsequenzen sind in Abb. 4.24 zusammengestellt.
Zu Beginn der Komprimierung liegen die Moleküle unregelmäßig verteilt auf der Wasseroberfläche. Sie befinden sich bis zum ersten spürbaren Druckanstieg aufgrund beginnender Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im gas-analogen Zustand. Nach Unterschreiten der charakteristischen lift-off-Fläche beginnen die Moleküle sich langsam zu ordnen.

Bild a veranschaulicht den Übergang vom gasanalogen zum flüssig-expandierten Filmzustand bei einem Filmdruck von ca. 3 mN/m. Deutlich ist die sich schließende Monoschicht als heller Bereich auf einer dunklen Wasseroberfläche zu erkennen.
Bei einem Filmdruck von Π = 10 mN/m liegt immer noch die Koexistenz zweier morphologischer Phasen vor, wobei es sich im thermodynamischen Sinn um den Übergang zum flüssig-kondensierten Phasenzustand, abgebildet unter b handeln kann. Trotz des sich schließenden Oberflächenfilms sind noch vereinzelte Schollen und Filmränder zu beobachten. Die Filmdruck-Flächen-Isotherme der bifunktionellen Verbindung **1** lässt bei 35 mN/m eine Monoschicht im festkondensierten Filmzustand erkennen (Bild c). Die Wasseroberfläche weist eine vollständige Bedeckung durch den Monofilm auf. Die hellen Bereiche im Mittelpunkt der Aufnahmen stellen keine erhöhten Gebiete dar, sondern sind lediglich etwas stärker ausgeleuchtet. Bei genauer Betrachtung ist eine beginnende Strukturierung des Films zu erkennen. Im Bild d wird schließlich das Ende des monomolekularen Films, der Kollaps, bei einem Filmdruck von 53 mN/m registriert. Der Film weist lange Risse auf, die sich über die gesamte Oberfläche verteilen. Fortschreitende Kompression eines kollabierten Monofilms bewirkt die Ausbildung von Multischichten; durch den erhöhten lateralen Druck gleiten die monomolekularen Schichten übereinander.

Stellvertretend für die Gruppe der Aminosäure-analogen Amphiphile soll die Morphologie der sich bildenden Filme am Beispiel der meta-substituierten Verbindung **8b** veranschaulicht werden. Die Bildsequenz in Abb. 4.25 gibt einen Überblick über auftretende Filmzustände während der Komprimierung der Monoschicht.
Bild a zeigt eine einzelne Scholle des flüssig-expandierten Filmes bei einem Filmdruck von < 1 mN/m, bei dem die Moleküle bereits mit lateraler Wechselwirkung flach auf der Wasseroberfläche liegen. Im Inneren der Scholle ist keine Strukturierung des Films erkennbar. Im Verlauf der Isotherme schließen sich der flüssig-expandierte, der flüssig-kondensierte und der fest-kondensierte Filmzustand an, die hier jedoch nicht abgebildet sind.
Der Effekt der Bischichtbildung bei einigen Vertretern dieser Substanzklasse verdient gleichermaßen Beachtung. Die Erhöhung des Filmdrucks über den Kollapspunkt (Π_K = 43,8 mN/m) der Monoschicht hinaus liefert Bild b, welches im Bereich des Plateaus in der Filmdruck-Flächen-Isotherme der Verbindung **8b** aufgenommen wurde. Der Filmdruck hat sich in diesem Bereich mit Π = 43,3 mN/m konstant eingestellt. Im Bereich des Plateaus ist weiterhin die festanaloge Monoschicht existent, deren Anteil an der Gesamtfläche jedoch stetig abnimmt, d. h. hier wäre der Koexistenzbereich von Mono- und Doppelschicht. Das Erscheinungsbild des Filmes ist durch ausgesprochene Homogenität geprägt. Die Komprimierung der entstandenen Schicht ist jedoch von zunehmender Strukturierung, erkennbar durch Unterschiede in der Farbtiefe, begleitet (Bilder c und d). Die letzte Bildsequenz (e) stellt schließlich den endgültigen Kollaps des Filmes bei einem Filmdruck von 55 mN/m dar. Erkennbar sind Risse, die durch die Streifenbildung im Bild zum Ausdruck kommen. Ab diesem Bereich der Isotherme bilden sich völlig ungeordnete und nicht reproduzierbare Strukturen aus.

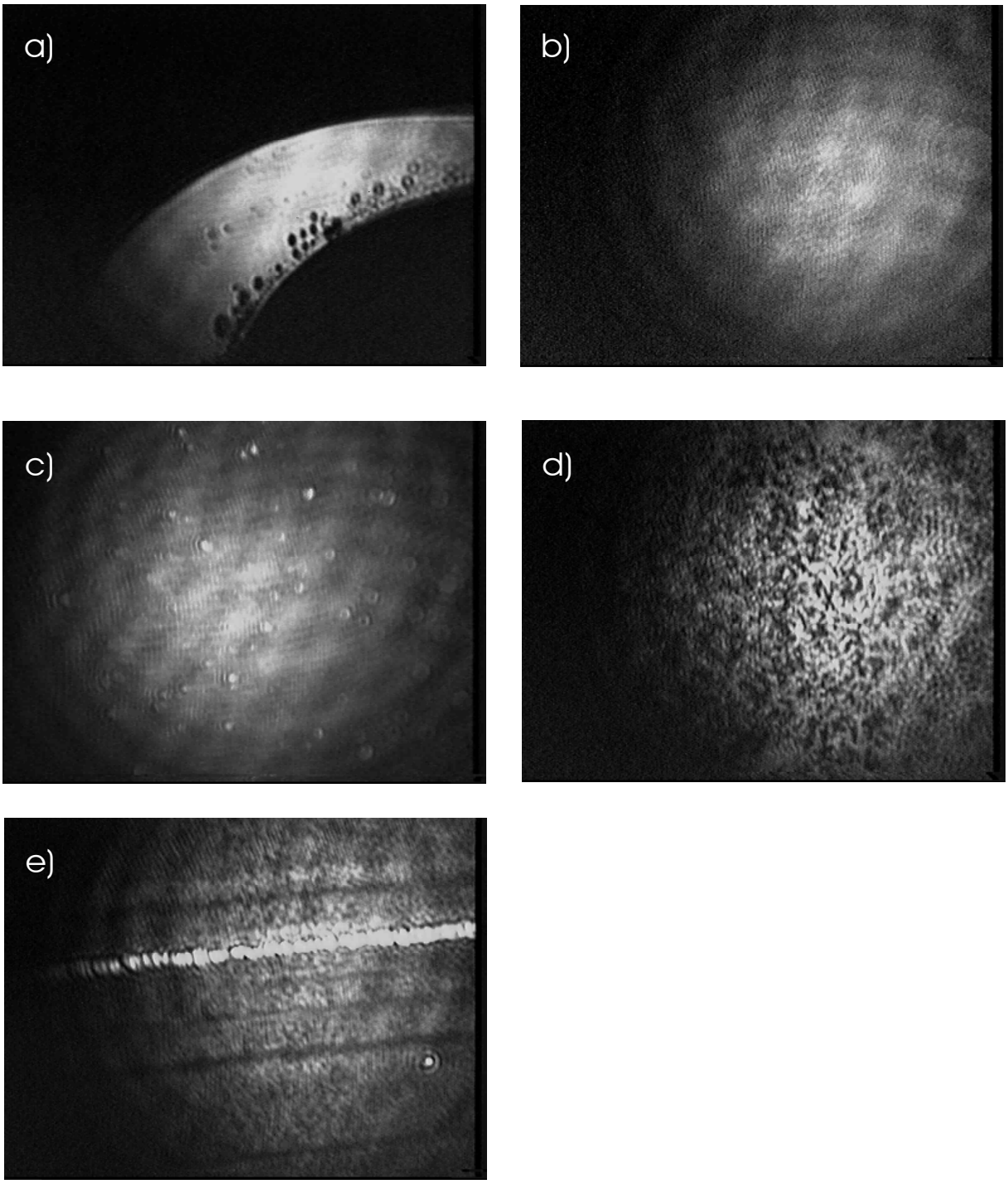


Abb. 4.25: *Registrierte Phasenzustände während der Komprimierung des Films der bifunktionellen, meta-substituierten Verbindung* ***8b****: a) gasanaloger Zustand, Π < 1 mN/m; b) Bereich des Plateaus, Π = 43,3 mN/m; c) und d) Kompression des Koexistenzbereiches von Mono- und Bischicht, Π > 44 mN/m; e) Kollaps des Films bei Π = 55 mN/m*

4.5 Übertragungsversuche der LB-Filme

Nachdem die Ausbildung stabiler Monoschichten der neuen Amphiphile auf Wasser und auf 10^{-4} molarer $CaCl_2$-Lösung als Subphase durch zahlreiche Versuche abgesichert wurde, erfolgte die Übertragung der Monoschichten auf feste Träger. Als Substrat kamen Glimmerplättchen zum Einsatz, die zur Gewährleistung einer glatten, reinen und hydrophilen Oberfläche vor jedem Übertragungsversuch frisch gespalten wurden. Nach dem Spreiten der Filmbildner auf einer wässrigen 10^{-4} molarer $CaCl_2$-Lösung erfolgte die Komprimierung der monomolekularen Schicht bis auf einen Filmdruck von 25 mN/m. Die Langzeitstabilität der Monoschichten auf der Oberfläche der Subphase ist eine wichtige Voraussetzung für einen erfolgreichen Übertragungsversuch. Zur Gewährleistung der zeitlichen Stabilität wurde die Flächenänderung bei konstantem Druck verfolgt.
Die Übertragung einer einzigen Monoschicht auf das hydrophile Glimmersubstrat erfolgte mit einer Dipper-Geschwindigkeit von 0,5 mm/min erwartungsgemäß nur beim Austauchen des Trägers durch die Monoschicht, nicht jedoch beim Eintauchprozess. In der Folge entstehen Filme, in denen die polaren Kopfgruppen auf der Festkörperoberfläche verankert sind.

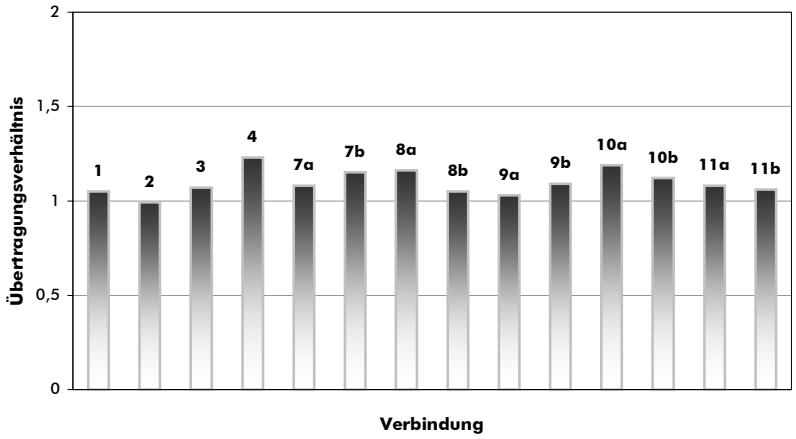


*Abb. 4.26: Übertragungsverhältnisse der Verbindungen **1** – **4** und **7a**,**b** – **11a**,**b** beim Beschichten einer Glimmer-Oberfläche*

Die Qualität des Transfers wird durch das Übertragungsverhältnis TR charakterisiert. Die TR -Werte der übertragenen Monoschichten aller Verbindungen lagen im Bereich von 0,99 bis 1,19 und charakterisieren erfolgreiche Übertragungsversuche (s. Abb. 4.26).

4.6 Bestimmung der Oberflächentopologie mittels AFM

Zur Charakterisierung der Oberflächentopologie der auf Glimmer präparierten Monoschichten wurde die Atomkraftmikroskopie (AFM) herangezogen. Bei empfindlichen organischen Oberflächen hat sich die Anwendung des nahezu zerstörungsfreien tapping-mode bewährt, da die Messspitze nur sehr kurz in Kontakt mit der Oberfläche tritt. Mithilfe eines Cantilevers, der mit seiner Resonanzfrequenz schwingt, wird die Oberfläche rasterförmig abgetastet und die zwischen der Spitze und den Oberflächenatomen des Festkörpers auftretenden interatomaren Wechselwirkungskräfte werden detektiert.
Abb. 4.27 illustriert die Oberflächentopographien der auf Glimmer übertragenen Monofilme der Verbindungen **1** und **3**. Trotz gleicher Versuchsbedingungen bei den Übertragungsexperimenten können deutliche Unterschiede in der Rauhigkeit der Oberfläche festgestellt werden.

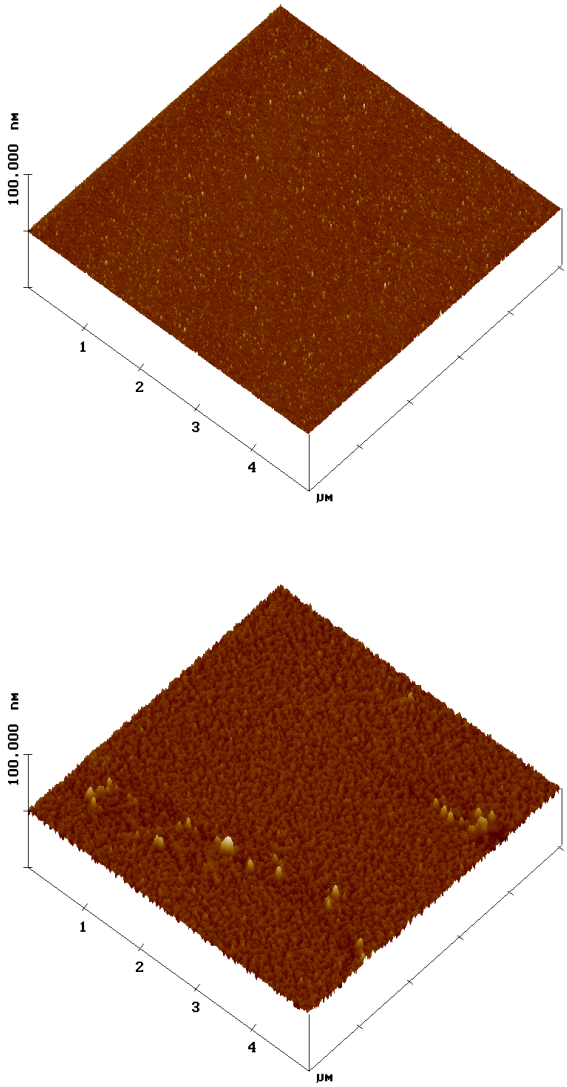


*Abb. 4.27: Oberflächentopographien der Monofilme der linearen Verbindung **1** (oben) und der trigonalen Verbindung **3** (unten), übertragen auf Glimmer bei einem Filmdruck von 25 mN/m*

Während die lineare Verbindung **1** eine vergleichsweise glatte Oberflächenbeschaffenheit aufweist, ist im übertragenen Film der trigonalen Verbindung **3** eine relativ grobe Strukturierung erkennbar. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den ermittelten Filmbildungseigenschaften. Bei einem Übertragungsdruck von 25 mN/m befinden sich die Monoschichten im fest-kondensierten Filmzustand, der sich im Fall des bifunktionellen Vertreters **1** durch eine dichtere und flächenwirksamere zweidimensionale Packungsstruktur auszeichnet (s. Abschnitt 4.3.1). Die Bedeckung der Glimmeroberfläche erfolgt in beiden Beispielen vollständig.
Simultan zur Aufnahme der Oberflächentopologie des übertragenen Filmes erfolgt die Registrierung des Phasenbildes. Unterschiede der Materialeigenschaften im Film wie Elastizität, Härte oder Haftvermögen können durch die Phasenverschiebung der Cantileverschwingung im Nanometermaßstab detektiert werden. Während die organische Monoschicht der linearen Verbindung **1** eine nahezu gleichmäßige Eigenschaftsverteilung aufweist, sind im Film der trigonalen Verbindung **3** deutlich Bereiche mit Dichte- bzw. Härteunterschieden zu beobachten (Abb. 4.28).

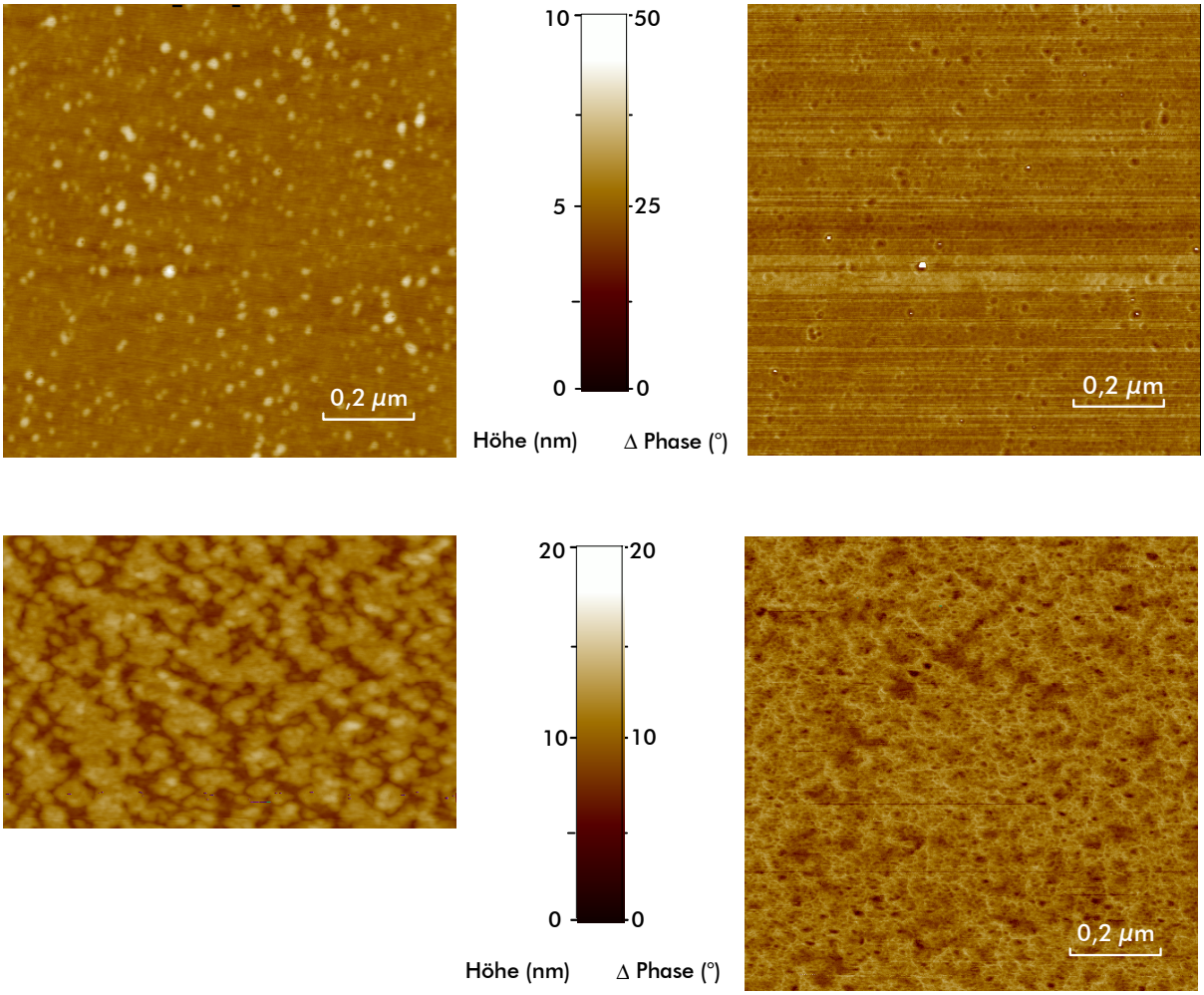
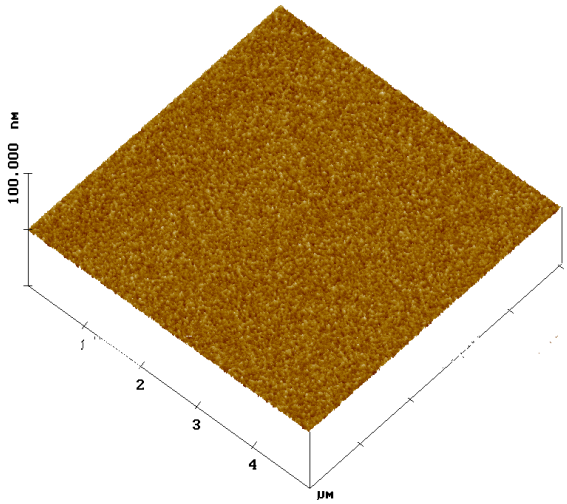
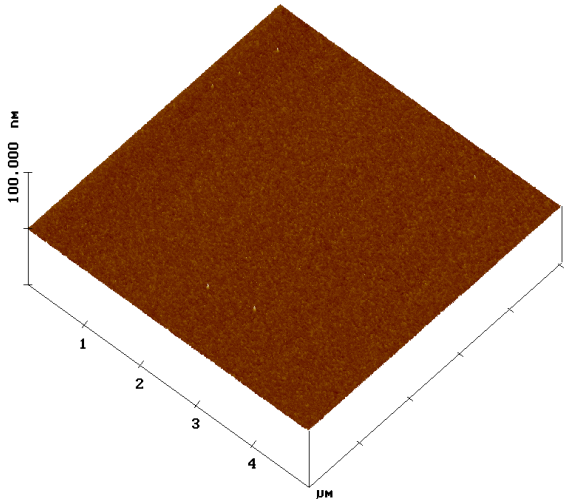


*Abb. 4.28: Höhenbild und Phasenimage der Monoschichten aus **1** (obere Reihe) und **3** (untere Reihe) auf einer Glimmeroberfläche*





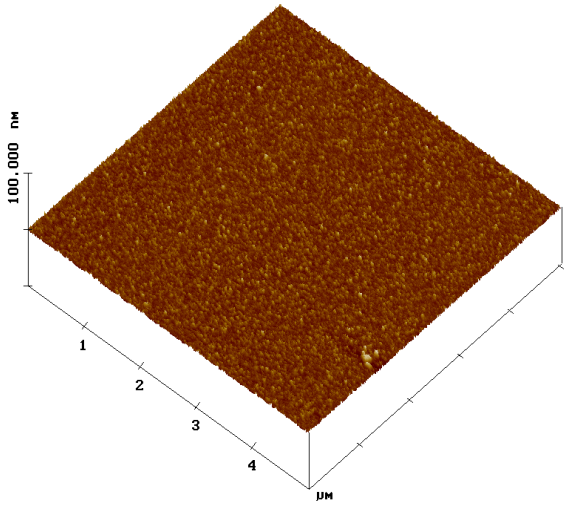


*Abb. 4.29: Oberflächentopologie der Aminosäure-analogen Amphiphile **7b**, (oberes Bild), **8b** (Mitte) und **9b** (unteres Bild). Die Übertragung der Monofilme auf die Glimmeroberfläche erfolgte bei Π = 25 mN/m und 24 °C; Subphase 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung*

Die Oberflächenmorphologie der Monoschichten der Aminosäure-analogen Amphiphile soll am Beispiel der stellungsisomeren bifunktionellen Verbindungen **7b**, **8b** und **9b** sowie der trigonalen Verbindung **10b** veranschaulicht werden. Die Präparation der monomolekularen Filme erfolgte auf einer 10^{-4} molaren $CaCl_2$-Lösung. Bei einem konstanten Filmdruck von 25 mN/m wurden die Monoschichten mit einer geringen Dippergeschwindigkeit von 0,5 mm/min auf frisch gespaltene Glimmerplättchen aufgezogen.
Die Oberflächenprofile der bifunktionellen Verbindungen **7b** – **9b** sind in Abb. 4.29 dargestellt. Vergleicht man die Rauhigkeit der entstandenen Oberflächen, so sind geringfügige Unterschiede zu erkennen. Während die para- (**7b**) und ortho-substituierten (**9b**) Amphiphile eine Strukturierung des Filmes aufweisen, zeichnet sich der Oberflächenfilm der meta-substituierten Verbindung (**8b**) durch eine relativ glatte, Oberfläche größerer Homogenität mit geringen Höhenunterschieden aus. Der zweidimensionale Molekülverband im fest-kondensierten Filmzustand, der während der Übertragung der Monoschicht gewährleistet wurde, besitzt einen hohen Ordnungsgrad. Defektstrukturen sowie die Ausbildung unspezifischer oder ungeordneter Bereiche sind nicht zu erkennen. Diese sind ebenfalls auf das Filmbildungsverhalten der entsprechenden Amphiphile sowie deren molekulare Orientierung im Film zurückzuführen. Ebenso können Aggregationsvorgänge, durchaus auch nach der Übertragung, die zu beobachtenden Höhenunterschiede hervorrufen.

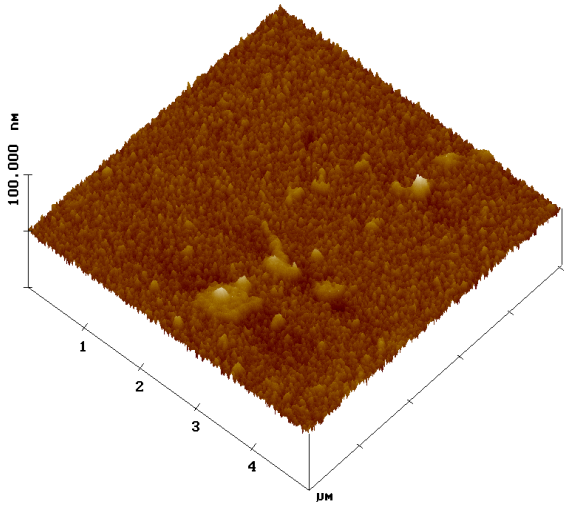


*Abb. 4.30: AFM-Aufnahme der Oberflächentopologie eines Monofilms der trigonalen Verbindung **10b** auf Glimmer. Übertragungsdruck Π = 25 mN/m, T = 24 °C, Subphase 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung*

Abb. 4.30 illustriert die Topologie des Oberflächenfilms der trifunktionellen Verbindung **10b**. Hier sind deutlich Gebiete mit ungeordneter Strukturierung zu erkennen. Die hellen Bereiche kennzeichnen erhöhte Lagen, in denen unspezifische Bi- oder Polyschichten existieren können. Auch eine Aggregation der Moleküle im Film, möglicherweise erst nach der Übertragung eingetreten, kann eine Ursache für die zu beobachtenden Höhenunterschiede sein. Das Vorliegen von Verunreinigungen lässt sich ebenfalls nicht vollständig ausschließen. Die übrigen Bereiche

lassen jedoch einen relativ einheitlichen Filmaufbau erkennen. Die gegenüber den Oberflächenfilmen der bifunktionellen Verbindungen **7b** – **9b** vergrößerte Rauhigkeit der Oberfläche ist wahrscheinlich auf das Packungsverhalten im fest-kondensierten Filmzustand oder Aggregationserscheinungen zurückzuführen.

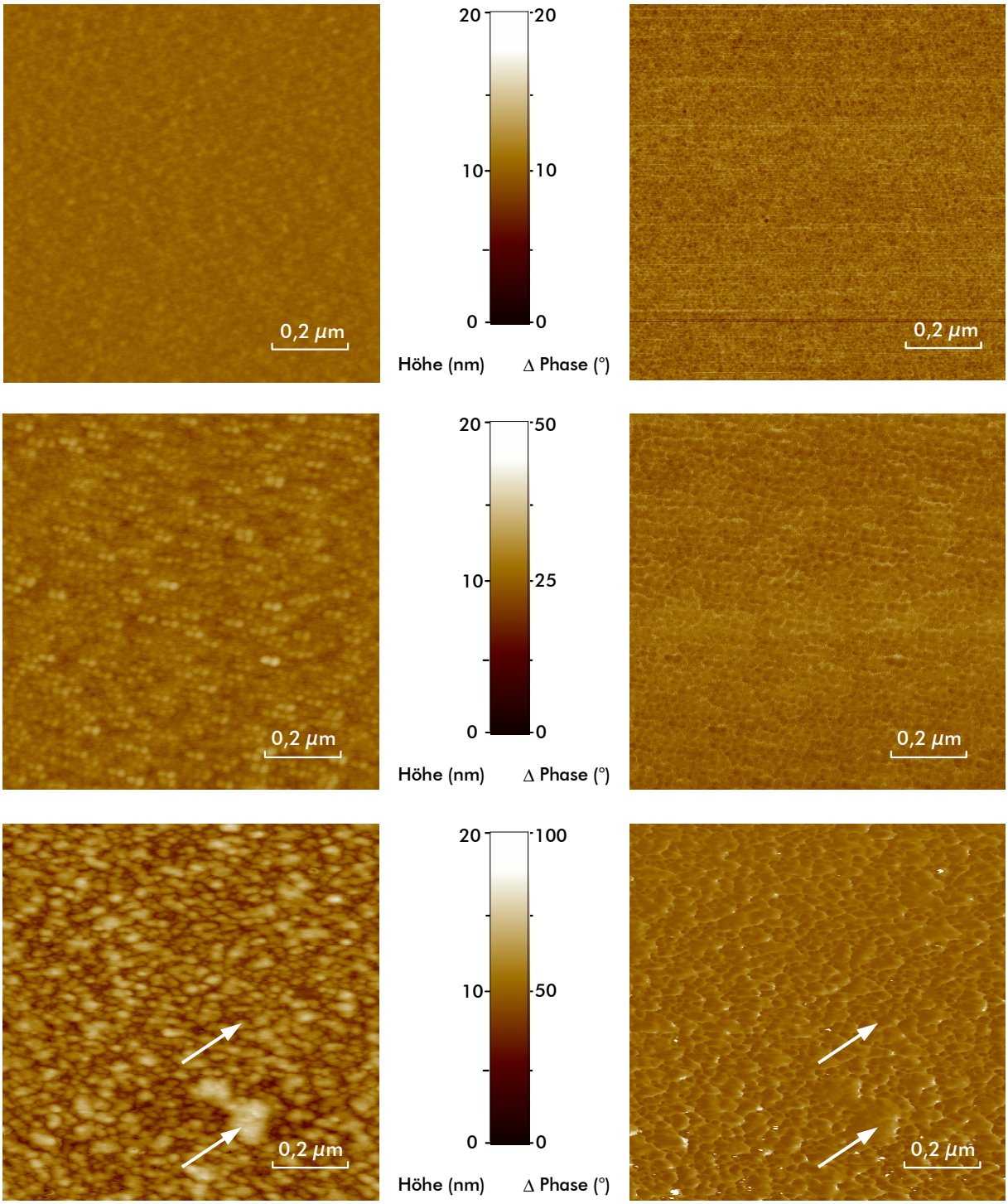


*Abb. 4.31: Höhenbild und Phasenimage der Monofilme von **8b** (obere Reihe), **9b** (mittlere Reihe) und **10b** (untere Reihe) auf einer Glimmeroberfläche*

Zur Visualisierung von Unterschieden in den Materialeigenschaften innerhalb der Monoschicht wurden parallel zum Höhenprofil Phasenkontrastaufnahmen erzeugt. Diese sind in Abb. 4.31 für die Monoschichten der Verbindungen **8b**, **9b** und **10b** mit den dazugehörigen Höhenbildern dargestellt. Die zunehmend gröbere Strukturierung des Films, erkennbar durch wachsende Farbunterschiede, schlägt sich hier auch im Phasenimage nieder. Während die meta-substituierte Verbindung **8b** (obere Reihe) Filme von nahezu einheitlicher Festigkeit aufweist, sind bei den Schichten der ortho-substituierten Verbindung **9b** (mittlere Reihe) leichte Härteunterschiede zu detektieren. Das Phasenbild der trifunktionellen Verbindung **10b** (untere Reihe) erscheint gröber strukturiert. Die Heterogenität der Oberflächenstruktur korreliert nur bedingt mit einem wachsenden Härtebereich. Der untere Pfeil (Abb. 4.31, links) kennzeichnet einen Ort mit größerer Filmdicke, die z. b. durch eine lokal begrenzte Bischicht verursacht sein kann. Der zweite obere Pfeil markiert eine Stelle mit Monoschichtbedeckung. Trotz dieser Unterschiede im Höhenprofil des Films liegen an diesen Stellen gleiche Eigenschaften bezüglich der Härte vor (Abb. 4.31, rechts).

4.7 Flotationsexperimente und Kontaktwinkelmessung

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die neu synthetisierten Verbindungen **1** - **4** und **6a**,**b** – **11a**,**b** bezüglich ihrer Flotationswirksamkeit auf Fluorit der Lagerstätte Lengenfeld/Erzgebirge im Mikroflotationsversuch in einer nicht modifizierten Hallimondröhre getestet. Das Modellmineral Fluorit mit einer chemischen Zusammensetzung von 98,6 % CaF_2, 0,5 % $CaCO_3$ und 0,5 % SiO_2 lag dabei in der Korngrößenklasse 200 – 250 μm vor. Erfahrungsgemäß ist der Erfolg von Flotationsexperimenten bezüglich des Mineralaustrages stark vom pH-Wert abhängig. In Anlehnung an frühere Untersuchungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Beger[92] wurde bei pH 9 gearbeitet. Die Sammler kamen nach Umsetzung mit 1 N NaOH in Form ihrer Na-Salze zum Einsatz. Die exakten Versuchsbedingungen für die Flotationsexperimente sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Tabelle 4.8: Versuchsbedingungen für die Fluoritflotation in der Hallimond-Röhre

Feststoffmasse	2 g
Lösungsvolumen	160 ml
Temperatur	25 °C
Flotationszeit	10 min
Korngröße	200 – 250 μm
Strömungsgeschwindigkeit der Luft	50 ml/min
Sammlereinwirkzeit	5 min
pH-Wert	9

[92] J. Beger, R. Neumann, K. Rülke, A. Seibt, *Tenside Surf. Det.* **1990**, *27*, 179.

4.7.1 Sammlereigenschaften der acetylenischen Amphiphile (Typ I)

Zunächst wurden die acetylenischen Amphiphile **1** – **4** auf ihre Eignung als Sammler im Prozess der Fluoritflotation untersucht. Die lineare Verbindung **2** mit erweitertem Molekülgerüst konnte aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht getestet werden. Mit Erreichen der Löslichkeitsgrenze der Verbindungen **1**, **3** und **4** sind ebenfalls keine Flotationsexperimente mehr möglich.
Die Ergebnisse der Flotationsversuche in der Hallimond-Röhre unter Einsatz der Sammlerverbindungen **1**, **3** und **4** sind in Abb. 4.32 dargestellt. Wie zu erkennen ist, kann durch Erweiterung der flotationsaktiven Einheiten von zwei (**1**) auf drei (**3**) eine deutliche Steigerung der Wirksamkeit im Mineralaustrag erzielt werden. Der Fluoritaustrag von 60 % wird beim Einsatz der bifunktionellen Verbindung mit einer Sammlerkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l erreicht. Im Vergleich dazu bewirkt die Bündelung von drei flotationsaktiven Einheiten für einen 60-prozentigen Austrag nur noch eine Sammlerkonzentration von $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol/l.
Dieser Steigerungseffekt setzt sich allerdings nicht bis zur tetrafunktionellen Verbindung **4** fort, vielmehr ist ein Rückgang im Mineralaustrag zu verzeichnen. Hier ist offensichtlich die Grenze des Bündelungseffektes erreicht. Eine weitere Erhöhung der Anzahl an lateralen Sammlereinheiten behindert offenbar aus sterischen Gründen die Ausbildung einer genügend geordneten bzw. dichten Adsorptionsschicht auf der Mineraloberfläche.

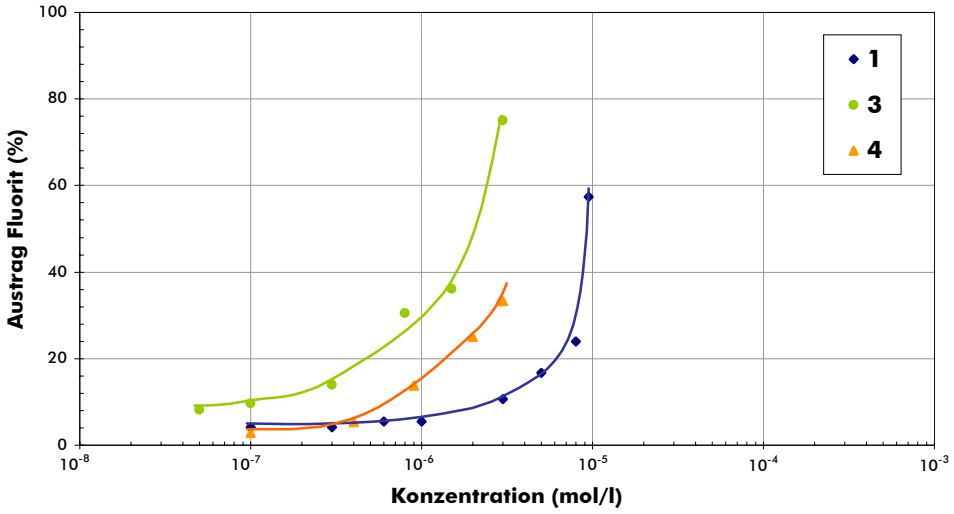


*Abb. 4.32: Vergleich des Masseaustrags (%) bei der Fluoritflotation unter Verwendung der Na-Salze der acetylenischen Sammlerverbindungen **1**, **3** und **4***

Zur Charakterisierung der hydrophobierenden Eigenschaften erfolgte die Messung des Randwinkels im Dreiphasenkontakt Wasser/Luft/Monofilm mithilfe der DSA-Methode. Eine Monoschicht jeder Verbindung wurde dazu bei konstantem Filmdruck von 25 mN/m auf eine frisch gespaltene Glimmeroberfläche mittels LB-Technik übertragen.

Die Messwerte für Fortschritt- und Rückzugsrandwinkel sind in Tabelle 4.9 zusammengestellt. Die relativ niedrigen Werten der Fortschrittrandwinkel belegen eine ungenügende Hydrophobierung der Mineraloberfläche, die sich in den Flotationsexperimenten widerspiegelt. Eine Verlängerung der hydrophoben Alkylketten sollte zu einer Verbesserung der hydrophobierenden Wirkung führen.

*Tabelle 4.9: Mittels DSA-Methode ermittelte Fortschritt- (φa) und Rückzugsrandwinkel (φr) der mit einer Monoschicht aus **1**, **3** und 4 bedeckten Glimmeroberfläche*

Substrat	φa (°)	φr (°)
1	48,4	17,9
3	37,3	11,1
4	38,8	13,0

Die verringerte flotative Wirkung der Sammlerkomponente **4** gab Ausschlag zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Flotationsprozesses. Für vier verschiedene Sammlerkonzentrationen wurde der Verlauf des Masseaustrages an Fluorit in Abhängigkeit der Flotationszeit ermittelt (s. Abb. 4.33). Eine Verlängerung der Flotationsdauer um das Zweieinhalb- bis Dreifache führt demnach zu einer drastischen Steigerung des Mineralaustrages bis auf > 80 % bei relativ geringen Sammlerkonzentrationen zwischen $9 \cdot 10^{-7}$ mol/l und $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Dieses Resultat deutet darauf hin, dass der Adsorptionsprozess der Sammlermoleküle an der Mineraloberfläche verzögert abläuft.

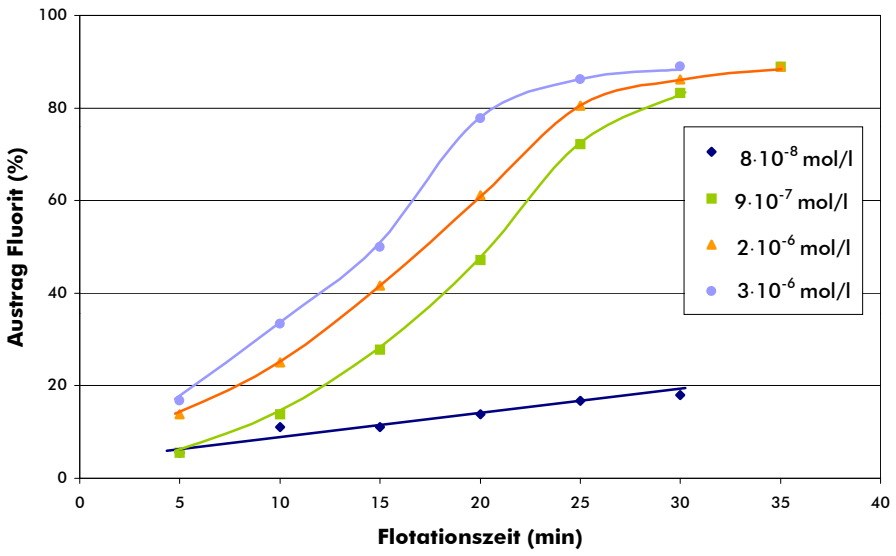


*Abb. 4.33: Zeitabhängigkeit des Masseaustrages bei der Fluoritflotation am Beispiel des Na-Salzes der tetragonalen Verbindung **4***

4.7.2 Sammlereigenschaften der Aminosäure-analogen Amphiphile

Unter Beibehaltung der Versuchsbedingungen wurden die potentiellen Sammler auf ihre Wirksamkeit gegenüber Fluorit getestet. Zur Durchführung der Flotationsexperimente wurden die Aminosäure-analogen Amphiphile **6a**,**b** – **11a**,**b** durch Behandlung mit 1N NaOH in die entsprechenden Na-Salze überführt.
Das ausgewogene Verhältnis der hydrophilen und hydrophoben Gruppen spiegelt sich bei allen Verbindungen durch eine besonders hohe Effizienz des Mineralaustrags wider (Abb. 4.34 und Abb. 4.35). Gegenüber konventionellen Sammlerreagenzien, denen die monofunktionalisierten Amphiphile **6a** und **6b** entsprechen, zeichnen sich die mehrfach funktionalisierten Aminosäure-anlogen Amphiphile erwartungsgemäß durch eine erhöhte Flotationswirkung aus.

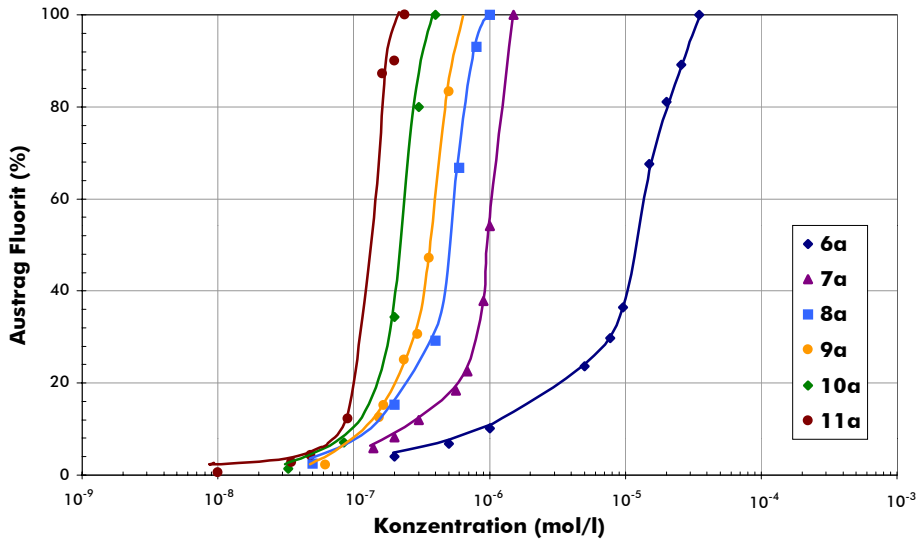


*Abb. 4.34: Mineralaustrag in Abhängigkeit von der Sammlerkonzentration der Na-Salze der Aminosäure-analogen Amphiphile **6a** – **11a***

Die Verwendung der Carboxylfunktion als polare Haftgruppe bewirkt eine chemisorptive Sammlerbindung, die sich durch besonderes Haftvermögen der Kopfgruppe auszeichnet.
Die Bündelung zweier flotationsaktiver Gruppen, wie in **7a**,**b** – **9a**,**b** realisiert, führt durch eine Steigerung der hydrophobierenden Eigenschaften im Vergleich zu den monofunktionellen Verbindungen **6a** und **6b** eine Zunahme der flotativen Effizienz um mindestens eine Zehnerpotenz herbei. Innerhalb der Gruppe der bifunktionellen Sammler **7a**,**b** – **9a**,**b** ist folgende Tendenz zu beobachten. Mit abnehmender Distanz zwischen den flotationsaktiven Einheiten ist der Mineralaustrag merklich gesteigert. Eine Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der zunehmenden Wechselwirkung der hydrophoben Alkylketten, die mit der Positionsänderung der flotationswirksamen Gruppen am aromatischen Kern der Moleküle von para über meta zu ortho günstiger werden.

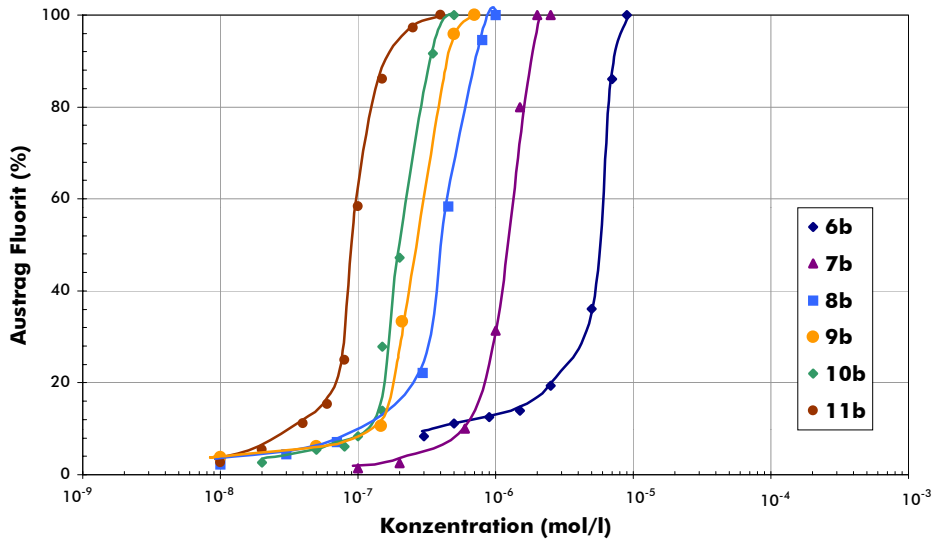


*Abb. 4.35: Austrag an Fluorit in Abhängigkeit von der Sammlerkonzentration der Na-Salze der Aminosäure-analogen Amphiphile **6b** – **11b***

Dieses Verhalten korreliert mit den ermittelten tensidchemischen Daten. So nimmt die maximale Oberflächenüberschusskonzentration Γ_{max} von der para- zur ortho- substituierten Verbindung zu, die meta-substituierte Verbindung liegt dazwischen.

Die Ausbildung einer dichten Adsorptionsschicht gestaltet sich im Fall der bifunktionellen Verbindungen **9a** und **9b** aufgrund der aromatischen ortho-Substitution und der daraus resultierenden Nähe der lipophilen Alkylgruppen sowohl an der Wasseroberfläche, als auch an der Mineraloberfläche besonders vorteilhaft.

Eine erneute Steigerung im Mineralaustrag konnte mit zunehmendem Substitutionsgrad, realisiert in den trigonalen Verbindungen **10a** und **10b** sowie in den tetrafunktionellen Verbindungen **11a** und **11b**, erzielt werden. Im Vergleich zu den bifunktionellen Verbindungen **7a** und **7b** ergeben die trifunktionellen Sammler **10a** und **10b** eine erneute Steigerung des Fluoritaustrages um den Faktor zehn, d. h. gegenüber **6a** und **6b** eine ca. hundertfache Steigerung der Effizienz. Wie schon vorher setzt sich dieser Trend jedoch nicht bis zu den tetragonalen Sammlern **11a** und **11b** fort. Obgleich hier eine weitere Steigerung im Mineralaustrag zu registrieren ist, tritt diese nicht in dem erwarteten Maße ein. Dafür ist offenbar ein gegenläufiger Effekt verantwortlich. Die zunehmende Größe und Sperrigkeit der Moleküle führen zu einer sterischen Hinderung, sodass nicht mehr alle flotationsaktiven Kopfgruppen an der Mineraloberfläche „andocken" können.

Die verbesserte Flotationsleistung der tri- und tetrafunktionellen Verbindungen schlägt sich auch in den Messergebnissen der Randwinkelbestimmung nieder (Tabelle 4.10). Beide Sammler sind im Vergleich zu den bifunktionellen Verbindungen zu einer gesteigerten Hydrophobierung der Mineraloberfläche befähigt.

*Tabelle 4.10: Mittels DSA-Methode ermittelte Fortschritt- (φ_a) und Rückzugsrandwinkel (φ_r) der mit einer Monoschicht aus **7a**,**b** – **10a**,**b** bedeckten Glimmeroberfläche*

Substrat	φ_a (°)	φ_r (°)
7a	37,2	14,5
8a	39,8	16,0
9a	44,9	22,1
10a	58,3	20,7
7b	39,7	15,1
8b	41,8	19,9
9b	45,7	22,4
10b	60,7	21,7

Ergänzend kann festgestellt werden, dass eine Verlängerung der lipophilen Alkylketten um zwei CH_2-Einheiten bei Verwendung der oligofunktionalisierten Sammler keine wesentliche Effizienzsteigerung im Prozess der Fluoritflotation zur Folge hat. Diese ist unerwartet und schwer interpretierbar, da sich die monofunktionellen Vergleichsverbindungen **6a** und **6b** in dieser Hinsicht klassisch verhalten.

Generell lässt sich die Carboxylfunktion als polare Haftgruppe noch folgendermaßen charakterisieren: Sie bewirkt eine chemisorptive Sammlerbindung unter Salzbildung, die sich durch besonderes Haftvermögen der Kopfgruppe auszeichnet. Außerdem macht die Anwesenheit des Stickstoffatoms der Amidfunktion in den Aminosäure-analogen Sammlermolekülen eine Komplexierung unter Ausbildung eines Fünfring-Chelats[93] wahrscheinlich (die Komplexbindung zum Ca^{2+}-Ion erfolgt durch Koordination des Stickstoffs und des Sauerstoffs der Carboxylfunktion) und trägt auf diese Weise zur Fixierung der Sammlermoleküle auf der Fluoritoberfläche bei.

[93] S. Schade, *Dissertation* **1993**, TU Bergakademie Freiberg.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des an der TU Bergakademie Freiberg eingerichteten Sonderforschungsbereiches 285 „Partikelwechselwirkung bei Prozessen der Mechanischen Verfahrenstechnik“ im Teilprojekt C3 „Maßgeschneiderte chemische Hilfsstoffe für Prozesse der Partikeltechnologie“.
Gegenstand dieser interdisziplinären Arbeit ist die Entwicklung, Synthese und Charakterisierung neuer oberflächenaktiver Amphiphile mit potentiellen Sammler- und LB-Filmbildungseigenschaften. Dabei soll das neu entwickelte Prinzip der supramolekularen Präorganisation von Sammlermolekülen zur Steuerung und Steigerung der Effizienz im mineralischen Flotationsprozess zur Anwendung kommen. Konzeptionell beinhaltet dies eine schrittweise Erhöhung der Anzahl lateraler Funktionseinheiten (Sammlerteilstrukturen) durch geometrisch kontrollierte Verknüpfung an präorganisierten spacerartigen Bauelementen.
Auf diesem Wege kann direkt auf die Geometrie des Gesamtmoleküls wie auch auf die Distanz der sammlertypischen Gruppen im Molekül Einfluss genommen werden. Nach diesem Motto der präorganisierten Bündelung von sammlertypischen Baugruppen sollten neuartige bi-, tri-, tetra- und hexafunktionelle Sammlerstrukturen hervorgehen.
Im Rahmen dieser Konzeption wurden sechzehn neue Zielverbindungen synthetisiert, die sich insbesondere in ihrer konformativen Flexibilität unterscheiden und eine ausgewogene Hydrophilie-Lipophilie-Balance aufweisen.

Für diese Synthesearbeiten wurden neben klassischen Substitutionsreaktionen auch moderne Kupplungsmethoden (Pd-katalysierte Hagihara-Kupplung) und Schutzgruppentechniken (TMS, Ester) begleitet von aufwendigen Reinigungsoperationen zum Einsatz gebracht. Insbesondere waren diese Techniken zum Aufbau der konformativ starren Moleküle **1** – **4** notwendig. Speziell wurden dabei kupplungsfähige alkoxy-substituierte Benzoesäurederivate mit spezifisch präorganisierten aromatischen Spacerkomponenten unter Verwendung der linearen, d. h. geometrisch definierten Ethinylfunktion als Verknüpfungsmodul vereinigt, woraus die bi-, tri- und tetrafunktionellen Zielverbindungen des Strukturtyps I mit linearer (**1**, **2**), trigonaler (**3**) und tetragonaler Molekülstruktur (**4**) hervorgingen (Abb. 5.1).

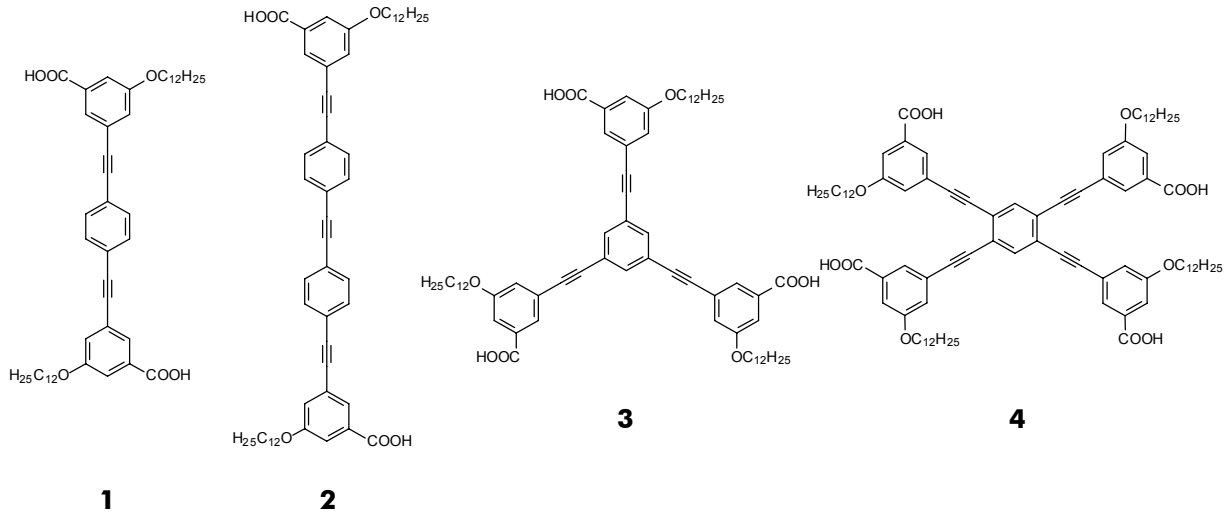


*Abb. 5.1: Synthetisierte Zielverbindungen des Strukturtyps I mit linearer (**1**), erweiterter linearer (**2**), trigonaler (**3**) und tetragonaler Molekülstruktur (**4**)*

Der Strukturtyp II umfasst zwölf Aminosäure-analoge Zielverbindungen (**6a**,**b** – **11a**,**b**), die durch direkte Kombination einer amphiphilen Teilstruktur, basierend auf langkettigen α-Aminosäurederivaten mit aromatischen Säurechloriden auf einer rationelleren Syntheseroute präpariert wurden (Abb. 5.2). Einfluss auf die strukturelle Geometrie und Topologie der Moleküle wurde durch Variation des Substitutionsgrades und –musters am aromatischen Verbrückungselement genommen. Der bewusste Verzicht auf starre Verbrückungselemente bewirkt hier eine größere Flexibilität der Moleküle.

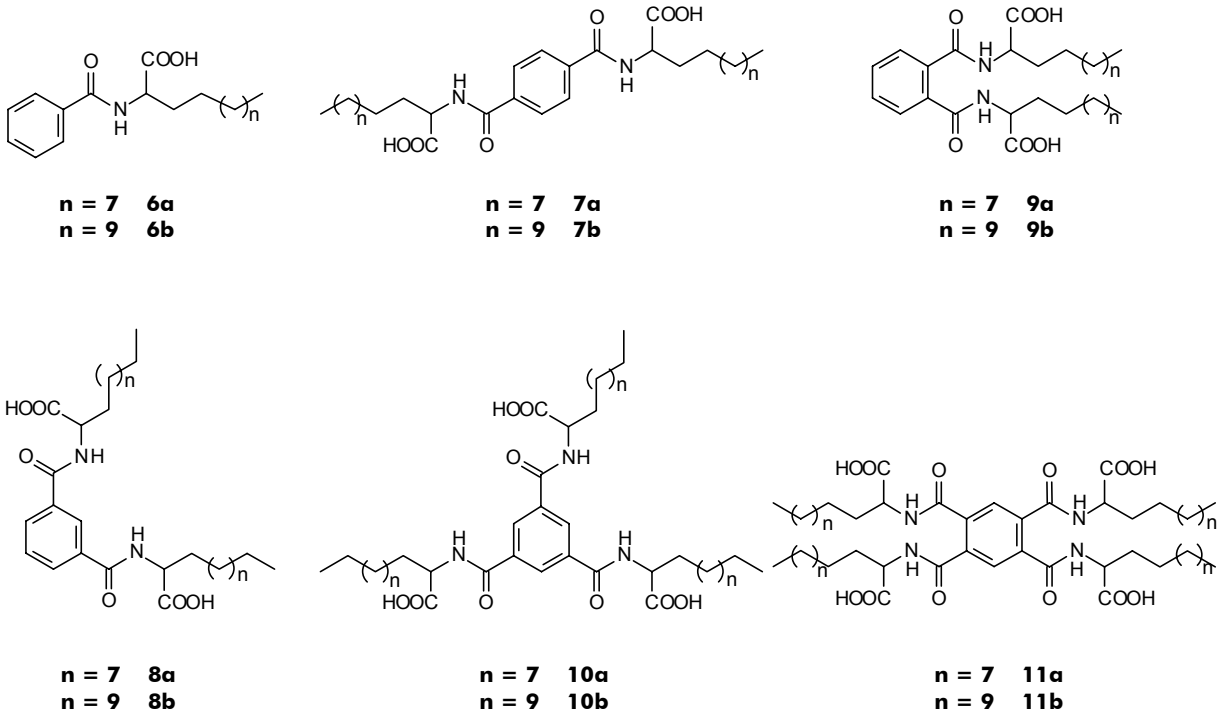


Abb. 5.2: Synthetisierte mono-, bi-, tri- und tetrafunktionelle Zielverbindungen des Strukturtyps II

Besonderes Augenmerk musste bei allen Präparationen auf die Vollständigkeit der chemischen Umsetzungen gelegt werden, um einheitlich funktionalisierte Produkte zu erhalten und schwer trennbare Gemische zu verhindern.
Alle synthetisierten Verbindungen wurden umfassend mit den gängigen spektroskopischen Methoden (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR sowie verschiedenen MS-Arten) und durch Elementaranalyse strukturell abgesichert.

Trotz geringer Kristallisationstendenz gelang die Anfertigung einiger Röntgenkristallstrukturanalysen ausgewählter Zwischenverbindungen des Strukturtyps I, die deren Neigung zur Ausbildung der geforderten planaren Grundstruktur belegen und einen geordneten Schichtaufbau aufweisen.

Im Hinblick auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der neuen Amphiphile erfolgte zunächst die Ermittlung der tensidchemischen Eigenschaften. Die Bestimmung kritischen Micellbildungskonzentration (cmc) durch statische Messung der Oberflächenspannung nach der Wilhelmy-Platten-Methode konnte aufgrund ungenügender Löslichkeit der acetylenischen Verbindungen **1** – **4** nur für die Aminosäure-analogen Amphiphile **6a**,**b** – **10a**,**b** durchgeführt werden. Die tensidchemischen Parameter cmc, σ_{cmc}, π, c_{20} und Γ_{max} wurden anhand der Oberflächenspannung-Konzentrations-Isothermen ermittelt. Für diese Verbindungsklasse kann eine stark ausgeprägte Oberflächenaktivität der oligofunktionellen Tenside vom Gemini-Typ gegenüber den konventionellen Tensiden, z. B. den monofunktionellen Vergleichsverbindungen **6a** und **6b**, registriert werden. Eine Absenkung der Oberflächenspannung bereits bei sehr niedrigen Tensidkonzentrationen von 10^{-7} – 10^{-6} mol/l weist besonders für die ortho- (**9a**,**b**) und meta-substituierten (**8a**,**b**) bifunktionellen Amphiphile auf ein günstiges Aggregationsverhalten an der Wasseroberfläche hin.

Die Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen hinsichtlich ihrer Fähigkeiten zur Ausbildung stabiler monomolekularer Filme erfolgte durch Aufnahme von Filmdruck-Flächen-Isothermen der gespreiteten Verbindungen auf den Subphasen Wasser und 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung. Mit Ausnahme der monofunktionellen Vergleichsverbindungen **6a** und **6b**, die sich aufgrund erhöhter Hydrophilie aus dem Film in die Subphase hinein lösen, sind alle neuen Verbindungen sowohl auf der Subphase Wasser als auch auf einer 10^{-4} M $CaCl_2$-Lösung zur Ausbildung stabiler monomolekulare Filme geeignet. Die Morphologie der Monoschichten während der Kompression ist dabei stark abhängig von der Wahl der Subphase und von der strukturellen Beschaffenheit der eingesetzten Amphiphile. Generell kann anhand des Isothermenverlaufs und der registrierten Kollapspunkte festgestellt werden, dass die präparierten Filme auf einer $CaCl_2$-Subphase größere Stabilität aufweisen. Dieser Effekt wird durch die Salzbildung der anwesenden Ca^{2+}-Ionen mit den Carboxylat-Kopfgruppen als Gegenion hervorgerufen und ist vergleichbar mit der Bildung schwerlöslicher Seifen.
Auf der Wassersubphase zeigen insbesondere die Aminosäure-analogen Verbindungen **7a**,**b**, **8a**,**b**, **10a**,**b** und **11a**,**b** ein bemerkenswertes Verhalten. Nach Überschreiten des Kollapspunktes der Monoschicht dieser Filmbildner und fortlaufender Kompression kann anhand der Filmdruck-Flächen-Isothermen die Ausbildung von Bischichten, die sich wiederum durch relativ hohe Stabilität auszeichnen, registriert werden.

Untersuchungen zur Stabilität der Langmuir-Filme wurden mithilfe von Hystereseexperimenten vorgenommen. Während die Aminosäure-analogen Verbindung **8a** mit kürzerer Alkylkettenlänge (10 C-Atome) aufgrund geringfügig erhöhter Hydrophilie noch zum Herauslösen der Moleküle aus dem Oberflächenfilm in die Subphase neigt, ist die bifunktionelle Verbindung **9b** aufgrund der Verlängerung der Alkylketten und der geschlosseneren Positionierung dieser lipophilen Einheiten zur Bildung sehr stabiler und reproduzierbarer Langmuir-Filme befähigt.
Weiterführende Hystereseversuche zum Verlauf der Π-A-Isothermen, die über den Kollapspunkt des Monofilms hinausgehen, belegen die vollständige Reproduzierbarkeit und Reversibilität der Bischichtbildung.
Die Visualisierung der Filmbildungsvorgänge und der Monoschichtmorphologie auf der Wasseroberfläche wurde unter Anwendung der Brewsterwinkelmikroskopie (BAM) vorgenommen.
Die Aufnahmen der Langmuirfilme der Verbindungen **1** und **8b** während der Kompression bestätigen den Verlauf der Π-A-Isothermen und vermitteln ein Bild von der Struktur und Beschaffenheit der auftretenden Phasen, die im Bereich mittlerer Filmdrücke (15 – 40 mN/m) ausgesprochene Homogenität aufweisen.
Die Übertragung der auf Langzeitstabilität geprüften Monofilme auf frische, hydrophile Glimmersubstrate erfolgte mittels LB-Technik. Der Übertragungsfilmdruck von 25mN/m entspricht bei allen Verbindungen dem fest-kondensierten Filmzustand, in dessen Bereich geringe Strukturierungen (größte Homogenität) mittels BAM-Aufnahmen detektierbar waren. Für alle LB-Filme liegen die Übertragungsraten im Bereich von 0,99 bis 1,19 und charakterisieren erfolgreiche Übertragungsversuche.
Zur optischen Charakterisierung der Oberflächentopologie der übertragenen Monofilme wurden AFM-Aufnahmen im zerstörungsfreien tapping mode mit paralleler Aufzeichnung des Phasenbildes angefertigt. Diese belegen eindrucksvoll die gute Qualität der Filmübertragung insbesondere für die Aminosäure-analogen bifunktionellen Verbindungen **7b**, **8b** und **9b**, wobei die Rauhigkeit der Oberflächenstruktur für die Verbindung **8b** ein Minimalmaß annimmt. Durch eine Aufzeichnung der Phasenbilder konnte die Eigenschaftsverteilung hinsichtlich der Härte im übertragenen LB-Film visualisiert werden. In den meisten Fällen korreliert ein rauheres Oberflächenprofil mit wachsenden Unterschieden zwischen harten und weicheren Bereichen. Durch besonders einheitliche Filme hinsichtlich Topographie und Eigenschaftsverteilung zeichnen sich erneut die LB-Filme der bifunktionellen Verbindungen **8b** und **9b** aus, in denen eine besonders vorteilhafte zweidimensionale Anordnung der Moleküle angenommen wird.
Im Mikroflotationsversuch in einer Hallimond-Röhre wurden die synthetisierten Verbindungen am Modellmineral Fluorit auf ihre Eignung als sammleraktive Reagenzien getestet. Die acetylenischen Verbindungen **1** - **4** erwiesen sich aufgrund geringer Löslichkeit in diesem Zusammenhang weniger brauchbar, wenngleich in Versuchen zur Zeitabhängigkeit bei ausreichender Flotationszeit deutliche Steigerungen im Mineralaustrag hervorgebracht werden, was auf einen verzögerten Adsorptionsprozess der Sammlermoleküle an der Mineraloberfläche hindeutet.
Dagegen zeichnen sich alle präorganisierten Aminosäure-analogen Verbindungen (**7a**,**b** – **11a**,**b**) im Vergleich zu den monofunktionellen Stammverbindungen **6a** und **6b** durch bemerkenswert hohe Sammlereffizienz aus, die sich in einer zehn- bis hundertfachen Steigerung im

Mineralaustrag niederschlägt. Innerhalb der Gruppe der bifunktionellen Verbindungen kann übereinstimmend mit den ermittelten tensidchemischen Daten folgende Abstufung registriert werden: **9a**,**b** > **8a**,**b** > **7a**,**b**. Die Nähe der flotationsaktiven Einheiten im Molekül vermag offensichtlich eine Ausbildung besonders wirksamer Adsorptionsschichten an der Mineraloberfläche zu induzieren. Mit zunehmendem Grad an präorganisierter Bündelung ist sowohl bei den trifunktionellen (**10a**,**b**) als auch bei den tetrafunktionellen (**11a**,**b**) Sammlerverbindungen eine weitere Steigerung der flotativen Effizienz zu beobacheten. Obgleich der Mineralaustrag bei Verwendung der trigonalen Sammler im Vergleich zu den entsprechenden bifunktionellen para-substituierten Verbindungen **7a**,**b** ebenfalls noch um den Faktor zehn gesteigert ist, setzt sich diese Tendenz in vollem Ausmaß nicht bis zu den tetrafunktionalisierten Sammlern **11a**,**b** fort. Offenbar ist hier die Grenze des Bündelungseffektes erreicht und es ist anzunehmen, dass durch sterische Hinderung nicht mehr alle flotationsaktiven Funktionen im Molekül an der Mineraloberfläche wirksam werden können.
Die Hydrophobierung der Mineraloberfläche durch den übertragenen LB-Film konnte mittels DSA-Analyse (Drop-Shape-Analysis) durch Bestimmung des Kontaktwinkels ermittelt werden. Die erhaltenen Resultate korrelieren mit dem Verhalten der Verbindungen im Flotationsprozess. Der größte Hydrophobierungszustand konnte für die trifunktionellen Filmbildner **10a**,**b** registriert werden. Innerhalb der Gruppe der bifunktionalisierten Amphiphile konnte die bereits ermittelte Reihenfolge von: **9a**,**b** > **8a**,**b** > **7a**,**b** erneut bestätigt werden.

Fazit:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nach Konzepten der supramolekularen Chemie zwei Typen neuartiger oligofunktioneller Tenside, acetylenische (Typ I) und Aminosäure-analoge Verbindungen (Typ II) synthetisiert, die umfangreichen Untersuchungen zum tensidchemischen Verhalten, zur Filmbildung und zur Eignung als Sammler im mineralischen Flotationsprozess unterzogen wurden. Die acetylenischen Amphiphile erwiesen sich aufgrund einer nicht vollständig ausgewogenen Hydrophilie-Lipophilie-Balance und der starren Molekülkonfomation bei der Filmbildung und im Flotationsprozess als weniger geeignet.
Im Gegensatz dazu zeigen die Aminosäure-analogen Amphiphile ausgeprägte oberflächenaktive Eigenschaften und zeichnen sich besonders durch die Ausbildung stabiler monomolekularer Filme aus. Im Flotationsprozess bewirken die präorganisierten Amphiphile vom Typ II im Vergleich zu konventionellen Sammlern eine bemerkenswerte Steigerung der flotativen Effizienz.
Damit hat sich das erstmals zum Einsatz gebrachte Konzept der supramolekularen Strukturbildung beim Aufbau von präorganisierten und gebündelten Sammleraggregaten als tragbar und weiter ausbauwürdig erwiesen.

6 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten neuartigen oligofunktionalisierten Amphiphile, insbesondere die Aminosäure-analogen Verbindungen vom Strukturtyp II, sind aufgrund ihrer Fähigkeit zur Ausbildung stabiler monomolekularer Filme in vielfältiger Weise interessant. Dieses Verhalten gab Anlass, einige ausgewählte Vertreter dieses Verbindungstyps als Beschichtungsmaterial für eine Schwingquarzmikrowaage (QMB = Quartz Microbalance) zu verwenden und die Verbindungen hinsichtlich ihrer Sensoreigenschaften zu erproben.
Dafür wurden die Schwingquarze mit der Elektrospray-Methode beschichtet[94]. Das Messprinzip beruht auf der Eigenfrequenzverschiebung des Schwingquarzes bei dessen Massenänderung, die durch Adsorption von Gasen oder Lösungsmitteldämpfen an der beschichteten Schwingquarzoberfläche hervorgerufen wird. Diese massensensitiven Sensorsysteme arbeiten auf der Basis piezoelektrischer Kristalle[95].
In ersten Screening-Versuchen wurden die Verbindungen **7a**, **8a** und **10a** auf die umweltrelevanten Gase CO_2 und NH_3 sowie auf Wasser getestet (Abb. 6.1).

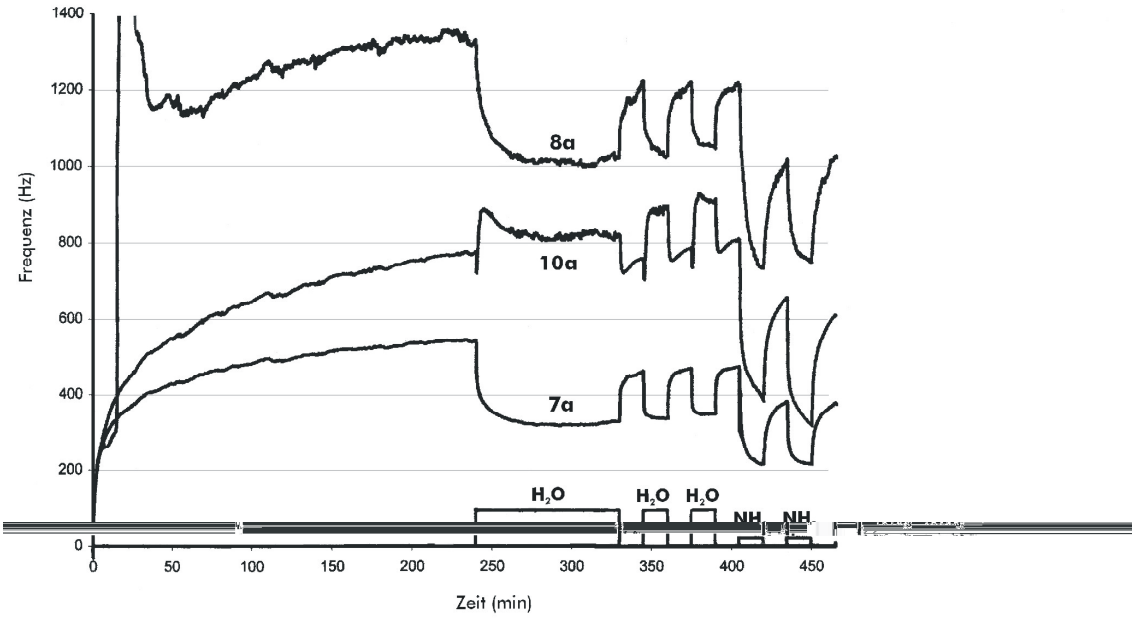


*Abb. 6.1: Erste Screening-Versuche auf Wasser und NH_3 mit den Verbindungen **7a**, **8a** und **10a** als Beschichtungsmaterial für Schwingquarze*

[94] Zwischenberichte des Projektes „Multigas-Sensor für biogene Emissionen aus der Landwirtschaft auf Basis eines Schwingquarz-Arrays".
[95] M. J. Swann, A. Glidle, L. Cui, J. R. Baker, J. M. Cooper, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 2753.

Eine Reaktion auf CO_2 konnte nicht registriert werden, dagegen hohe Empfindlichkeit der drei Verbindungen gegenüber Wasser und NH_3. Genauere Betrachtungen lassen erkennen, dass die Reaktion auf NH_3 im Vergleich zum Analyten Wasser intensiver ausfällt. Dieses bemerkenswerte Verhalten ist bisher nur selten beobachtet worden. Interessant ist ebenfalls, dass ein Vergleich der Screening-Resultate keine Proportionalität der Sensor-Reaktion zur Anzahl der Bindungsstellen aufweist. Die Sensorreaktion ist bei den Verbindungen **8a** und **10a** leicht verzögert. Dieses Problem könnte möglicherweise durch eine Verringerung der langen Alkylketten beseitigt werden.
Diese ersten Ergebnisse eröffnen für die oligofunktionellen Aminosäure-analogen Verbindungen vom Strukturtyp II eine neue Anwendung mit hohem Potenzial auf dem hochaktuellen Gebiet der chemischen Sensorik. Hier sollten die besonderen LB-Filmbildungseigenschaften mit einbezogen werden. Die Beschichtung der Schwingquarze mittels LB-Technik ermöglicht es, die Menge des aufgetragenen Beschichtungsmaterials durch Kenntnis der Anzahl der übertragenen monomolekularen Schichten exakter zu quantifizieren.

Andererseits impliziert die molekulare Topologie der acetylenischen Amphiphile **1** bis **4** des Strukturtyps I potentielle flüssigkristalline Eigenschaften[96,97] und könnten so die Möglichkeit zur Herstellung ultradünner Filme mit anwendungsinteressanten Funktionen liefern.

[96] D. Janietz, K. Praefcke, D. Singer, *Liquid Cryst.* **1993**, *13(2)*, 247.
[97] A. Angelova, J. Reiche, R. Ionov, D. Janietz, L. Brehmer, *Thin Solid Films* **1994**, *242*, 289.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Angaben

Die Reaktionsverläufe wurden mittels **Dünnschichtchromatographie** an beschichteten Aluminiumplatten (Silicagel 60 F_{254}, Fa. E. Merck, Darmstadt) verfolgt. Die Detektion der Verbindungen erfolgte mit:

- Methylrot in Ethanol (H-acide Verbindungen)
- NH_4SCN, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, H_2O (Amine, Amide)
- $K_3[Fe(CN)_6]$, $FeCl_3$ (Phenole)
- Iodkammer (unspezifisch)
- Fluoreszenzlöschung (UV-Licht, $\lambda = 254$ nm)

Für die säulenchromatographisch e Reinigung wurde Silicagel 60 (Korngröße 0,063 – 0,1 mm, Fa. E. Merck, Darmstadt) verwendet.

Alle **Schmelzpunkte** wurden auf einem Heiztischmikroskop PHMK der Firma Rapido (VEB Wägetechnik) bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die **^{1}H-** und **^{13}C-NMR-Spektren** wurden mit einem Bruker Avance DPX 400 der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH Karlsruhe mit den Frequenzen von 400 MHz (^{1}H-NMR) und 100 MHz (^{13}C-NMR) von Frau C. Pöschmann und Dipl.-Chem. S. Winter am Institut für Organische Chemie der TU Freiberg gemessen. Die Werte der chemischen Verschiebung δ sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard. Die Aufspaltung der Signale wird durch s (Singulett); d (Dublett); t (Triplett); q (Quadruplett) und m (Multiplett) gekennzeichnet. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Inkrementberechnung[98] sowie unter Zuhilfenahme der Programme ACD-NMR und CS ChemOffice.

Die Aufnahme der **FT-IR-Spektren** erfolgte auf einem NICOLET 510 – Spektrometer (Madison, USA) durch Frau M. Wemme und Frau B. Wandke. Die Substanzen wurden in einer Kaliumbromid-Matrix gemessen. Die Intensitäten sind wie folgt bezeichnet: s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit) und sch (Schulter). Es sind nur die charakteristischen Banden vermerkt, die anhand von Tabellenwerken[99] zugeordnet wurden.

Die **Massenspektren** wurden an einer GC-MS-Kopplung 5890 Series II/MS 5989A der Firma Hewlett-Packard (Palo Alto, USA) von Frau E. Knoll erstellt (Säule: 5 % Methylsiloxan, 12 m, 0,25 mm, 0,25 μm). Die Aufnahme der Elektrospray-Massenspektren (ESI, positiver und negativer Modus) erfolgte durch Frau C. Pöschmann und Dr. W. Seichter an einem HP 59987A Electrospray (Quadrupol HP 5989B) der Firma Hewlett-Packard (Palo Alto, USA) sowie durch Unterstützung von Frau Dr. U. Clausnitzer an einem Mariner ESI-TOF-MS der Fa. Applied Biosystems (Weiterstadt, Deutschland). Die EI-Massenspektren (70 eV) und ebenso die FAB^+ (LSIMS)-Massenspektren

---

[98] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, **1987**.

[99] a) G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, **1994**.
b) H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie – Eine Einführung*, VCH, Weinheim, **1996**.

(Quelle: Cs^+, 20 keV, Matrix: NBA, DDT/DTE) wurden mit einem Micromass Autospec Q der Firma Micromass am Department für Chemie und Biochemie der Universität Bern gemessen. Die MALDI-TOF-Spektren entstammen einem HP G2025A MALDI-TOF-MS System der Firma Hewlett-Packard (Palo Alto, USA) und wurden am Institut für Polymerforschung Dresden von Herrn Vogt aufgenommen (Laser-Energie: 2,53 – 5,41 μJ, Matrix: DHB, POPOP bzw. 1-Aminopyren.

Die **Elementaranalysen** wurden mit einem Elementaranalysator CHN-O-Rapid der Firma Heraeus von Frau I. Garbler und Frau B. Süßner am Institut für Organische Chemie der TU Freiberg bestimmt.

Die **Röntgenkristallstrukturanalysen** wurden von Dr. G. Rheinwald am Institut für Anorganische Chemie der TU Chemnitz auf einem Bruker AXS SMART CCD System und von Dr. W. Seichter am Institut für Organische Chemie der TU Freiberg auf einem CAD4-Einkristall-Vierkreisdiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS (Delft, Niederlande) bestimmt.

Die **Flotationsversuche** wurden in einer nicht modifizierten Hallimond-Röhre von Frau B. Süßner am Institut für Organische Chemie der TU Freiberg ausgeführt. Als Modellmineral fand Fluorit des Korngrößenbereiches 200 – 250 μm Anwendung (Lagerstätte: Lengefeld).

Die Bestimmung der **Oberflächenspannung** erfolgte an einem Wilhelmy-Platten-Tensiometer K 10 der Firma Krüss (Hamburg, Deutschland) durch Frau B. Süßner am Institut für Organische Chemie der TU Freiberg.

Die **LB-Experimente** wurden an einer Lauda-Filmwaage FW 2 der Firma Lauda Dr. Wobser GmbH & Co. KG (Lauda-Königshofen, Deutschland) und an einer NIMA Langmuir Film Balance Type 601 S der Firma NIMA Technology (Coventry, England) in Verbindung mit **Brewster-Winkel-Aufnahmen** an einem Brewster-Winkel-Mikroskops BAM 1 der Firma Nanofilm-Technology (Göttingen, Deutschland) am Institut für Polymerforschung Dresden, Arbeitsgruppe Dr. U. Oertel von mir persönlich durchgeführt. Die Übertragungsexperimente erfolgten auf einem KSV Langmuirtrog LB 5000 der Firma KSV Instruments (Helsinki, Finnland).

Die **AFM-Aufnahmen** wurden von Frau E. Delahaye am Lehrstuhl für Textilchemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen an einem Extended Multimode NanoScope IIIa der Firma Digital Instruments Inc. (Cambridge, UK) unter Verwendung eines 125 µm langen Siliziumcantilevers erstellt. Die Nachbereitung der Topographie- und Phasenmessung wurden mit der Auswertesoftware von Digital Instruments Inc., Version 4.23r3, vorgenommen.

Die Bestimmung der **Kontaktwinkel** erfolgte nach der DSA-Methode (Drop-Shape-Analysis) an einem G10 Kontaktwinkelmessgerät der Fa. Krüss GmbH (Hamburg, Deutschland) am Institut für Poymerforschung Dresden e.V. durch Frau K. Pöschel.

Die **Lösungsmittel** wurden, wenn nicht anders vermerkt, vor Gebrauch destilliert bzw. nach literaturbekannten Methoden[100] absolutiert.

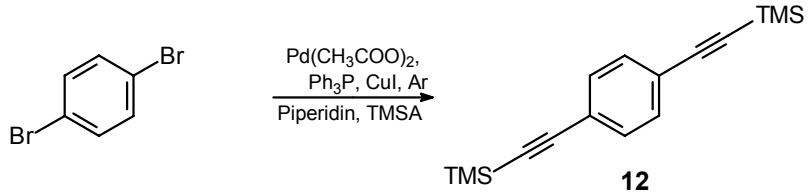
Alle eingesetzten **Chemikalien** sind bei folgenden Anbietern erhältlich: ABCR, Avocado, Fluka, Lancaster, Merck, Riedel-de-Haën und Sigma-Aldrich.

[100] a) H. G. E. Loewenthal, E. Zass, *Der clevere Organiker*, Johann Ambrosius Barth, Deutscher Verlag der Wissenschaften , Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**; b) *Organikum*, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften , Berlin, **1990**.

7.2 Synthese der acetylenischen Amphiphile (Typ I)

7.2.1 Vorstufen - Synthesen der Spacereinheiten

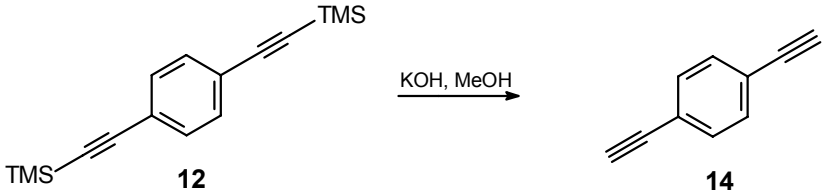
1,4-Bis(trimethylsilylethinyl)-benzen (**12**)



4,72 g (20 mmol) 1,4-Dibrombenzen werden in 140 ml Piperidin gelöst, 20 min unter Rückfluss erhitzt und gleichzeitig mit Ar gespült. Anschließend lässt man die Lösung auf RT abkühlen und gibt die Katalysatormischung, bestehend aus 50 mg Pd(II)-acetat, 60 mg CuI und 117 mg PPh_3 hinzu und erhitzt erneut unter Rückfluss. Nach weiteren 15 min Refluxierens werden tropfenweise 13 ml (92 mmol) Trimethylsilylacetylen (TMSA) zugegeben. Nach 7 h Erhitzen unter Rückfluss wird auf RT abgekühlt und das entstandene Hydrobromid des Amins abgesaugt und mit Ether gewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne eingeengt, mit Ether aufgenommen und mit verd. HCl und Wasser gewaschen. Anschließend trocknet man über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Alox (basisch) mittels Hexan/Toluen (3:2) als Eluens.

Ausbeute:	4,1 g (75 %)	
Fp:	121 °C; (Lit.[101]: 122 °C)	
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 0,25 (s, 18H, CH_3); 7,39 (s, 4H, Ar-H)	
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ =-0,23 (Si-CH_3); 96,22 (C≡C-Si); 104,49(C≡C-Si); 123,06 (C1, C4); 131,66 (C2, C3, C5, C6)	
Molmasse:	$C_{16}H_{22}Si_2$	Ber.: 270,51 g/mol
		Gef.: 270 $[M]^+$ (GC-MS: 120 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 9,51; m/z (%): 270; 255 (100); 120; 73

1,4-Diethinylbenzen (**14**)

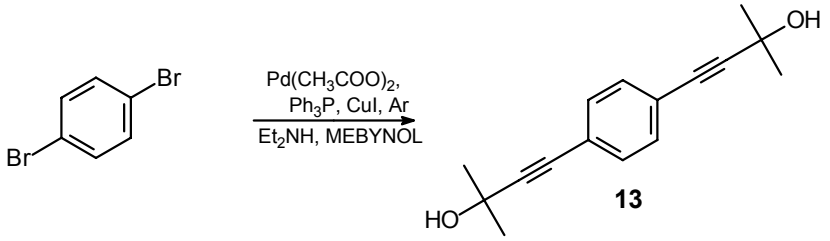


4,0 g (14,8 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilylethinyl)-benzen (**12**) werden in 80 ml Methanol gelöst, mit 20 ml 1N KOH versetzt und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen und danach über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch an Alox (basisch) mit Hexan/Toluen (1:1) gereinigt. Die Feinreinigung erfolgt durch Sublimation bei ca. 70 °C und Wasserstrahlvakuum.

[101] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, *Synthesis* **1980**, 627. W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280.

Ausbeute: 1,61 g (86 %);
Fp: 95 °C; (Lit.[101]: 95 – 96 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3,17 (s, 2H, C≡CH); 7,44 (s, 4H, Ar-H)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 79,06 (C≡C-H); 83,01 (C≡C-H); 122,53 (C1, C4); 131,99 (C2, C3, C5, C6)
Molmasse: $C_{10}H_6$ Ber.: 126,15 g/mol
Gef.: 126 $[M]^+$ (GC-MS: 100 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 4,94; m/z (%): 126 (100); 76; 63

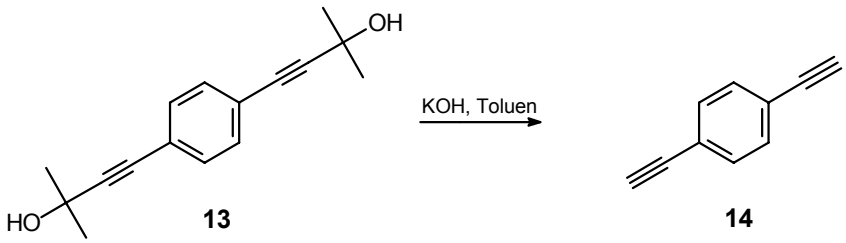
1,4-Bis(3-hydroxy-3-methylbut-1-inyl)benzen (**13**)



11,79 g (50 mmol) 1,4-Dibrombenzen werden in 150 ml Diethylbenzen gelöst und unter Ar-Atmosphäre 20 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe der Katalysatormischung (115 mg Pd-(II)-acetat, 270 mg PPh_3 und 51 mg CuI) wird erneut zum Sieden erhitzt und 11,7 ml 10 g (120 mmol) MEBYNOL zugetropft. Nach 8 h erhitzen unter Rückfluss lässt man die Reaktionsmischung abkühlen, saugt das entstandene Diethylamin-Hydrobromid ab und spült mit Ether. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand aus Toluen umkristallisiert.

Ausbeute: 10,2 g (84 %)
Fp: 162 °C; (Lit.[102]: 163 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,56 (s, 12H, CH_3); 4,86 (s, 2H, OH); 7,32 (s, 4H, Ar-H)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 30,86 (CH_3); 63,84 (C); 80,05 (C≡C-Ar); 96,26 (C≡C-Ar); 122,13 (C1, C4); 130,68 (C2, C3, C5, C6)
Molmasse: $C_{16}H_{18}O_2$ Ber.: 242,32 g/mol
Gef.: 242 $[M]^+$ (GC-MS: 100 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 11,73; m/z (%): 242; 227 (100); 106

1,4-Diethinylbenzen (**14**)



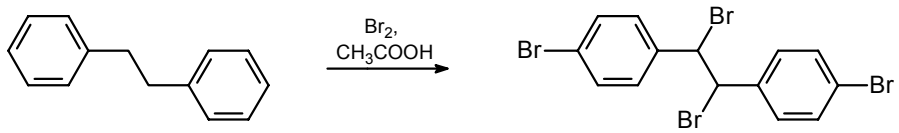
Eine Lösung von 10 g (41 mmol) 1,4-Bis(3-hydroxy-3-methyl-but-1-inyl)benzen (**13**) in 150 ml Toluen und 1,6 g (28,5 mol) KOH wird 4,5 h refluxiert, wobei ein leichter Ar-Strom durch die

[102] a) J. A. H. MacBride, K. Wade, *Synth. Comm.* **1996**, *26 (12)*, 2309; b) L. Dulog, B. Körner, J. Heinze, J. Yang, Liebigs Ann. **1995**, 1663.

Lösung geleitet wird[102]. Der Reaktionsmischung fügt man 100 ml Ether zu, wäscht die organische Phase mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der hellbraune Rückstand durch Sublimation bei 70°C und Wasserstrahlvakuum gereinigt.

Ausbeute:	4,1g (79 %)	
Fp:	95 °C; (Lit.[102]: 95 – 96 °C)	
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 3,17 (s, 2H, C≡CH); 7,44 (s, 4H, Ar-H)	
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 79,06 (C≡C-H); 83,01 (C≡C-H); 122,53 (C1, C4); 131,99 (C2, C3, C5, C6)	
Molmasse:	$C_{10}H_6$	Ber.: 126,15 g/mol
		Gef.: 126 $[M]^+$ (GC-MS: 100 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 4,94; m/z (%): 126 (100); 98; 76; 63

1,2-Dibrom-1,2-(4-bromphenyl)ethan (**20**)

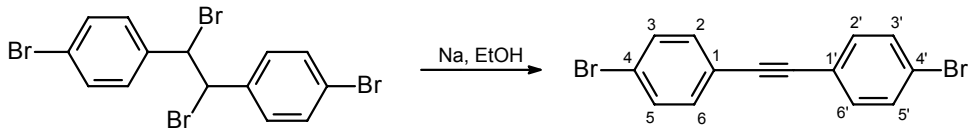


20

Zu 22,8 ml (0,44 mol) Brom, überschichtet mit 8,8 ml Wasser, fügt man 233 ml Essigsäure. Es wird mit 19,5 g (107 mmol) Bibenzyl versetzt und die Mischung unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Feststoff mehr abscheidet (ca. 1,5 h). Das Rohprodukt wird heiß abfiltriert, mit Essigsäure, Ethanol und Ether nacheinander gewaschen und aus Toluen umkristallisiert.

Ausbeute:	21,8 g (41 %)	
Fp:	238 – 245 °C; (Lit.103: 235 – 245 °C)	
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 5,31 (s, 2H, CH); 7,25 (s, 4H, H-2); 7,32 (s, 4H, H-3)	
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 54,25 (CH); 121,96 (C4); 130,29 (C2); 131,62 (C3); 140,02 (C1)	
Molmasse:	$C_{14}H_{10}Br_4$	Ber.: 497,85 g/mol
		Gef.: 498 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)

4,4'-Bromtolan (**21**)



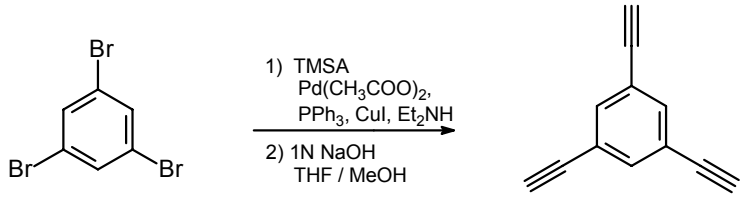
20 **21**

18,5 g (37 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-(4-bromphenyl)ethan (**20**) werden zu einer Lösung von Na-Ethoxid aus 18,4 g (0,8 mol) Natrium in 300 ml abs. Ethanol gegeben und 1,5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird in Eiswasser gegossen und das Rohprodukt abgesaugt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Chloroform.

[103] J. I. G. Cadogan, P. W. Inward, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4170.

Ausbeute: 6,0 g (48 %)
Fp: 184 °C; (Lit.104: 182 – 184 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5,31 (s, 2H, CH); 7,25 (s, 4H, Ar-H); 7,32 (s, 4H, Ar-H)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 89,41 (C≡C); 121,90 (C1, C1'); 122,77 (C4, C4'); 131,63 (C2, C6, C2', C6'); 132,98 (C3, C5, C3', C5')
Molmasse: $C_{14}H_8Br_2$ Ber.: 335,96 g/mol
Gef.: 336 $[M]^+$ (GC-MS: 150 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 8,87; m/z (%): 336 (100); 176; 150; 88

1,3,5-Triethinylbenzen (**16**)



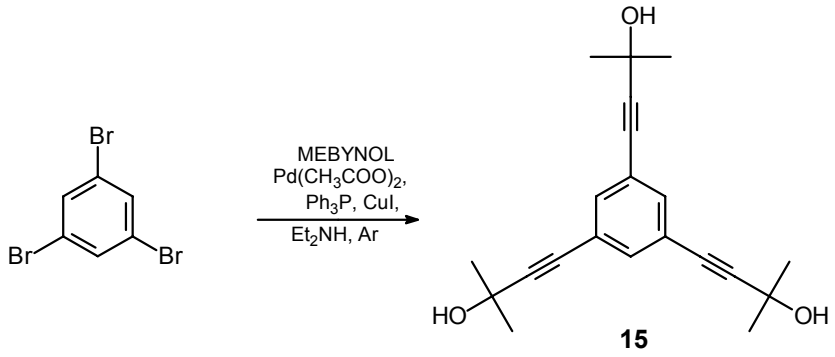
16

9,45 g (30 mmol) Tribrombenzen werden in 250 ml Diethylamin gelöst, unter Rückfluss erhitzt und mit Ar gespült. Nach Zugabe der Katalysatormischung, bestehend aus 117 mg PPh_3, 60 mg $Pd(CH_3COO)_2$ und 50 mg CuI, wird erneut unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 15,3 ml (108 mmol) Trimethylsilylacetylen langsam zugetropft und weitere 7 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wird das entstandene Diethylaminhydrobromid abgesaugt und mit Ether gewaschen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Al_2O_3 (basisch) mit Petrolether (40/60) als Elutionsmittel gereinigt. Das Zwischenprodukt 1,3,5-Tris(trimethylsilylethinyl)benzen, erhalten in einer Ausbeute von 88 % (9,7 g), wird in 200 ml THF/Methanol (1:1) gelöst, mit 30 ml 1N NaOH versetzt unter 5 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit verd. HCl neutralisiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Sublimation bei 80 °C und Wasserstrahlvakuum.

Ausbeute: 3,44 g (87 %)
Fp: 104 °C; (Lit.101, 105: 104 – 105 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3,11 (s, 3H, C≡CH); 7,57 (s, 3H, H-2, H-4, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 78,63 (C≡CH); 81,62 (C≡CH); 122,97 (C1, C3, C5); 135,64 (C2, C4, C6)
Molmasse: $C_{12}H_6$ Ber.: 150,17 g/mol
Gef.: 150 $[M]^+$ (GC-MS: 80 °C, 3 min, 10 °C/min); R_t = 7,21; m/z (%): 150 (100); 124; 98; 74

[104] a) H. J. Barber, R. Slack, *J. Chem. Soc.* **1944**, 612; b) S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 135; c) A.L. Rusanov, M. L. Keshtov, M. M. Begretov, I. A. Khotina, A. K. Mikitaev, *Russ. Chem. Bl.* **1996**, *45 (5)*, 169.
[105] M. Hecker, Neue Clathratwirt-Verbindungen mit trigonalem Symmetrieelement, *Diplomarbeit* **1985**, Universität Bonn.

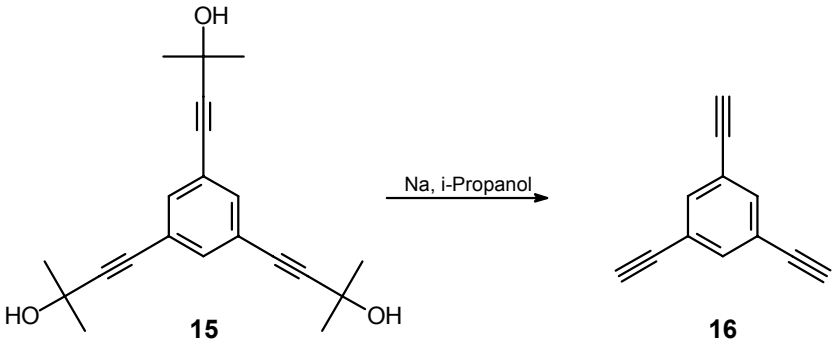
1,3,5-Tris(3-hydroxy-3-methylbut-1-inyl)benzen (**15**)



Eine Lösung aus 16 g (50,8 mmol) 1,3,5-Tribrombenzen und 29 ml (0,297 mol) 2-Methylbut-3-in-2-ol (MEBYNOL) in 150 ml Diethylamin wird 15 min unter Rückfluss erhitzt und mit Ar gespült. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird die Katalysatormischung, bestehend aus 426 mg PPh_3, 182 mg $Pd(CH_3COO)_2$ und 80 mg CuI, zugegeben und weitere 5 h unter Rückfluss erhitzt[102]. Nach Abkühlen auf RT wird das entstandene Diethylamin-Hydrobromid abgesaugt und mit Ether gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das ölige Rohprodukt mit Cyclohexan ausgerührt, wobei ein brauner Feststoff entsteht. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (1:1).

Ausbeute:	15,3 g (93 %)
Fp:	171 °C; (Lit.[102]: 170 – 172 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 1,59 (s, 18 H, CH_3); 2,82 (s, 3H, OH); 7,34 (s, 3H, H-2, H-4, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 31,33 (CH_3); 65,25 (C-OH); 80,29 (C≡C-Ar); 95,17 (C≡C-Ar); 123,35 (C1, C3, C5); 134,09 (C2, C4, C6)
Molmasse:	$C_{21}H_{24}O_3$ Ber.: 324,40 g/mol Gef.: 324 $[M]^+$ (GC-MS: 150 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 11,97; m/z (%): 324; 309; 291(100); 138

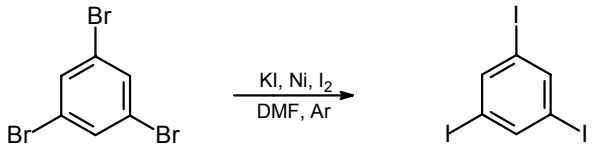
1,3,5-Triethinylbenzen (**16**)



Eine Lösung aus 3,1 g (135 mmol) Natrium in 400 ml i-Propanol wird mit 15 g (46,2 mmol) 1,3,5-Tris(3-hydroxy-3-methylbut-1-inyl)benzen (**15**) versetzt und unter Rückfluss und einem geringen Ar-Strom 5 h erhitzt[102]. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt, mit Ether verdünnt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgt mittels Sublimation bei 80 °C und Wasserstrahlvakuum.

Ausbeute:	5,0 g (72 %)
Fp:	104 °C; (Lit.[102]: 104 – 105 °C)

1,3,5-Triiodbenzen (**22**)

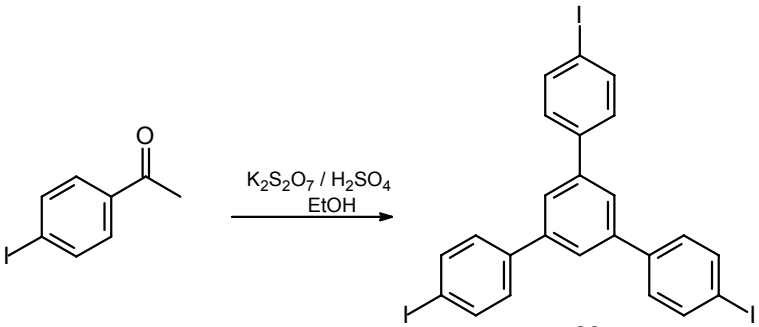


22

Eine Mischung bestehend aus 6,6 g (21 mmol) Tribrombenzen, 21 g (0,126 mol) KI, 12 g (0,2 mol) Ni-Pulver und 32,0 g (0,126 mol) Iod in 100 ml DMF wird bei RT 15 min evakuiert und anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird mit 200 ml 3%iger HCl versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das hellbraune Rohprodukt zuerst bei 60 °C sublimiert, um das Nebenprodukt $C_6H_3I_2Br$ zu entfernen. Das Hauptprodukt 1,3,5-Triiodbenzen (**22**) sublimiert bei 120 – 140 °C (Wasserstrahlvakuum).

Ausbeute:	6,9 g (72 %)	
Fp:	159 – 162 °C; (Lit.[106]: 163 °C)	
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 8,00 (s, 3H, H-2, H-4, H-6)	
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 101,47 (C1, C3, C5); 144,42 (C2, C4, C6)	
Molmasse:	$C_6H_3I_3$	Ber.: 456,34 g/mol
		Gef.: 456 $[M]^+$ (GC-MS: 120 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 7,33; m/z (%): 456 (100); 329; 202; 127; 75

1,3,5-Tris-(4-iodphenyl)benzen (**23**)



23

6,5 g (25 mmol) $K_2S_2O_7$ werden mit 6,15 g (25 mmol) 4-Iodacetophenon innig vermischt, mit 0,2 ml konz. H_2SO_4 versetzt und 6 h bei 130 – 140 °C gerührt. Nach Zugabe von 25 ml Ethanol abs. wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Um unumgesetztes Edukt zu entfernen, wird die erkaltete Reaktionsmischung filtriert, der Feststoff wird mit Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Benzen.

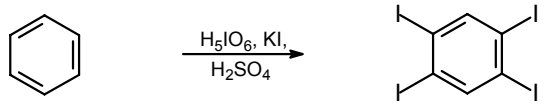
Ausbeute:	3,5 g (61 %)
Fp:	265 °C; (Lit.[107]: 263 °C)

[106] a) U. Schöberl, T. F. Magnera, R. M. Harrison, F. Fleischer, J. L. Pflug, P. F. H. Schwab, X. Meng, D. Lipiak, B.C. Noll, V. S. Allured, T. Rudalevige, S. Lee, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119 (17)*, 3909; b) S. H. Yang, C. S. Li, C. H. Cheng, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 691.

[107] a) R. E. Lyle, E. J. DeWitt, N. M. Nichols, W. Cleland, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5959; b) H. V. Ansell, R. B. Clegg, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1972**, 766.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 7,40 (d, 6H, H-8, $^3J_{H,H}$= 8,40 Hz); 7,68 (s, 3H, H-2); 7,80 (d, 6H, H-9, $^3J_{H,H}$= 8,40 Hz)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 93,61 (C10); 124,93 (C2); 129,12 (C8); 138,03 (C7); 140,21 (C9); 141,62 (C1)
Molmasse:	$C_{24}H_{15}I_3$ Ber.: 684,08 g/mol Gef.: 684 [M^+] (EI-MS, 70 eV)

1,2,4,5-Tetraiodbenzen (**24**)

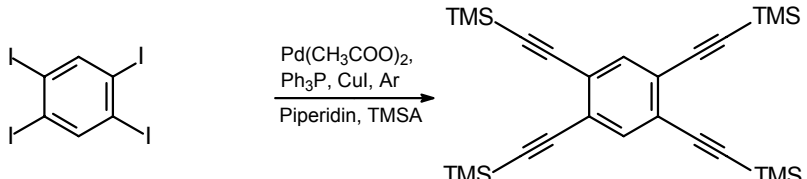


24

5,12 g (22,5 mmol) Periodsäure werden vorsichtig in 120 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Unter Eiskühlung werden 11,16 g (67,2 mmol) feinkörniges KI in kleinen Portionen zugegeben. Zur entstandenen dunklen Lösung tropft man 2 ml (22,5 mmol) Benzen und lässt die Reaktionsmischung über Nacht bei RT rühren. Die dicke violette Lösung wird auf Eis geschüttet, der Feststoff abgesaugt und mit Methanol gespült, um entstandenes Iod zu entfernen. Das Rohprodukt wird aus Pyridin/Methanol (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute:	8,7 g (67 %)
Fp:	247 – 249 °C; (Lit.[108]: 249 – 252 °C)
^{1}H-NMR (DMSO-d_6):	δ = 8,29 (s, 2H, H-3, H-6)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6):	δ = 110,06 (C1, C2, C4, C5); 147,09 (C3, C6)
Molmasse:	$C_6H_2I_4$ Ber.: 581,69 g/mol Gef.: 582 [M]$^+$ (GC-MS: 150 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 9,27; m/z (%): 582 (100); 455; 328; 201; 127; 74

1,2,4,5-Tetrakis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]benzen (**17**)



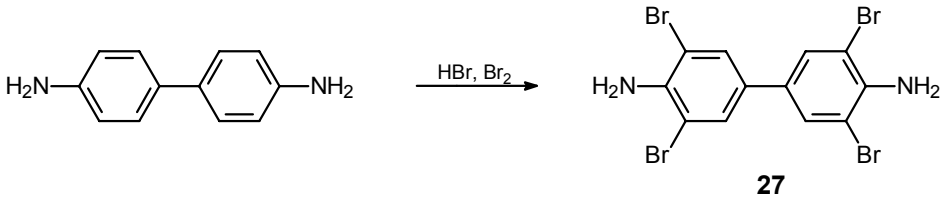
24 **17**

Eine Lösung aus 4,90 g (8,42 mmol) 1,2,4,5-Tetraiodbenzen (**24**) und 6,55 ml (46,3 mmol) Trimethylsilylacetylen (TMSA) werden unter Ar-Atmosphäre in 150 ml Et_3N und 30 ml Piperidin gelöst und mit einer Katalysatormischung, bestehend aus 75 mg Pd(II)-acetat, 65 mg CuI und 220 mg PPh_3, versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei RT gerührt, anschließend noch 5 h unter Rückfluss erhitzt. Die anfänglich gelbe Lösung wechselt während der Reaktion die Farbe über grün nach braun. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Hydroiodid des Amins abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der dunkelbraune, ölige Rückstand wird mit Ether aufgenommen und mit verd. HCl und Wasser gewaschen. Die etherische Phase wird anschließend über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung des Rückstandes erfolgt säulenchromatographisch an SiO_2 mit Hexan als Eluens. Die Endreinigung erfolgt durch Rekristallisation aus einem Ether-Methanol-Gemisch (1:1).

[108] a) D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3051; b) D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4773.

Ausbeute: 3,2 g (82 %)
Fp: 163 °C; (Lit.[109]: 163,5 - 164 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,25 (s, 36H, CH_3); 7,56 (s, 2H, Ar-H)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ =-0,11 (Si-CH_3); 100,84 (C≡C-Si); 102,01(C≡C-Si); 125,33 (C1, C2, C4, C5); 136,33 (C3, C6)
Molmasse: $C_{26}H_{38}Si_4$ Ber.: 462,93 g/mol
Gef.: 462 $[M]^+$ (GC-MS: 180 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 10,69; m/z (%): 462; 447; 359; 73 (100)

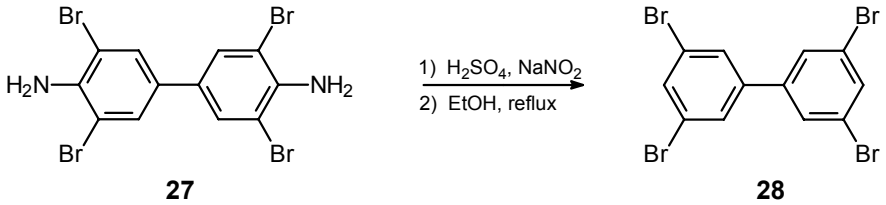
3,5,3′,5′-Tetrabrombenzidin (**27**)



Zu einer Lösung von 10 g (54 mmol) Benzidin in 250 ml 48%iger HBr werden 22 ml (0,43 mol) Brom getropft. Nach 2 d Rühren bei RT gibt man weitere 10 ml (0,2 mol) Brom zu und lässt weitere 24 h bei RT rühren. Anschließend wird der Feststoff abgesaugt und mithilfe von Aktivkohle aus viel Toluen umkristallisiert.

Ausbeute: 11,7 g (48 %)
Fp: 286 – 287 °C; (Lit.[110]: 288 °C)
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 7,72 (s, 4H, H-2, H-6, H-2′, H-6′)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ = 108,31 (C3, C5, C3′, C5′); 128,33 (C1, C1′); 129,14 (C2, C6, C2′, C6′); 141,85 (C4, C4′)
Molmasse: $C_{12}H_8Br_4N_2$ Ber.: 499,82 g/mol
Gef.: 500 $[M+H]^+$ (ESI-MS, pos.)

3,5,3′,5′-Tetrabrombiphenyl (**28**)



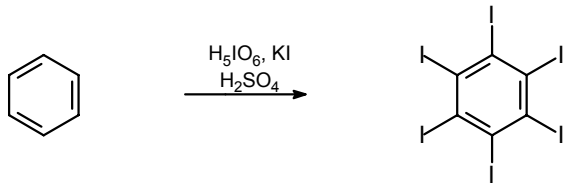
Eine Lösung von 8 g (16 mmol) 3,5,3′,5′-Tetrabrombenzidin (**27**) in 40 ml konz. H_2SO_4 wird in 60 ml Eiswasser vorsichtig suspendiert. Unter kräftigem Rühren werden 24,5 ml (35,5 mmol) einer 10%igen $NaNO_2$-Lösung zugetropft, wobei die Temperatur 5 °C nicht überschreiten soll. Nach Filtrieren wird die klare Lösung in 400 ml siedendes Ethanol (96 %) eingetragen und 15 min weiter erhitzt. Achtung: starke N_2-Entwicklung! Nach Wasserzugabe und Abkühlen der Reaktionsmischung wird der flockige Niederschlag abgesaugt und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.

---

[109] B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, M. H. Yee-Hing, K. P. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107(20)*, 5670.
[110] a) W. Schlenk, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1908**, *363*, 335; b) A. Claus, E. Rissler, *Chem. Ber.* **1881**, *14*, 82.

Ausbeute: 4,6 g (61 %)
Fp: 187 °C; (Lit.[111]: 186 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7,59 (s, 4H, H-2, H-6); 7,67 (s, 2H, H-4)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 123,55 (C3, C5, C3′, C5′); 128,95 (C2, C6, C2′, C6′); 133,86 (C4, C4′); 141,676 (C1, C1′)
Molmasse: $C_{12}H_6Br_4$ Ber.: 469,78 g/mol
Gef.: 470 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)

1,2,3,4,5,6-Hexaiodbenzen (**26**)



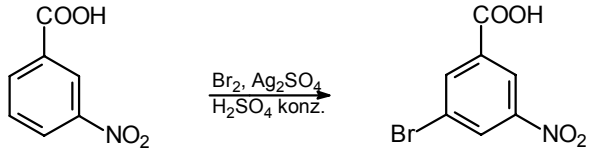
26

7,64 g (33,4 mmol) Periodsäure werden unter Eiskühlung in 80 ml konz. H_2SO_4 gelöst und mit 16,7 g (100,4 mmol) feinkörnigem KI in kleinen Portionen versetzt. Zur resultierenden dunkelvioletten Lösung gibt man tropfenweise 1ml (11,2 mmol) Benzen hinzu, lässt über Nacht bei RT rühren und erhitzt anschließend 10 h auf 100 °C. Die erkaltete Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen, der Feststoff abgesaugt, mit Methanol und anschließend mit heißem THF gewaschen, um unvollständig umgesetztes Produkt zu entfernen. Das orange Produkt wird zur Reinigung mit Pyridin unter Rückfluss ausgerührt.

Ausbeute: 4,9 g (53 %)
Fp: > 260 °C; (Lit.[108]: 430 °C)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ = 121,79 (C1, C2, C3, C4, C5, C6)
Molmasse: C_6I_6 Ber.: 833,46 g/mol
Gef.: 833 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)
Elementaranalyse C_6I_6 Ber.: C 8,65 % Gef.: C 8,83 %

7.2.2 Vorstufen – funktionalisierte Ankergruppe

3-Brom-5-nitrobenzoesäure (**29**)



29

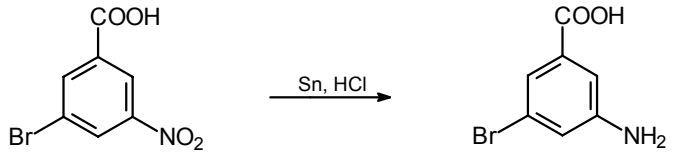
22,5 g (0,13 mol) 3-Nitrobenzoesäure und 21 g (0,065 mol) Ag_2SO_4 werden in 250 ml konz. H_2SO_4 suspendiert und tropfenweise mit 8,3 ml (0,16 mol) Brom versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 h bei 100 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf 500 g Eis gegeben. Man saugt den

[111] F. L. W. van Roosmalen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1934**, *53*, 359.

hellgelben Feststoff ab, extrahiert anschließend mit gesättigter Na_2CO_3-Lösung, filtriert und fällt das Rohprodukt mit verd. HCl aus. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (1:1).

Ausbeute:	26,5 g (83 %)	
Fp:	162 – 163 °C; (Lit.[112]: 162 °C)	
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 8,49 (s, 1H, H-4); 8,52 (s, 1H, H-2); 8,79 (s, 1H, H-6)	
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 122,56 (C3); 123,07 (C6); 129,69 (C4); 134,26 (C1); 138,18 (C2); 148,42 (C5); 164,77 (COOH)	
Molmasse :	$C_7H_4BrNO_4$	Ber.: 246,01 g/mol Gef.: 245 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)

3-Amino-5-brombenzoesäure (**30**)

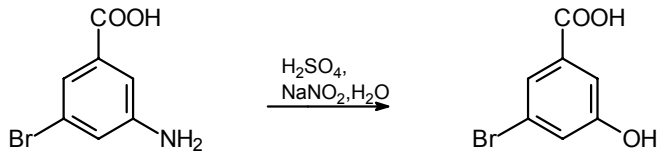


29 **30**

Eine Mischung aus 20 g (0,081 mol) 3-Brom-5-nitrobenzoesäure (**29**) und 19,2 g (0,162 mol) Sn-Pulver wird vorsichtig mit 35 ml konz. HCl versetzt und anschließend 3 h auf kochendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der pH-Wert mit 25%iger NH_3-Lösung ins basische überführt und die Reaktionsmischung filtriert. Zum Ausfällen des Rohproduktes säuert man das Filtrat mit Essigsäure an. Umkristallisation erfolgt aus Ethanol.

Ausbeute:	15,4 g (88 %)	
Fp:	222 °C; (Lit.[15]: 220 – 222 °C)	
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 6,99 (s, 1H, H-4); 7,20 (s, 1H, H-2); 7,41 (s, 1H, H-6)	
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 113,96 (C2); 120,30 (C6); 120,58 (C4); 121,88 (C5); 132,79 (C1); 148,24 (C3); 166,75 (COOH)	
Molmasse :	$C_7H_6BrNO_2$	Ber.: 216,03 g/mol Gef.: 215 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)

3-Brom-5-hydroxybenzoesäure (**31**)



30 **31**

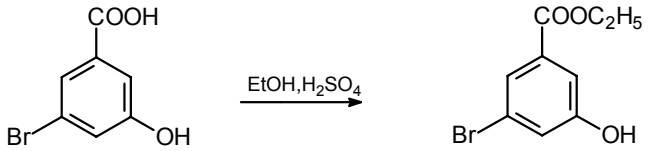
15 g (0,069 mol) 3-Amino-5-brombenzoesäure (**30**) werden in 150 ml 10%iger H_2SO_4 suspendiert und mit 25 ml 20%iger $NaNO_2$-Lösung diazotiert, wobei die Temperatur stets unter 5 °C zu halten ist. Die entstandene klare Lösung wird anschließend in 300 ml 50%ige H_2SO_4 eingebracht und 15 min unter Rückfluss erhitzt. Der orange-gelbe Niederschlag wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.

---

[112] F. G.Baddar, H. A. Fahim, M. A. Galaby, *J. Chem. Soc.* **1955**, 461.

Ausbeute: 12,9 g (86 %);
Fp: 238 °C; (Lit.[15]: 238 – 239 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7,16 (s, 1H, H-4); 7,42 (s, 1H, H-2); 7,59 (s, 1H, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 115,13 (C2); 121,48 (C5); 122,09 (C4); 122,69 (C6); 132,98 (C1); 157,73 (C3); 166,33 (COOH)
Molmasse : $C_7H_5BrO_3$ Ber.: 217,01 g/mol
Gef.: 216 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)

3-Brom-5-hydroxybenzoesäureethylester (**32**)



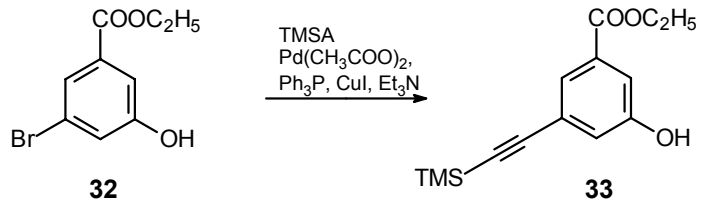
31 **32**

12,5 g (0,057 mol) 3-Brom-5-hydroxybenzoesäure (**31**) werden in 60 ml wasserfreiem EtOH gelöst, mit 1,5 ml konz. H_2SO_4 versetzt und 5 h bei Feuchtigkeitsausschluss unter Rückfluss erhitzt[113]. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in die fünffache Menge Wasser gegossen. Nach Trennen der Phasen extrahiert man dreimal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird aus n-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 12,5 g (90 %);
Fp: 96 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,39 (t, 3H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,20 Hz); 4,38 (q, 2H, CH_2, $^3J_{HH}$ = 7,20 Hz); 7,24 (s, 1H, H-4); 7,55 (s, 1H, H-6); 7,71 (s, 1H, H-2)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,15 (CH_3); 61,95 (CH_2); 115,05 (C2); 122,82 (C5); 123,47 (C4); 124,67 (C6); 132,69 (C1); 156,81 (C3); 166,01 (C=O)
IR (KBr): cm^{-1}: 3415 (br, H_2O_{KBr}); 3244 (sch, νO-H); 3074 (w, νC_{ar}-H); 2981, 2934, 2903, 2874 (w, $\nu CH_3/CH_2$); 1716 (s, νC=O); 1604, 1590 (s, νC=C); 1468 (m, δ(O)-CH_2); 1441(m, $\delta_{as}CH_3$); 1397 (m, δ(O)-CH_2, wagging); 1372 (m, $\delta_s CH_3$); 1242 (s, br, νC-C-O, überlagert mit νC-(OH)); 1096 (w, νC-Br); 1029 (s, νO-C-C); 849, 677 (m, δC_{ar}-H oop)
Molmasse : $C_9H_9BrO_3$ Ber.: 245,06 g/mol
Gef.: 244/246 $[M]^+$ (GC-MS: 120 °C, 120 °C/min); R_t = 8,89; m/z (%): 244/246; 216/218; 199/201(100); 63
Elementaranalyse: $C_9H_9BrO_3$ Ber.: C 44,11 % H 3,70 %
Gef.: C 44,17 % H 3,74 %

[113] *Organikum*, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften , Berlin, **1990**.

3-Hydroxy-5-[2-(trimethylsilyl)ethinyl]benzoesäureethylester (**33**)

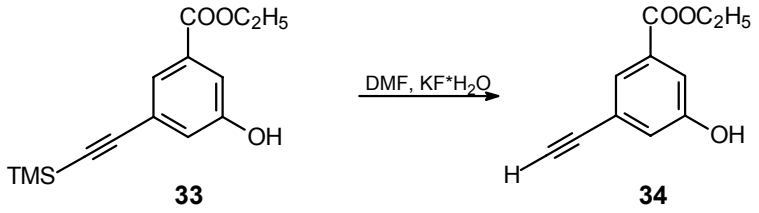


10 g (41 mmol) 3-Brom-5-hydroxybenzoesäureethylester (**32**) werden in 250 ml Triethylamin gelöst und 15 min unter Rückfluss mit Ar gespült. Man lässt abkühlen und setzt der Reaktionsmischung den Katalysator, bestehend aus 50 mg CuI, 117 mg Triphenylphosphin und 60 mg Pd-(II)-acetat zu und erhitzt erneut unter Rückfluss. Nun werden langsam 7,5 ml (53 mmol) Trimethylsilylacetylen zugetropft[114,115,116]. Nach 7 h Erhitzen unter Rückfluss lässt man auf Raumtemperatur abkühlen, saugt das ausgefallene Triethylaminhydrobromid ab und wäscht mit Ether nach. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit Ether aufgenommen. Anschließend wird mit verd. HCl und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet (unter Zusatz von Aktivkohle); über Celite abgesaugt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das vorgereinigte Rohprodukt kann durch Ausrühren mit Petrolether (40/60) gereinigt werden.

Ausbeute:	9,1 g (85 %)		
Fp:	89 – 90 °C		
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 0,25 (s, 9H, CH_3); 1,41 (t, 3H, CH_3, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 4,37 (q, 2H, CH_2, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 7,13 (s, 1H, H-4); 7,55 (s, 1H, H-2); 7,70 (s, 1H, H-6)		
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = -0,15 (Si-CH_3); 14,23 (CH_3); 61,55 (CH_2); 95,34 (C≡C-Si); 103,63 (C≡C-Si); 116,08 (C2); 123,04 (C5); 124,73 (C4); 125,59 (C6); 131,82 (C1); 155,63 (C3); 166,13 (C=O)		
IR (KBr):	cm^{-1}: 3410 (br, H_2O_{KBr}); 3074 (w, νC_{ar} -H); 2987 (w, $\nu_{as}CH_3$); 2960 (m, $\nu_{as}CH_3$-(Si)); 2898 (w, ν_sCH_3-(Si)); 2164 (m, νC≡C); 1721 (s, νC=O); 1606, 1594 (s, νC=C); 1477 (m, δ(O)-CH_2); 1438 (m, $\delta_{as}CH_3$); 1395 (m, δ(O)-CH_2, wagging); 1373 (m, δ_sCH_3); 1248 (s, br, νC-C-O überlagert mit νC-(OH)); 1029 (s, νO-C-C); 859, 677 (m, δC_{ar}-H oop); 842 (s, νSi-CH_3); 761(m, p CH_3-(Si), rocking)		
Molmasse :	$C_{14}H_{18}SiO_3$	Ber.:	262,36 g/mol
		Gef.:	262 $[M]^+$ (GC-MS: 120 °C, 20 °C/min);
			R_t = 10,09; m/z (%): 262; 247 (100); 219
Elementaranalyse:	$C_{14}H_{18}SiO_3$	Ber.:	C 64,09 % H 6,92 %
		Gef.:	C 64,25 % H 6,98 %

[114] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, *Synthesis* **1980**.
[115] W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280.
[116] a) S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551; b) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; c) M. E. Maier, *Synlett* **1995**, 13; d) J. W. Grissom, G. U. Gunawardena, D. Klingberg, D. Huang, *Tetrahedron* **1996**, *53*, 6453.

3-Ethinyl-5-hydroxybenzoesäureethylester (**34**)



9 g (34 mmol) 3-Hydroxy-5-[2-(trimethylsilyl)ethinyl]benzoesäureethylester (**33**) werden in 200 ml DMF und 2 ml H_2O gelöst, mit 7,6 g (100 mmol) KF·H_2O versetzt und 5 h bei RT gerührt[117]. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 300 ml eiskalte 6 N HCl gegossen und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verd. $NaHCO_3$-Lösung und H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das ölige Rohprodukt aus n-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute:	6,1 g (95 %)		
Fp:	129 °C		
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 1,41 (t, 3H, CH_3, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 3,09 (s, 1H, C≡CH); 4,38 (q, 2H, CH_2, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 7,17 (s, 1H, H-4); 7,60 (s, 1H, H-6); 7,73 (s, 1H, H-2)		
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 14,18 (CH_3); 61,68 (CH_2); 77,99(C≡CH); 82,38 (C≡CH); 117,20 (C6); 123,37 (C4); 123,69 (C3); 131,86 (C1); 155,83 (C5); 166,22 (C=O)		
IR (KBr):	cm^{-1}: 3255 (s, νO-H), 3079 (w, νC_{ar}-H); 2986, 2945, 2914, 2867 (w, $\nu CH_3/CH_2$); 2112 (w, νC≡C); 1715 (s, νC=O); 1611, 1595 (s, νC=C); 1475 (m, δ(O)-CH_2); 1441 (m, $\delta_{as}CH_3$); 1400 (m, δ(O)-CH_2, wagging); 1371 (m, $\delta_s CH_3$); 1254 (s, br, νC-C-O überlagert mit νC-(OH)); 1025 (s, νO-C-C); 875, 671 (m, δC_{ar}-H oop)		
Molmasse:	$C_{11}H_{10}O_3$	Ber.:	190,18 g/mol
		Gef.:	190 $[M]^+$ (GC-MS: 120 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 9,38, m/z (%): 190; 162; 145 (100); 117; 89
Elementaranalyse:	$C_{11}H_{10}O_3$	Ber.:	C 69,46 % H 5,30 %
		Gef.:	C 69,56 % H 5,32 %

7.2.3 Synthese der Zielverbindungen vom Typ I

Allgemeine Synthesevorschrift (1) zur Pd-katalysierten Kupplungsreaktion

Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte auf der Grundlage der Pd-katalysierten Ethinylierungsmethode von Takahashi[114] und Austin[115]. Die entsprechenden Mengenangaben sind bei den jeweiligen Beispielen angeführt.
Das Arylhalogenid wird in Diethylamin (Iodid) bzw. in Triethylamin (Bromid) gelöst. Zur Entfernung des Sauerstoffs aus der Lösung wird unter einem leichten Ar-Strom 20 min zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wird im Anschluss auf RT gebracht und die Katalysatormischung, bestehend aus Triphenylphosphin, Palladium-(II)-acetat und Kupfer-(I)-iodid hinzugefügt und erneut unter Rückfluss erhitzt. Die ethinylierte Kupplungskomponente (**34**) wird in 50 ml des entsprechenden Amins gelöst und der siedenden Mischung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 7 h unter

[117] a) H. Takalo, J. Kankare, E. Hänninen, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *B 42*, 448; b) R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, 98(3), 270.

Rückfluss erhitzt bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle). Anschließend lässt man abkühlen, saugt den Katalysator und das abgeschiedene Hydrobromid des verwendeten Amins ab bzw. trennt das Hydroiodid ab und wäscht mit Ether nach. Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Angaben über die weitere Aufarbeitung finden sich bei den entsprechenden Synthesen.

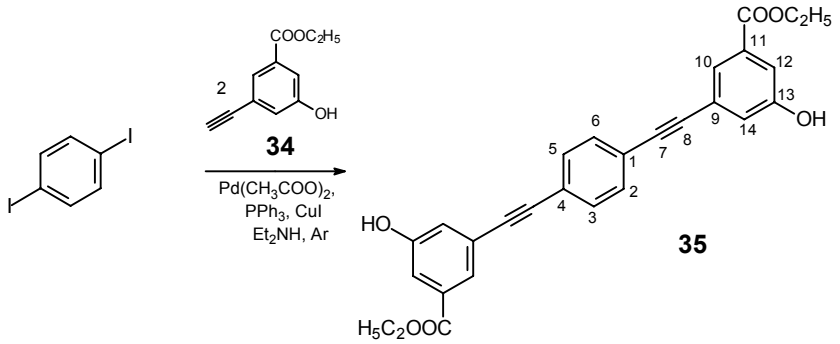
Allgemeine Synthesevorschrift (2) zur Darstellung der Alkyl-Aryl-Ether:

Die Synthese der Alkyl-Aryl-Ether gelang in Anlehnung an die Methode von Tuffin, Toyne und Goodby[118]. Die Phenolkomponente, K_2CO_3 (wasserfrei), 18-Krone-6 und 1-Bromdodecan werden in abs. Butanon gelöst und 72 h unter Ar-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion kühlt man die Lösung auf RT ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt den Rückstand in CH_2Cl_2 auf. Der Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat nacheinander mit verd. HCl, 1M $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen, anschließend über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Genaue Angaben zur Ansatzgröße und zur Reinigung sind bei den konkreten Beispielen aufgeführt.

Allgemeine Synthesevorschrift (3) zur basischen Hydrolyse der Ethylester:

Der zu verseifende Ethylester wird mit einem Gemisch aus Ethanol/20%iger NaOH (1:1) versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung filtriert und mit verd. HCl angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gespült. Der Feststoff wird in THF gelöst und die Lösung mit Aktivkohle behandelt. Durch Zugabe eines Ethanol-Wasser-Gemisches (1:1) zur filtrierten Lösung kann die Säure wieder ausgefällt werden. Das Trocknen der Substanz unter Vakuum beansprucht mehrere Tage. Genaue Angaben zur Ansatzgröße finden sich bei den jeweiligen Beispielen.

Diethyl-5,5′-[benzen-1,4-diyl-bis(ethin-2,1-diyl)]bis(3-hydroxybenzoat) (**35**)



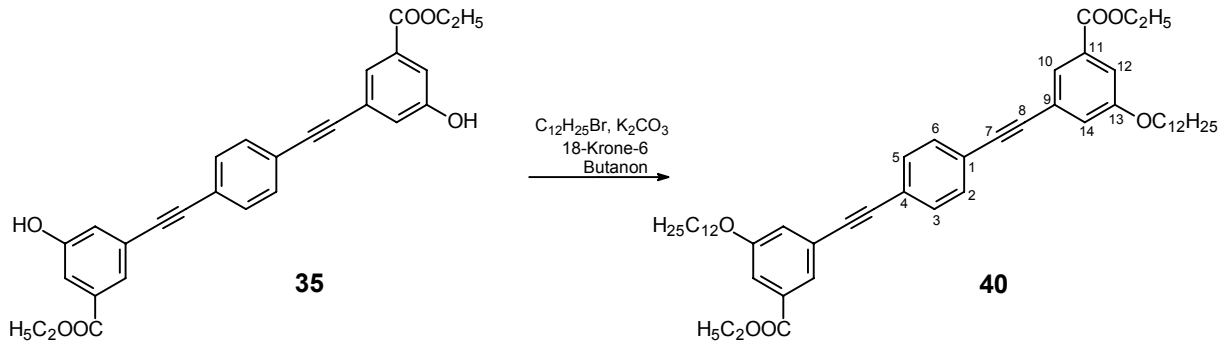
Ansatz: 3,3 g (10 mmol) 1,4-Diiodbenzen
3,8 g (20 mmol) **34**
100 ml Diethylamin
Katalysator: 50 mg Pd(II)-acetat, 60 mg CuI und 117 mg PPh_3

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (1). Das Rohprodukt wird in THF aufgenommen und mit Aktivkohle behandelt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit wenig Aceton aufgenommen. Durch Zugabe von n-Heptan kann ein hellbrauner Feststoff ausgefällt werden. Die Feinreinigung erfolgt säulenchromatographisch an SiO_2 mit Petrolether (40/60)/THF (2:1) als Eluens.

[118] R. P. Tuffin, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mat. Chem.* **1996**, *6(8)*, 1271.

Ausbeute: 3,7 g (68 %)
Fp: 263 – 265 °C
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1,35 (t, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 4,32 (q, 4H, CH_2, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 7,18 (s, 2H, H-14); 7,44 (s, 2H, H-12); 7,55 (s, 2H, H-10); 7,67 (d, 4H, H-2, H-3, H-5, H-6, $^3J_{HH}$= 3,20 Hz)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ = 13,55 (CH_3); 60,51 (CH_2); 88,63 (C≡C); 89,87 (C≡C); 116,06 (C12); 121,65 (C1); 122,23 (9); 122,89 (C14); 123,29 (C10); 131,30 (C2); 131,72 (C11); 157,22 (C13); 164,38 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3420 (br, H_2O_{KBr}); 3255 (sch, νO-H); 3074 (w, νC_{ar}-H); 2981, 2945, 2908, 2877 (w, $\nu CH_3/CH_2$); 2215 (w, νC≡C); 1715 (s, νC=O); 1607, 1595 (s, νC=C); 1476 (m, δ(O)-CH_2); 1440 (m, $\delta_{as}CH_3$); 1397 (m, δ(O)-CH_2 wagging); 1375 (m, $\delta_s CH_3$); 1262 (s, νC-C-O); 1233 (s, νC-(OH)); 1025 (m, νO-C-C); 875, 837, 675 (m, γC_{ar}-H, (oop))
Molmasse: $C_{28}H_{22}O_6$ Ber.: 454,14 g/mol
Gef.: 454,2 (MALDI-TOF, Matrix DHB/THF)
Elementaranalyse: $C_{28}H_{22}O_6$ Ber.: C 74,00 % H 4,88 %
Gef.: C 73,86 % H 4,96 %

Diethyl-5,5′-[benzen-1,4-diyl-bis(ethin-2,1-diyl)]bis(3-dodecyloxybenzoat) (**40**)



Ansatz: 2,36 g (5,2 mmol) **35**
3,82 g (15 mmol) 1-Bromdodecan
2,07 g (15 mmol) K_2CO_3
10 mg 18-Krone-6
50 ml Butanon abs.

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (2). Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an SiO_2 mit CH_2Cl_2/n-Hexan (2:1) als Elutionsmittel.

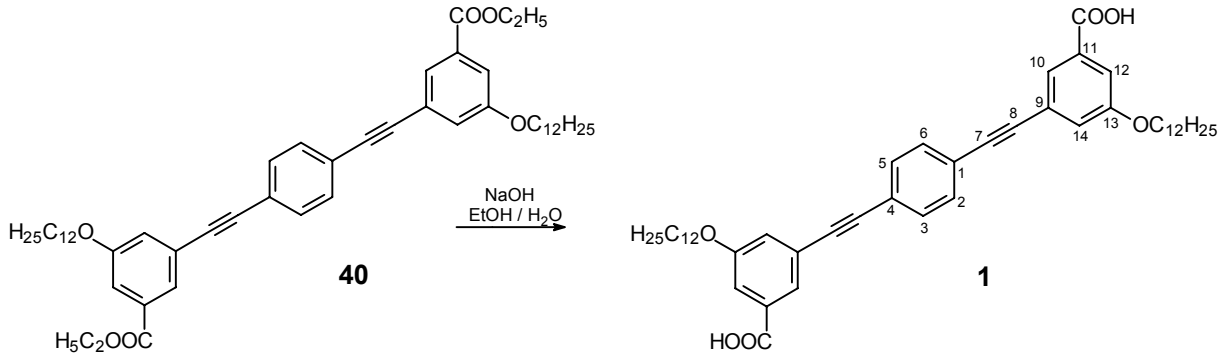
Ausbeute: 3,37 g (82 %)
Fp: 83 – 84 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (t, 6H, CH_3); 1,27 (s, 36H, CH_2); 1,41 (t, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 1,80 (m, 4H, CH_2); 4,01 (t, 4H, O-CH_2); 4,39 (q, 4H, O-*CH_2*-CH_3, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 7,22 (s, 2H, H-14); 7,53 (s, 4H, H-2, H-3, H-5, H-6); 7,54 (s, 2H, H-12); 7,79 (s, 2H, H-10)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,09 (CH_3); 14,30 (CH_3); 22,67; 25,98; 29,14; 29,34; 29,56; 29,58; 29,62; 29,65; 31,91 (CH_2); 61,26 (O-CH_2); 68,49 (Ar-O-CH_2); 89,45 (C≡C); 90,47 (C≡C); 115,82 (C12); 121,73 (C14); 123,00 (C1); 124,18 (C9); 125,05 (C10); 131,64 (C2); 132,04 (C11); 159,04 (C13); 165,84 (COO)

IR (KBr): cm^{-1} = 3084 (w, νC_{ar}-H); 2951(m, $\nu_{as}CH_3$); 2929 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2872 (m, $\nu_s CH_3$); 2857 (s, $\nu_s CH_2$); 2210 (w, νC≡C); 1722 (s, νC=O); 1589, 1510 (s/m, νC=C); 1467 (m, $\delta_{as}CH_2$); 1455 (m, $\delta_{as}CH_3$); 1369 (m, $\delta_s CH_3$); 1257 (s, νC-C-O); 1218 (s, ν_{as}C-O-C); 1049 (m, ν_sC-O-C); 1030 (m, νO-C-C); 865, 834, 675 (m, γC_{ar}-H,(oop)); 722 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)

Molmasse: $C_{52}H_{70}O_6$ Ber.: 791,07 g/mol
Gef.: 792 $[M+H]^+$ (MALDI-TOF, Matrix: DHB/THF)

Elementaranalyse: $C_{52}H_{70}O_6$ Ber.: C 78,95 % H 8,92 %
Gef.: C 78,95 % H 8,95 %

5,5′-[Benzen-1,4-diyl-bis(ethin-2,1-diyl)]bis(3-dodecyloxybenzoesäure) (1)

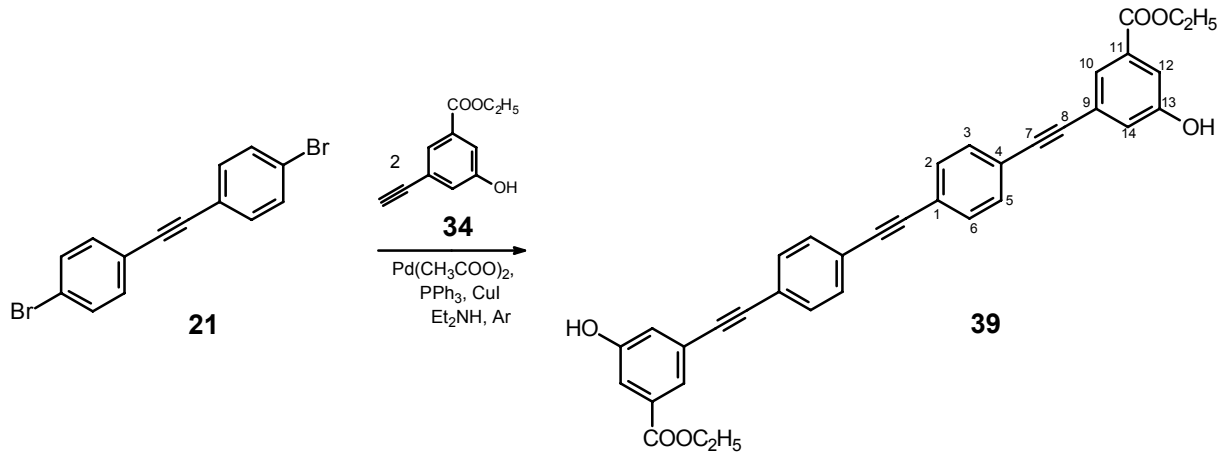


Ansatz: 1,35 g (1,7 mmol) **40**
5 g NaOH
25 ml Wasser
25 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (3).

Ausbeute: 1,1 g (80 %)
Fp: 213 – 215 °C
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 0,84 (t, 6H, CH_3); 1,23 (s, 32H, CH_2); 1,39 (m, 4H, CH_2); 1,71 (m, 4H, CH_2); 4,04 (t, 4H, O-CH_2); 7,37 (s, 2H, H-14); 7,48 (s, 2H, H-12); 7,68 (s, 4H, H-2, H-3, H-5, H-6); 7,70 (s, 2H, H-10)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ = 13,99 (CH_3); 22,16; 25,43; 28,54; 28,75; 28,79; 29,03; 29,09; 31,36 (CH_2); 68,09 (Ar-O-CH_2); 89,38 (C≡C); 90,54 (C≡C); 116,00 (C12); 121,02 (C1); 122,43 (C9); 123,50 (C14); 124,41 (C10); 131,85 (C2); 132,86 (C11); 158,84 (C13); 166,37 (COOH)
IR (KBr): cm^{-1} = 3436 (br, H_2O_{KBr}); 3250 (sch, νO-H); 3079 (w, νC_{ar}-H); 2956 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2929 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2868 (m, $\nu_s CH_3$); 2852 (s, $\nu_s CH_2$); 2205 (w, νC≡C); 1698 (s, νC=O); 1589, 1509 (s/m, νC=C); 1455 (m, br, $\delta_{as}CH_3/CH_2$); 1378 (m, $\delta_s CH_3$); 1233 (s, ν_{as}C-O-C); 1050 (m, ν_sC-O-C); 863, 837, 674 (m, γC_{ar}-H,(oop)); 722 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{48}H_{62}O_6$ Ber.: 734,97 g/mol
Gef.: 734 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)
Elementaranalyse: $C_{48}H_{62}O_6$ Ber.: C 78,44 % H 8,50 %
Gef.: C 78,28 % H 8,64 %

Diethyl-5,5′-[tolan-4,4′-diyl-bis(ethin-2,1-diyl)]bis(3-hydroxybenzoat) (**39**)



Ansatz: 3,51 g (10,5 mmol) Bis-(4-bromphenyl)-acetylen (**21**)
4,0 g (21,0 mmol) **34**
70 ml Toluen abs.
70 ml Diethylamin

Katalysator: 50 mg Pd(II)-acetat, 60 mg CuI und 117 mg PPh_3

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (1). Aus dem erhaltenen zähflüssigem Rohprodukt konnte durch Ausrühren mit n-Heptan ein hellbrauner Feststoff isoliert werden, der anschließend säulenchromatographisch an SiO_2 mit PE (40/60)/THF (2:1) als Eluens gereinigt wurde.

Ausbeute: 4,05 g (70 %)

Fp: 197 – 200 °C

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1,37 (t, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 4,36 (q, 4H, CH_2, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 7,18 (s, 2H, H-14); 7,49 (s, 2H, H-12); 7,52 (s, 8H, H-2, H-3, H-5, H-6); 7,66 (s, 2H, H-10); 9,52 (s, 2H, OH)

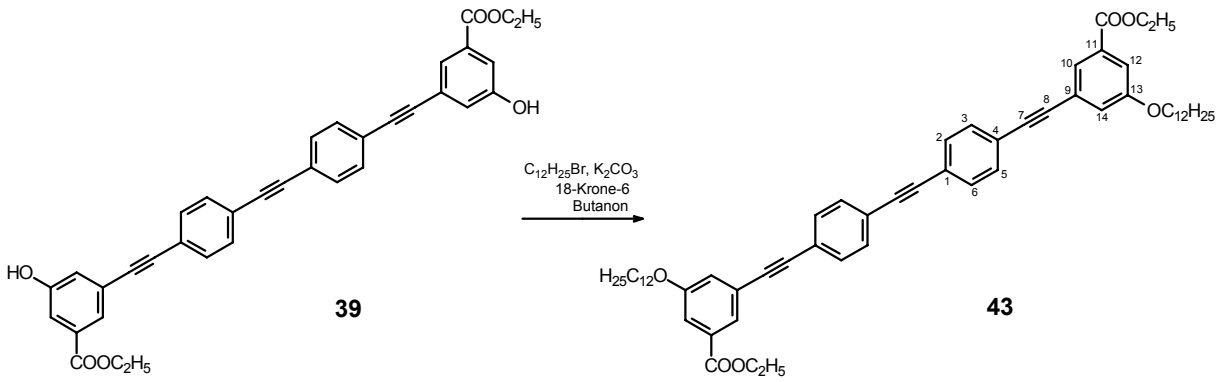
^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ = 13,91 (CH_3); 61,18 (CH_2); 89,30 (C≡C); 90,54 (C≡C); 91,03 (C≡C); 117,01 (C12); 122,40 (C1, C4); 123,35 (C9); 123,88 (C14); 124,46 (C10); 131,98 (C11); 132,81 (C2, C3, C5, C6); 157,97 (C13); 165,33 (COO)

IR (KBr): cm^{-1} = 3431 (br, H_2O_{KBr}); 3260 (sch, νO-H); 3079 (w, νC_{ar}-H); 2982, 2937, 2906, 2875 (w, $\nu CH_3/CH_2$); 2210 (w, νC≡C); 1719 (s, νC=O); 1611, 1594, 1516 (s, νC=C); 1476 (m, δ(O)-CH_2); 1438 (m, $\delta_{as}CH_3$); 1397 (m, δ(O)-CH_2 wagging); 1374 (m, $\delta_s CH_3$); 1263 (s, νC-C-O); 1230 (s, νC-(OH); 1024 (m, νO-C-C); 877, 837, 676 (m, γC_{ar}-H, (oop))

Molmasse: $C_{36}H_{26}O_6$ Ber.: 554,56 g/mol
Gef.: 554 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)

Elementaranalyse: $C_{36}H_{26}O_6 \cdot H_2O$ Ber.: C 75,51 % H 4,93 %
Gef.: C 75,26 % H 5,01 %

Diethyl-5,5′-[tolan-4,4′-diyl-bis(ethin-2,1-diyl)]bis(3-dodecyloxybenzoat) (**43**)

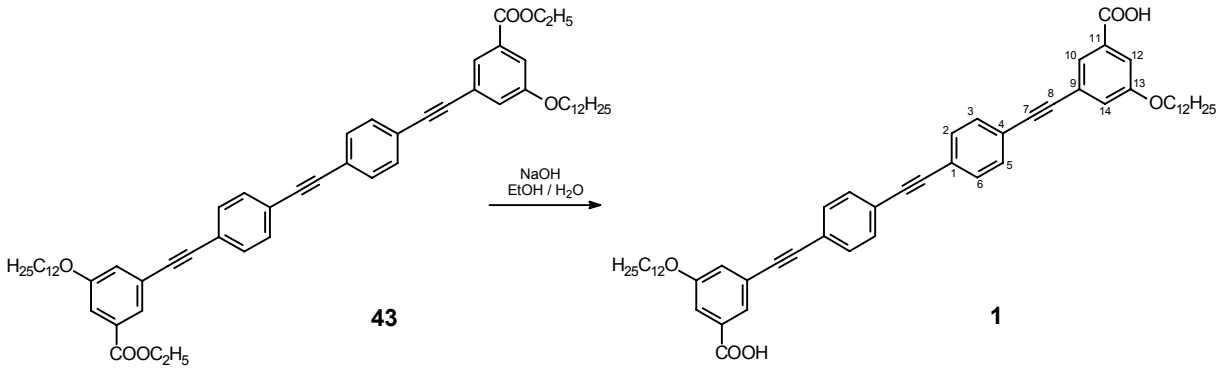


Ansatz: 2,6 g (4,7 mmol) **39**
3,49 g (14 mmol) 1-Bromdodecan
1,93 g (14 mmol) K_2CO_3
10 mg 18-Krone-6
100 ml Butanon abs.

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (2).
Durch säulenchromatographische Aufarbeitung an SiO_2 mit CH_2Cl_2/n-Hexan (2:1) als Eluens und anschließende Ausfällung des in n-Heptan aufgenommenen Rückstandes mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch (3:1) gelang die Reinigung dieser Verbindung.

Ausbeute: 3,5 g (84 %)
Fp: 75 – 79 °C
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 0,88 (t, 6H, CH_3); 1,26 (s, 36H, CH_2);1,37 (t, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 1,80 (m, 4H, CH_2); 4,01 (t, 4H, O-CH_2); 4,39 (q, 4H, CH_2, $^3J_{HH}$= 7,20 Hz); 7,23 (s, 2H, H-14); 7,52 (s, 8H, H-2, H-3, H-5, H-6); 7,55 (s, 2H, H-12); 7,79 (s, 2H, H-10)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ = 14,09 (CH_3); 14,32 (CH_3); 22,68; 25,99; 29,15; 29,35; 29,57; 29,59; 29,63; 29,66; 31,92 (CH_2); 61,28 (CH_2); 68,51 (Ar-O-CH_2) 89,48 (C≡C); 90,50 (C≡C); 91,04 (C≡C); 115,84 (C12); 121,76 (C1, C4); 122,99 (C9); 124,20 (C14); 125,07 (C10); 131,60 (C11); 132,07 (C2, C3, C5, C6); 159,06 (C13); 165,86 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3084 (w, νC_{ar}-H); 2956 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2924 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2870 (m, ν_sCH_3); 2852 (s, ν_sCH_2); 2210 (w, νC≡C); 1722 (s, νC=O); 1588, 1517 (s/m, νC=C); 1466 (m, $\delta_{as}CH_2$); 1454 (m, $\delta_{as}CH_3$); 1371 (m, δ_sCH_3); 1257 (s, νC-C-O); 1221 (s, ν_{as}C-O-C); 1050 (s, ν_sC-O-C); 1032 (m, νO-C-C); 865, 835, 674 (m, γC_{ar}-H, (oop)); 721 (δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{60}H_{74}O_6$ Ber.: 890,55 g/mol
Gef.: 890 $[M]^+$ (FAB; Matrix: NBA)
Elementaranalyse: $C_{60}H_{74}O_6$ Ber.: C 80,86 % H 8,37 %
Gef.: C 80,20 % H 8,46 %

5,5′-[Tolan-4,4′-diyl-bis(ethin-2,1-diyl)]bis(3-dodecyloxybenzoesäure) (**2**)

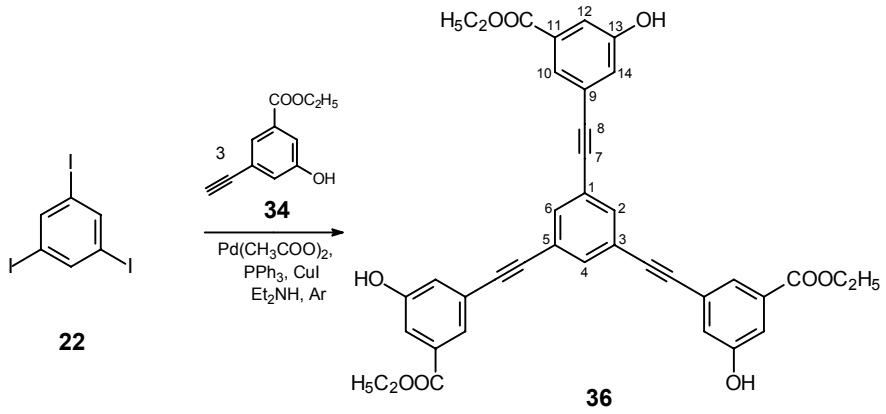


Ansatz:	1,7 g (1,9 mmol) **43** 5 g NaOH 50 ml Wasser 100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (3).

Ausbeute:	1,27 g (80 %)
Fp:	186 – 190 °C
^{1}H-NMR (DMSO-d_6):	δ = 0,85 (t, 6H, CH_3); 1,24 (s, 32H, CH_2);1,41 (m, 4H, CH_2); 1,71 (m, 4H, CH_2); 4,06 (t, 4H, O-CH_2); 7,35 (s, 2H, H-14); 7,45 (s, 2H, H-12); 7,64 (s, 8H, H-2, H-3, H-5, H-6); 7,66 (s, 2H, H-10)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6):	δ = 13,96 (CH_3); 22,10; 25,38; 28,51; 28,67; 28,71; 28,96; 29,03; 31,31(CH_2); 68,51 (O-CH_2); 89,38 (C≡C); 90,59 (C≡C); 91,05 (C≡C); 116,06 (C12); 121,03 (C1, C4); 122,46 (C9); 123,48 (C14); 124,40 (C10); 131,81 (C11); 131,90 (C2, C3, C5, C6); 158,85 (C13); 166,36 (COO)
IR (KBr):	cm^{-1} = 3426 (br, νO-H); 3079 (w, νC_{ar}-H); 2959 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2929 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2874 (m, $\nu_s CH_3$); 2857 (s, $\nu_s CH_2$); 2210 (w, νC≡C); 1696 (s, νC=O); 1588, 1516 (s/m, νC=C); 1457 (m, br, $\delta_{as}CH_3/CH_2$); 1380 (m, $\delta_s CH_3$); 1229 (s, ν_{as}C-O-C); 1051 (s, ν_sC-O-C); 861, 837, 675 (m, γC_{ar}-H, (oop)); 721 (δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse:	$C_{56}H_{66}O_6$ Ber.: 834,48 g/mol Gef.: 834 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)
Elementaranalyse:	$C_{56}H_{66}O_6 \cdot H_2O$ Ber.: C 78,84 % H 8,03 % Gef.: C 79,20 % H 8,20 %

Triethyl-5,5′,5′′-[benzen-1,3,5-triyl-tris(ethin-2,1-diyl)]tris(3-hydroxybenzoat) (**36**)

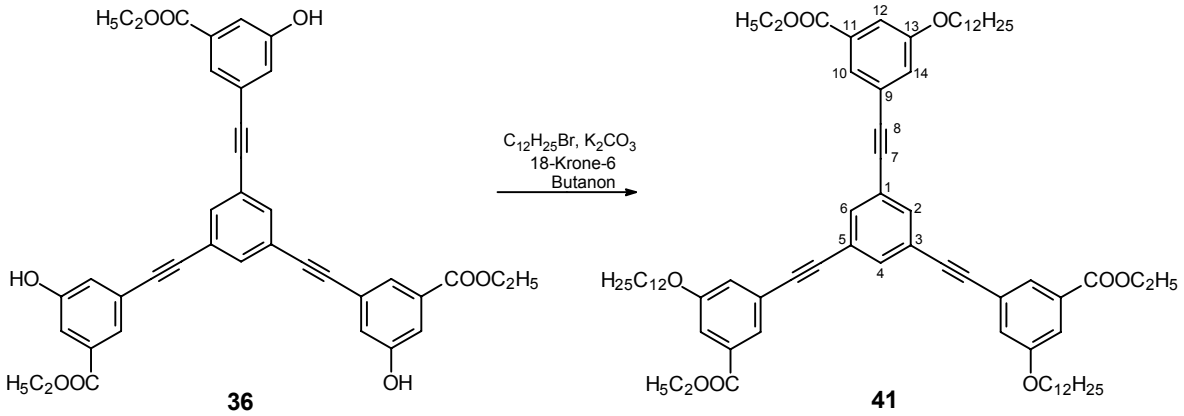


Ansatz: 2,4 g (5.25 mmol) 1,3,5-Triiodbenzen (**22**)
3,0 g (15.75 mmol) **34**
100 ml Diethylamin
Katalysator: 50 mg Pd(II)-acetat, 60 mg CuI und 117 mg PPh_3

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (1).
Als Rohprodukt wurde eine dunkle, zähe Masse erhalten, die durch Säulenchromatographie an SiO_2 mit Petrolether (40/60)/THF (2:1) als reine Substanz lieferte.

Ausbeute: 2,5 g (74 %)
Fp: 153 – 155 °C
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1,34 (t, 9H, CH_3, $^3J_{HH}$= 6,80 Hz); 4,32 (q, 6H, O-CH_2, $^3J_{HH}$= 6,80 Hz); 7,19 (s, 3H, H-14); 7,41 (s, 3H, H-12); 7,59 (s, 3H, H-2, H-4, H-6); 7,85 (s, 2H, H-10)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ = 14,16 (CH_3); 61,12 (O-CH_2); 87,73 (C≡C); 89,94 (C≡C); 116,85 (C12); 122,31 (C1); 123,03 (C9); 123,25 (C14); 123,44 (C10); 131,87 (C11); 134,36 (C2); 157,81 (C13); 164,96 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3426 (br, H_2O_{KBr}); 3255 (sch, νO-H); 3069 (w, νC_{ar}-H); 2981, 2934, 2903, 2872 (w, $\nu CH_3/CH_2$); 2210 (w, νC≡C); 1717 (s, νC=O); 1608, 1591 (s, νC=C); 1475 (m, δ(O)-CH_2); 1437 (m, $\delta_{as}CH_3$); 1396 (m, δ(O)-CH_2 wagging); 1371 (m, $\delta_s CH_3$); 1250 (s, br, νC-C-O, νC-(OH)); 1025 (m, νO-C-C); 877, 677 (m, γC_{ar}-H, (oop))
Molmasse: $C_{39}H_{30}O_9$ Ber.: 642,66 g/mol
Gef.: 642 (MALDI-TOF-MS, Matrix: POPOP, 1-Aminopyren)
Elementaranalyse: $C_{39}H_{30}O_9$ Ber.: C 72,89 % H 4,71 %
Gef.: C 72,60 % H 4,85 %

Triethyl-5,5′,5′′-[benzen-1,3,5-triyl-tris(ethin-2,1-diyl)]tris(3-dodecyloxybenzoat) (**41**)

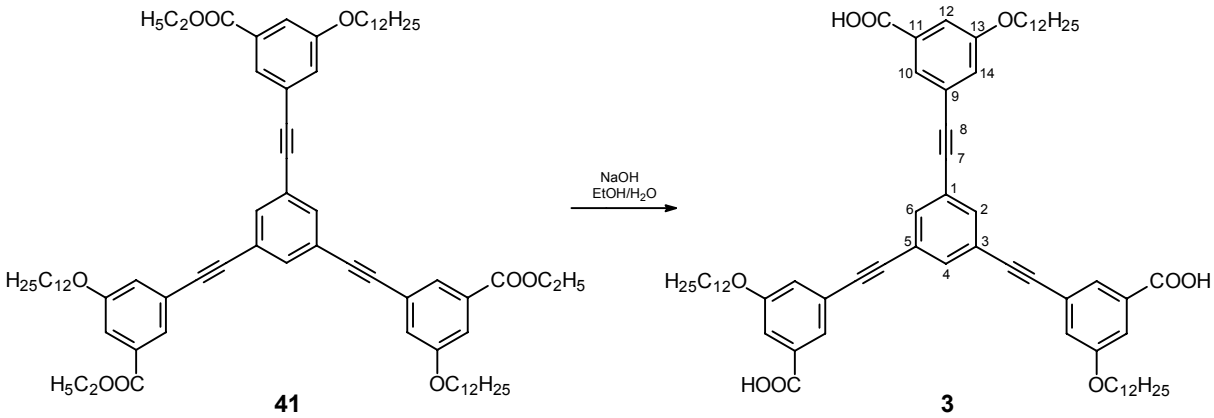


Ansatz: 1,5 g (2,33 mmol) **36**
1,78g (7,15 mmol) 1-Bromdodecan
0,99 g (7,15 mmol) K_2CO_3
5 mg 18-Krone-6
40 ml Butanon abs.

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (2). Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an SiO_2 mit CH_2Cl_2/n-Hexan (2:1) als Elutionsmittel.

Ausbeute: 2,03 g (76 %)
Fp: 61 – 63 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,84 (t, 9H, CH_3); 1,27 (s, 36H, CH_2); 1,42 (m, 9H, CH_3); 1,80 (m, 6H, CH_2); 4,02 (t, 6H, O-CH_2); 4,41 (m, 6H, O-*CH_2*-CH_3); 7,23 (s, 3H, H-14); 7,56 (s, 3H, H-12); 7,68 (s, 3H, H-2, H-4, H-6); 7,79 (s, 3H, H-10)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,09 (CH_3); 14,30 (CH_3); 22,67; 25,98; 29,13; 29,34; 29,56; 29,58; 29,62; 29,64; 31,90 (CH_2); 61,28 (O-CH_2); 68,50 (Ar-O-CH_2); 88,04 (C≡C); 89,79 (C≡C); 116,01 (C12); 121,78 (C1); 123,82 (C9); 123,88 (C10); 125,11 (C14); 132,08 (C11); 134,35 (C2); 159,05 (C13); 165,79 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3090 (w, νC_{ar}-H); 2957 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2925 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2872 (m, $\nu_s CH_3$); 2855 (s, $\nu_s CH_2$); 2218 (w, νC≡C); 1725 (s, νC=O); 1601, 1592 (s, νC=C); 1466 (m, $\delta_{as}CH_2$); 1456 (m, $\delta_{as}CH_3$); 1370 (m, $\delta_s CH_3$); 1237 (s, νC-C-O); 1203 (s, ν_{as}C-O-C); 1052 (s, ν_sC-O-C); 1032 (m, νO-C-C); 879, 678 (m, γC_{ar}-H, (oop)); 722 (δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{75}H_{102}O_9$ Ber.: 1147,63 g/mol
Gef.: 1147,1 (MALDI-TOF-MS, Matrix: DHB/THF)
Elementaranalyse: $C_{75}H_{102}O_9$ Ber.: C 78,49 % H 8,96 %
Gef.: C 78,20 % H 9,09 %

5,5′,5′′-[Benzen-1,3,5-triyl-tris(ethin-2,1-diyl)]tris(3-dodecyloxybenzoesäure) (**3**)

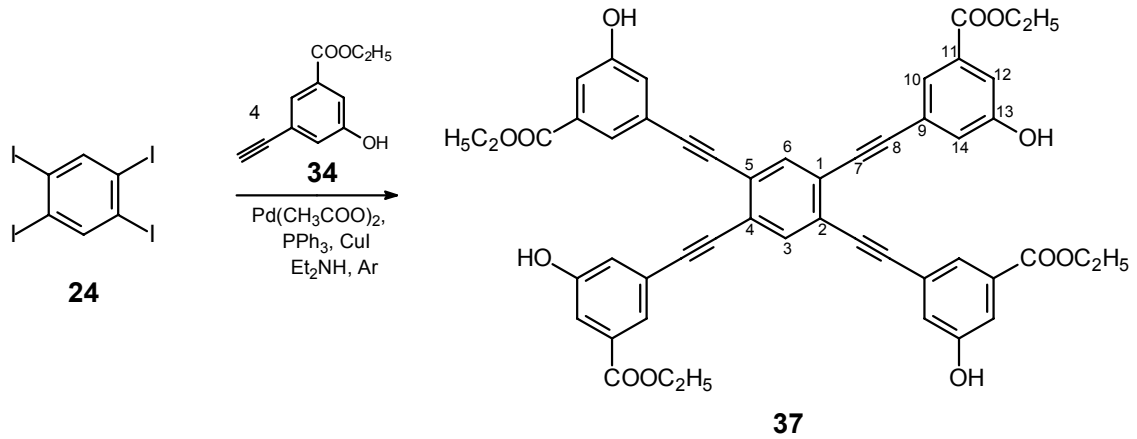


Ansatz: 1,8 g (1.6 mmol) **41**
5 g NaOH
10 ml Wasser
50 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (3).

Ausbeute: 1,4 g (82 %)
Fp: 186 – 189 °C
^{1}H-NMR (THF-d_8): δ = 0,84 (t, 9H, CH_3); 1,27 (s, 36H, CH_2); 1,37 (m, 9H, CH_3); 1,75 (m, 6H, CH_2); 4,02 (t, 6H, O-CH_2); 7,30 (s, 3H, H-14); 7,57 (s, 3H, H-12); 7,73 (s, 3H, H-2, H-4, H-6); 7,78 (s, 3H, H-10)
^{13}C-NMR (THF-d_8): δ = 14,02 (CH_3); 23,15; 26,52; 29,90; 30,17; 32,45 (CH_2); 68,70 (Ar-O-CH_2); 88,05 (C≡C); 90,39 (C≡C); 116,76 (C12); 121,49 (C1); 124,22 (C9); 124,62 (C14); 125,48 (C10); 133,35 (C11); 135,62 (C2); 159,81 (C13); 166,37 (COOH)
IR (KBr): cm^{-1} = 3436 (br, νO-H); 3079 (w, νC_{ar}-H); 2952 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2929 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2871 (m, $\nu_s CH_3$); 2857 (s, $\nu_s CH_2$); 2216 (w, νC≡C); 1698 (s, νC=O); 1603, 1588 (s, νC=C); 1458 (m, br, $\delta_{as}CH_3/CH_2$); 1381 (m, $\delta_s CH_3$); 1202 (s, ν_{as}C-O-C); 1052 (s, ν_sC-O-C); 879, 676 (m, γC_{ar}-H, (oop)); 721 (δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{69}H_{90}O_9$ Ber.: 1063,40 g/mol
Gef.: 1061,7 $[M-1H]^-$; 530,1 $[M-2H]^{2-}$; 353,3 $[M-3H]^{3-}$(ESI-TOF-MS)
Elementaranalyse: $C_{69}H_{90}O_9 \cdot H_2O$ Ber.: C 76,63 % H 8,58 %
Gef.: C 76,58 % H 8,57 %

Tetraethyl-5,5′,5′′,5′′′-[benzen-1,2,4,5-tetrayl-tetrakis(ethin-2,1-diyl)]tetrakis(3-hydroxybenzoat) (37)

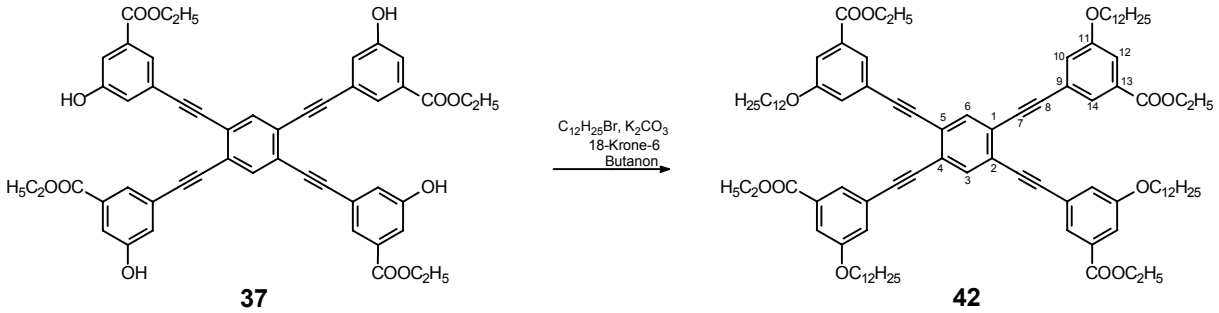


Ansatz: 3,05 g (5,25 mmol) 1,2,4,5-Tetraiodbenzen (**24**)
4,0 g (21,0 mmol) **34**
150 ml Diethylamin
Katalysator: 50 mg Pd(II)-acetat, 60 mg CuI und 117 mg PPh_3

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (1).
Als Rohprodukt wurde eine dunkelbraune, zähe Masse erhalten, die in THF aufgenommen und zunächst mit Aktivkohle behandelt wurde. Nach der Filtration wurde der Rückstand langsam in die zehnfache Menge Petrolether (40/60) unter kräftigem Rühren eingetropft. Der entstandene hellgelbe Niederschlag (sehr fein) konnte nur mittels Zentrifuge vom Lösungsmittel abgetrennt werden. Die Feinreinigung erfolgte säulenchromatographisch an SiO_2 mit Petrolether (40/60)/THF (2:1) als Elutionsmittel.

Ausbeute: 2,9 g (67 %)
Fp: > 260 °C
^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1,23 (t, 12H, CH_3, $^3J_{HH}$= 6,80 Hz); 4,24 (q, 8H, O-CH_2, $^3J_{HH}$= 6,80 Hz); 7,19 (s, 4H, H-14); 7,44 (s, 4H, H-12); 7,58 (s, 4H, H-10); 8,03 (s, 2H, H-3, H-6)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ = 14,00 (CH_3); 61,07 (O-CH_2); 87,15 (C≡C); 95,11 (C≡C); 117,14 (C12); 122,04 (C9); 123,02 (C14); 123,05 (C1); 124,87 (C10); 132,06 (C11); 135,05 (C3); 157,97 (C13); 164,85 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3432 (br, H_2O_{KBr}); 3252 (sch, νO-H); 3084 (w, νC_{ar}-H); 2986, 2945, 2908, 2872 (m, $\nu CH_3/CH_2$); 2215 (w, νC≡C); 1714 (s, νC=O); 1611, 1594 (s, νC=C); 1474 (m, $\delta_{as}CH_2$); 1441 (m, $\delta_{as}CH_3$); 1373 (m, $\delta_s CH_3$); 1252 (s, br, νC-C-O, νC-(OH)); 1024 (m, νO-C-C); 875, 674 (m, γC_{ar}-H, (oop))
Molmasse: $C_{50}H_{38}O_{12}$ Ber.: 830,79 g/mol
Gef.: 831,0 (MALDI-TOF-MS, Matrix: POPOP)
Elementaranalyse: $C_{50}H_{38}O_{12}$ Ber.: C 72,28 % H 4,61 %
Gef.: C 71,99 % H 4,73 %

Tetraethyl-5,5′,5′′,5′′′-[benzen-1,2,4,5-tetrayl-tetrakis(ethin-2,1-diyl)]tetrakis(3-dodecyloxybenzoat) (42)

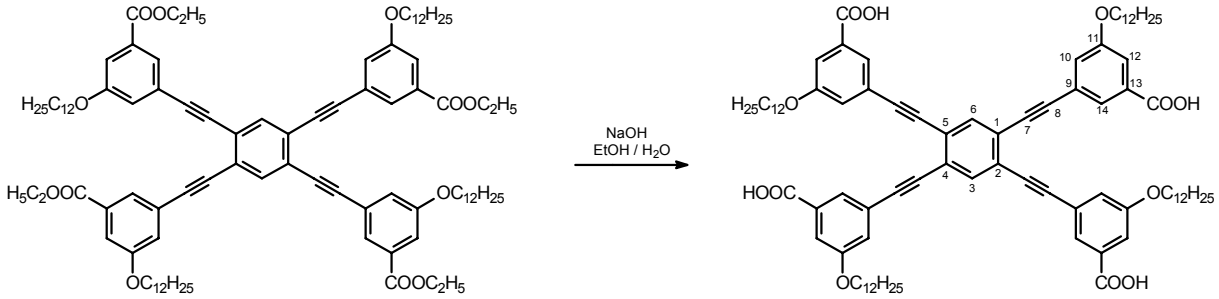


Ansatz: 2,7 g (3,25 mmol) **37**
2,5 g (10 mmol) 1-Bromdodecan
1,38 g (10 mmol) K_2CO_3
5 mg 18-Krone-6
70 ml Butanon abs.

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (2). Durch Lösen des Rohproduktes in PE (40/60) und anschließendes Ausfällen mittels Ethanol konnte eine Vorreinigung erzielt werden. Die Feinreinigung erfolgte im Anschluss säulenchromatographisch an SiO_2 mit CH_2Cl_2/n-Hexan (2:1) als Elutionsmittel.

Ausbeute: 3,52 g (72 %)
Fp: 62 – 63 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (t, 12H, CH_3); 1,26 (s, 64H, CH_2); 1,36 (m, 12H, CH_3); 1,40 (m, 8H, CH_2); 1,74 (m, 8H, CH_2); 3,92 (t, 8H, O-CH_2); 4,34(q, 8H, O-*CH_2*-CH_3); 7,24 (s, 4H, H-14); 7,57 (s, 4H, H-12); 7,78 (s, 2H, H-3, H-6); 7,83 (s, 3H, H-10)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,11 (CH_3); 14,23 (CH_3); 22,69; 25,99; 29,14; 29,36; 29,39; 29,59; 29,61; 29,64; 29,68; 31,92 (CH_2); 61,26 (O-CH_2); 68,42 (Ar-O-CH_2); 87,64 (C≡C); 94,97 (C≡C); 116,49 (C12); 121,43 (C14); 123,93 (C9); 125,08 (C10); 125,44 (C1); 132,17 (C11); 134,91 (C3, C6); 159,11 (C13); 165,67 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3090 (w, νC_{ar}-H); 2955 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2924 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2873 (m, $\nu_s CH_3$); 2852 (s, $\nu_s CH_2$); 2216 (w, νC≡C); 1723 (s, νC=O); 1607, 1588 (s, νC=C); 1467 (m, $\delta_{as}CH_2$); 1432 (m, $\delta_{as}CH_3$); 1367 (m, $\delta_s CH_3$); 1242 (s, νC-C-O); 1209 (s, ν_{as}C-O-C); 1049 (s, ν_sC-O-C); 1035 (m, νO-C-C); 867, 677 (m, γC_{ar}-H, (oop)); 722 (δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{98}H_{134}O_{12}$ Ber.: 1504,04 g/mol
Gef.: 1503,5 (MALDI-TOF-MS, Matrix: DHB/THF)
Elementaranalyse: $C_{98}H_{134}O_{12}$ Ber.: C 78,26 % H 8,98 %
Gef.: C 77,91 % H 9,09 %

5,5′,5′′,5′′′-[Benzen-1,2,4,5-tetrayl-tetrakis(ethin-2,1-diyl)]tetrakis(3-dodecyloxy-benzoesäure) (**4**)



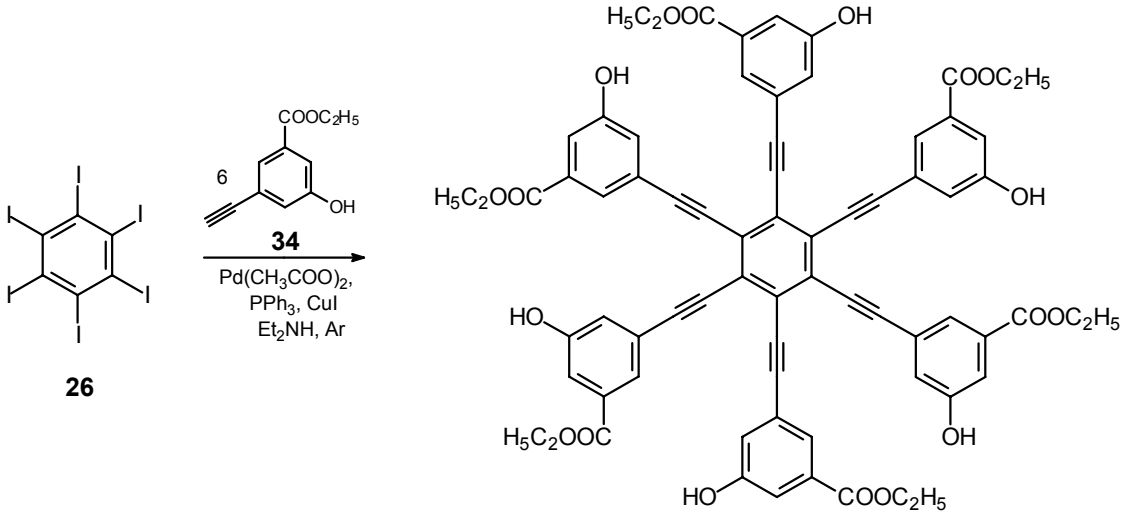
42 **4**

Ansatz: 2 g (1,33 mmol) **42**
5 g NaOH
10 ml Wasser
50 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (3).

Ausbeute: 1,61 g (87 %)
Fp: 250 – 255 °C
^{1}H-NMR (THF-d_8): δ = 0,85 (t, 12H, CH_3); 1,24 (s, 64H, CH_2); 1,39 (m, 8H, CH_2); 1,74 (m, 8H, CH_2); 3,94 (t, 8H, O-CH_2) 7,28 (s, 4H, H-14); 7,50 (s, 4H, H-3, H6); 7,73 (s, 2H, H-12); 7,95 (s, 4H, H-10)
^{13}C-NMR (THF-d_8): δ = 13,80 (CH_3); 22,27; 24,67; 28,66; 28,93; 29,18; 29,23; 31,51 (CH_2); 68,04 (Ar-O-CH_2); 87,15 (C≡C); 95,11 (C≡C); 116,81 (C12); 121,64 (C14); 123,18 (C9); 124,38 (C10); 125,07 (C1, C2, C4, C5); 133,28 (C11); 135,61 (C3, C6); 158,97 (C13); 166,21 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3441 (br, νO-H); 3079 (w, νC_{ar}-H); 2953 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2924 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2874 (m, $\nu_s CH_3$); 2857 (s, $\nu_s CH_2$); 2210 (w, νC≡C); 1697 (s, νC=O); 1587 (s, νC=C); 1455 (m, br, $\delta_{as}CH_3/CH_2$); 1379 (m, $\delta_s CH_3$); 1208 (s, ν_{as}C-O-C); 1048 (s, ν_sC-O-C); 865, 677 (m, γC_{ar}-H, (oop)); 721 (δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{90}H_{118}O_{12}$ Ber.: 1391,83 g/mol
Gef.: 1390,4 $[M-1H]^-$; 694,1 $[M-2H]^{2-}$; 462,7 $[M-3H]^{3-}$; 346,5 $[M-4H]^{4-}$ (ESI-TOF-MS)
Elementaranalyse: $C_{90}H_{118}O_{12}$ Ber.: C 77,66 % H 8,54 %
Gef.: C 77,64 % H 8,87 %

Hexaethyl-5,5′,5′′,5′′′,5′′′′,5′′′′′-[benzen-1,2,3,4,5,6-hexayl-hexakis(ethin-2,1-diyl)]hexakis(3-hydroxybenzoat) (**38**)



Die Präparation der Verbindung erfolgte nach dem allgemeinen Syntheseprinzip (1).

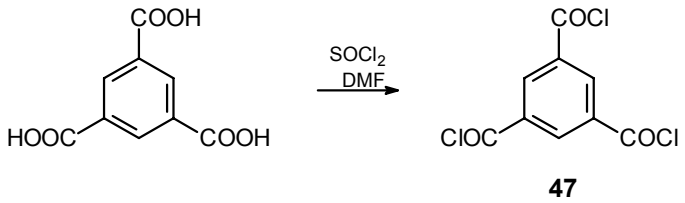
Ansatz: 1,46 g (0,87 mmol) 1,2,3,4,5,6-Hexaiodbenzen (**26**)
4,0 g (21,0 mmol) **34**
100 ml Diethylamin
Katalysator: 50 mg Pd(II)-acetat, 60 mg CuI und 117 mg PPh_3

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (1).
Als Rohprodukt wurde eine dunkelbraune, zähe Masse erhalten, die in THF aufgenommen und zunächst mit Aktivkohle behandelt wurde. Nach Eingießen in die zehnfache Menge Petrolether (40/60) entstand ein feiner brauner Niederschlag, der mittels Zentrifuge vom Lösungsmittel abgetrennt wurde. Anschließende säulenchromatographisch e Reinigung an SiO_2 mit Petrolether (40/60)/THF (2:1) als Elutionsmittel führte nicht zur Trennung des entstandenen Produktgemisches. Das erwartete Produkt konnte nicht isoliert werden.

7.3 Synthese der Aminosäure-analogen Amphiphile (Typ II)

7.3.1 Vorstufen – Synthese der Säurechloride

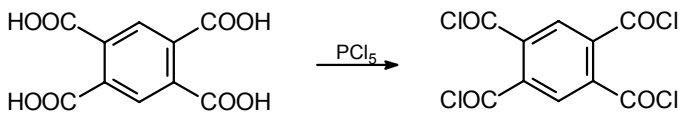
Trimesinsäuretrichlorid (Benzen-1,3,5-tricarbonyltrichlorid (**47**)



12,5 g (60 mmol) Trimesinsäure und 24,4 ml (0,34 mol) $SOCl_2$ werden unter Zugabe von 3 Tropfen abs. DMF auf dem Wasserbad so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die Trimesinsäure vollständig gelöst vorliegt (ca. 2 h)[119]. Man hält die Reaktionsmischung noch 30 min bei dieser Temperatur, lässt abkühlen und saugt geringe Mengen des ungelösten Bodensatzes ab. Der Überschuß an $SOCl_2$ wird abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch fraktionierte Destillation.

Ausbeute:	15,2 g (96 %)
Kp:	124 °C/7,6 Torr; (Lit.[120]: 178 °C/11 Torr)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 9,1 (s, 3H, H-2, H-4, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ =135,5 (C1, C3, C5); 138,1 (C2, C4, C6); 166,05 (COCl)
Molmasse:	$C_{15}H_{18}O_6$ (Trimesinsäuretriethylester)
	Ber.: 294,23 g/mol
	Gef.: 294 $[M]^+$ (GC-MS: 120 °C, 3 min, 20 °C/min);
	R_f = 11,60; m/z (%): 294; 266; 249(100); 221; 193; 73

Pyromellitsäuretetrachlorid (Benzen-1,2,4,5-tetracarbonyltetrachlorid (**48**)



48

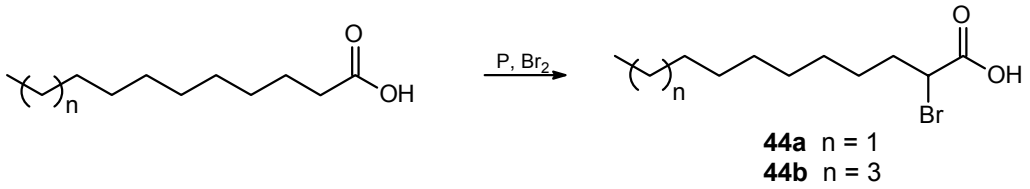
12,5 g (49 mmol) Pyromellitsäure werden mit 26 g (0,125 mol) PCl_5 innig vermischt und bei 150 °C 3 h unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird das gebildete $POCl_3$ abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt mittels fraktionierter Destillation.

Ausbeute:	10,7 g (66 %)
Kp:	152 °C/1,1 Torr
Fp:	63 – 64 °C ; (Lit.[121]: 64 – 65 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 9,38 (s, 2H, H-3, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 134,49 (C3, C6); 140,89 (C1, C2, C4, C5); 165,73 (COOl)
Molmasse:	$C_{18}H_{22}O_8$ (Pyrogallitsäuretetraethylester)
	Ber.: 366,28 g/mol
	Gef.: 366 $[M]^+$ (GC-MS, 150 °C, 3 min, 20 °C/min);
	R_f = 9,33; m/z (%): 366; 321; 293 (100); 219; 148

[119] S. Grammenudi, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1986**, *98(12)*, 1119.
[120] W. Riedel, F. J. Königstein, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2536.
[121] P. E. Ellis, J. E. Linard, T. Szymanski, R. D. Jones, J. R. Budge, F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.* **1980**, *102(6)*, 1889.

7.3.2 Vorstufen – Synthese der Aminosäure-Komponenten

2-Bromdodecansäure (**44a** n = 1)



19,7 g (98 mmol) n-Dodecansäure werden mit 0,93 g (30 mmol) rotem Phosphor innig vermischt und leicht erwärmt (ca. 40 °C). Man lässt 5,15 ml (0,1 mol) Brom (getrocknet mit konz. H_2SO_4) langsam so zutropfen, dass kein Bromdampf im Rückflusskühler steht. Weitere 5,15 ml (0,1 mol) Brom werden dann in einer Portion zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, anschließend mit 200 ml Wasser versetzt und weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt[122].
Die erkaltete Mischung wird mit Wasser und verd. Natriumhypophosphit-Lösung gewaschen, der Niederschlag abgesaugt und nochmals mit Wasser gespült. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Petrolether (40/60) gereinigt.

Ausbeute:	26,8 g (97 %)
Fp:	31,5 – 32 °C ; (Lit.[123,124] : 30 – 31,5 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 0,88 (t, 3H, CH_3); 1,26 (s, 14H, CH_2); 1,48 (m, 2H, CH_2); 2,00 und 2,08 (m, 2H, CH_2); 4,24 (t, 1H, CH_2)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	14,08 (CH_3); 22,66; 27,16; 28,79; 29,01; 29,28; 29,46; 29,52; 31,87 (CH_2); 34,60 (C3); 45,37 (C2); 176,29 (COOH)

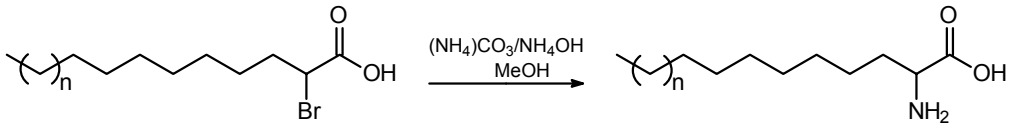
2-Bromtetradecansäure (**44c** s. Formelbild (**44a**), n = 3)

Diese Verbindung wird analog zu 2-Bromdodecansäure (**44a**) präpariert.

Ansatz:	22,4 g (98 mmol) Tetradecansäure 0,93 g (30 mmol) roter Phosphor 10,3 ml (0,2 mol) Brom (über H_2SO_4 getrocknet)
Ausbeute:	29,1 g (96 %)
Fp:	42 – 43 °C; (Lit.[123]: 41,5 – 42,5 °C)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 0,88 (t, 3H, CH_3); 1,26 (s, 18H, CH_2); 1,48 (m, 2H, CH_2); 2,00; 2,09 (m, 2H, CH_2); 4,23 (t, 1H, CH_2)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	14,09 (CH_3); 22,68; 27,18; 28,80; 29,27; 29,33; 29,46; 29,57; 29,62; 31,91 (CH_2); 34,65 (C3); 45,36 (C2); 176,28 (COOH)

[122] *Organikum*, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften , Berlin, **1990**.
[123] C. Hell, S, Twerdomedow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, *22*, 1746.
[124] H. Reinheckel, *J. Prakt. Chem.* **1962**, *15*, 260.

2-Aminododecansäure (**45a** n = 1)



44a n = 1
44b n = 3

45a n = 1
45b n = 3

38,43 g (0,4 mol) $(NH_4)_2CO_3$ und 10 ml Wasser werden auf 55 °C erwärmt, unter Rühren auf 40 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit 112,6 ml (1,5 mol) 25%iger Ammoniaklösung versetzt. Die Mischung lässt man 30 min stehen, danach werden 14 g (50 mmol) 2-Bromdodecansäure (**44a**) portionsweise eingetragen und die Reaktionsmischung 12 h bei 60 °C gerührt. Durch vorsichtiges Erhitzen auf 110 °C werden NH_3 und CO_2 ausgetrieben und die Lösung eingeengt. Der Kolbeninhalt wird auf 60 °C abgekühlt und mit 200 ml Methanol versetzt. Gegebenenfalls säuert man leicht mit verd. Essigsäure an. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank wird filtriert und mit Methanol gewaschen. Die α-Aminosäure fällt in großer Reinheit an[122].

Ausbeute:	8,3 g (77 %)
Schmelzpunkt:	237 °C; (Lit.[125],126: 231 – 235 °C)
^{1}H-NMR (DMSO-d_6):	δ = 0,84 (t, 3H, CH_3); 1,24 (s, 14H, CH_2); 1,41 (m, 2H, CH_2); 1,79 (m, 2H, CH_2); 3,83 (m, 1H, CH_2)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6):	14,52 (CH_3); 22,61; 24,65; 29,02; 29,18; 29,35; 29,44; 30,37; 31,78 (CH_2); 52,58 (C2); 171,39 (COOH)

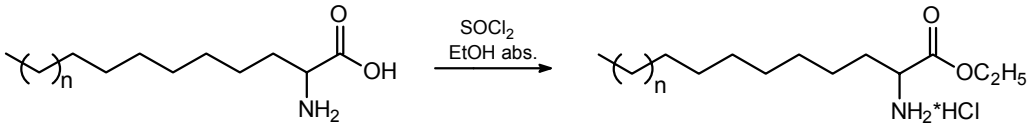
2-Aminotetradecansäure (**45b** s. Formelbild (**45a**), n = 3)

Diese Verbindung wird analog zu 2-Aminododecansäure präpariert.

Ansatz:	15,05 g (24,5 mmol) 2-Bromtetradecansäure (**44b**) 37,66 g (0,39 mol) $(NH_4)_2CO_3$ 110 ml 25%ige Ammoniaklösung 10 ml Wasser 200 ml Methanol

Ausbeute:	8,2 g (69 %)
Schmelzpunkt:	252 °C; (Lit.[126]: 253 °C)
^{1}H-NMR (DMSO-d_6):	δ = 0,78 (t, 3H, CH_3); 1,17 (s, 18H, CH_2); 1,33 (m, 2H, CH_2); 1,72 (m, 2H, CH_2); 3,77 (m, 1H, CH_2)
^{13}C-NMR (DMSO-d_6):	14,52 (CH_3); 22,61; 24,65; 29,02; 29,18; 29,35; 29,44; 30,37; 31,78 (CH_2); 52,58 (C2); 171,39 (COOH)

2-Aminododecansäureethylester-Hydrochlorid (**46a** n = 1)



45a n = 1
45b n = 3

46a n = 1
46b n = 3

[125] D. M. Birosel, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3039.
[126] R. K. Khare, J. M. Becker, F. R. Naider, *J. Med. Chem.* **1988**, *31(3)*, 650.

7,5 g (35 mmol) 2-Aminododecansäure (**45a**) werden in 15 ml abs. Ethanol suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 5,5 ml (76 mmol) $SOCl_2$ versetzt. Nach beendeter Zugabe erhitzt man die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluss, lässt abkühlen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.[127]. Der Rückstand wird in Ethanol aufgenommen und durch Zugabe von Diethylether über Nacht im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Das Produkt wird abgesaugt und über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute:	8,5 g (87 %)	
Fp:	70 °C	
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 0,88 (t, 3H, CH_3); 1,24 (s, 14H, CH_2); 1,31 (t, 3H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,20 Hz); 1,44; 1,55 (m, 2H, CH_2); 2,03 (m, 2H, CH_2); 4,04 (m, 1H, CH_2); 4,25 (q, 2H, CH_2, $^3J_{HH}$ = 7,20 Hz)	
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 14,07 (2 x CH_3); 22,65; 24,95; 29,05; 29,21; 29,32; 29,56; 29,59; 30,48; 31,89 (CH_2); 53,24(C2); 62,37 (O-CH_2); 169,14 (COO)	
IR (KBr):	cm^{-1} = 3088 (sch, m, ν_{as}-NH_3^+); 2964 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2927 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2853 (s, ν_sCH_2); 2612 (w, ν_s-NH_3^+); 1744 (s, νC=O); 1638 (w, δ_{as}-NH_3^+); 1510 (w, δ_s-NH_3^+); 1468 (m, δ_sCH_2/δ_{as} CH_3); 1384 (m, δ_sCH_3); 1227 (s, νC-C-O); 1016 (m, νO-C-C); 726 (s, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)	
Molmasse:	$C_{14}H_{30}ClNO_2$	Ber.: 279,82 g/mol Gef.: 244 $[M-Cl]^-$ (ESI-MS)
Elementaranalyse:	$C_{14}H_{30}ClNO_2$	Ber.: C 60,08 % H 10,81 % Gef.: C 59,95 % H 10,81 %

2-Aminotetradecansäureethylester-Hydrochlorid (**46b** s. Formelbild (**46a**), n = 3)

Diese Verbindung wird analog zu 2-Aminododecansäureethylester-Hydrochlorid (**46a**) präpariert.

Ansatz:	7,9 g (32,5 mmol) 2-Aminotetradecansäure (**45b**) 5 ml (69 mmol) $SOCl_2$ 50 ml abs. Ethanol	
Ausbeute:	6,7 g (67 %)	
Fp:	76 °C	
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 0,88 (t, 3H, CH_3); 1,25 (s, 18H, CH_2); 1,31 (t, 3H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,20 Hz); 1,44 und 1,56 (m, 2H, CH_2); 2,03 (m, 2H, CH_2); 4,02 (m, 1H, CH_2); 4,27 (q, 2H, CH_2, $^3J_{HH}$ = 7,20 Hz)	
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 14,08 (2 x CH_3); 22,67; 24,94; 29,06; 29,22; 29,34; 29,62; 29,65; 29,69; 30,51; 31,91 (CH_2); 53,23 (C2); 62,40 (O-CH_2); 169,06 (COO)	
IR (KBr):	cm^{-1} = 3095 (sch, m, ν_{as}-NH_3^+); 2957 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2928 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2856 (s, ν_sCH_2); 2633 (sch, w, ν_s-NH_3^+); 1744 (s, νC=O); 1643 (m, δ_{as}-NH_3^+); 1509 (m, δ_s-NH_3^+); 1468 (m, δ_sCH_2/δ_{as} CH_3); 1384 (m, δ_sCH_3); 1237 (s, νC-C-O); 1022 (m, νO-C-C); 723 (s, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)	
Molmasse:	$C_{16}H_{34}ClNO_2$	Ber.: 307,89 g/mol Gef.: 272 $[M-Cl]^-$ (ESI-MS)
Elementaranalyse:	$C_{16}H_{34}ClNO_2$	Ber.: C 62,41 % H 11,13 % Gef.: C 62,63 % H 11,13 %

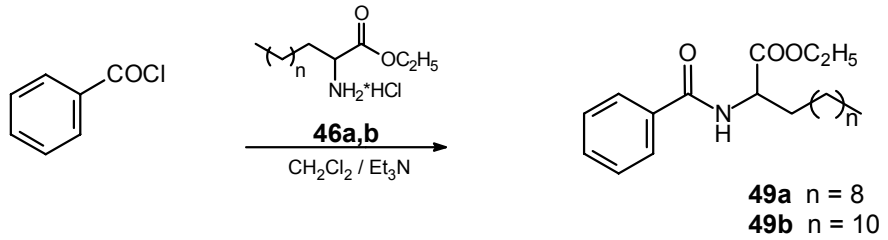
[127] C. Reutel, *Neue chirale Kristalleinschlussbildner auf Aminosäure-Basis*, Dissertation **1993**, Universität Bonn.

7.3.3 Synthese der Zielverbindungen vom Typ II

Allgemeine Arbeitsvorschrift (4) zur Darstellung der Amide

Die Synthese der verschiedenen Amide erfolgte auf der Grundlage der Methode von Newkome et al.[128] und Niggemann[129].
Das Hydrochlorid des Aminosäureethylesters wird unter Rühren in 100 ml abs. Dichlormethan gelöst. Zum Abfangen der sich bildenden HCl wird die berechnete Menge Triethylamin zugegeben. Das entsprechende Säurechlorid wird in 50 ml Dichlormethan gelöst bzw. suspendiert (zur besseren Löslichkeit des Säurechlorides in Dichlormethan wurde 10 min mit Ultraschall behandelt) und langsam bei RT zur Reaktionsmischung getropft. Die Lösung wird 2 d unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wäscht man die Reaktionsmischung mit 20 ml 5%iger HCl, 20 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und mit 20 ml Wasser, trocknet anschließend mit Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.
Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch an SiO_2. Als Eluens findet ein Gemisch aus Toluen/Essigsäureethylester/Chloroform im Verhältnis 4:1:1 Anwendung. Liegen im konkreten Fall Abweichungen von den angegebenen Bedingungen vor, werden diese an entsprechender Stelle aufgeführt.

N-Benzoyl-2-aminododecansäureethylester (**49a** n =8)



Ansatz: 4,2 g (15 mmol) 2-Aminododecansäureethylester-Hydrochlorid (**46a**)
2,11 g (15 mmol) Benzoylchlorid
150 ml CH_2Cl_2 abs.
2,7 g (30 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Umkristallisation aus Petrolether (40/60) lieferte die Verbindung in Form farbloser Nadeln.

Ausbeute: 4,5 g (86 %)
Fp: 56 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,87 (t, 3H, CH_3); 1,25 (s, 16H, CH_2); 1,28 (t, 3H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 1,77 und 1,92 (m, 2H, CH_2); 4,25 (q, 2H, O-CH_2, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 4,81 (m, 1H, CH, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz); 6,66 (d, 1H, NH, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz); 7,45 (m, 2H, H-3, H-5); 7,50 (m, 1H, H-4); 7,80 (d, 2H, H-2, H-6),
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,07 (CH_3); 14,20 (CH_3); 22,66; 25,16; 29,25; 29,29; 29,38; 29,50; 29,54; 31,87; 32,73 (CH_2); 52,64 (CH); 61,48 (O-CH_2); 127,03 (C3, C5); 128,59 (C2, C6); 131,66 (C4); 134,17 (C1); 166,94 (CONH); 172,81 (COO)

[128] G. R. Newkome, X. Lin, J. K. Young, *Synlett* **1992**, 53.
[129] M. Niggemann, H. Ritter, *Acta Polymer*. **1996**, *47*, 351.

IR (KBr): cm^{-1} = 3062 (w, νC_{ar}-H); 2962 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2933 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2860 (s, $\nu_s CH_2$); 1736 (s, νC=O); 1648 (s, νC=O, Amid I); 1534 (s, δNH, Amid II); 1472 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1374 (m, $\delta_s CH_3$); 1266 (m, Amid III); 1224 (m, νC-C-O) 1026 (m, νO-C-C); 721 (s, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6); 695 (s, γC_{ar}-H (oop))

Molmasse: $C_{21}H_{33}NO_3$ Ber.: 347,48 g/mol
Gef.: 347 $[M]^+$ (GC-MS, 120 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 11,69; m/z (%): 347; 274; 242; 207; 105 (100); 77

Elementaranalyse: $C_{21}H_{33}NO_3$ Ber.: C 72,58 % H 9,57 % N 4,03 %
Gef.: C 72,50 % H 9,77 % N 4,07 %

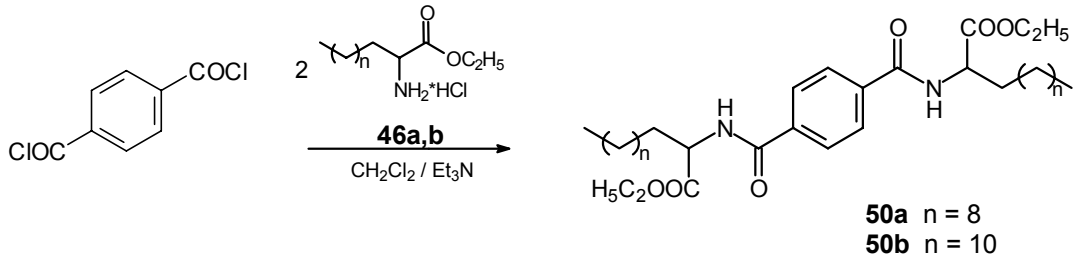
N-Benzoyl-2-aminotetradecansäureethylester (**49b** s. Formelbild (**49a**), n = 10)

Ansatz: 4,6 g (15 mmol) 2-Aminotetradecansäureethylester-Hydrochlorid (**46b**)
2,11 g (15 mmol) Benzoylchlorid
150 ml CH_2Cl_2 abs.
2,7 g (30 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Nach Umkristallisation aus Petrolether (40/60) lag die Verbindung in Form farbloser Nadeln vor.

Ausbeute: 4,6 g (82 %)
Fp: 63 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (t, 3H, CH_3); 1,24 (s, 20H, CH_2); 1,33 (t, 3H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 1,78 und 1,96 (m, 2H, CH_2); 4,24 (q, 2H, O-CH_2, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 4,80 (m, 1H, CH); 6,66 (d, 1H, NH, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz); 7,45 (m, 2H, H-3, H-5); 7,52 (m, 1H, H-4); 7,81 (d, 2H, H-2, H-6),
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,08 (CH_3); 14,20 (CH_3); 22,66; 25,15; 29,24; 29,32; 29,38; 29,50; 29,58; 29,61; 31,89; 32,73 (CH_2); 52,64 (CH); 61,47 (O-CH_2); 127,03 (C3, C5); 128,59 (C2, C6); 131,66 (C4); 134,17 (C1); 166,93 (CONH); 172,81 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3073 (w, νC_{ar}-H); 2952 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2917 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2865 (m, $\nu_s CH_3$); 2850 (s, $\nu_s CH_2$); 1745 (s, νC=O); 1637 (s, νC=O, Amid I); 1603, 1580 (m, νC=C); 1538 (s, δNH, Amid II); 1475 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1370 (m, $\nu_s CH_3$); 1261 (m, Amid III); 1225 (s, νC-C-O); 1029 (νO-C-C); 722 (m, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6); 693 (s, γC_{ar}-H (oop))
Molmasse: $C_{23}H_{37}NO_3$ Ber.: 375,53 g/mol
Gef.: 375 $[M]^+$ (GC-MS, 120 °C, 3 min, 20 °C/min); R_t = 12.58; m/z (%): 375; 302; 270; 207; 105 (100); 77
Elementaranalyse: $C_{23}H_{37}NO_3$ Ber.: C 73,56 % H 9,93 % N 3,73 %
Gef.: C 73,68 % H 10,05 % N 3,78 %

N,N'-Terephthaloyl-bis(-2-aminododecansäureethylester) (**50a** n =8)



Ansatz: 4,2 g (15 mmol) 2-Aminododecansäureethylester-Hydrochlorid (**46a**)
1,51 g (7,5 mmol) Terephthalsäuredichlorid
150 ml CH_2Cl_2 abs.
2,7 g (30 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Zusätzliche Umkristallisation aus PE(40/60)/n-Heptan (1:1) liefert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 3,6 g (78 %)
Schmelzber.: 95 – 110 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,87 (t, 6H, CH_3); 1,25 (s, 28H, CH_2); 1,31 (t, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 1,40 (m, 4H, CH_2); 1,81und 1,96 (m, 4H, CH_2); 4,24 (q, 4H, OCH_2, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 4,80 (m, 2H, CH); 6,72 (d, 2H, NH, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz); 7,87 (s, 4H, H-2, H-3, H-5, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,08 (CH_3); 14,19 (CH_3); 22,65; 25,16; 29,22; 29,28; 29,36; 29,49; 29,53; 31,87; 32,65 (CH_2); 52,77 (CH); 61,60 (OCH_2); 127,37 (C2, C3, C5, C6); 136,92 (C1, C4); 165,96 (CONH); 172,65 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3299 br, νN-H); 3068 (w, νC_{ar}-H); 2955 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2926 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2855 (s, ν_sCH_2); 1741 (s, νC=O); 1635 (s, νC=O, Amid I); 1541 (s, δNH, Amid II); 1468 ($\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1376 (m, ν_sCH_3); 1265 (m, Amid III); 1208 (s, νC-C-O); 1023 (m, νO-C-C); 868 (m, γC_{ar}-H (oop)); 728 (m, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{36}H_{60}N_2O_6$ Ber.: 616,86 g/mol
Gef.: 616 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)
Elementaranalyse: $C_{36}H_{60}N_2O_6$ Ber.: C 70,09 % H 9,80 % N 4,54 %
Gef.: C 69,96 % H 9,86 % N 4,63 %

N,N'-Terephthaloyl-bis(-2-aminotetradecansäureethylester) (**50b** s. Formelbild (**50a**), n = 10)

Ansatz: 4,6 g (15 mmol) 2-Aminotetradecansäureethylester-Hydrochlorid (**46b**)
1,51 g (7,5 mmol) Terephthalsäuredichlorid
150 ml CH_2Cl_2 abs.
2,7 g (30 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Umkristallisation aus PE (40/60) liefert die Verbindung in Form eines weißen Feststoffes.

Ausbeute: 3,6 g (81 %)
Schmelzber.: 110 – 120 °C

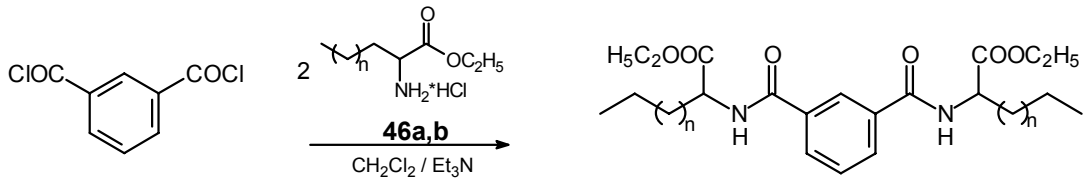
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,89 (t, 6H, CH_3); 1,26 (s, 34H, CH_2); 1,33 (t, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 1,80 und 1,96 (m, 4H, CH_2); 4,26 (q, 4H, OCH_2, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 4,81 (m, 2H, CH); 6,73 (m, 2H, NH); 7,88 (s, 4H, H-2, H-3, H-5, H-6)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,09 (CH_3); 14,20 (CH_3); 22,67; 25,19; 29,24; 29,33; 29,38; 29,51; 29,59; 31,90; 32,65 (CH_2); 52,79 (CH); 61,60 (OCH_2); 127,38 (C2, C3, C5, C6); 136,92 (C1, C4); 165,98 (CONH); 172,66 (COO)

IR (KBr): cm^{-1} = 3084 (w, νC_{ar}-H); 2958 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2920 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2851 (s, ν_sCH_2); 1748 (s, νC=O); 1634 (s, νC=O, Amid I); 1545 (s, δNH, Amid II); 1470 ($\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1376 (m, ν_sCH_3); 1251(m, Amid III); 1206 (s, νC-C-O); 1026 (νO-C-C); 878 (s, γC_{ar}-H (oop)); 721 (m, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)

Molmasse:	$C_{40}H_{68}N_2O_6$	Ber,:	672,95 g/mol		
		Gef.:	673 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)		
Elementaranalyse:	$C_{40}H_{68}N_2O_6$	Ber.:	C 71,39 %	H 10,19 %	N 4,16 %
		Gef.:	C 71,25 %	H 10,27 %	N 4,15 %

N,N'-Isophthaloyl-bis(-2-aminododecansäureethylester) (**51a** n =8))



51a n = 8
51b n = 10

Ansatz: 4,2 g (15 mmol) 2-Aminododecansäureethylester-Hydrochlorid (**46a**)
1,51 g (7,5 mmol) Isophthalsäuredichlorid
150 ml CH_2Cl_2 abs.
2,7 g (30 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Umkristallisation aus PE (40/60) liefert die Verbindung in Form eines weißen pulvrigen Feststoffes.

Ausbeute: 3,8 g (82 %)

Schmelzber.: 88 – 95 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,87 (t, 6H, CH_3); 1,25 (s, 28H, CH_2); 1,31 (t, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 1,40 (m, 4H, CH_2); 1,80 und 1,95 (m, 4H, CH_2); 4,24 (q, 4H, OCH_2, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 4,79 (m, 2H, CH); 6,80 (m, 2H, NH) 7,52 (t, 1H, H-5, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 7,95 (d, 2H, H-4, H-6, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz); 8,24 (s, 1H, H-2)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,05 (CH_3); 14,17 (CH_3); 22,62; 25,30; 29,21; 29,25; 29,35; 29,51; 31,85; 32,55 (CH_2); 52,83 (CH); 61,49 (OCH_2); 125,63 (C2); 128,96 (C5); 130,19 (C4, C6); 134,52 (C1, C3); 166,08 (CONH); 172,58 (COO)

IR (KBr): cm^{-1} = 3061 (w, νC_{ar}-H); 2954 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2926 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2856 (s, ν_sCH_2); 1738 (s, νC=O); 1648 (s, νC=O, Amid I); 1584 (m, νC=C); 1527 (s, δNH, Amid II); 1467 ($\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1373 (m, ν_sCH_3); 1263 (m, Amid III); 1213 (s, νC-C-O); 1025 (m, νO-C-C); 925, 862, 685 (w, γC_{ar}-H (oop)); 722 (m, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)

Molmasse:	$C_{36}H_{60}N_2O_6$	Ber.:	616,86 g/mol		
		Gef.:	616 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)		
Elementaranalyse:	$C_{36}H_{60}N_2O_6$	Ber.:	C 70,09 %	H 9,80 %	N 4,54 %
		Gef.:	C 70,13 %	H 9,81 %	N 4,55 %

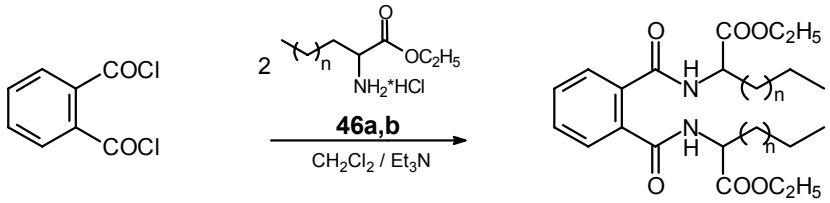
N,N'-Isophthaloyl-bis(-2-aminotetradecansäureethylester) (**51b** s. Formelbild (**51a**), n = 10)

Ansatz: 4,6 g (15 mmol) 2-Aminotetradecansäureethylester-Hydrochlorid (**46b**)
1,51 g (7,5 mmol) Isophthalsäuredichlorid
150 ml CH_2Cl_2 abs.
2,7 g (30 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Das Rohprodukt wurde zusätzlich durch Umkristallisation aus PE (40/60)/n-Heptan (1:1) gereinigt und lag in Form eines weißen Pulvers vor.

Ausbeute:	3,4 g (77 %)				
Schmelzber.:	78 – 86 °C				
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 0,88 (t, 6H, CH_3); 1,25 (s, 28H, CH_2); 1,31 (t, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 1,81 und 1,96 (m, 4H, CH_2); 4,24 (q, 4H, OCH_2, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 4,80 (m, 2H, CH); 6,79 (m, 2H, NH) 7,53 (t, 1H, H-5, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz); 7,96 (d, 2H, H-4, H-6, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz); 8,24 (s, 1H, H-2)				
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 14,08 (CH_3); 14,19 (CH_3); 22,66; 25,29; 29,24; 29,32; 29,38; 29,52; 29,58; 29,62; 31,89; 32,64 (CH_2); 52,84 (CH); 61,53 (OCH_2); 125,58 (C2); 128,98 (C5); 130,20 (C4, C6); 134,52 (C1, C3); 166,07 (CONH); 172,58 (COO)				
IR (KBr):	cm^{-1} = 3296 (br, νN-H); 3068 (w, νC_{ar}-H); 2955 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2921 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2851 (s, ν_sCH_2); 1742 (s, νC=O); 1648 (s, νC=O, Amid I); 1612, 1584 (m, νC=C); 1541 (s, δNH, Amid II); 1467 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1375 (m, ν_sCH_3); 1261 (m, Amid III); 1215 (s, νC-C-O); 1024 (m, νO-C-C); 926, 862, 686 (w, γC_{ar}-H (oop)); 723 (m, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)				
Molmasse:	$C_{40}H_{68}N_2O_6$	Ber.:	672,95 g/mol		
		Gef.:	673 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)		
Elementaranalyse:	$C_{40}H_{68}N_2O_6$	Ber.:	C 71,39 %	H 10,19 %	N 4,16 %
		Gef.:	C 71,38 %	H 10,22 %	N 4,15 %

N,N'-Phthaloyl-bis(-2-aminododecansäureethylester) (**52a** n =8)



52a n = 8
52b n = 10

Ansatz: 4,2 g (15 mmol) 2-Aminododecansäureethylester-Hydrochlorid (**46a**)
1,51 g (7,5 mmol) Phthalsäuredichlorid
150 ml CH_2Cl_2 abs.
2,7 g (30 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Umkristallisation aus PE (40/60) lieferte die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute:	3,4 g (73 %)
Schmelzber.:	82 – 90 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 0,87 (t, 6H, CH_3); 1,27 (s, 32H, CH_2); 1,31 (t, 6H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 1,79 und 1,90 (m, 4H, CH_2); 4,22 (q, 4H, OCH_2, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 4,70 (m, 2H, CH); 7,10 (m, 2H, NH); 7,50 (m, 2H, H-4, H-5); 7,66 (m, 2H, H-3, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 14,07 (CH_3); 14,19 (CH_3); 22,65; 25,22; 29,27; 29,30; 29,37; 29,40; 29,57; 31,89; 32,32 (CH_2); 52,09 (CH); 61,32 (OCH_2); 128,66 (C3, C6); 130,46 (C4, C5); 134,41 (C1, C2); 168,43 (CONH); 172,12 (COO)
IR (KBr):	cm^{-1} = 3071 (w, νC_{ar}-H); 2954 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2922 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2888 (m, ν_sCH_3); 2854 (s, ν_sCH_2); 1750 (s, νC=O); 1645 (s, νC=O, Amid I); 1540 (s, δNH, Amid II); 1468 ($\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1373 (m, ν_sCH_3); 1266 (m, Amid III); 1200 (m, νC-C-O); 1027 (m, νO-C-C); 750 (m, γC_{ar}-H (oop)); 722 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)

Molmasse:	$C_{36}H_{60}N_2O_6$	Ber.:	616,86 g/mol		
		Gef.:	616 $[M]^+$ (FAB, Matrix: DTT/ DTE)		
Elementaranalyse:	$C_{36}H_{60}N_2O_6$	Ber.:	C 70,09 %	H 9,80 %	N 4,54 %
		Gef.:	C 70,02 %	H 9,76 %	N 4,50 %

N,N'-Phthaloyl-bis(-2-aminotetradecansäureethylester) (**52b** s. Formelbild (**52a**), n = 10)

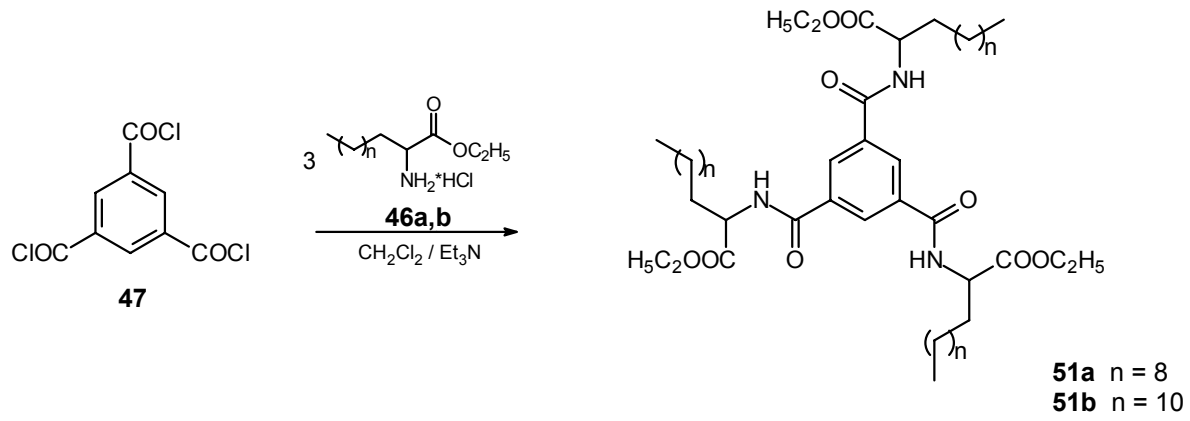
Ansatz: 4,6 g (15 mmol) 2-Aminotetradecansäureethylester-Hydrochlorid (**46b**)
1,51 g (7,5 mmol) Phthalsäuredichlorid
150 ml CH_2Cl_2 abs.
2,7 g (30 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Nach Umkristallisation aus PE (40/60) lag die Verbindung als weißer pulvriger Feststoff vor.

Ausbeute:	3,2 g (69 %)
Schmelzber.:	80 – 90 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 0,88 (t, 6H, CH_3); 1,26 (s, 32H, CH_2); 1,29 (m, 6H, CH_3); 1,78 und 1,90 (m, 4H, CH_2); 4,21 (q, 4H, OCH_2); 4,69 (m, 2H, CH); 7,12 (m, 2H, NH); 7,49 (m, 2H, H-4, H-5); 7,65 (m, 2H, H-3, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 14,03 (CH_3); 14,16 (CH_3); 22,63; 25,20; 25,25; 29,29; 29,34; 29,54; 29,60; 31,87; 32,29 (CH_2); 53,07 (CH); 61,26 (OCH_2); 128,64 (C3, C6); 130,40 (C4, C5); 134,39 (C1, C2); 168,39 (CONH); 172,07 (COO)
IR (KBr):	cm^{-1} = 3069 (w, νC_{ar}-H); 2960 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2924 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2857 (s, ν_sCH_2); 1741 (s, νC=O); 1645 (s, νC=O, Amid I); 1598, 1578 (m, νC=C); 1552 (s, δNH, Amid II); 1466 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1375 (m, ν_sCH_3); 1261 (m, Amid III); 1200 (m, νC-C-O); 1026 (m, νO-C-C); 747 (m, γC_{ar}-H (oop)); 721 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)

Molmasse:	$C_{40}H_{68}N_2O_6$	Ber.:	672,95 g/mol		
		Gef.:	673 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)		
Elementaranalyse:	$C_{40}H_{68}N_2O_6$	Ber.:	C 71,39 %	H 10,19 %	N 4,16 %
		Gef.:	C 71,47 %	H 10,15 %	N 4,24 %

N,N',N''-Trimesoyl-tris(2-aminododecansäureethylester) (**53a** n =8)



Ansatz: 4,2 g (15 mmol) 2-Aminododecansäureethylester-Hydrochlorid (**46a**)
1,34 g (5 mmol) Trimesinsäuretrichlorid
150 ml CH_2Cl_2 abs.
2,7 g (30 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Nach Umkristallisation aus PE (40/60) konnte die Verbindung als weißes Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 3,75 g (84 %)
Schmelzber.: 127 – 134 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,87 (t, 9H, CH_3); 1,26 (s, 48H, CH_2); 1,30 (t, 9H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 1,83 und 1,95 (m, 6H, CH_2); 4,24 (q, 6H, OCH_2, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 4,75 (m, 3H, CH); 7,45 (m, 3H, NH); 8,14 (s, 3H, H-2, H-4, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,07 (CH_3); 14,18 (CH_3); 22,64; 25,62; 29,28; 29,39; 29,57; 31,87; 32,14 (CH_2); 53,08 (CH); 61,53 (OCH_2); 128,55 (C2, C4, C6); 134,69 (C1, C3, C5); 165,55 (CONH); 172,82 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3232 (br, νN-H); 3062 (w, νC_{ar}-H); 2956 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2924 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2855 (s, ν_sCH_2); 1747 (s, νC=O); 1647 (s, νC=O, Amid I); 1604 (m, νC=C); 1548 (s, δNH, Amid II); 1468 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1370 (m, ν_sCH_3); 1260 (br, Amid III); 1218 (m, νC-C-O); 1028 (m, νO-C-C); 860, 687 (m, γC_{ar}-H (oop)); 721 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{51}H_{87}N_3O_9$ Ber.: 886,24 g/mol
Gef.: 886 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)
Elementaranalyse: $C_{51}H_{87}N_3O_9$ Ber.: C 69,11 % H 9,90 % N 4,74 %
Gef.: C 69,19 % H 9,80 % N 4,68 %

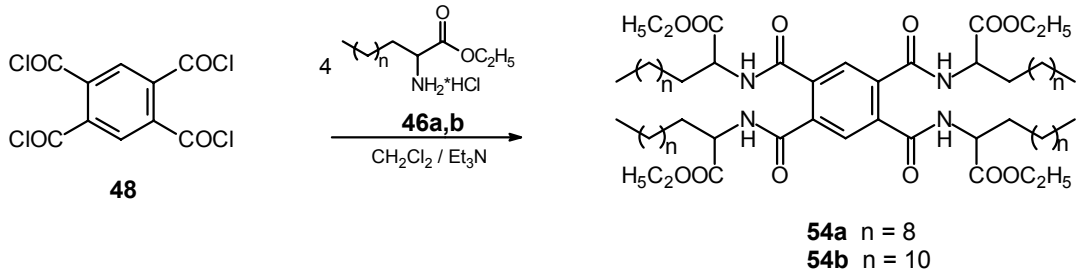
N,N',N''-Trimesoyl-tris(2-aminotetradecansäureethylester) (**53b** s. Formelbild (**53a**), n = 10)

Ansatz: 4,6 g (15 mmol) 2-Aminotetradecansäureethylester-Hydrochlorid (**46b**)
1,34 g (5 mmol) Trimesinsäuretrichlorid (**47**)
150 ml CH_2Cl_2 abs.
2,7 g (30 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Die Umkristallisation aus PE (40/60) lieferte die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 4,2 g (87 %)
Schmelzber.: 132 – 139 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,87 (t, 9H, CH_3); 1,25 (s, 60H, CH_2); 1,32 (t, 9H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 1,83 und 1,95 (m, 6H, CH_2); 4,25 (q, 6H, OCH_2, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 4,76 (m, 3H, CH); 7,15 (m, 3H, NH); 8,33 (s, 3H, H-2, H-4, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,06 (CH_3); 14,20 (CH_3); 22,65; 25,54; 25,57; 29,27; 29,32; 29,40; 29,58; 29,61; 31,89; 32,31 (CH_2); 53,10 (CH); 61,53 (OCH_2); 128,56 (C2, C4, C6); 134,82 (C1, C3, C5); 165,46 (CONH); 172,50 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3241 (br, νN-H); 3058 (w, νC_{ar}-H); 2958 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2921 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2852 (s, ν_sCH_2); 1746 (s, νC=O); 1638 (s, νC=O, Amid I); 1606 (m, νC=C); 1551 (s, δNH, Amid II); 1466 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1370 (m, ν_sCH_3); 1260 (br, Amid III); 1218 (m, νC-C-O); 1030 (m, νO-C-C); 866, 691 (m, γC_{ar}-H (oop)); 721 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{57}H_{99}N_3O_9$ Ber.: 970,37 g/mol
Gef.: 970 $[M]^+$ (EI-MS, 70 eV)
Elementaranalyse: $C_{57}H_{99}N_3O_9$ Ber.: C 70,55 % H 10,28 % N 4,33 %
Gef.: C 70,49 % H 10,37 % N 4,43 %

N,N',N'',N'''-Pyromellitoyl-tetrakis(2-aminododecansäureethylester) (**54a** n =8)



Ansatz: 5,6 g (20 mmol) 2-Aminododecansäureethylester-Hydrochlorid (**46a**)
1,64 g (5 mmol) Pyromellitsäuretetrachlorid (**48**)
200 ml CH_2Cl_2 abs.
3,6 g (40 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Säulenchromatographische Reinigung an SiO_2 mit Toluen/Essigester/Chloroform (4:2:1) als Eluens und anschließende Umkristallisation aus Ethanol liefert die Verbindung in Form eines weißen amorphen Feststoffes.

Ausbeute: 3.9 g (68 %)
Schmelzber.: 170 – 183 °C
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0,88 (t, 12H, CH_3); 1,25 (s, 64H, CH_2); 1,30 (t, 12H, CH_3, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 1,77 und 1,89 (m, 8H, CH_2); 4,21 (m, 8H, OCH_2, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 4,68 (m, 4H, CH); 7,32 (m, 4H, NH); 7,98 (s, 2H, H-3, H-6)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14,08 (CH_3); 14,18 (CH_3); 22,66; 25,31; 29,31; 29,38; 29,40; 29,58; 31,90; 32,21 (CH_2); 53,34 (CH); 61,41 (OCH_2); 129,40 (C3, C6); 135,95 (C1, C2, C4, C5); 166,85 (CONH); 171,71 (COO)
IR (KBr): cm^{-1} = 3254 (br, νN-H); 3064 (w, νC_{ar}-H); 2957 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2926 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2855 (s, ν_sCH_2); 1753 (s, νC=O); 1635 (s, νC=O, Amid I); 1602 (m, νC=C); 1556 (s, δNH, Amid II); 1467 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1380

	(m, $\nu_s CH_3$); 1262 (br, Amid III); 1201 (m, νC-C-O); 1033 (m, νO-C-C); 865 (m, γC_{ar}-H (oop)); 722 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)				
Molmasse:	$C_{66}H_{114}N_4O_{12}$	Ber.:	1155,59 g/mol		
		Gef.:	1156 $[M]^+$ (FAB, Matrix: NBA)		
Elementaranalyse:	$C_{66}H_{114}N_4O_{12}$	Ber.:	C 68,59%	H 9,94 %	N 4,85 %
		Gef.:	C 68,63 %	H10,20 %	N 4,76 %

N,N',N'',N'''-Pyromellitoyl-tetrakis(2-aminotetraodecansäureethylester) (**54b** s. Formelbild (**54a**), n = 10)

Ansatz: 6,13 g (20 mmol) 2-Aminotetradecansäureethylester-Hydrochlorid (**46b**)
1,64 g (5 mmol) Pyromellitsäuretetrachlorid (**48**)
200 ml CH_2Cl_2 abs.
3,6 g (40 mmol) Triethylamin

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (4). Säulenchromatographische Reinigung an SiO_2 Toluen/Essigester/Chloroform (4:2:1) als Eluens und anschließende Umkristallisation aus Ethanol liefert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

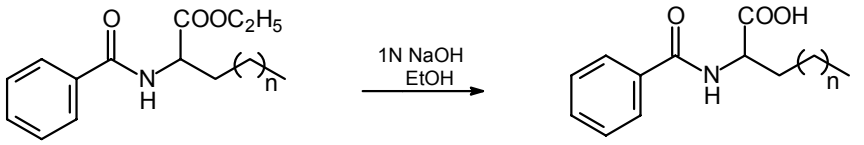
Ausbeute:	4,1 g (65 %)				
Schmelzber.:	145 – 150 °C				
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ = 0,88 (t, 12H, CH_3); 1,26 (s, 80H, CH_2); 1,29 (t, 12H, CH_3); 1,78 und 1,88 (m, 8H, CH_2); 4,23 (m, 8H, OCH_2); 4,68 (m, 4H, CH); 7,22 (m, 4H, NH); 7,96 (s, 2H, H-3, H-6)				
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ = 14,08 (CH_3); 14,17 (CH_3); 22,67; 25,35; 29,30; 29,34; 29,41; 29,64; 31,91; 32,23 (CH_2); 53,34 (CH); 61,58 (OCH_2); 129,38 (C3, C6); 135,96 (C1, C2, C4, C5); 166,84 (CONH); 171,70 (COO)				
IR (KBr):	cm^{-1} = 3267 (br, νN-H); 3065 (w, νC_{ar}-H); 2955 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2925 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2856 (s, $\nu_s CH_2$); 1742 (s, νC=O); 1637 (s, νC=O, Amid I); 1605 (m, νC=C); 1552 (s, δNH, Amid II); 1467 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1378 (m, $\nu_s CH_3$); 1262 (br, Amid III); 1187 (m, νC-C-O); 1027 (m, νO-C-C); 861 (m, γC_{ar}-H (oop)); 722 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)				
Molmasse:	$C_{74}H_{130}N_4O_{12}$	Ber.:	1267,97 g/mol		
		Gef.:	1268 $[M]^+$ (FAB, Matrix: NBA)		
Elementaranalyse:	$C_{74}H_{130}N_4O_{12}$	Ber.:	C 70,10 %	H 10,34 %	N 4,42 %
		Gef.:	C 69,80 %	H 10,40 %	N 4,26 %

Allgemeine Arbeitsvorschrift (5) zur basischen Hydrolyse der Ethylester

Die Hydrolyse der Ethylester im basischen Medium erfolgte in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Karrer[130]. Der entsprechende Ethylester wird in einer Mischung aus 1N NaOH und Ethanol gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die noch warme Lösung wird filtriert, auf RT abgekühlt und mit verd. HCl angesäuert. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend umkristallisiert. Um Wasser- bzw. Lösungsmittelreste zu entfernen, trocknet man die Verbindung einige Tage bei 40 – 50 °C über P_2O_5 (Vakuum). Weitere Details zur Herstellung oder Reinigung sind bei den entsprechenden Verbindungen angeführt.

[130] P. Karrer, H. Schneider, *Helv. Chim. Acta* **1930**, *13*, 1281.

N-Benzoyl-2-aminododecansäure (**6a** n =8)



49a n = 8
49b n = 10

6a n = 8
6b n = 10

Ansatz: 2,0 g (5,7 mmol) N-Benzoyl-2-aminododecansäureethylester (**49a**)
20 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (1:1) und liefert die Verbindung in Form kleiner weißer Blättchen.

Ausbeute: 1,8 g (96 %)
Fp: 118 – 121 °C ; (Lit.[131]: 118 – 120 °C)
^{1}H-NMR (MeOH-d_4): δ = 0,88 (t, 3H, CH_3); 1,28 (s, 14H, CH_2); 1,39 (s, 2H, CH_2); 1,82 und 1,94 (m, 2H, CH_2); 4,56 (m, 1H, CH); 7,46 (m, 2H, H-3, H-5); 7,52 (d, 1H, H-4, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 7,85 (d, 2H, H-2, H-6, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz)
^{13}C-NMR (MeOH-d_4): δ = 14,42 (CH_3); 23,72; 27,15; 30,16; 30,45; 30,52; 30,64; 30,67; 32,45; 33,05; 54,24 (CH); 128,50 (C2, C6); 129,52 (C3, C5); 132,78 (C4); 135,45 (C1); 170,49 (CONH); 175,80 (COOH)
IR (KBr): cm^{-1} = 3064 (w, νC_{ar}-H); 2959 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2927 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2856 (s, ν_sCH_2); 1732 (s, νC=O); 1635 (s, νC=O, Amid I); 1603, 1579 (m, νC=C); 1543 (s, δNH, Amid II); 1468 ($\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1378 (m, ν_sCH_3); 1260 (m, Amid III); 718 (s, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6); 693 (m, γC_{ar}-H (oop))
Molmasse: $C_{19}H_{29}NO_3$ Ber.: 319,43 g/mol
Gef.: 318 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)
Elementaranalyse: $C_{19}H_{29}NO_3$ Ber.: C 71,44 % H 9,15 % N 4,38 %
Gef.: C 71,43 % H 9,14 % N 4,40 %

N-Benzoyl-2-aminotetradecansäure (**6b** s. Formelbild (**6a**), n = 10)

Ansatz: 2,5 g (6,7 mmol) N-Benzoyl-2-aminotetradecansäureethylester (**49b**)
20 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Umkristallisation aus einem Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1) liefert die Verbindung in Form kleiner weißer Blättchen.

Ausbeute: 2,3 g (98 %)
Fp: 120 °C; (Lit.[39]: 119 – 120 °C)
^{1}H-NMR (MeOH-d_4): δ = 0,89 (t, 3H, CH_3); 1,27 (s, 18H, CH_2); 1,45 (s, 2H, CH_2); 1,83 und 1,94 (m, 2H, CH_2); 4,57 (m, 1H, CH); 7,46 (m, 2H, H-3, H-5); 7,52 (d, 1H, H-4, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz); 7,85 (d, 2H, H-2, H-6, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz)

[131] Y. Kimura, *Chem. Pharm. Bull.* **1962**, *10*, 1154.

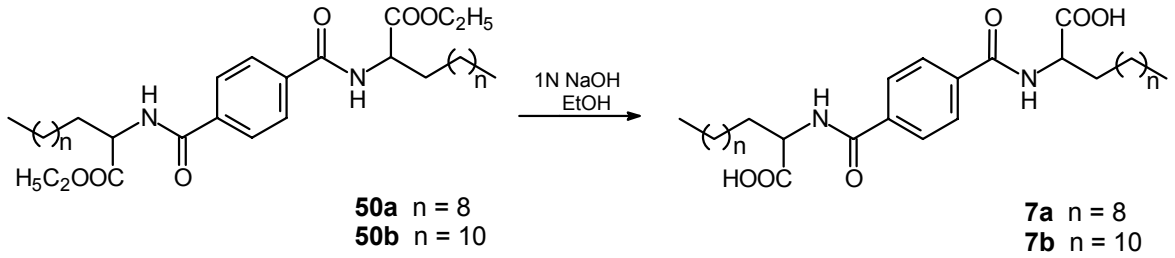
^{13}C-NMR (MeOH-d$_4$): δ = 14,42 (CH$_3$); 23,70; 27,12; 30,15; 30,45; 30,52; 30,50; 30,61; 30,69; 30,71; 32,45; 33,04; 54,27 (CH); 128,48 (C2, C6); 129,51 (C3, C5); 132,77 (C4); 135,41 (C1); 170,46 (CONH); 175,84 (COOH)

IR (KBr): cm^{-1} = 3064 (w, νC$_{ar}$-H); 2955 (s, ν$_{as}$CH$_3$); 2929 (s, ν$_{as}$CH$_2$); 2857(s, ν$_s$CH$_2$); 1731 (s, νC=O); 1634 (s, νC=O, Amid I); 1606, 1579 (m, νC=C); 1540 (s, δNH, Amid II); 1467 (δ$_{as}$CH$_2$/CH$_3$); 1379 (m, ν$_s$CH$_3$); 1249 (m, Amid III); 719 (m, δCH$_2$ rocking, n$_{CH2}$ >6); 694 (m, γC$_{ar}$-H (oop))

Molmasse: C$_{21}$H$_{33}$NO$_3$ Ber.: 347,48 g/mol
Gef.: 346 [M-H]$^-$ (ESI-MS, neg.)

Elementaranalyse: C$_{21}$H$_{33}$NO$_3$ Ber.: C 72,58 % H 9,57 % N 4,03 %
Gef.: C 72,61 % H 9,82 % N 4,06 %

N,N'-Terephthaloyl-bis(-2-aminododecansäure) (**7a** n =8)



Ansatz: 3,0 g (4,86 mmol) N,N'-Terephthaloyl-bis(-2-aminododecansäureethylester) (**50a**)
30 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Die Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (2:1) liefert die Verbindung in Form kleiner weißer Blättchen.

Ausbeute: 2,5 g (93 %)

Fp: 215 – 220 °C

^{1}H-NMR (MeOH-d$_4$): δ = 0,88 (t, 6H, CH$_3$); 1,27 (s, 32H, CH$_2$); 1,45 (m, 4H, CH$_2$); 1,85 und 1,95 (m, 4H, CH$_2$); 4,58 (m, 2H, CH); 7,93 (s, 4H, H-2, H-3, H-5, H-6)

^{13}C-NMR (MeOH-d$_4$): δ = 14,42 (CH$_3$); 23,72; 27,16; 30,16; 30,44; 30,51; 30,63; 32,42; 33,04 (CH$_2$); 54,38 (CH); 128,69 (C2, C3, C5, C6); 138,27 (C1, C4); 169,57 (CONH); 175,69 (COOH)

IR (KBr): cm^{-1} = 3293 (br, νO-H); 3061 (w, νC$_{ar}$-H); 2956 (m, ν$_{as}$CH$_3$); 2919 (s, ν$_{as}$CH$_2$); 2871(m, ν$_s$CH$_3$); 2850 (s, ν$_s$CH$_2$); 1735 (s, νC=O); 1627 (s, νC=O, Amid I); 1613, 1503 (m/w, νC=C); 1544 (s, δNH, Amid II); 1469 (m, δ$_{as}$CH$_2$/CH$_3$); 1270 (m, Amid III); 868 (m, γC$_{ar}$-H (oop)); 722 (m, δCH$_2$ rocking, n$_{CH2}$ >6)

Molmasse: C$_{32}$H$_{52}$N$_2$O$_6$ Ber.: 560,38 g/mol
Gef.: 559 [M-H]$^-$ (ESI-MS, neg.)

Elementaranalyse: C$_{32}$H$_{52}$N$_2$O$_6$ Ber.: C 68,54 % H 9,35 % N 5,00 %
Gef.: C 68,74 % H 9,58 % N 5,08 %

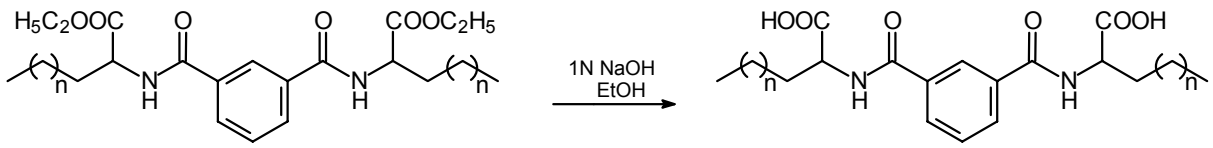
N,N'-Terephthaloyl-bis(-2-aminotetradecansäure) (**7b** s. Formelbild (**7a**), n = 10)

Ansatz: 3,2 g (4,76 mmol) N,N'-Terephthaloyl-bis(-2-aminotetradecansäureethylester) (**50b**)
30 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Die Umkristallisation aus einem Gemisch von Ethanol/Wasser (2:1) liefert die Verbindung in Form kleiner weißer Blättchen.

Ausbeute: 2,7 g (91 %)
Fp: 212 – 224 °C
^{1}H-NMR (MeOH-d_4): δ = 0,89 (t, 6H, CH_3); 1,27 (s, 36H, CH_2); 1,46 (m, 4H, CH_2); 1,85 und 1,95 (m, 4H, CH_2); 4,58 (m, 2H, CH); 7,94 (s, 4H, H-2, H-3, H-5, H-6)
^{13}C-NMR (MeOH-d_4): δ = 14,41 (CH_3); 23,55; 27,06; 30,00; 30,27; 30,35; 30,45; 30,54; 30,58; 32,22; 32,86 (CH_2); 54,16 (CH); 128,60 (C2, C3, C5, C6); 138,10 (C1, C4); 168,97 (CONH); 175,28 (COOH)
IR (KBr): cm^{-1} = 3297 (br, νO-H); 3062 (w, νC_{ar}-H); 2948 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2918 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2871(m, $\nu_s CH_3$); 2849 (s, $\nu_s CH_2$); 1735 (s, νC=O); 1630 (s, νC=O, Amid I); 1612, 1503 (m/w, νC=C); 1563 (s, δNH, Amid II); 1470 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1273 (m, Amid III); 860 (m, γC_{ar}-H (oop)); 721 (m, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{36}H_{60}N_2O_6$ Ber.: 616,85 g/mol
Gef.: 615 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)
Elementaranalyse: $C_{36}H_{60}N_2O_6$ Ber.: C 70,09 % H 9,80 % N 4,54 %
Gef.: C 70,06 % H 10,00 % N 4,56 %

N,N'-Isophthaloyl-bis(-2-aminododecansäure) (**8a** n =8)



8a n = 8
8b n = 10

51a n = 8
51b n = 10

Ansatz: 3,0 g (4,86 mmol) N,N'-Isophthaloyl-bis(-2-aminododecansäureethylester) (**51a**)
30 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Die Verbindung konnte durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (2:1) in Form eines weißen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 2,4 g (89 %)
Schmelzber.: 138 – 145 °C
^{1}H-NMR (MeOH-d_4): δ = 0,88 (t, 6H, CH_3); 1,28 (s, 32H, CH_2); 1,47 (m, 4H, CH_2); 1,84 und 1,96 (m, 4H, CH_2); 4,59 (m, 2H, CH); 7,52 (t, 1H, H-5, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); 7,58 (t, 1H, H-5, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz); 8,01 (d, 2H, H-4, H-6, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz); 8,33 (s, 1H, H-2); 8,62 (d, 2H, NH)

^{13}C-NMR (MeOH-d$_4$):	δ = 14,42 (CH$_3$); 23,72; 27,16; 30,19; 30,44; 30,53; 30,67; 32,48; 33,05 (CH$_2$); 54,35 (CH); 127,56 (C5); 129,86 (C2); 131,66 (C4, C6); 135,86 (C1, C3); 169,64 (CONH); 175,67 (COOH)				
IR (KBr):	cm^{-1} = 3257 (br, νO-H); 3065 (w, νC$_{ar}$-H); 2953 (s, ν$_{as}$CH$_3$); 2922 (s, ν$_{as}$CH$_2$); 2871 (m, ν$_s$CH$_3$); 2852 (s, ν$_s$CH$_2$); 1745 (s, νC=O); 1643 (s, νC=O, Amid I); 1610 (m, νC=C); 1543 (s, δNH, Amid II); 1461 (m, δ$_{as}$CH$_2$/CH$_3$); 1361 (m, ν$_s$CH$_3$); 689 (w, γC$_{ar}$-H (oop)); 727 (m, δCH$_2$ rocking, n$_{CH2}$ >6)				
Molmasse:	C$_{32}$H$_{52}$N$_2$O$_6$	Ber.:	560,38 g/mol		
		Gef.:	559 [M-H]$^-$ (ESI-MS, neg.)		
Elementaranalyse:	C$_{32}$H$_{52}$N$_2$O$_6$	Ber.:	C 68,54 %	H 9,35 %	N 5,00 %
		Gef.:	C 68,84 %	H 9,45 %	N 5,02 %

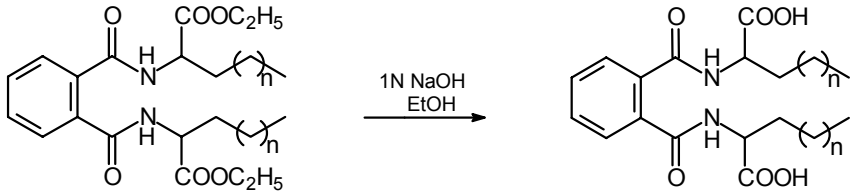
N,N'-Isophthaloyl-bis(-2-aminotetradecansäure) (**8b** s. Formelbild (**8a**), n = 10)

Ansatz: 3,0 g (4,46 mmol) N,N'-Isophthaloyl-bis(-2-aminotetradecansäureethylester) (**51b**)
30 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (2:1) liefert die Verbindung in Form eines weißen pulvrigen Feststoffs.

Ausbeute:	2,5 g (92 %)				
Schmelzber.:	138 – 145 °C				
^{1}H-NMR (MeOH-d$_4$):	δ = 0,89 (t, 6H, CH$_3$); 1,27 (s, 36H, CH$_2$); 1,46 (m, 4H, CH$_2$); 1,84 und 1,96 (m, 4H, CH$_2$); 4,59 (m, 2H, CH); 7,58 (t, 1H, H-5, ^{3}J$_{HH}$ = 7,2 Hz); 7,58 (t, 1H, H-5, ^{3}J$_{HH}$ = 8,0 Hz); 8,01 (d, 2H, H-4, H-6, ^{3}J$_{HH}$ = 8,0 Hz); 8,33 (s, 1H, H-2)				
^{13}C-NMR (MeOH-d$_4$):	δ = 14,42 (CH$_3$); 23,72; 27,16; 30,20; 30,46; 30,53; 30,65; 30,73; 32,49; 33,06 (CH$_2$); 54,35 (CH); 127,54 (C5); 129,87 (C2); 131,67 (C4, C6); 135,87 (C1, C3); 169,64 (CONH); 175,66 (COOH)				
IR (KBr):	cm^{-1} = 3213 (br, νO-H); 3068 (w, νC$_{ar}$-H); 2955 (s, ν$_{as}$CH$_3$); 2922 (s, ν$_{as}$CH$_2$); 2873 (m, ν$_s$CH$_3$); 2851 (s, ν$_s$CH$_2$); 1744 (s, νC=O); 1634 (s, νC=O, Amid I); 1611 (m, νC=C); 1564 (s, δNH, Amid II); 1468 (m, δ$_{as}$CH$_2$/CH$_3$); 1372 (m, ν$_s$CH$_3$); 684 (w, γC$_{ar}$-H (oop)); 722 (m, δCH$_2$ rocking, n$_{CH2}$ >6)				
Molmasse:	C$_{36}$H$_{60}$N$_2$O$_6$	Ber.:	616,85 g/mol		
		Gef.:	615 [M-H]$^-$ (ESI-MS, neg.)		
Elementaranalyse:	C$_{36}$H$_{60}$N$_2$O$_6$	Ber.:	C 70,09 %	H 9,80 %	N 4,54 %
		Gef.:	C 70,03 %	H 9,87 %	N 4,46 %

N,N'-Phthaloyl-bis(-2-aminododecansäure) (**9a** n =8)



52a n = 8
52b n = 10

9a n = 8
9b n = 10

Ansatz: 3,0 g (4,86 mmol) N,N'-Phthaloyl-bis(-2-aminododecansäureethylester) (**52a**)
30 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (3:1) liefert die Verbindung in Form eines feinen weißen Pulvers.

Ausbeute: 2,0 g (74 %)
Schmelzber.: 161 – 170 °C
^{1}H-NMR (Aceton-d_6): δ = 0,88 (t, 6H, CH_3); 1,29 (s, 32H, CH_2); 1,50 (m, 4H, CH_2); 1,83 und 1,94 (m, 4H, CH_2); 4,62 (m, 2H, CH); 7,54 (m, 2H, H-4, H-5); 7,66 (m, 2H, H-3, H-6); 8,02 (d, 2H, NH)
^{13}C-NMR (Aceton-d_6): δ = 13,73 (CH_3); 22,70; 25,86; 28,62 – 29,78 überlagert von Aceton-d_6, 31,68; 32,03 (CH_2); 53,04 (CH); 128,74 (C3, C6); 130,20 (C4, C5); 135,23 (C1, C2); 168,76 (CONH); 172,89 (COOH)
IR (KBr): cm^{-1} = 3286 (br, νN-H); 3067 (w, νC_{ar}-H); 2954 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2922 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2888 (m, ν_sCH_3); 2855 (s, ν_sCH_2); 1738 (s, νC=O); 1632 (s, νC=O, Amid I); 1597, 1580 (m, νC=C); 1546 (s, δNH, Amid II); 1466 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1381 (m, ν_sCH_3); 1230 (br, Amid III); 751 (w, γC_{ar}-H (oop)); 723 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{32}H_{52}N_2O_6$ Ber.: 560,38 g/mol
Gef.: 559 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)
Elementaranalyse: $C_{32}H_{52}N_2O_6$ Ber.: C 68,54 % H 9,35 % N 5,00 %
Gef.: C 68,50 % H 9,65 % N 4,97 %

N,N'-Phthaloyl-bis(-2-aminotetradecansäure) (**9b** s. Formelbild (**9a**), n = 10)

Ansatz: 2,8 g (4,16 mmol) N,N'-Phthaloyl-bis(-2-aminotetradecansäureethylester) (**52b**)
30 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (3:1) liefert die Verbindung in Form eines feinen weißen Pulvers.

Ausbeute: 2,05 g (80 %)
Schmelzber.: 163 - 172 °C
^{1}H-NMR (Aceton-d_6): δ = 0,88 (t, 6H, CH_3); 1,29 (s, 36H, CH_2); 1,49 (m, 4H, CH_2); 1,83 und 1,95 (m, 4H, CH_2); 4,62 (m, 2H, CH); 7,54 (m, 2H, H-4, H-5); 7,66 (m, 2H, H-3, H-6); 8,03 (d, 2H, NH, $^3J_{HH}$ = 7,6 Hz)

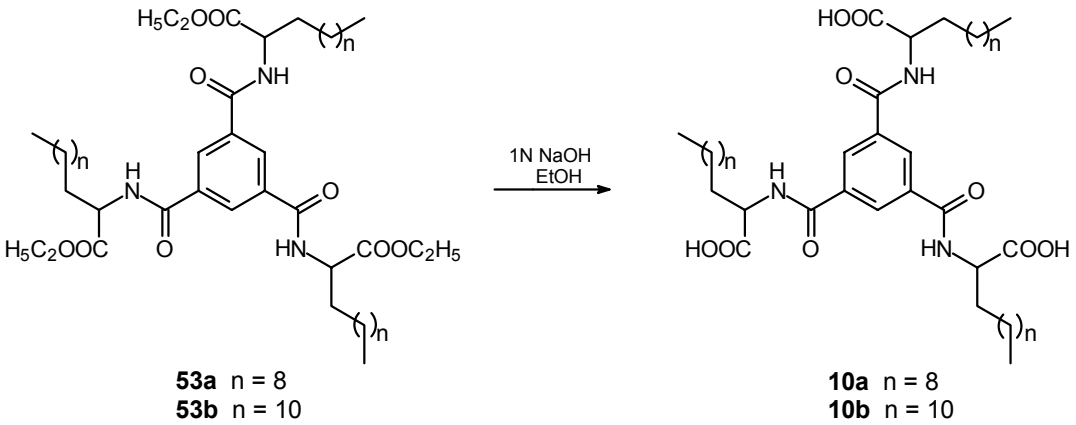
^{13}C-NMR (Aceton-d_6): δ = 13,73 (CH_3); 22,71, 25,92, 28,62, 28,81 – 29,81 überlagert von Aceton-d_6, 31,86, 32,03 (CH_2); 53,06 (CH); 128,83 (C3, C6); 130,20 (C4, C5); 135,26 (C1, C2); 168,75 (CONH); 172,95 (COOH)

IR (KBr): cm^{-1} 3276 (br, νN-H); 3064 (w, νC_{ar}-H); 2965 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2929 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2857 (s, ν_sCH_2); 1727 (s, νC=O); 1641 (s, νC=O, Amid I); 1595 (m, νC=C); 1535 (s, δNH, Amid II); 1466 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1379 (m, δ_sCH_3); 1262 (br, Amid III); 748 (γC_{ar}-H (oop)); 723 (δCH_2 rocking, $n_{CH2} > 6$)

Molmasse: $C_{36}H_{60}N_2O_6$ Ber.: 616,85 g/mol
Gef.: 615 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)

Elementaranalyse: $C_{36}H_{60}N_2O_6$ Ber.: C 70,09 % H 9,80 % N 4,54 %
Gef.: C 69,83 % H 10,10 % N 4,53 %

N,N',N''-Trimesoyl-tris(2-aminododecansäure) (**10a** n =8)



Ansatz: 4,0 g (4,51 mmol) N,N',N''-Trimesoyl-tris(2-aminododecansäureethylester) (**53a**)
40 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (2 :1) liefert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 3,4 g (94 %)

Schmelzber.: 239 – 241 °C

^{1}H-NMR (MeOH-d_4): δ = 0,88 (t, 9H, CH_3); 1,28 (s, 48H, CH_2); 1,48 (m, 6H, CH_2); 1,86 und 1,97 (m, 6H, CH_2); 4,61 (m, 3H, CH); 8,47 (s, 3H, H-2, H-4, H-6)

^{13}C-NMR (MeOH-d_4): δ = 14,41 (CH_3); 23,70; 27,15; 30,23; 30,42; 30,53; 30,67; 32,57; 33,04 (CH_2); 54,52 (CH); 130,45 (C2, C4, C6); 136,42 (C1, C3, C5); 168,84 (CONH); 175,63 (COOH)

IR (KBr): cm^{-1} = 3279 (br, νN-H); 3079 (w, νC_{ar}-H); 2956 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2925 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2872 (m, ν_sCH_3); 2854 (s, ν_sCH_2); 1744 (s, νC=O); 1631 (s, νC=O, Amid I); 1612, 1586 (m, νC=C); 1529 (s, δNH, Amid II); 1467 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1378 (m, ν_sCH_3); 1264 (br, Amid III); 862 (m, γC_{ar}-H (oop)); 720 (w, δCH_2 rocking, $n_{CH2} > 6$)

Molmasse: $C_{45}H_{75}N_3O_9$ Ber.: 802,06 g/mol
Gef.: 801 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)

Elementaranalyse: $C_{45}H_{75}N_3O_9$ Ber.: C 67,38 % H 9,43 % N 5,24 %
Gef.: C 67,46 % H 9,61 % N 5,42 %

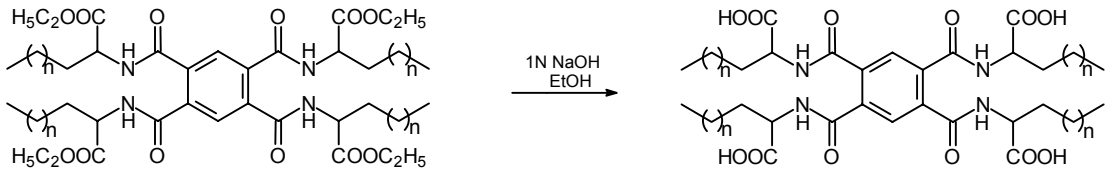
N,N',N''-Trimesoyl-tris(2-aminotetradecansäure) (**10b** s. Formelbild (**10a**), n = 10)

Ansatz: 3,5 g (3,61 mmol) N,N',N''-Trimesoyl-tris(2-aminotetradecansäureethylester) (**53b**)
40 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (2 :1) liefert die Verbindung in Form eines weißen pulvrigen Feststoffs.

Ausbeute: 2,9 g (90 %)
Schmelzber.: 235 – 243 °C
^{1}H-NMR (MeOH-d_4): δ = 0,88 (t, 9H, CH_3); 1,27 (s, 54H, CH_2); 1,48 (m, 6H, CH_2); 1,86 und 1,97 (m, 6H, CH_2); 4,60 (m, 3H, CH); 8,47 (s, 3H, H-2, H-4, H-6)
^{13}C-NMR (MeOH-d_4): δ = 14,41 (CH_3); 23,70; 27,14; 30,22; 30,44; 30,53; 30,65; 30,72; 30,75; 32,55; 33,04 (CH_2) 54,48 (CH); 130,45 (C2, C4, C6); 136,42 (C1, C3, C5); 168,85 (CONH); 175,58 (COOH)
IR (KBr): cm^{-1} = 3079 (w, νC_{ar}-H); 2955 (m, $\nu_{as}CH_3$); 2921 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2873 (m, $\nu_s CH_3$); 2851 (s, $\nu_s CH_2$); 1742 (s, νC=O); 1633 (s, νC=O, Amid I); 1612 (m, νC=C); 1564 (s, δNH, Amid II); 1468 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1377 (m, $\nu_s CH_3$); 1265 (br, Amid III); 859 (m, γC_{ar}-H (oop)); 720 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)
Molmasse: $C_{51}H_{87}N_3O_9$ Ber.: 886,13 g/mol
Gef.: 885,6 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)
Elementaranalyse: $C_{51}H_{87}N_3O_9$ Ber.: C 69,12 % H 9,89 % N 4,74 %
Gef.: C 68,93 % H 9,96 % N 4,84 %

N,N',N'',N'''-Pyromellitoyl-tetrakis(2-aminododecansäure (**11a** n =8)



54a n = 8
54b n = 10

11a n = 8
11b n = 10

Ansatz: 3,5 g (3,03 mmol) N,N',N'',N'''-Pyromellitoyl-tetrakis(2-aminododecansäureethylester) (**54a**)
40 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Die Umkristallisation aus Ethanol unter Zusatz von wenig Wasser liefert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 2,6 g (82 %)
Schmelzber.: 190 – 200 °C
^{1}H-NMR (MeOH-d_4): δ = 0,90 (t, 12H, CH_3); 1,29 (s, 56H, CH_2); 1,46 (m, 8H, CH_2); 1,79 und 1,91 (m, 8H, CH_2); 4,55 (m, 4H, CH); 7,82 (s, 2H, H-3, H-6)

^{13}C-NMR (MeOH-d$_4$):	δ = 14,46 (CH_3); 23,76; 26,97; 30,43; 30,50; 30,64; 30,79; 32,88; 33,10 (CH_2); 54,56 (CH); 129,24 (C3, C6); 137,71 (C1, C2, C4, C5); 169,44 (CONH); 175,31 (COOH)			
IR (KBr):	cm^{-1} = 3068 (νC_{ar}-H); 2960 ($\nu_{as}CH_3$); 2933 ($\nu_{as}CH_2$); 2860 (ν_sCH_2); 1736 (νC=O); 1648 (νC=O, Amid I); 1543 (δNH, Amid II); 1467 (δCH_2, CH_3); 1224 (br, Amid III); 721 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)			
Molmasse:	$C_{58}H_{98}N_4O_{12}$	Ber.: 1042,71 g/mol		
		Gef.: 1041,6 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)		
Elementaranalyse:	$C_{58}H_{98}N_4O_{12} \cdot H_2O$	Ber.: C 65,63%	H 9,50 %	N 5,28 %
		Gef.: C 65,53 %	H 9,57 %	N 5,04 %

N,N',N'',N'''-Pyromellitoyl-tetrakis(2-aminotetradecansäure) (**11b** s. Formelbild (**11a**), n = 10)

Ansatz: 3,5 g (2,76 mmol) N,N',N'',N'''-Pyromellitoyl-tetrakis(2-aminotetradecansäureethylester) (**54b**)
40 ml 1N NaOH
100 ml Ethanol

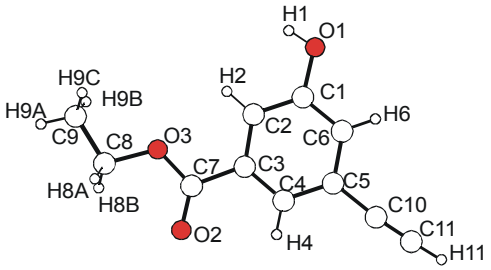
Anwendung der allgemeinen Synthesevorschrift (5). Die Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (5:1) liefert die Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

Ausbeute:	2,4 g (76 %)			
Schmelzber.:	195 - 202 °C			
^{1}H-NMR (MeOH-d$_4$):	δ = 0,89 (t, 12H, CH_3); 1,29 (s, 72H, CH_2); 1,46 (m, 8H, CH_2); 1,79 und 1,92 (m, 8H, CH_2); 4,57 (m, 4H, CH); 7,82 (s, 2H, H-3, H-6)			
^{13}C-NMR (MeOH-d$_4$):	δ = 14,55 (CH_3); 23,72; 26,98; 30,40; 30,46; 30,62; 30,77; 30,80; 32,78; 33,05 (CH_2); 54,22 (CH); 129,41 (C3, C6); 137,75 (C1, C2, C4, C5); 169,28 (CONH); 175,12 (COOH)			
IR (KBr):	cm^{-1} = 3265 (br, νN-H); 3058 (w, νC_{ar}-H); 2955 (s, $\nu_{as}CH_3$); 2929 (s, $\nu_{as}CH_2$); 2857 (s, ν_sCH_2); 1727 (s, νC=O); 1649 (s, νC=O, Amid I); 1536 (s, δNH, Amid II); 1467 (m, $\delta_{as}CH_2/CH_3$); 1379 (m, ν_sCH_3); 1272 (br, Amid III); 861 (m, γC_{ar}-H (oop)); 722 (w, δCH_2 rocking, n_{CH2} >6)			
Molmasse:	$C_{66}H_{114}N_4O_{12}$	Ber.: 1155,59 g/mol		
		Gef.: 1154,9 $[M-H]^-$ (ESI-MS, neg.)		
Elementaranalyse:	$C_{66}H_{114}N_4O_{12}$	Ber.: C 68,69%	H 10,08 %	N 4,75 %
		Gef.: C 68,59 %	H 10,04 %	N 4,71 %

8 Anhang

8.1 Strukturdaten

3-Ethinyl-5-hydroxybenzoesäureethylester (34)



Empirische Formel: $C_{11}H_{10}O_3$
Molekulargewicht: 190,18 g/mol
Strukturdaten: monoklin; $P2_1/c$

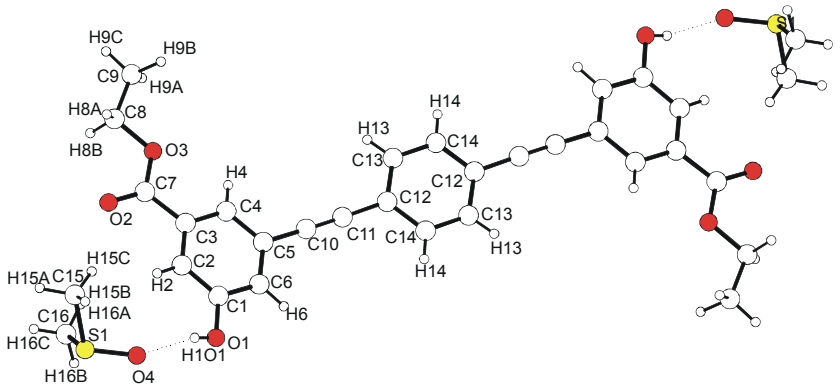
a = 8.720(5) Å	V = 989.8(11) Å^3
b = 12.944(9) Å	Z = 4
c = 8.918(5) Å	ρ_{calc} = 1.276 g/cm^3
α= 90.00(2)°	R_1 = 0.0600 (final R indices (2σ(I))
β= 100.47(4)°	wR^2 = 0.1649 (R indices (all data))
γ= 90.00(3)°	

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	0.5132(2)	0.36370(12)	0.7412(2)	0.0753(6)
O(2)	0.1861(19)	-0.01305(12)	0.4516(19)	0.0669(5)
O(3)	0.1342(18)	0.15203(12)	0.3872(18)	0.0618(5)
C(1)	0.4839(2)	0.26127(17)	0.7161(2)	0.0532(6)
C(2)	0.3650(2)	0.22541(16)	0.6050(2)	0.0511(6)
C(3)	0.3431(2)	0.11923(16)	0.5870(2)	0.0488(6)
C(4)	0.4370(3)	0.05025(17)	0.6782(3)	0.0531(6)
C(5)	0.5566(3)	0.08682(18)	0.7913(3)	0.0525(6)
C(6)	0.5796(3)	0.19300(18)	0.8072(3)	0.0564(6)
C(7)	0.2139(2)	0.07826(17)	0.4694(2)	0.0513(6)
C(8)	0.0051(3)	0.1222(2)	0.2687(3)	0.0651(7)
C(9)	-0.0566(3)	0.2180(2)	0.1899(3)	0.0894(10)

Datensammlung	CAD-4
Strukturlösung	SHELXS-97[132]
Strukturverfeinerung	SHELXL-97[133]
Strukturdarstellung	Diamond 2.0f[134],SHELXP

[132] Sheldrick, **1990**
[133] Sheldrick, **1997**

Diethyl-5,5′-[benzen-1,4-diyl-bis(ethin-2,1-diyl)]bis(3-hydroxybenzoat) (35)



Empirische Formel: $C_{28}H_{22}O_6 \cdot 2\ (C_2H_6OS)$
Molekulargewicht: 610,71 g/mol
Strukturdaten: triklin; P-1

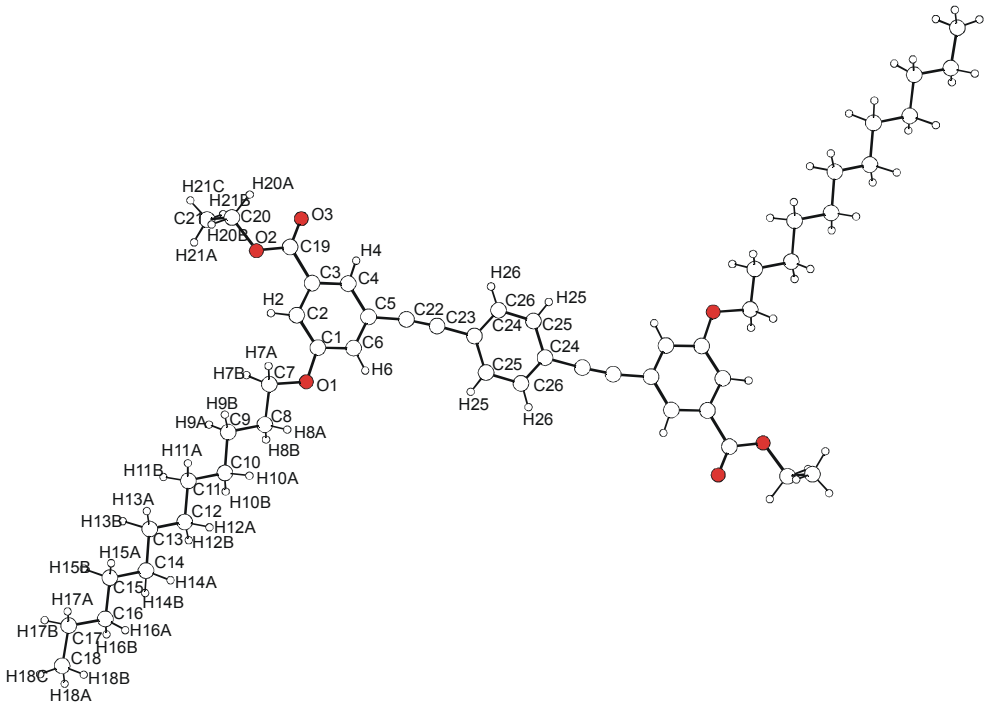
a = 9,383 Å	V = 763,4 Å^3
b = 9,700 Å	Z = 1
c = 10,247 Å	ρ_{calc} = 1,328 g/cm^3
α= 117,46°	R_1 = 0,0604 (final R indices (2σ(I))
β= 95,45°	wR^2 = 0,1508 (R indices (all data))
γ= 106,75°	

Atom	x	y	z	U(eq)
S(1)	0.9752(1)	0.7077(1)	0.3219(1)	0.038(1)
O(1)	0.6545(3)	0.8940(3)	0.4743(3)	0.045(1)
O(2)	0.7722(2)	0.5124(3)	0.6393(2)	0.042(1)
O(3)	0.6183(2)	0.5052(3)	0.7921(2)	0.037(1)
O(4)	0.8448(2)	0.7690(3)	0.3232(2)	0.045(1)
C(1)	0.6101(3)	0.8383(4)	0.5693(3)	0.030(1)
C(2)	0.6623(3)	0.7279(4)	0.5886(3)	0.028(1)
C(3)	0.6162(3)	0.6758(3)	0.6875(3)	0.026(1)
C(4)	0.5152(3)	0.7337(4)	0.7690(3)	0.027(1)
C(5)	0.4604(3)	0.8434(3)	0.7480(3)	0.025(1)
C(6)	0.5081(3)	0.8962(4)	0.6492(3)	0.029(1)
C(7)	0.6782(3)	0.5576(4)	0.7027(3)	0.032(1)
C(8)	0.6735(4)	0.3883(5)	0.8113(4)	0.043(1)
C(9)	0.5843(5)	0.3382(5)	0.9065(4)	0.047(1)
C(10)	0.3494(3)	0.8976(3)	0.8267(3)	0.027(1)
C(11)	0.2514(3)	0.9334(4)	0.8836(3)	0.030(1)
C(12)	0.1255(3)	0.9692(3)	0.9452(3)	0.027(1)
C(13)	0.645(3)	0.9038(4)	0.1032(3)	0.032(1)
C(14)	-0.592(3)	0.9338(4)	0.1087(3)	0.033(1)
C(15)	0.8888(4)	0.4944(4)	0.2724(5)	0.052(1)
C(16)	0.1072(4)	0.7883(5)	0.5146(4)	0.044(1)

[134] K. Brandenburg, Deutschland, **1998**

Datensammlung	SMART
Strukturlösung	SHELXS-97
Datenreduktion	ABSEN
Strukturverfeinerung	SHELXL-97
Strukturdarstellung	Diamond 2.0
	SHELXP

Diethyl-5,5'-[benzen-1,4-diyl-bis(ethin-2,1-diyl)]bis(3-dodecyloxybenzoat) (40)



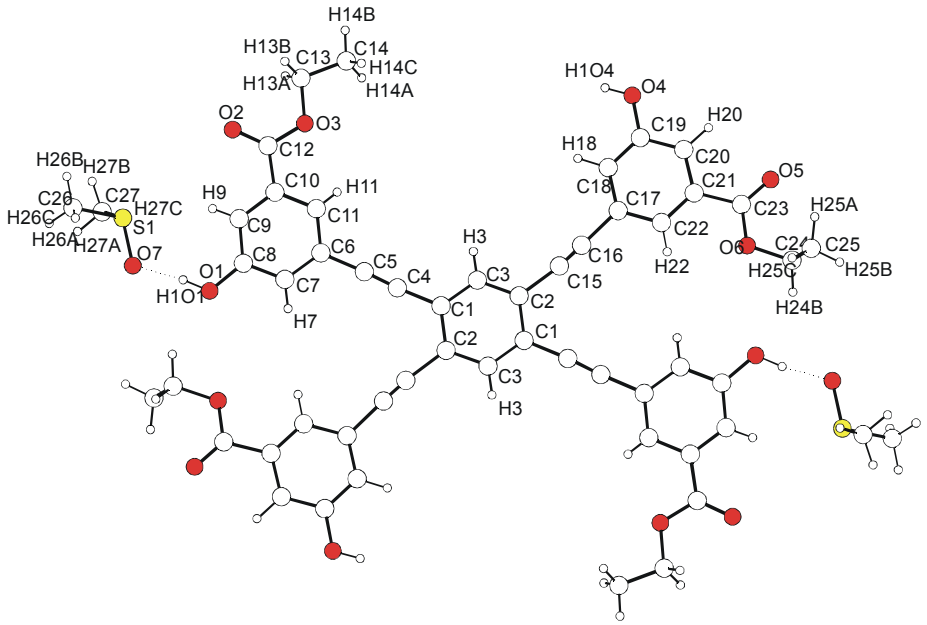
Empirische Formel:	$C_{52}H_{70}O_6$	
Molekulargewicht:	791,08 g/mol	
Strukturdaten:	triklin; P-1	
	a = 8,890 Å	V = 1137,6 Å^3
	b = 9,186 Å	Z = 1
	c = 15,541 Å	ρ_{calc} = 1,155 g/cm^3
	α= 87,97°	R_1 = 0,1318 (final R indices (2σ(I))
	β= 79,94°	wR^2 = 0,1946 (R indices (all data))
	γ= 65,64°	

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	0.1676(4)	-0.1204(4)	0.2281(3)	0.037(1)
O(2)	-0.2507(5)	0.4366(5)	0.1922(3)	0.043(1)
O(3)	-0.1025(5)	0.5648(5)	0.1198(3)	0.062(2)
C(1)	0.1646(7)	0.219(7)	0.1943(4)	0.029(2)
C(2)	0.228(7)	0.1610(7)	0.1935(4)	0.025(2)
C(3)	0.421(7)	0.2938(7)	0.1559(4)	0.031(2)
C(4)	0.1996(7)	0.2870(7)	0.1192(4)	0.028(2)
C(5)	0.3395(7)	0.1453(7)	0.1203(4)	0.031(2)
C(6)	0.3217(7)	0.142(8)	0.1586(4)	0.032(2)

C(7)	0.94(8)	-0.1259(8)	0.2668(5)	0.034(2)
C(8)	0.530(9)	-0.2936(8)	0.2950(5)	0.037(2)
C(9)	-0.985(9)	-0.3186(8)	0.3442(5)	0.041(2)
C(10)	-0.502(9)	-0.4895(8)	0.3748(5)	0.038(2)
C(11)	-0.2005(9)	-0.5169(8)	0.4240(5)	0.037(2)
C(12)	-0.1522(8)	-0.6892(8)	0.4544(5)	0.038(2)
C(13)	-0.2987(8)	-0.7131(8)	0.5080(5)	0.039(2)
C(14)	-0.2498(8)	-0.8868(8)	0.5366(5)	0.036(2)
C(15)	-0.3999(8)	-0.9107(8)	0.5888(5)	0.035(2)
C(16)	-0.3561(8)	-0.10823(9)	0.6156(5)	0.036(2)
C(17)	-0.5078(9)	-0.11040(9)	0.6657(5)	0.040(2)
C(18)	-0.4724(12)	-0.12729(10)	0.6919(6)	0.051(2)
C(19)	-0.1092(7)	0.4474(7)	0.1524(4)	0.033(2)
C(20)	-0.4073(9)	0.5785(8)	0.1905(5)	0.043(2)
C(21)	-0.4758(10)	0.5652(11)	0.1106(6)	0.055(2)
C(22)	0.5070(7)	0.1292(7)	0.846(4)	0.033(2)
C(23)	0.6507(8)	0.982(7)	0.576(4)	0.035(2)
C(24)	0.8290(7)	0.507(7)	0.288(4)	0.034(2)
C(25)	0.9369(8)	-0.1063(8)	0.384(4)	0.036(2)
C(26)	0.8932(8)	0.1558(7)	-0.97(4)	0.031(2)

Datensammlung	SMART
Strukturlösung	SHELXS-97
Datenreduktion	XPREP
Strukturverfeinerung	SHELXL-97
Strukturdarstellung	Diamond 2.0f
	SHELXP

Tetraethyl-5,5′,5′′,5′′′-[benzen-1,2,4,5-tetrayl-tetrakis(ethin-2,1-diyl)]tetrakis(3-hydroxybenzoat) (37)



Empirische Formel:	$C_{50}H_{38}O_{12} \cdot 2\ (C_2H_6OS)$	
Molekulargewicht:	987,06 g/mol	
Strukturdaten:	monoklin; $P2_1/c$	
	a = 9,644 Å	V = 2445,4 Å^3
	b = 32,40 Å	Z = 2
	c = 8,397 Å	ρ_{calc} = 1,341 g/cm^3
	β= 111,30°	R_1 = 0,1185 (final R indices (2σ(I))
		wR^2 = 0,2771(R indices (all data))

Atom	x	y	z	U(eq)
O(1)	0.8263(6)	0.1552(2)	0.6318(7)	0.053(2)
O(2)	0.12806(5)	0.956(2)	0.5379(5)	0.036(1)
O(3)	0.13694(4)	0.514(1)	0.7558(5)	0.028(1)
O(4)	0.2087(5)	0.1446(2)	0.12433(6)	0.041(1)
O(5)	0.2860(6)	0.1995(2)	0.7231(6)	0.045(1)
O(6)	0.5080(5)	0.1729(2)	0.7456(6)	0.039(1)
C(1)	0.10048(6)	0.197(2)	0.13529(6)	0.019(1)
C(2)	0.8859(6)	0.282(2)	0.14115(6)	0.020(1)
C(3)	0.8857(6)	0.77(2)	0.15571(7)	0.021(1)
C(4)	0.10099(6)	0.403(2)	0.12002(7)	0.023(1)
C(5)	0.10187(6)	0.547(2)	0.10803(7)	0.022(1)
C(6)	0.10271(6)	0.754(2)	0.9283(6)	0.023(1)
C(7)	0.9223(7)	0.1047(2)	0.8443(8)	0.030(2)
C(8)	0.9291(7)	0.1262(2)	0.7037(7)	0.030(2)
C(9)	0.10449(7)	0.1161(2)	0.6457(7)	0.027(2)
C(10)	0.11491(6)	0.867(2)	0.7278(7)	0.023(1)
C(11)	0.11421(7)	0.658(2)	0.8698(7)	0.023(1)
C(12)	0.12707(7)	0.787(2)	0.6622(7)	0.025(1)
C(13)	0.14970(7)	0.436(2)	0.7050(8)	0.039(2)
C(14)	0.15978(8)	0.146(3)	0.8350(9)	0.047(2)
C(15)	0.7644(7)	0.604(3)	0.13165(7)	0.032(2)
C(16)	0.6845(9)	0.787(2)	0.12668(7)	0.025(2)
C(17)	0.5458(7)	0.1071(2)	0.11816(7)	0.027(1)
C(18)	0.4353(7)	0.1122(2)	0.12530(7)	0.030(2)
C(19)	0.3190(7)	0.1384(2)	0.11794(8)	0.030(2)
C(20)	0.3061(8)	0.1605(2)	0.10316(8)	0.033(2)
C(21)	0.4144(7)	0.1551(2)	0.9582(7)	0.028(1)
C(22)	0.5327(7)	0.1290(2)	0.10334(7)	0.025(1)
C(23)	0.3935(8)	0.1784(2)	0.7973(8)	0.034(2)
C(24)	0.4971(8)	0.1936(3)	0.5874(8)	0.043(2)
C(25)	0.5479(11)	0.2367(3)	0.6189(11)	0.075(3)
S(1)	0.9646(2)	0.1940(1)	0.3116(2)	0.044(1)
O(7)	0.8590(6)	0.2048(2)	0.3999(6)	0.051(2)
C(26)	0.8644(9)	0.1990(3)	0.867(9)	0.053(2)
C(27)	0.10803(8)	0.2374(3)	0.3338(9)	0.047(2)

Datensammlung	SMART
Strukturlösung	SHELXS-97
Datenreduktion	XPREP
Strukturverfeinerung	SHELXL-97
Strukturdarstellung	Diamond 2.0f, SHELXP

9 Publikationen

Zeitschriftenbeitrag

- J. Mahnke, P. Müller, H. J. Schulze, K. W. Stöckelhuber, E. Weber, „Observation of the Stability of Wetting Films on Polymerized LB-Layers of Tricosa- 2,4-diynoic Acid“, *Coll. Surf. A* **1998**, *142*, 275 - 279.

- P. Müller, E. Weber, C. Helbig, H. Baldauf, „Tethering of Long Chain Amino Acids to a Rigid Aromatic Core – A New Type of Preorganized Surfactants Acting as Flotative Agents“, *J. Surf. Det.* **2001**, *4*, 407 - 414.

Vorträge

- „Amphiphile Diine zum Aufbau polymerisierbarer Langmuir-Blodgett-Schichten“, Klausurtagung des SFB 285, Oberwiesenthal, 8.10. - 10.10. 1997

- „Maßgeschneiderte chemische Hilfsstoffe für Prozesse der Mechanischen Verfahrenstechnik“, Herbstschule des SFB 285 Seiffen, 22. - 23.09.1999

- „Effiziente mineralische Flotation durch neuartige oligofunktionalisierte Sammlerstrukturen”, Kolloquium des Sonderforschungsbereiches 258, TU Bergakademie Freiberg, 27. - 29. 09. 2000

Posterpräsentationen

- P. Müller, R. Neumann, E. Weber, J. Mahnke, „Photopolymerisierbare Membranbildner im Modellstudium der Partikeltechnologie“, 46. Berg- und Hüttenmännischer Tag, 26.06.1996, TU Bergakademie Freiberg

- P. Müller, T. Lange, R. Pollex, E. Weber, „Maßgeschneiderte chemische Hilfsstoffe für Prozesse der Mechanischen Verfahrenstechnik“, Kolloquium des Sonderforschungsbereiches 258, TU Bergakademie Freiberg, 7. - 8.05.1998

- P. Müller, E. Weber, „Effiziente mineralische Flotation durch neuartige oligofunktionalisierte Sammlerstrukturen”, Kolloquium des Sonderforschungsbereiches 258, TU Bergakademie Freiberg, 27. - 29. 09. 2000

- P. Müller, E. Weber, „Neuartige oligofunktionalisierte Amphiphile durch supramolekulare Präorganisation“, 16. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Waschmittelchemie und 11. Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft e. V., „Strukturierte Oberflächen: Wasch- und Reinigungsprozesse im Blickpunkt neuer Materialien“, Würzburg, 8. - 9.04.2002

10 Lebenslauf

Persönliche Daten:	Petra Ulrike Müller Dorfstraße 25 D-09600 Oberschöna geb. am 17.11.1969 in Freiberg ledig
Schulbildung:	
1976 - 1986	Polytechnische Oberschule „Fritz Kühn“ in Oberschöna
1986 - 1988	Erweiterte Oberschule “Geschwister Scholl” in Freiberg
07/1988	Erlangung der Hochschulreife (Abitur)
Studium:	
09/1988 - 09/1989	Beginn des Studium der Chemie an der TU Bergakademie Freiberg (2 Semester)
10/1991 – 09/1994	Fortsetzung der Chemiestudiums an der TU Bergakademie Freiberg
09/1994	Diplomprüfung
07/1995 – 11/1995	Anfertigung der Diplomarbeit am Inst. f. Org. Chemie der TU BA Freiberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Weber zum Thema „Amphiphile Diine zum Aufbau polymerisierbarer Langmuir-Blodgett-Schichten“
12/1995	Verteidigung der Diplomarbeit und Erlangung des Diploms
07/1998 – 09/2002	Anfertigung der Dissertation am Inst. f. Org. Chemie der TU BA Freiberg unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. E. Weber, Thema: “Neue oligofunktionalisierte Amphiphile als LB-Filmbildner und flotationsaktive Detergenzien durch präorganisierende Strukturbildung ”
Berufliche Tätigkeit:	
05/1990 – 09/1990	Altenpflegerin im Seniorenheim in Reichelsheim/Odw.
10/1990 – 09/1991	Arbeiterin/Qualitätskontrolle bei Fa. Carl Freudenberg in Reichelsheim/Odw.
10/1994 – 01/1995	Praktikum im Umweltschutzlabor des Amtes für Umwelt und Energie der Bau- und Umweltschutzdirektion des Kantons Basel-Landschaft in Liestal, Schweiz
seit 01/1996	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Inst. f. Org. Chemie der TU BA Freiberg, Praktikumsassistentin für Studenten der Fachrichtungen Chemie und Angew. Naturwissenschaften, Seminarleiterin für Studenten der Fachrichtung Chemie

Danksagung

Mein tiefer Dank gilt in erster Linie meinen Eltern, die mir während den langen Jahren des Studiums und der Promotion beigestanden und mich in jeglicher Hinsicht unterstützt haben. Michael danke ich besonders für seine Liebe, sein großes Verständnis und Einfühlungsvermögen während der Zeit des Zusammenschreibens sowie für viele unvergessliche Erlebnisse fernab jeder Wissenschaft. Herzlichst danken möchte ich meiner Schwester Angela, die mir vor allem in den schwierigen Zeiten beigestanden und neuen Mut mit auf den Weg gegeben hat.

Mein spezieller Dank gilt an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Edwin Weber für das vielschichtige und interessante Arbeitsthema, die stets gewährte große forscherische Freiheit und das in mich gesetzte Vertrauen. Herrn Prof. Dr. B. Thomas und Frau Prof. Dr. B. Voit danke ich für die freundliche Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Birgit Wandke danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Synthese von Nachsubstanz und der Durchführung vieler IR-Messungen. Ihre unbezahlbaren Tipps aus der labortechnischen Trickkiste und vor allem die freundschaftliche Zusammenarbeit werden unvergessen bleiben. Bruni Süßner führte u. a. umfangreiche tensidchemische Bestimmungen und Flotationsmessungen durch, ich bin ihr dafür sehr zu Dank verpflichtet. Dr. Wilhelm Seichter danke ich für seine Geduld und Unterstützung bei der Auswertung und Diskussion der Röntgenkristallstrukturanalysen. In computertechnischen Angelegenheiten gab es oft nur einen greifbaren kompetenten Ansprechpartner: Dr. Rolf Pollex. Für seine Hilfe und das zumeist unkomplizierte Miteinander im Labor 252 möchte ich meinen Dank ausdrücken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Oertel vom IPF Dresden für die freundliche und unkomplizierte Aufnahme in seiner Abteilung sowie das mir entgegengebrachte große Vertrauen. Mit der mir gebotenen Möglichkeit zur selbständigen Durchführung vielfältiger Messungen im Reinraum dieser Abteilung, der mir vermittelten neuen Sichtweise und Thematik sowie seiner Diskussionsbereitschaft und der Bereitschaft zur Begutachtung der erzielten Ergebnisse hat Dr. U. Oertel wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Bettina Pilch weihte mich in die Geheimnisse der LB-Kunst ein, unterstützte mich in ihrer liebenswürdigen Art bei den Messungen und stand mir stets hilfreich mit Rat und Tat zur Seite. Sie war eine äußerst angenehme Diskussionspartnerin und trug maßgeblich dazu bei, dass ich mich in diesem Institut wirklich wohl fühlte. Ich denke aus diesen Gründen mit Hochachtung und Dankbarkeit an Sie. Frau Pöschel vom IPF Dresden möchte ich für die Anfertigung der Kontaktwinkelmessungen danken.

Dr. Gerd Reinwald von der TU Chemnitz unterstütze mich wohlwollend durch das unverzügliche Anfertigen und Lösen der Röntgenkristallstrukturanalysen aus manchmal etwas zweifelhaften Kristallgebilden - dafür meinen herzlichen Dank. Herrn Dr. Werner Stöckelhuber gebührt ebenso ein Platz in dieser Reihe wegen seiner Bereitschaft zur Diskussion der Ergebnisse und seines Interesses an meiner Arbeit.

Herr Prof. Dr. Attila Bereck von der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal zeigte großes Interesse an meiner Arbeit und unterstützte diese Arbeit durch die Anfertigung verschiedener AFM-Messungen. Dadurch gab er Frau E. Delahaye von RWTH Aachen Gelegenheit, für prompte Durchführung dieser Messungen und die Übermittlung ihrer eindrucksvollen Ergebnisse hier aufgeführt zu werden. Beiden danke ich aus ganzem Herzen.

Ein herzliches Dankeschön auch an Claudia Pöschmann und Elke Knoll für die Anfertigung diverser NMR- und MS-Spektren und für so manchen Plausch zwischen Tür und Angel bzw. für die schweißtreibende Betätigung auf dem Squash-Court.

Ganz besonders möchte ich mich bei Claudi für das mitternächtliche Korrekturlesen und für ihre selbstlose Unterstützung und Aufmunterung in den zähen letzten Stunden vor Abgabe der Arbeit bedanken.

Meinen Mitstreitern Carola, Claudia W., Hagen, Heike, Katja, Nicky, Reinhard, Romy, Schöni, Silke, Tino und last but not least Torsten fühle ich mich angesichts der angenehmen Arbeitsatmosphäre und so mancher lustigen Stunde im Labor, im Chemikerklub oder auf dem Volleyballfeld der Weberknechte verbunden, danke ihnen und wünsche das Beste für die noch bevorstehenden Promotionen.

Besonders herzlich möchte ich Anke und Annett W. (Original) für ihre aufrichtige Freundschaft, viele unvergessene Stunden und die Fähigkeit danken, mir immer wieder ein Lächeln auf das Gesicht zu zaubern. Anke S. und Anke H. sei besonders gedankt für Ihre Bereitschaft zum Korrekturlesen angesichts der ach so mühsamen neuen Rechtschreibung.

Für die finanzielle Unterstützung innerhalb des Sonderforschungsbereiches 285 danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Land Sachsen.